

**Б. РОУС**

**СТЕКЛО В ЭЛЕКТРОНИКЕ**

● **СТЕКЛО  
В ЭЛЕКТРОНИКЕ**



**Б. РОУС**





ING. BEDRICH ROUS

**SKLO  
V ELEKTRONICE**

PRAHA 1966

**STÁTNÍ NAKLADATELSTVÍ  
TECHNICKÉ LITERATURY**

**Б. РОУС**

# **СТЕКЛО В ЭЛЕКТРОНИКЕ**

**Перевод с чешского Н. М. Вайсфельд  
под редакцией Г. А. Степанова**

**«СОВЕТСКОЕ РАДИО»  
МОСКВА — 1969**

УДК 621.315.612.6.621.38

РОУС Б. **Стекло в электронике.** Пер. с чешского, под ред. Степана нова Г. А. М., Изд-во «Советское радио», 1969, 356 стр., т. 7000 экз. ц. 1 р. 46 к.

Книга Б. Роуса представляет собой монографию, в которой сообщаются сведения о свойствах, применении, обработках и составах стекол, используемых в электронных приборах и устройствах. Приводятся данные о свойствах стекла, принципах соединения стекол друг с другом и с иными материалами, о технологии спаивания, о напряжениях в стеклах, об охлаждении стекол и спаев, о поверхностных обработках стекла, а также о специальных стеклах для электронных приборов.

Книга дополнена таблицами свойств и составов стекол для электронной промышленности, вырабатываемых в Чехословакии, СССР, Франции и США

Книга предназначена для техников, инженеров и специалистов электронной, стекольной и металлургической промышленности, вырабатывающих металлы для вводов, а также для работников других областей, изготавливающих спаи стекол с металлами.

47 табл., 144 рис., библи. 94 назв.

## ПРЕДИСЛОВИЕ К РУССКОМУ ПЕРЕВОДУ

В 1966 году в Чехословакии вышла книга заведующего химическими и материаловедческими лабораториями базового завода вакуумной и полупроводниковой техники Тесла-Рожнов инженера Бедржиха Роуса под названием «Стекло в электронике».

Книга охватывает большой круг вопросов, связанных с применением материалов в электронике. В ней достаточно полно рассмотрены качественные особенности электровакуумного стекла, как одного из важнейших и перспективных материалов электронного приборостроения, теоретические основы и практика образования вакуумплотных соединений электровакуумных стекол друг с другом, с основными видами применяемых в электронике металлов и другими материалами, используемыми предприятиями Чехословакии для создания современных электронных приборов.

В книге Роуса освещены свойства и особенности изготовления ряда новых материалов на основе стекла, таких, как стеклопорошковые изделия, ситаллы, стеклокристаллические цементы и припой, получившие применение в электронной технике в последние годы; имеются также разделы, в которых описаны современные конструкции оболочек черно-белых и цветных кинескопов и методы их взрывозащиты.

В работе приведены методы подготовки стекла к изготовлению электронных приборов, имеющие, как показывает практика, существеннейшее значение в электровакуумном производстве.

Необходимо отметить удачное, с нашей точки зрения, общее расположение, простоту и систе-

матичность изложения, в общем довольно сложного, охватывающего много видов материалов и изделий описания процессов, осуществляемых в электронной технике, что знакомит широкий круг инженеров и техников электронной промышленности с опытом инженеров Чехословакии.

Надо полагать, что ознакомление с книгой Роуса будет полезно широким кругам инженеров и техников, как работающих в области производства электровакуумного стекла, так и непосредственно участвующих в создании электровакуумных приборов.



*Профессору Вернеру Эспе,  
лауреату  
Государственной премии ГДР,  
и профессору Милоте Фандерлику,  
награжденному  
Орденом Труда ЧССР,  
с уважением*

АВТОР

## ОТ АВТОРА

Стекло применяется во многих отраслях современной техники. В электронных лампах стекло образует вакуумплотную оболочку, которая вместе с тем обеспечивает электроизоляцию токовых вводов в лампу; в электроннолучевых трубках стекло обеспечивает возможность качественного получения передаваемого изображения; в стеклянных сопротивлениях, конденсаторах и лазерах является рабочей деталью. В специальных электронных схемах некоторые элементы герметизируются проходными изоляторами из стекла. Широкое применение стекла в электронной технике обусловливается тем, что изменением состава стекла можно в достаточно широких пределах менять его свойства.

В производстве электронных приборов, включающих детали из стекла, важнейшими технологическими операциями являются процессы спаивания различных стекол друг с другом, с металлами и другими материалами, а также правильный выбор режимов охлаждения спаянных деталей. Знание этих процессов снижает отходы при заключительных операциях производства, наряду с этим повышается надежность электронных деталей и, следовательно, приборов и установок. Изучение свойств стекол в настоящее время важно потому, что изготовление спаев и их охлаждение все больше являются не столько вопросом сноровки, опыта и практики стекло-

дува, сколько вопросом оптимальной конструкции стеклотрубок машин. Большая часть спаев в настоящее время изготавливается крупными сериями в печах или путем высокочастотного нагрева:

Разрабатывая режимы нагрева и охлаждения спаиваемых деталей, необходимо учитывать ход кривых термического расширения обоих спаиваемых материалов и определять по ним знак и величину возникающих в стекле напряжений. Эти сведения помогают правильно разработать наиболее экономичную технологическую схему спаивания деталей.

Необходимо также принимать во внимание свойства и характер обработки спаиваемых со стеклом металлов, а также роль поверхностной обработки стекол, которая существенно меняет их свойства.

Для облегчения изучения любой части книги без чтения всех ее глав всюду, где это необходимо, вводятся ссылки на главы, которые следует прочитать одновременно. При описании технологических операций в скобках указаны номера стекол. Свойства этих стекол приведены в таблицах в конце книги. Например, запись: «стекло, содержащее 30% PbO (8, 26, 37, 70)» — означает, что стекло данного типа в Чехословакии вырабатывается под названием «свинцовое стекло», в СССР обозначается как С87-1, французской фирмой Sovirel выпускается под маркой S 190 01, а американской фирмой Corning G. W — под № 8160.

Автор благодарит инж. Гайзлера, Ф. Кварда, инж. Маха и М. Ондрачка за ценные замечания. Автор хотел бы, чтобы книга оказалась полезной в дальнейшем развитии электронной промышленности Чехословакии.

*Инж. Б. Роус*

## ВВЕДЕНИЕ

Если электроника во время второй мировой войны из отрасли, связанной с радио и средствами связи, превратилась в область техники, занимающуюся в первую очередь развитием военных установок, то после войны она начала широко применяться в современных отраслях промышленности. В двадцатом столетии без использования электроники нельзя представить себе высокий культурный, технический и экономический уровень страны.

Наибольший успех прежде всего был достигнут в лабораториях, разрабатывающих электронные схемы и установочные элементы. Без их успешной работы не могли бы существовать телевидение, радиолокация, радионавигация, видение в темноте, автоматические счетные машины, автоматические производственные линии, ракетная техника; не было бы и перспектив, которые в настоящее время только еще открываются перед электроникой. Как показал опыт, выпускать установочные элементы для электронной техники могут только те страны, в которых в достаточной степени развиты отрасли промышленности, вырабатывающие высококачественное сырье и материалы, страны, имеющие, кроме того, широко развитую сеть взаимно связанных научно-исследовательских учреждений. Только успешное сотрудничество специалистов различных областей науки независимо от того, работают ли они непосредственно в лабораториях, создающих необходимые материалы и установочные элементы, или в смежных областях, может обеспечить высокие результаты по созданию необходимых материалов и деталей.

Стекло является типичным представителем материалов, технология обработки которых в значительной степени определяет свойства и стабильность технических параметров вырабатываемых из них электронных деталей и вместе с тем обеспечивает свойства весьма сложных электронных установок. Накопить сведения об

используемых в электронике стеклах можно путем тесного сотрудничества специалистов по изготовлению деталей электронных устройств и специалистов стекольной промышленности.

Книга заведующего химическими и материаловедческими лабораториями базового завода вакуумной и полупроводниковой техники Тесла-Рожнов инженера Бедржиха Роуса является удачным изложением опыта специалистов, работающих в области исследования, производства и применения стекол. В ней отражен опыт, накопленный многолетней практикой работы в области стекла. Развитие электроники и стекол, применяемых в электронике, продолжается непрерывно, поэтому можно надеяться, что книга благодаря собранному в ней сведениям окажет большую помощь читателям. Книга может служить учебным пособием, особенно для молодых техников.

*Инженер Иозеф Гайя,  
народное предприятие Тесла-Рожнов.*

## Раздел А

### СВОЙСТВА ТЕХНИЧЕСКИХ СТЕКОЛ

Благодаря своим исключительным свойствам стекло как конструктивный материал широко используется в электронной промышленности. Важнейшим свойством стекла, позволяющим применять его в вакуумной электронике, является его малая газопроницаемость. Второе важное свойство стекла — его высокое электрическое сопротивление — обеспечивает необходимую электрическую изоляцию металлических вводов радиоламп. Третьим свойством, обеспечивающим использование стекла в вакуумной технике, является возможность изготовления из него вакуумплотных оболочек с металлическими вводами.

В связи с тем, что свойства стекол могут быть варьированы путем изменения их химических составов, на основе проведенных исследований возникло много новых сортов стекол, в которых свойства стекла улучшены по сравнению со свойствами, ранее имевшимися. Необходимость получения более высокого вакуума, от  $133 \cdot 10^{-5}$  до  $133 \cdot 10^{-6}$  н/м<sup>2</sup>, т. е. приблизительно от  $10^{-5}$  до  $10^{-6}$  торр, требует более строгого отбора стекол по их проницаемости для гелия и легкости устранения адсорбированных и абсорбированных газов. При работе с высоким вакуумом кварцевое стекло не применяется вследствие его высокой проницаемости для гелия, хотя кварцевое стекло легко обезгаживается вплоть до температуры  $1000^{\circ}\text{C}$ . Для обеспечения высокого вакуума обычно выбирают алюмосиликатные стекла (49), которые помимо исключительно малой проницаемости для гелия легко вырабатываются, хорошо поддаются спаиванию с металлами и, кроме того, вследствие малого содержания абсорбированной воды имеют еще

более высокое удельное сопротивление, чем кварцевое стекло (табл. 1).

Таблица 1

Свойства кварцевого и алюмосиликатного стекол в связи с возможностью их использования для высокого вакуума при повышенных требованиях к электрическим свойствам [13]

Физические свойства	Кварцевое стекло из искусственного SiO <sub>2</sub> (69)	Алюмосиликатное стекло
Коэффициент термического расширения $\alpha$ в интервале температур от 20 до 300 °C [°C <sup>-1</sup> ]	$5,6 \cdot 10^{-7}$	$46 \cdot 10^{-7}$
Верхняя температура отжига (при вязкости $10^{13}$ пуаз [°C])	1075°	709°
Температура размягчения (температура Литтлтона) при $10^{7,65}$ пуаз [°C]	1585°*	910°
Логарифм удельного сопротивления $\log \rho$ : при 250° C при 350° C	11,8 10,2	14,1 11,7
Тангенс угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$ при 1 Мгц: при 25° C при 350° C при 500° C	$0,1 \cdot 10^{-4}$ $5 \cdot 10^{-4}$ $70 \cdot 10^{-4}$	$15 \cdot 10^{-4}$ $50 \cdot 10^{-4}$ $200 \cdot 10^{-4}$
Диэлектрическая проницаемость $\epsilon$ при 1 Мгц при 25° C	3,8	6,4
Коэффициент газопроницаемости $K_{\text{He}}$ $\left[ \frac{\text{бар} \cdot \text{л} \cdot \text{мм}}{\text{см}^2 \cdot \text{сек} \cdot \text{бар}} \right]$	$8 \cdot 10^{-12}$	$1 \cdot 10^{-5}$

\* Приводится по экстраполированной кривой вязкости. Температура размягчения по Литтлтону не может быть измерена непосредственно в связи с большой склонностью стекла к кристаллизации при температурах выше 1200° C.

Для некоторых целей электрическое сопротивление стекол приходится снижать и поддерживать в определенных заданных границах. В этих случаях используются стекла, на поверхности которых может быть образована пленка восстановленных окислов свинца; тем

самым удается достигнуть величин поверхностного сопротивления от  $10^6$  до  $10^8$  ом. Стекла с поверхностной проводимостью в электронике применяются при производстве точных сопротивлений и для защиты специальных приборов от внешних электромагнитных полей и инфракрасного излучения.

Иногда возникают трудности в связи с малой термостойкостью некоторых стекол. Для тех случаев, когда требуется высокая термостойкость, используют кварцевое стекло или стекла типа Викор (Vycor), которые

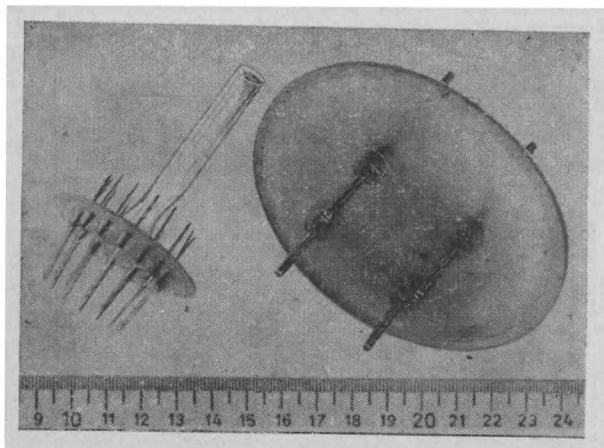


Рис. 1. Ножки из спеченного стекла.

могут вырабатываться так же, как и обычные стекла. Термостойкость стекол, полученных спеканием, обычно выше, чем у соответствующих исходных стекол. Поэтому такие стекла применяются для изготовления цоколей электронных ламп (рис. 1). В основания, изготовленные методом выработки стеклопорошковых изделий, металлические вводы вплавляются непосредственно в процессе образования ножек спеканием без опасности их разрушения при этом (рис. 2).

Стекла обладают большой хрупкостью, что обусловлено неблагоприятным отношением модуля упругости к прочности стекла на растяжение, которое для стекол составляет около 1500, а для стали — около 450. Хрупкость стекол можно уменьшить закалкой или путем применения многослойных изделий. Особенно неблаго-

приятна хрупкость для больших вакуумных электронных ламп, в том числе для электроннолучевых трубок, которые в результате удара способны разрушаться со взры-

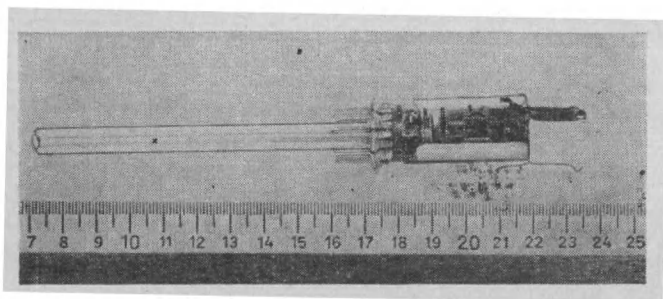


Рис. 2. Система электродов электроннолучевой трубки с основанием из стекла, полученного стеклопорошковым методом.

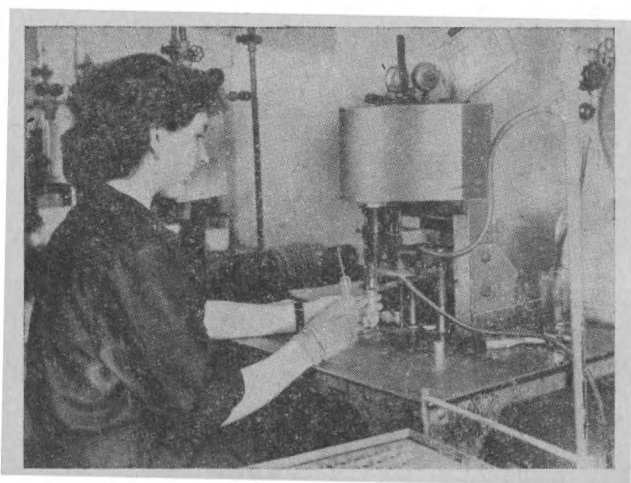


Рис. 3. Установка для откалывания баллонов электронных ламп.

вом. Разлетающиеся при этом с большими скоростями осколки стекла могут привести к повреждению телевизора и травмам телезрителей. Однако соответствующие меры позволяют создать взрывобезопасные оболочки (§ 62).

В то же время хрупкость используется при откалывании стекол. Если стекло локально нагреть и потом



быстро охладить, то в нем образуется трещина точно в месте нагрева независимо от того, производится ли нагрев раскаленной проволокой или острым пламенем горелки. На рис. 3 приведена фотография установки для откалывания баллонов радиоламп. Баллон помещается в установку и приводится во вращательное движение. Острым кислородно-водородным пламенем стекло нагревается в месте намеченного скола, а затем к этому участку подводят кольцо, охлаждаемое водой. При этом лишние части заготовок откалываются.

## **Глава I. ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ**

При оценке пригодности стекол для применения в электронной промышленности решающими часто являются термические свойства стекла. Заготовкам из стекла придается необходимая форма в ходе термических операций: обработки на стеклодувных горелках, спаивании различных стекол на специальных установках либо при спекании изделий из прессованного стеклянного порошка. При эксплуатации электронных приборов стекло испытывает тепловую нагрузку. Важнейшими характеристиками стекол, предназначенных для вакуумной электротехники, являются их термическое расширение, непосредственно связанная с ним термостойкость, а также характер зависимости вязкости от температуры.

### **§ 1. Термическое расширение стекол**

При воздействии тепла стекла расширяются. Роль термического расширения для стекол более существенна, чем для других материалов, так как механические напряжения, возникающие при нагревании или охлаждении стекла, бывают часто так велики, что превышают его прочность. Последнее вызывает разрушение стеклянных изделий. Разница в механических напряжениях может существовать как между отдельными частями изделия (например, при быстром нагреве поверхностные слои стекла расширяются, в то время как внутренние слои в связи с малой теплопроводностью остаются холодными), так и при спаивании двух стекол с различ-

ными коэффициентами термического расширения. Аналогичные явления могут происходить при спаивании стекол с другими материалами.

Тепловое расширение обычно характеризуют коэффициентом линейного термического расширения, хотя во всех случаях происходит объемное расширение. Стекло является изотропным материалом, и его относительное удлинение во всех направлениях одинаково. Истинный коэффициент термического расширения определяется по формуле

$$\alpha = \frac{1}{l} \frac{dl}{d\vartheta}, \quad (1)$$

где  $l$  — длина стеклянного стержня при начальной температуре опыта;

$dl$  — удлинение стержня при изменении температуры на  $d\vartheta$ ;

$d\vartheta$  — изменение температуры в процессе опыта.

Учитывая, что истинный коэффициент термического расширения стекол при повышении температуры увеличивается (особенно это свойство выражено у боросиликатных стекол), обычно приводится среднее значение коэффициента термического расширения для определенного интервала температур:

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{l_1} \frac{l_2 - l_1}{\vartheta_2 - \vartheta_1} = \frac{\Delta l}{l_1 \Delta \vartheta}, \quad (2)$$

где  $l_1$  — длина образца при температуре  $\vartheta_1$ ;

$l_2$  — то же при температуре  $\vartheta_2$ ;

$\Delta l$  — приращение длины образца в единицах длины в интервале температур  $\Delta \vartheta = \vartheta_2 - \vartheta_1$ .

Следовательно, средний коэффициент термического расширения равен относительному удлинению  $\Delta l/l$  при повышении температуры на  $\Delta \vartheta$ . Размерность [ $^{\circ}\text{C}^{-1}$ ].

Свойства стекол, вырабатываемых в различных странах, трудно сравнивать, так как средний коэффициент термического расширения обычно приводится для различных температурных интервалов. В Чехословакии принято относить коэффициент термического расширения к интервалу температур от 20 до 300 $^{\circ}\text{C}$ .

Если известна величина среднего коэффициента линейного термического расширения стекла  $\alpha_l$  в некотором

температурном интервале  $\Delta\vartheta_I = \vartheta_2 - \vartheta_1$ , то значение коэффициента линейного расширения  $\alpha_{II}$  во всяком другом интервале температур  $\Delta\vartheta_{II} = \vartheta_4 - \vartheta_3$ , например в интервале 300—20°С, может быть получено из уравнения (3), в которое вводятся значения  $x_I$  и  $x_{II}$ , определяемые решением уравнения (4):

$$\alpha_{II} = \left[ \frac{(\alpha_I - 5,4 \cdot 10^{-7}) \Delta\vartheta_I}{x_I} \frac{x_{II}}{\Delta\vartheta_{II}} \right] + 5,4 \cdot 10^{-7}, \quad (3)$$

где  $\alpha_{II}$  — искомое значение коэффициента линейного расширения стекла в интервале температур  $\Delta\vartheta_{II}$ ;

$\alpha_I$  — значение коэффициента линейного расширения стекла в измеренном интервале температур  $\Delta\vartheta_I$ ;

$\Delta\vartheta_I$  — интервал температур, в котором проведено измерение  $\alpha_I$ ;

$\Delta\vartheta_{II}$  — температурный интервал  $\vartheta_4 - \vartheta_3$ , к которому расчетом по формуле (3) приводится измеренное значение  $\alpha_I$ ;

$x_I$  — значение  $\Delta x$  в измеренном интервале температур  $\Delta\vartheta_I$ ;

$x_{II}$  — новое значение  $\Delta x$  для температурного интервала  $\Delta\vartheta_{II}$ ;

$$\Delta x = 0,02 + 1,171166 \frac{\Delta\vartheta}{100} + 0,06 \left( \frac{\Delta\vartheta}{100} \right)^2 - 0,001667 \left( \frac{\Delta\vartheta}{100} \right)^3. \quad (4)$$

Численная величина коэффициента термического расширения имеет значение для определения термостойкости стекол, для оценки пригодности отдельных видов стекол к спаиванию друг с другом и с иными материалами, а также для технического контроля стекол при поставках.

Стекла, имеющие коэффициент термического расширения выше  $55 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , называются мягкими или легкоплавкими стеклами, стекла с более низким значением

коэффициента термического расширения — твердыми или тугоплавкими\*.

Соответствующим подбором содержания отдельных окислов можно достигнуть любого значения коэффициента термического расширения в пределах от  $6 \cdot 10^{-7} \text{°C}^{-1}$  (кварцевое стекло) до  $150 \cdot 10^{-7} \text{°C}^{-1}$ . При спаивании с металлами производится подбор стекла с таким же коэффициентом термического расширения, каким обладает спаиваемый с ним металл. Что касается спаивания различных стекол друг с другом, то максимальное относительное расхождение коэффициентов расширения должно составлять не более 10%. Коэффициент термического расширения чувствителен даже к малым изменениям состава стекла, в связи с чем это свойство служит основой для контроля стекол при поставках их электровакуумным предприятиям. Контроль этого свойства важен и потому, что для стекол, предназначенных к спаиванию, он указан в нормалях, причем для стекол, сваренных в ванной печи непрерывного действия, допустимое отклонение коэффициента от значения, указанного в нормали, составляет обычно  $\pm 1 \cdot 10^{-7} \text{°C}^{-1}$ , а для стекол, сваренных в горшках,  $\pm 2 \cdot 10^{-7} \text{°C}^{-1}$ . В большинстве случаев нет необходимости в контроле других физических констант, так как они ограничиваются, как правило, только одним пределом «больше» или «меньше» и при колебании состава не так существенно изменяются.

Лучше всего коэффициент термического расширения определяется на дифференциальных dilatометрах. Достоинством этого метода является получение всей кривой расширения. Эта кривая важна для получения сведений

---

\* Деление электровакуумных стекол на мягкие или легкоплавкие, с одной стороны, и твердые или тугоплавкие, с другой, в настоящее время применяется редко.

Чаще в электронной технике стекла относят применительно к названиям металлов, коэффициенты линейного термического расширения которых близки данной группе стекол.

Так, выделяют вольфрамовые, молибденовые, титановые, платиновые и железные стекла, имеющие коэффициенты линейного термического расширения, близкие к коэффициентам соответствующих металлов.

Однако и такое подразделение стекол не является жестким, вследствие чего изменение принятых автором книги определений стекол при всей их условности мне представлялось целесообразным. (Прим ред.)

о соотношениях расширения в спаях стекло—стекло или стекло — металл (см. разд. Б). На рис. 4 представлена кривая расширения от 20° С до температур, при которых испытуемый штабик начинает деформироваться. Из рисунка видно, что график сначала представляет собой почти прямую линию вплоть до температуры трансформации, где появляется первый перегиб на графике в сторону возрастания расширения. Второй перегиб на графике соответствует началу деформации образца под

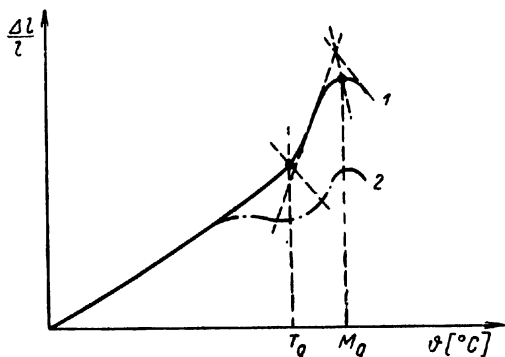


Рис. 4. Кривая термического расширения стекла без напряжений (1) и при наличии напряжений (2).

давлением пружин dilatометра; эта температура называется dilatометрической точкой деформации. Ее величина зависит от типа dilatометра и от давления его пружин.

Для быстрого контроля коэффициента термического расширения используется метод двойной нити. Этот метод основан на том, что двойная нить, вытянутая из стекла, служащего эталоном, и испытуемого стекла, остается прямой, если коэффициенты термического расширения обоих стекол одинаковы, или изгибается в виде дуги, обращенной в сторону стекла с более высоким коэффициентом расширения. Существуют методы количественного расчета коэффициентов термического расширения по кривизне полученной дуги, однако удобнее и точнее пользоваться набором стержней с известными значениями коэффициентов термического расширения. Испытуемое стекло имеет коэффициент расширения, одинаковый с коэффициентом термического расширения

стандартного стекла, если соответствующая двойная нить не прогибается. Удобен также и метод, который основан на определении величины напряжения, возникающего вследствие разницы в коэффициентах расширения при нагреве испытуемого и стандартного стекла. По знаку напряжения можно легко определить, имеет ли исследуемое стекло больший или меньший коэффициент расширения. Если при этом измерить величину напряжения, то можно точно подсчитать коэффициент термического расширения стекла ( $1 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  для мягких стекол соответствует напряжению около 60 нм). Эти методы подробно описаны в работах Фандерлика [3], Ондрачека [4] и Инденбома [5].

## § 2. Температура трансформации

Из кривой термического расширения видно, что стекло переходит из области с меньшим коэффициентом расширения в область с большим коэффициентом расширения непрерывно; область перехода называется интервалом трансформации. Температура трансформации определяется следующим образом: оба прямолинейных участка графика расширения продолжают до пересечения; из точки пересечения проводят прямую, делящую пополам образовавшийся угол. Температура, соответствующая пересечению этой биссектрисы с кривой термического расширения, называется температурой трансформации. Температура, при которой наблюдается начальное отклонение от прямолинейного хода графика, обозначает нижнюю границу интервала трансформации, а температура, при которой график снова становится прямолинейным, соответствует верхней границе интервала трансформации (рис. 4).

У кристаллических материалов коэффициент термического расширения и другие физические свойства меняются при изменении их кристаллической модификации. Удельное сопротивление стекла, а также показатель преломления и плотность резко меняются в точке трансформации. Однако вблизи точки трансформации не наблюдается никаких изменений на кривой вязкости. Интервал трансформации имеют и некоторые другие материалы стеклообразного характера, например квар-

цевого стекла, плавленная окись бора, а также органические стекла. Температура трансформации является характеристическим свойством всех стеклообразных материалов и соответствует вязкости  $10^{13,3}$  пуаз.

Практически важно, что выше температуры трансформации стекло не разрушается ни при механических ударах, ни при внезапном резком увеличении температуры. Температура трансформации является первой информацией о плавкости стекла (стеклоприпой имеют температуру трансформации  $300^{\circ}\text{C}$ , а кварцевое стекло —  $1100^{\circ}\text{C}$ ); эта величина используется при установлении кривых отжига стекол (гл. XXVI).

### § 3. Термостойкость стекол

Термостойкость стекла важна для всех изделий, которые подвергаются внезапным изменениям температур; она прямо пропорциональна механической прочности стекла и обратно пропорциональна модулю упругости и коэффициенту термического расширения, т. е. связана с физическими свойствами стекла. Кроме того, термостойкость зависит от размеров, формы и толщины стенок стеклянного изделия и от пороков в стекле.

В связи с этим следует рассматривать отдельно термостойкость стекла и изделий из стекла. Термостойкость стекла главным образом зависит от коэффициента термического расширения (табл. 2). Учитывая, что проч-

Таблица 2

Термостойкость стекол

Вид стекла	Коэффициент термического расширения $\alpha$ ( $20-300^{\circ}\text{C}$ ) [ $^{\circ}\text{C}^{-1}$ ]	Термостойкость [ $^{\circ}\text{C}$ ]
Стекла для спаивания с платинитом	$89 \cdot 10^{-7}$	140
Стекла для спаивания с молибденом и коваром	$50 \cdot 10^{-7}$	200
Стекла для спаивания с вольфрамом	$40 \cdot 10^{-7}$	250
Кварцевое стекло	$6 \cdot 10^{-7}$	1200

Ность и модуль упругости различных стекол существенно не различаются, термостойкость может быть выражена следующей общей формулой, где переменной величиной является только коэффициент термического расширения:

$$\Delta\vartheta = \frac{10\,000}{\alpha} [^\circ\text{C}]. \quad (5)$$

Для испытывающих значительные тепловые нагрузки электронных ламп или газоразрядных трубок используются тугоплавкие стекла, а в некоторых случаях и кварцевое стекло, имеющее столь высокую термостойкость, что выдерживает охлаждение в воде после нагрева до красного каления. Термостойкость стекла определяется при стандартных испытаниях на стержнях определенного размера с оплавленными концами, которые подвергаются соответствующему прогреву и затем погружаются в воду. Термостойкость определяется как максимальный перепад температур, который выдерживают испытываемые образцы без разрушения.

Термостойкость изделий из стекла зависит также от их размеров (изделия меньшего размера имеют большую термостойкость) и формы. Форма, близкая к шару или к телу вращения, без острых граней, обеспечивает более высокую термостойкость. С увеличением толщины стенок термостойкость понижается. Особенно неблагоприятно сказывается на термостойкости разнотолщинность стенок изделия.

Хорошо отожженное стекло имеет более высокую термостойкость, чем механически напряженное стекло; равномерные напряжения у закаленных стекол, наоборот, существенно повышают термостойкость. Наиболее вредное влияние на термостойкость оказывают трещины и царапины. Эти пороки, как и все другие, способствующие возникновению локальных напряжений (камни, свили, металлические включения), сильно снижают прочность стекла. Наоборот, пузыри оказывают на термостойкость малое влияние, если они расположены не слишком близко к поверхности. Стекла, получаемые спеканием порошков, обнаруживают по сравнению с исходными стеклами большую термостойкость.

Обычно при быстром охлаждении разность температур, которую выдерживает изделие, меньше, чем при быстром нагреве.



Термостойкость изделий или заготовок из стекла определяется путем испытаний, имитирующих условия, которым соответствующий предмет будет подвергаться в ходе эксплуатации. Например, химические стаканы подвергаются так называемым парафиновым испытаниям. Парафиновый контроль химических стаканов осуществляется путем нагрева в них парафина и последующего охлаждения стаканов снаружи водой. Перепад температур, который партия испытуемых стаканов выдерживает без разрушения, определяет ее термостойкость. Для контроля термостойкости банок консервной тары в них заливается горячая вода.

Путем испытаний на термостойкость выявляются качество спаев, вредные напряжения или наличие каких-либо других пороков в спаях или стекле. Известно, что камни вблизи наружной поверхности существенно снижают термостойкость изделий в том случае, когда происходит внешнее по отношению к изделию изменение температуры. Оболочки электроннолучевых трубок считаются хорошо сваренными и хорошо отожженными, если их термостойкость составляет по крайней мере 70° С. Часто по характеру трещин при разрушении можно судить о причине уменьшенной термостойкости. Например, трещина в спае часто указывает на то, что спай был недостаточно прогрет или что в нем существовали недопустимо высокие напряжения. При производстве специальных электронных ламп стеклянные детали иногда подвергаются стопроцентным испытаниям путем переменного погружения в горячую и холодную воду. Однако опыт показывает, что такие испытания не могут быть рекомендованы, так как резкие изменения температур дополнительно снижают термостойкость, по видимому, за счет увеличения микротрещин, наличие которых в стекле всегда необходимо учитывать.

При оценке термостойкости разрабатываемых изделий необходимо прежде всего обращать внимание на расположение источника тепла по отношению к разогреваемому стеклянному изделию. В газосветных лампах или лампах накаливания источником тепла является ртутный разряд или раскаленная вольфрамовая спираль. При этом стекло подвергается воздействию тепла изнутри. Для некоторых электронных ламп следует учитывать не только нагрев от системы электродов,

но и разогрев места впаивания токоподводов в результате выделения джоулева тепла. Спай может разрушиться вследствие возрастания напряжений при быстром нагреве и, следовательно, расширении металлического ввода. В связи с этим выгодно, чтобы стекло в месте спая имело осевую нагрузку на сжатие (см. гл. XIII).

Термостойкость изделий из стекла можно повысить не только применением более термостойкого стекла как такового, но и соответствующим подбором формы изделий. Следует избегать острых граней, резких изменений толщины стенок; нельзя использовать заготовки, которые содержат пороки, способствующие возникновению напряжений. Для гарантии достаточной надежности изделий при резких изменениях температур нормали обычно предписывают проведение испытаний их термостойкости.

#### § 4. Зависимость вязкости от температуры

Ход кривой вязкости в зависимости от температуры является характеристичным для стеклообразного состояния. В то время как у кристаллических веществ при температуре плавления наблюдается резкое изменение агрегатного состояния, обусловленное разрушением кристаллической решетки при переходе закрепленных в ней ионов или молекул в свободное хаотическое движение, при нагревании стекла резко выраженной точки плавления не наблюдается. Вязкость стекла при нагревании постепенно уменьшается, так что при высоких температурах стекло можно формовать. При охлаждении вязкость снова возрастает, достигая больших значений при температуре окружающей среды. Особенностью стекол является то, что вязкость при их охлаждении в определенных температурных интервалах возрастает так быстро, что ионы не успевают расположиться в виде кристаллической решетки.

Вязкость стекол проявляет существенную зависимость от температуры: при изменении температуры на  $100^{\circ}\text{C}$  их вязкость обычно меняется приблизительно на два порядка. Так как стекло можно формовать только в определенном интервале вязкостей, необходимо, чтобы изменение вязкости при охлаждении стекла не было

слишком резким, т. е. чтобы кривая вязкости была относительно пологой. По этому свойству стекла делятся на «длинные» и «короткие». Стекло на стеклодувной горелке можно формировать в интервале вязкости от  $10^3$  до  $10^4$  пуаз. Из рис. 5 следует, что стекло 1 может формироваться в интервале температур  $1300-1100^\circ\text{C}$ , а стекло 2 — только в интервале  $1200-1070^\circ\text{C}$ . Поскольку

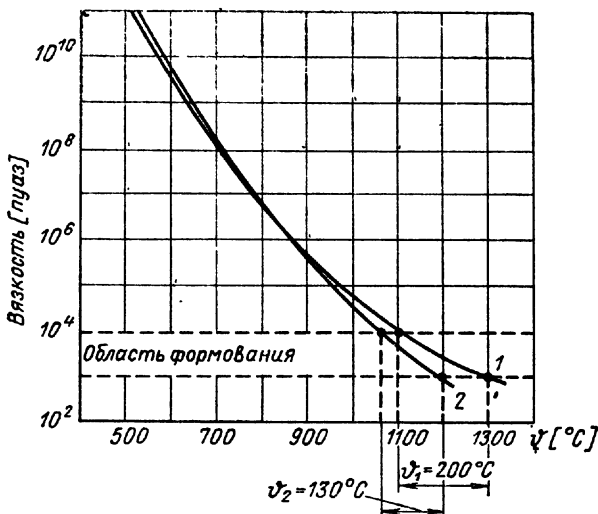


Рис. 5. Зависимость вязкости от температуры для длинного (1) и короткого (2) стекол.  
 $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  — температурные интервалы формирования.

оба стекла охлаждаются одинаково быстро, время формирования стекла 2 должно составлять лишь 65% от времени формирования стекла 1.

Зависимость вязкости от температуры имеет значение и для отжига стекол. Остаточные напряжения могут быть за короткое время устранены только путем нагрева стекла до температуры, при которой его вязкость снизится настолько, что напряжения исчезают. Очевидно, что напряжения исчезают тем быстрее, чем меньше вязкость стекла. С другой стороны, вязкость не должна снижаться настолько, чтобы могла произойти деформация стеклянного предмета. Это относится и к обезгаживанию стекла, которое должно осуществлять-

ся при достаточно высокой температуре, однако не настолько высокой, чтобы изменилась форма изделий из стекла. Таким образом, знание характера кривой вязкости в зависимости от температуры весьма важно для практики. Однако нахождение кривых вязкости сложно и требует дорогих приборов. На кривых вязкости нет ни одной характеристической точки, кроме температу-

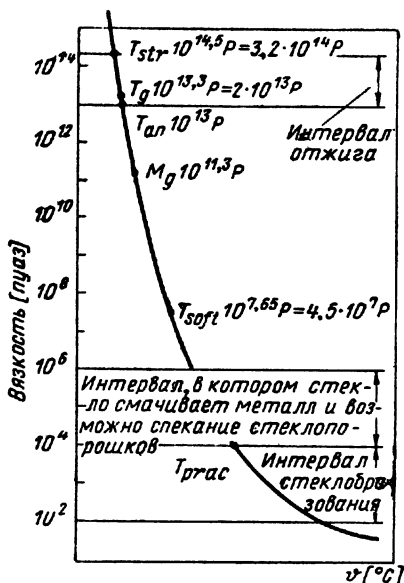


Рис. 6. Характеристические точки на кривой вязкости:  $T_{str}$  — нижняя температура интервала отжига;  $T_g$  — температура трансформации;  $T_{ан}$  — верхняя температура интервала отжига;  $T_{soft}$  — точка размягчения по Литтлону;  $M_g$  — dilatометрическая точка деформации;  $T_{grac}$  — температура выработки стекла;  $\rho$  — пуаз.

ры, соответствующей вязкости  $10^2$  пуаз, выше которой зависимость вязкости от температуры выражена уже слабее. Удобно, что температура трансформации, которую легко определить по кривой термического расширения, соответствует постоянной вязкости  $10^{13.3}$  пуаз =  $2 \cdot 10^{13}$  пуаз. Температура трансформации несколько меняется при различных скоростях нагрева образца в dilatометре, поэтому следует каждый раз тщательно

выдерживать принятый температурный режим dilatометрирования. Кроме упомянутой температуры легко находится температура, соответствующая вязкости  $10^{7,65} \text{ пуаз} = 4,5 \cdot 10^7 \text{ пуаз}$ , называемая температурой размягчения Литтлтона. Это температура, при которой стеклянное волокно диаметром 0,6 мм и длиной 229 мм под действием собственного веса удлинится на 1 мм

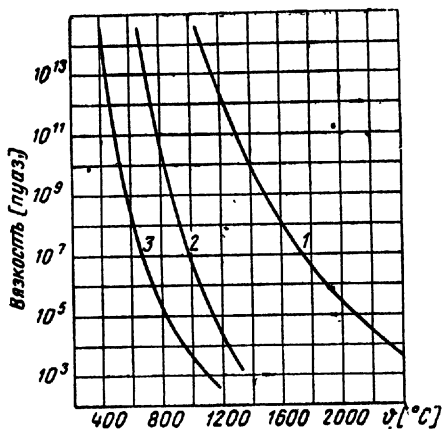


Рис. 7. Кривые зависимости вязкости стекол от температуры:

1 — кварцевое стекло; 2 — алюмосиликатное стекло (18,48);  
3 — свинцовое стекло с 30% PbO (8).

в минуту, если верхние 100 мм его длины нагреваются со скоростью от 5 до  $8^\circ \text{C}/\text{мин}$ .

Чтобы можно было сравнивать свойства различных стекол, были достаточно произвольно установлены некоторые точки, имеющие значение для процесса отжига стекол. Нижняя температура отжига (strain point), соответствующая вязкости  $10^{14,5} \text{ пуаз} = 3,2 \cdot 10^{14} \text{ пуаз}$ , определяется как температура, при которой напряжения устраняются за 4 час; верхняя температура отжига (annealing point), соответствующая вязкости  $10^{13} \text{ пуаз}$ , определяется как температура, при которой напряжения устраняются за 15 мин. Dilатометрическая точка деформации или температура деформации соответствует вязкости около  $10^{11,5} \text{ пуаз}$ . Для области малых вязкостей была определена температура, которая лежит в середине интервала выработки и соответствует вяз-

кости  $10^4$  пуаз. Эта температура называется рабочей температурой (working point). На рис. 6 все эти точки отмечены на кривой вязкости.

По наклону кривой вязкости можно судить, является ли стекло «длинным» или «коротким», а по расположению кривой на графике можно определить, является ли оно легкоплавким или тугоплавким. Сильнее всего на плавкость стекла влияет содержание окиси кремния; кварцевое стекло весьма тугоплавкое. Таким же образом сказывается содержание окиси алюминия; например, стекло Супремакс (Supremax), вырабатываемое фирмой Schott-Jena, имеет  $T_g = 730^\circ\text{C}$  и содержит 22,9% глинозема. Наиболее сильно снижению вязкости способствует введение щелочей, особенно окиси лития и окиси натрия. Крутизну кривой вязкости уменьшают введением в состав стекла окиси свинца  $\text{PbO}$ , являющейся флюсом, и окиси калия. На рис. 7 приведены кривые вязкости некоторых характерных стекол.

## Глава II. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ

Стекло отличается от других материалов своей хрупкостью. Как будет показано ниже, значительные трудности создает то обстоятельство, что прочность стекла при испытаниях сильно колеблется, так что определить ее с достаточной точностью просто невозможно. Поэтому все расчеты прочности, термостойкости и режимов отжига стеклянных сосудов носят характер ориентировочных и требуют обязательного экспериментального уточнения. Из механических свойств имеют значение в основном плотность стекла, прочность, модуль упругости и коэффициент Пуассона.

### § 5. Плотность

Плотность определяется величиной массы, приходящейся на единицу объема:

$$s = \frac{m}{V} [\text{кг}/\text{м}^3], \quad (6)$$

где  $s$  — плотность;

$m$  — масса материала;

$V$  — его объем.

Часто приводится значение объемного веса. Эта величина не имеет размерности, так как определяется отношением плотности материала к плотности воды:

$$h = \frac{s}{s_B}, \quad (7)$$

где  $h$  — объемный вес;

$s_B$  — плотность воды ( $1\,000\text{ кг/м}^3$ ).

Естественно, что объемный вес, так же как и плотность стекла, меняется в зависимости от его состава; наименьший объемный вес имеет кварцевое стекло ( $h=2,21$ ); у боросиликатных стекол  $h=2,23$ ; легкоплавкие стекла, не содержащие свинца, имеют объемный вес  $h=2,5$ ; у свинцового стекла с 30%  $PbO$   $h=3,0$ ; хорошо отожженное стекло имеет бóльший объемный вес, чем стекло с остаточными напряжениями.

Плотность стекла относительно легко измеряется, поэтому величина плотности может служить для быстрого ориентировочного определения типа стекла. Кроме того, при применении точных методик, основанных на изменении плотности с изменением температуры, можно использовать небольшие изменения плотности для контроля работы ванн печей или для быстрого контроля при доставке стекла на заводы вакуумной электроники. В случае отклонения величины плотности стекла от допустимых пределов необходимо изменить химический состав стекла и тем самым — другие физические его свойства.

## § 6. Прочность стекла при растяжении

Прочность стекла при растяжении определяется как наименьшая сила, приложенная вдоль оси стеклянного стержня сечением  $1\text{ см}^2$ , способная вызвать его разрушение. Обычно эта величина является ограничивающей при использовании стекла в конструкциях, поскольку прочность стекла при растяжении в 10—15 раз ниже, чем прочность при сжатии. Однако при измерении прочности стеклянных стержней на растяжение раз-

брос показателей обычно так велик, что значение прочности можно установить только ориентировочно в пределах от  $3 \cdot 10^7$  до  $6 \cdot 10^7$  н/м<sup>2</sup>. Поскольку теоретическое значение прочности во много раз превышает реальное значение прочности, необходимо выявить причины низких и невоспроизводимых результатов. Предполагая, что верхняя граница прочности составляет 0,2 значения усилия, которое необходимо для отрыва друг от друга соседних лежащих в одной плоскости атомов, теоретическая прочность стекла должна быть равна

$$0,2 E \sim 12 \cdot 10^3 \text{ н/м}^2, \quad (8)$$

где  $E$  — модуль упругости на растяжение.

Главной причиной уменьшения реальной прочности стекла по сравнению с теоретической являются наличие на поверхности стекла незначительных, иногда даже невидимых в микроскоп дефектов. Известное положение о том, что прочность стекла снижается вследствие внешних дефектов, подтверждается измерением прочности стеклянных волокон, вытянутых и испытанных в вакууме, где достигается прочность, близкая к теоретической прочности при растяжении. Из практики известны случаи, когда прочность оболочек непосредственно после выдувания гораздо выше, чем по истечении некоторого времени, когда в силу каких-либо причин на поверхности стекла появляются царапины. Прочность полированного листового стекла всегда меньше, чем неполированного. Значительно снижается прочность стекла при шлифовке, когда возникают трещины, которые нельзя полностью устранить полировкой. На уменьшение прочности стекла влияет размер зерна шлифовального порошка (табл. 3). Решающее значение имеет глубина царапин (табл. 4). Если удалить поверхностный слой стекла, содержащий мельчайшие дефекты, например травлением в плавиковой кислоте, то прочность увеличится в 10—15 раз (§ 49). Пока не установлено, каким путем можно предотвратить добавочные повреждения поверхности, хотя известно, что обработка стекол кремнийорганическими соединениями значительно снижает опасность нанесения царапин в дальнейшем. Поэтому для стеклянных заготовок или готовых изделий, где требуется высокая механическая прочность, например для оболочек кинескопов, следует



Таблица 3

Снижение прочности стекла, шлифованного корундовым порошком с различными размерами зерен [6]

Средняя величина зерна [мкм]	Прочность стекла [н/мм <sup>2</sup> ]
Без шлифовки	17,0·10 <sup>7</sup>
17	6,3·10 <sup>7</sup>
47	4,8·10 <sup>7</sup>
115	3,9·10 <sup>7</sup>
137	3,5·10 <sup>7</sup>

Таблица 4

Влияние глубины царапин на прочность стекла [6]

Сила давления на острие [н]	Прочность стекла [н/мм <sup>2</sup> ]
0	20·10 <sup>7</sup>
0,2	12·10 <sup>7</sup>
0,5	8·10 <sup>7</sup>
1,0	7·10 <sup>7</sup>
2,0	6·10 <sup>7</sup>

проводить испытания прочности; при этом принимается во внимание, что поверхность в дальнейшем обязательно будет зацарапана. Так, например, при исследовании прочности новой формы оболочки кинескопов обычно проводятся испытания под давлением, при которых поверхность стекла специально повреждается определенным образом, например при помощи стеклянной шкурки.

Для оболочек кинескопов требуется, чтобы оболочка выдерживала давление 2,8 ат. В связи с необходимостью предотвращения взрыва откачанных оболочек иногда рекомендуется производить стопроцентные испытания их на прочность под давлением. Этот контроль осуществляется на специальном оборудовании (рис. 8), но, исходя из опыта, его нельзя рекомендовать как систему, так как после испытания оболочка оказывается ослабленной и в большей степени способной к взрыву из-за увеличения числа поверхностных дефектов и общей усталости стекла. Действительно, при повторных испытаниях под давлением часто уже при десятом опыте происходит разрушение оболочки кинескопа, хотя испытания проводились при давлении 3 ат, а прочность оболочки обычно рассчитана на 3—4 ат. Зато весьма важен выборочный контроль под давлением до разрушения. По результатам выборочных испытаний оболочек могут быть приняты соответствующие меры в их производстве.

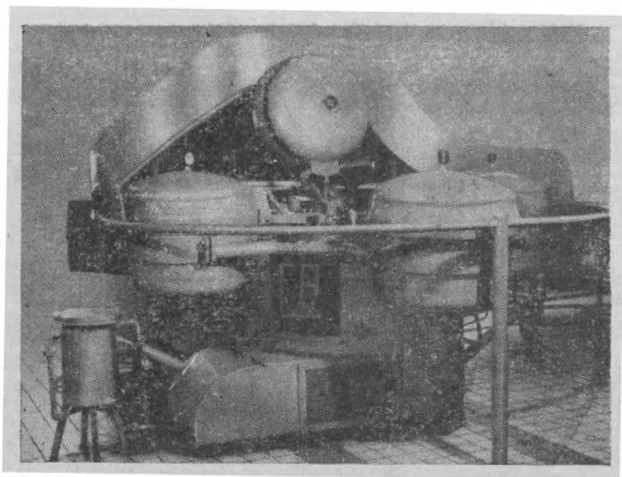


Рис. 8. Установка для испытаний оболочек кинескопов на избыточное давление, осуществляемое сжатым воздухом (завод ТЕСЛА — Рожнов).

## § 7. Прочность стекла при изгибе

При изгибе стекло испытывает действие растягивающих и сжимающих сил. Прочность стекла на изгиб определяется при постепенном повышении нагрузки,

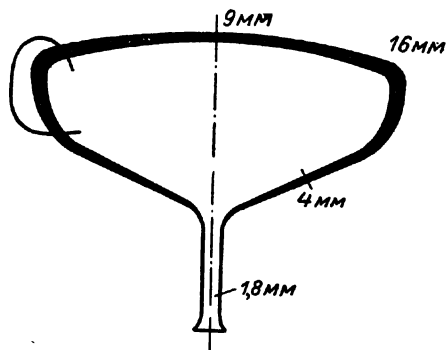


Рис. 9. Оболочка электроннолучевой трубки с диагональю 59 см и углом отклонения луча  $110^\circ$  (область растягивающих напряжений обведена кривой на левой части оболочки).

приложенной в середине испытываемого стержня, концы которого свободно лежат на опорах, вплоть до его разрушения. Прочность стекла на изгиб еще меньше, чем прочность на растяжение. Поэтому те участки стеклянных заготовок, которые будут подвергаться изгибу, должны быть утолщены. На рис. 9 схематически изображена оболочка кинескопа с увеличенными толщинами стенок в наиболее напряженных местах.

## § 8. Прочность стекла при сжатии

Эта величина определяется наименьшей силой (с размерностью, выраженной в ньютонах), которая необходима для разрушения стеклянного кубика с ребром 1 см. Стекло значительно прочнее при сжатии, чем при растяжении, что весьма существенно при изготовлении некоторых видов сплавов металла со стеклом. Прочность стекла при сжатии у различных стекол с обычной необработанной поверхностью колеблется в пределах от  $75 \cdot 10^7$  до  $90 \cdot 10^7$  н/м<sup>2</sup>.

## § 9. Прочность стекла при ударе

Прочность при ударе довольно часто измеряется для определения качества стеклянных изделий и заготовок. Целью таких испытаний является главным образом желание выяснить, как соответствующее изделие будет себя вести при ударе, который по предположению, может произойти при эксплуатации. Испытания проводятся большей частью при помощи стального шара определенной массы, подвешенного в виде маятника. При испытаниях измеряется начальная или последующая за ударом величина отклонения подвески шара, а при падении шара — высота его падения. Предохранительные стекла, используемые в качестве защитных при производстве телевизоров, испытываются кроме удара стального шара также ударом мешка с песком, чтобы выявить, как ведет себя стекло при ударе большим предметом, и «копьем», чтобы выяснить влияние удара небольшого твердого предмета. Значения прочности стекла при испытании его ударом существенно возрастают с закалкой (гл. XXX).

## § 10. Модуль упругости при растяжении

В литературе эта величина называется модулем Юнга; она выражает отношение между напряжением, которым воздействуют на испытуемое тело, и деформацией, которую это напряжение вызывает. Модуль Юнга, таким образом, выражает сопротивление материала растягивающим усилиям. Если модуль упругости мал, материал легко поддается деформирующим усилиям. Модуль упругости имеет ту же размерность, что и механическое напряжение, а следовательно, и прочность. Величина его определяется статическими или динамическими методами; последние дают обычно более точные значения. Модули упругости чехословацких стекол измерены Махом и Мюллером динамическим методом [7]. Модуль упругости играет роль везде, где стекло подвергается тепловым или любым другим нагрузкам. Он используется при расчетах термостойкости, напряжений в спаях и при нахождении режимов отжига.

## § 11. Коэффициент Пуассона

Если на цилиндрический стеклянный стержень воздействовать растягивающими силами, то стержень удлиняется; при этом одновременно уменьшается его сечение. Коэффициент Пуассона  $\mu$  выражает отношение относительного поперечного сжатия  $\eta$  к относительному продольному удлинению  $\epsilon$ :

$$\mu = \frac{\eta}{\epsilon}. \quad (9)$$

Эта величина не имеет размерности. Коэффициент Пуассона для стекол имеет значения в пределах от 0,18 до 0,22. Он используется при расчетах термостойкости стекла, режимов отжига, напряжений в спаях и т. п.

## Глава III. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ

Стекло в электронике часто служит изолятором, обеспечивающим вакуумплотные соединения стеклянных деталей с токоподводящими металлическими вво-

дами. При этом в баллон лампы может подводиться постоянный или переменный ток, а иногда ток высокой частоты. Напряжение между контактами в лампе составляет часто несколько десятков киловольт, причем из конструктивных соображений толщина стеклянного изолятора между электродами часто должна быть небольшой. Стекло используется также при производстве окон для высокочастотных выводов. При оценке пригодности различных типов стекол для определенных целей должны быть известны удельное сопротивление, угол диэлектрических потерь и поверхностное сопротивление стекла.

## § 12. Удельное объемное сопротивление и поверхностное сопротивление стекол

Электрическое сопротивление стекол, так же как у полупроводниковых или ионных кристаллов, в отличие от металлов уменьшается с ростом температуры. Проводимость стекол обусловлена присутствием в их составе, в первую очередь, щелочных ионов, таких, как ионы лития, натрия, а отчасти ионов калия, ионный радиус которых в два раза превышает диаметр ионов натрия. Электрическое сопротивление выше у стекол с меньшим содержанием щелочных ионов, особенно ионов натрия, а также у стекол, содержащих ионы, обладающие малой подвижностью (свинец, барий). Сопротивление стекла в зависимости от температуры изменяется согласно закону Раша-Хинрихсена:

$$\log \rho = A + \frac{B}{\Theta}, \quad (10)$$

где  $\rho$  — удельное объемное сопротивление;  
 $A$  и  $B$  — константы, определяющиеся материалом;  
 $\Theta$  — абсолютная температура.

Это уравнение остается справедливым для стекол и выше температуры трансформации, но с другими значениями констант  $A$  и  $B$ . При соответствующем подборе координат график зависимости  $\log \rho = f(1/\Theta)$  представляет собой совокупность прямых, имеющих излом в точке, соответствующей температуре трансформации.

Удельное объемное сопротивление стекол в зависимости от температуры часто оценивается величиной  $T_k - 100$  — температурой, при которой удельное объемное сопротивление имеет значение  $100 \text{ мгом} \cdot \text{см}$ . В связи с тем, что константы  $A$  и  $B$  различны для различных материалов, было бы точнее приводить удельные объемные сопротивления при нескольких температурах. Чаще всего приводятся значения  $\rho$  при температурах  $100, 250$  и  $350^\circ \text{C}$ .

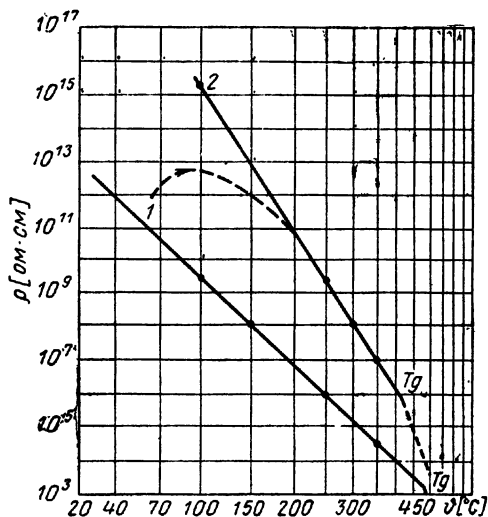


Рис. 10. Зависимость удельного объемного сопротивления стекол от температуры:

1 — магниевокальциевое стекло (13), используется при производстве выдуваемых вручную баллонов ламп накаливания и электронных ламп; 2 — свинцовое стекло (8), применяется для производства ножек и других деталей с вводами.

На рис. 10 представлена зависимость удельного объемного сопротивления от температуры для магниевокальциевого (13) и свинцового (8) стекол, применяемых в производстве ламп накаливания и электронных ламп. На кривой 2 пунктиром изображен характер изменения удельного объемного сопротивления в зависимости от температуры, который не отвечает приведенному выше закону; только при температуре около  $250^\circ \text{C}$  зависимость становится прямолинейной. При измерении

сопротивления стекла с понижением температуры это явление наблюдать нельзя.

Отмеченный факт, имеющий большое значение в практике, связан с поверхностным сопротивлением стекла, которое существенно зависит от состояния поверхности. Уменьшение поверхностного сопротивления обусловлено главным образом адсорбированной на поверхности пленкой воды и загрязнениями. Высокая температура, при которой эта пленка исчезает, свидетельствует о том, что молекулы воды удерживаются на поверхности стекла большими силами, чем адсорбционные силы. Особенно выражено это явление у стекол, содержащих большие количества щелочных ионов, которые благодаря влаге воздуха и углекислому газу образуют на поверхности стекла карбонатные пленки; поглощая влагу воздуха, они сильно снижают поверхностное сопротивление. Возникновение проводящей поверхностной пленки можно объяснить следующими реакциями:



Таким образом, электрическое сопротивление стеклянного изделия зависит в основном от типа стекла и состояния его поверхности.

Из мягких стекол наибольшее электрическое сопротивление имеют стекла, содержащие окись свинца. В производстве ламп накаливания и электронных ламп из этих стекол был выбран состав с 30% PbO, который в большинстве случаев отвечает требованиям для изготовления цоколей ламп накаливания, приемных электронных ламп и тубусов электроннолучевых трубок. Его  $T_k$ —100 составляет 310—350°С. В связи с высокой стоимостью этого стекла оно применяется только в тех деталях, через которые осуществляется токоподвод, остальные детали изготавливаются из стекол с меньшим электрическим сопротивлением, но более дешевых, чем свинцовые. Из тугоплавких стекол особенно большое электрическое сопротивление имеют боросиликатные стекла, применяемые для спаивания с металлами типа

ковар, например, стекла фирмы Corning G. W. № 7056 (60) или 7070 (61). Эти стекла имеют также высокую термостойкость и потому пригодны для производства передающих электронных ламп, испытывающих значительные тепловые нагрузки. Весьма высокое значение  $T_k$ —100 имеет кварцевое стекло ( $\sim 600^\circ\text{C}$ ). Еще в большем температурном интервале сохраняют высокое электрическое сопротивление алюмосиликатные стекла (48, 49).

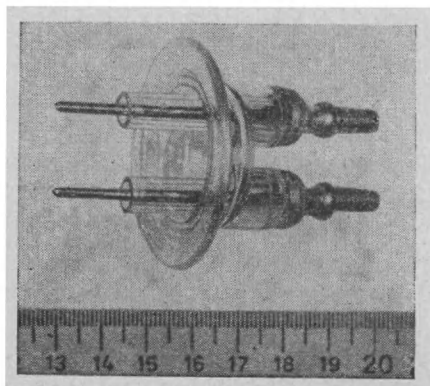


Рис. 11. Ножка с формой сая в виде «колпачка». Тепло, возникающее при прохождении тока через вводы, не вызывает разрушения стекла в месте сая. Стекло свинцовое, трубочка удлиняет путь токов утечки. Стекло свинцовое, колпачок из сплава FeCr с 26% Cr.

В местах подвода постоянного тока через свинцовое стекло при длительной эксплуатации возникают пороки, называемые свинцовыми дендритами. Речь идет о черных наростах, расположенных перпендикулярно вводам и напоминающих по форме ветви ели, которые появляются у отрицательного электрода; со временем они увеличиваются в размерах и могут привести к короткому замыканию смежных электродов. Это явление возникает при любом материале металлических вводов. На положительном электроде часто появляются мелкие трещины, которые нарушают вакуумную плотность.

При длительном воздействии постоянного тока происходит обеднение стекла вблизи положительного элект-



трода ионами натрия, так как они непрерывно перемещаются в направлении отрицательного электрода, где превращаются в атомы натрия; при этом окись свинца восстанавливается до металлического свинца, который и создает характерные «елочки» дендритов свинца. Части стекла, обедненные окисью натрия, имеют меньший коэффициент термического расширения, что приводит к появлению трещин.

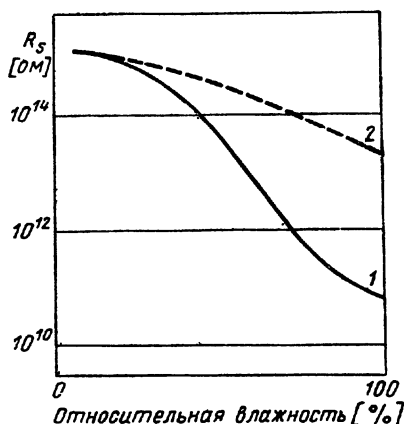


Рис. 12. Влияние влажности среды на поверхностное сопротивление стекол:

1 — исходное стекло; 2 — стекло, поверхность которого обработана кремнийорганическими соединениями.

Эти явления можно ограничить прежде всего конструкцией токоподвода; электроды должны быть расположены возможно дальше друг от друга, а температура ножки может быть снижена соответствующим изменением конструкции. На рис. 11 приведена фотография ножки из свинцового стекла с электродами, впаянными с применением специальных колпачковых вводов, чем значительно снижается температура в месте спая.

Большое значение следует придавать поверхностному сопротивлению стекла. На рис. 12 представлены графики зависимости поверхностного сопротивления стекла от влажности окружающей среды. Улучшение может быть достигнуто гидрофобизацией поверхности стекла кремнийорганическими соединениями, которые

препятствуют образованию под влиянием окружающей атмосферы водной пленки и одновременно предотвращают возникновение незначительных повреждений поверхности стекла, уменьшающих его механическую прочность (§ 57). Значительное увеличение поверхностного сопротивления стекла достигается удалением с его поверхности щелочей путем промывки; при этом на поверхности образуется тонкий слой, богатый окисью кремния с большим поверхностным сопротивлением (гл. XXXI). Соответствующей поверхностной обработкой стеклянных деталей можно устранить включения, оставшиеся после прессования стекла в металлических формах, и другие загрязнения.

Удельное объемное и поверхностное сопротивления стекла одного и того же состава несколько увеличиваются при изготовлении детали стеклопорошковым методом. Кроме того, в связи с наличием в спеченном стекле закрытых пузырей обычно несколько возрастают расстояния, по которым могут перемещаться ионы. Поверхностное сопротивление увеличивается также и потому, что такое стекло имеет большую поверхность по сравнению с исходным стеклом. Стекло, полученное спеканием, имеет и меньшую теплопроводность. Однако прочность на электрический пробой у стекла, полученных спеканием, обычно меньше, чем у исходных.

### **§ 13. Угол диэлектрических потерь и диэлектрическая проницаемость стекол**

Вспаянные металлические вводы являются электродами конденсатора, диэлектриком которого служит стекло. При переменном напряжении на обкладках образовавшегося конденсатора рассеиваемая за счет диэлектрических потерь мощность переходит в тепло, вызывая нагрев стекла. Мощность диэлектрических потерь прямо пропорциональна частоте и произведению тангенса угла диэлектрических потерь  $\operatorname{tg} \delta$  на диэлектрическую проницаемость  $\epsilon$ . Произведение  $\epsilon \operatorname{tg} \delta$  обычно называется коэффициентом (фактором) потерь. Тепловая энергия, возникающая в стекле при высоких частотах, может привести к перегреву, способному вызвать размягчение стекла, и если прибор откачан, то стекло

способно прогибаться внутрь под давлением окружающей атмосферы. Явление в целом проходит в такой последовательности: при нагревании увеличивается коэффициент потерь стекла, который возрастает с повышением температуры, в связи с этим снова повышается мощность потерь, что в свою очередь приводит к по-

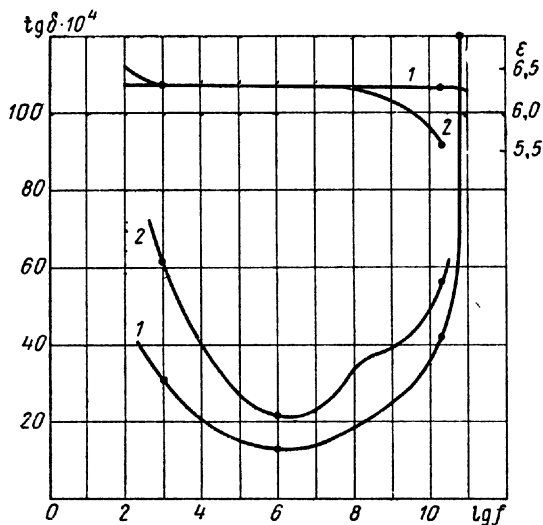


Рис. 13. Зависимость  $\text{tg } \delta$  и диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  от частоты:

1 — свинцовое стекло (8); 2 — барийлитиевое стекло (10).

вышению температуры. По этим причинам при производстве высокочастотных электронных ламп необходимо применять стекла с малыми потерями.

Тангенс угла потерь  $\text{tg } \delta$  существенно меняется с частотой. Сначала он быстро уменьшается приблизительно до частоты 1 Мгц, у которой обычно располагается его минимум, после чего значение  $\text{tg } \delta$  снова возрастает, поэтому стекла обычно характеризуются значениями  $\text{tg } \delta$  при частоте 1 Мгц. В новых проспектах западных фирм, производящих технические стекла, значение  $\text{tg } \delta$  приводится для частот 1 кгц, 1 и 3 000 Мгц. Диэлектрическая проницаемость с частотой изменяется существенно меньше. На рис. 13 представлены графики зависимости тангенса угла потерь и диэлектрической проницаемости от

частоты для стекол, применяемых при производстве электроннолучевых трубок.

С возрастанием температуры быстро повышается угол диэлектрических потерь, в то время как диэлектрическая проницаемость, особенно при высоких частотах, меняется лишь незначительно. На рис. 14 изображены графики влияния температуры на изменения  $\operatorname{tg} \delta$  и  $\epsilon$  для стекла С7070 (61) с низкими диэлектрическими потерями.

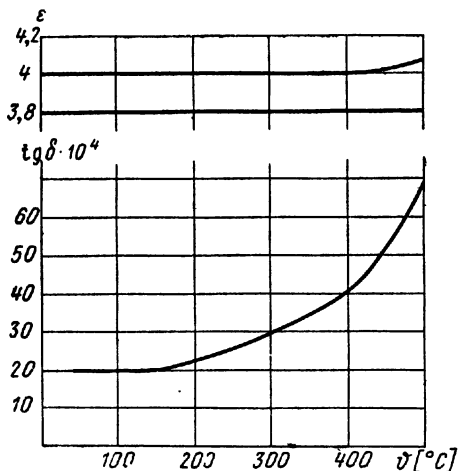


Рис. 14. Зависимость  $\operatorname{tg} \delta$  и диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  от температуры стекла с низкими потерями С7070(61) при частоте  $10^{10}$  гц.

Для стеклянных изоляторов, рассчитанных на токи высокой частоты, используются стекла с низкими потерями. Значение  $\operatorname{tg} \delta$  для них должно быть ниже величины  $50 \cdot 10^{-4}$ . Они отличаются малой плотностью, и для них справедливо эмпирическое уравнение

$$\epsilon = 2,2h, \quad (14)$$

где  $h$  — объемный вес стекла.

Наименьшей диэлектрической проницаемостью обладает кварцевое стекло, имеющее и наименьший объемный вес ( $h = 2,1 \div 2,2$ ,  $\epsilon = 3,78$  в интервале частот от  $10^3$  до  $10^{10}$  гц). Прекрасными диэлектрическими свойствами

обладают также стеклокристаллические материалы типа пирокерам\* (табл. 34).

Из сказанного следует, что для электронных ламп, работающих при высоких частотах, необходимо кроме выбора стекла с малыми потерями следить за тем, чтобы температура стекла была низкой, а расстояние между вводами достаточно велико. Это достигается в электронных лампах, например, вводом одного из электродов через штенгель, расположенный с противоположной по отношению к цоколю стороны. Для конденсаторов со стеклянным диэлектриком используются стекла с большими значениями диэлектрической проницаемости, например стекла с большим содержанием свинца (73).

#### Глава IV. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ

Замечательным свойством стекла является его большая устойчивость к воздействию многих химических реагентов, имеющих широкое практическое применение. Для стекол, применяемых в электронных приборах, важна также их устойчивость к воздействию воды и паров металлов.

Обычно можно считать, что стекла имеют хорошую химическую стойкость по отношению к жидкостям с  $\text{pH}$  ниже 7; растворы щелочного характера воздействуют на стекло значительно агрессивнее. Из кислот на стекла сильное действие оказывает фосфорная и особенно плавиковая; в плавиковой кислоте силикатные стекла растворяются. По отношению к остальным кислотам и воде из стекол наиболее устойчиво кварцевое стекло. С ростом содержания щелочных окислов в стекле его химическая стойкость уменьшается. Благоприятное воздействие оказывает содержание окислов алюминия, бора и цинка. Влагостойкость имеет большое значение при длительном хранении стекла и особенно для приборов, работающих в тропических условиях.

Химическая стойкость помимо вида стекла и природы реактива определяется и физическим состоянием стекол. Хорошо отожженные стекла имеют большую

---

\* В СССР стеклокристаллические материалы названы проф. И. И. Китайгородским ситаллами. (Прим. ред.)

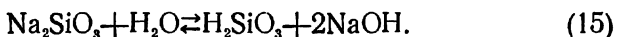
химическую стойкость, чем напряженные стёкла. У некоторых боросиликатных стекол определенной термической обработкой можно снизить влагостойкость с I до V класса. По данным Шилла [8] таким путем можно ухудшить химическую стойкость даже стекол типа Пирекс (Pyrex) (1, 32), если нагреть их до 500° С, причем снижение химической стойкости пропорционально длительности нагрева.

При нагревании до 700° С и быстром охлаждении влагостойкость стекол снова несколько улучшается. Это явление связано, очевидно, с возникновением в боросиликатных стеклах двух фаз, что используется для получения стекол типа Викор (гл. XXXV).

## § 14. Влагостойкость

При длительном воздействии воды поверхность стекла заметно разрушается — стекло тускнеет. При длительном хранении заготовок для осветительных или электронных ламп во влажной среде происходят и более сильные изменения, так что прозрачность поверхности стекла не восстанавливается даже после промывки в плавиковой кислоте; спаивание таких стекол сопровождается их разрушением.

Воздействие воды на стекло представляет собой весьма сложный процесс. На поверхности стекла происходит гидролиз, при котором освобождаются щелочи, в свою очередь воздействующие на стекло. Процесс может быть описан реакцией



Разрушение поверхности стекла ускоряется при колебаниях влажности воздуха, вследствие чего изменяется концентрация гидроокиси на поверхности стекла, а также в связи с образованием за счет присутствующей в воздухе углекислоты углекислого натрия, который взаимодействует с кремнекислотой стекла.

Химическая стойкость стекла возрастает при удалении щелочных соединений с поверхности стекла разбавленными кислотами. Для этого используются соляная, азотная или муравьиная кислота. На поверхности воз-

Никает тонкая пленка геля кремнекислоты, которая защищает стекло. Интересно, что баллоны из магниевокальциевого стекла разрушаются быстрее изнутри, чем снаружи. Явление объясняется тем, что при технологических обработках щелочных соединения быстрее испаряются с наружной поверхности изделий, чем с внутренней.

Химическая стойкость повышается при отжиге стекла в печах, которые часто имеют атмосферу с повышенным содержанием сернистого ангидрида. Образовавшийся сернокислый натрий легко смывается с поверхности, чем и достигается обезщелачивание поверхности стекла. Этот факт подтверждается тем, что стекла, отожженные в камерных печах, имеют большую химическую стойкость, чем стекла, отожженные в конвейерной печи, так как в первом случае стекла вступают в непосредственное соприкосновение с продуктами сгорания генераторного газа. Химическую стойкость стекла, возросшую с образованием пленки окиси кремния на его поверхности, можно, однако, снова уменьшить промойкой стекла в плавиковой кислоте (см. график на рис. 15) [9].

По степени устойчивости к воздействию воды стекла делятся на пять классов (табл. 5). Сущность испытания

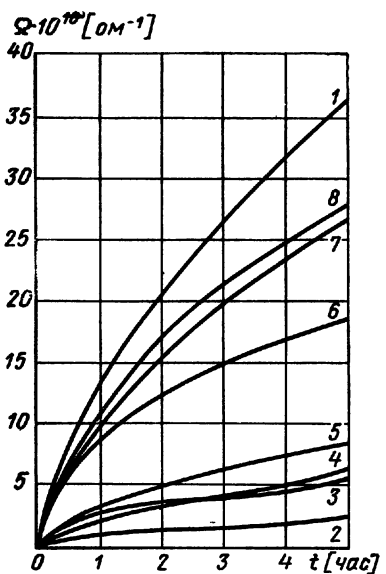


Рис. 15. Влагостойкость баллонов из магниевокальциевого стекла при различных обработках поверхности:

1 — необработанные; 2 — обработка сернистым ангидридом  $SO_2$  и промывка водой; 3 — как 2, но промывка в 3%-ном HF в течение 0,5 мин; 4 — как 2, но промывка в 3%-ном HF в течение 1 мин; 5 — как 2, но промывка в 3%-ном HF в течение 2 мин; 6 — как 2, но промывка в 3%-ном HF в течение 5 мин; 7 — как 2, но промывка в 3%-ном HF в течение 8 мин; 8 — как 2, но промывка в 3%-ном HF в течение 11 мин.

Критерием влагостойкости является прирост проводимости дистиллированной воды, которой испытуемый баллон был заполнен в течение 5 сек.

## Классы влагостойкости [10]

Класс стойкости	Содержание $\text{Na}_2\text{O}$ [ме]	Расход 0,01N $\text{HCl}$ [мл]
I	До 0,06	До 0,20
II	От 0,06 до 0,12	От 0,20 до 0,40
III	От 0,12 до 0,53	От 0,40 до 1,70
IV	От 0,53 до 1,24	От 1,70 до 4,00
V	Свыше 1,24	Свыше 4,00

состоит в приготовлении крупки (достаточно мелких кусочков) из хорошо отожженного, подлежащего испытанию стекла, кипячения крупки в дистиллированной воде и титрования остатка в децинормальной соляной кислоте с метилротом.

В электронике надо стремиться использовать стекло с высокой влагостойкостью. Учитывая некоторые особые условия, иногда можно применять и стекла с малой влагостойкостью, однако в этих случаях следует опасаться кроме появления визуальных дефектов поверхности и снижения поверхностного сопротивления при эксплуатации электронного прибора во влажной атмосфере. При этом снижение поверхностного сопротивления происходит непрерывно; после высушивания существенного улучшения не происходит, так как сказывается влияние выделившихся солей. Такому состоянию поверхности можно воспрепятствовать путем гидрофобизации.

### § 15. Устойчивость к воздействию паров щелочных металлов

Пары щелочных металлов действуют на стекло восстанавливающе. Стекла при этом окрашиваются в черный цвет вследствие восстановления окиси кремния до металлического кремния. Восстановительный процесс осуществляется тем полнее, чем ниже атомный вес щелочного металла и чем выше температура пара. Натровые лампы, широко применяемые для наружного освещения, имеют температуру баллона около  $270^\circ\text{C}$ . Был



разработан ряд стекол с нулевым или малым содержанием окиси кремния, устойчивых к парам щелочных металлов. Стеклообразующими окислами при этом являются окись бора и пятиокись фосфора. Такие стекла обычно содержат в своем составе большие количества окиси алюминия.

Стекла вырабатываются как тугоплавкие, так и легкоплавкие. В связи с тем, что варка и формование таких стекол весьма затруднительны, они применяются главным образом как накладные\*, причем либо трубки вырабатываются классическим способом, либо внутренний слой, имеющий толщину от 25 до 70 мкм, получается стеклопорошковым методом. Фирма Schott-Jena производит стекло, устойчивое к парам натрия, в виде трубок диаметром от 5 до 25 мм с накладным легкоплавким стеклом 2962<sup>III</sup>, пригодным для спаивания с платином.

При впаивании вводов следует иметь в виду, что щелочные пары оказывают восстанавливающее действие на окисный промежуточный слой, так что через некоторое время ввод перестает быть вакуумплотным, поэтому необходимо вводы с внутренней стороны защищать покрытием из пасты, содержащей окись магния. Кроме того, известен запатентованный способ [11] защиты металлов в месте спая путем покрытия поверхности металла тонкой пленкой окиси хрома, имеющей наилучшую сопротивляемость к восстанавливающему действию паров щелочных металлов.

## Глава V. ВАКУУМНЫЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ

Под вакуумными свойствами стекол подразумевают совокупность свойств, существенных при использовании стекла в вакуумных приборах. К ним относятся газопроницаемость, газоотдача адсорбированных, растворенных или иначе связанных в стекле газов в процессе работы, которые за счет диффузии способны

---

\* Накладное стекло состоит из двух или нескольких слоев стекол с различными свойствами. При его выработке стеклодув набирает на стеклодувную трубку основное стекло, выдувает баночку, на нее набирает второе стекло и все вместе формирует.

проникать к внутренней поверхности прибора и ухудшать его вакуум. Сведения об этих свойствах стекол позволяют выявить наиболее пригодные для использования в высоком и сверхвысоком вакууме типы стекол. В настоящее время накоплены довольно обширные сведения в этой области; исследования были облегчены использованием таких современных аналитических приборов, как газовый хроматограф и особенно омегатрон.

## § 16. Газопроницаемость стекол

У стекол газопроницаемость осуществляется лишь при сверхвысоком вакууме. Наибольшую скорость диффузии через стекло обнаруживает гелий, затем водород, скорость проникновения которого, однако, уже на порядок ниже, чем гелия. Проницаемость остальных газов: неона, азота, кислорода и аргона [12] — можно измерять только по отношению к кварцевому стеклу. Тот факт, что водород, имеющий меньший атомный радиус (0,37), чем гелий (0,53), диффундирует через стекло медленнее гелия, объясняется тем, что при его диффузии происходит гидрогенизация стекла с образованием в стекле гидроксильных структурных групп.

Скорость диффузии экспоненциально растет с температурой и обратно пропорциональна толщине стенки из

Таблица 6

Проницаемость гелия через технические стекла по Барреру [12]

Название стекла	t [°C]	Проницаемость при 1,013 бар (760 торр)	
		$\left[ \frac{\text{см}^3}{\text{сек} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{бар}} \right]$	$\left[ \frac{\text{см}^3}{\text{сек} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{торр}} \right]$
Тюрингское стекло	300	$0,63 \cdot 10^{-10}$	$0,84 \cdot 10^{-13}$
Иенское стекло 16 <sup>III</sup>	300	$2,7 \cdot 10^{-10}$	$3,6 \cdot 10^{-13}$
Свинцовое стекло	283	$2,8 \cdot 10^{-10}$	$3,7 \cdot 10^{-13}$
Натриевое стекло	283	$7,35 \cdot 10^{-10}$	$9,8 \cdot 10^{-13}$
Стекло Пирекс	300	$285 \cdot 10^{-10}$	$380 \cdot 10^{-13}$
Кварцевое стекло	300	$2360 \cdot 10^{-10}$	$3150 \cdot 10^{-13}$

стекла. Для разных стекол газопроницаемости весьма различны (табл. 6). Наибольшей газопроницаемостью обладает кварцевое стекло, скорость диффузии сквозь которое приблизительно в  $3 \cdot 10^2$  раза больше, чем через натриевокальциевое стекло.

Из многочисленных измерений следует, что газы диффундируют через межзатомные пространства структурной решетки стекла. Если эти пространства заполнены ионами-модификаторами, скорость диффузии уменьшается, так как снижается число промежутков с диаметрами, соответствующими условиям диффузии.

На рис. 16 приведены газопроницаемости ряда технических стекол в зависимости от содержания стеклообразующих окислов ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ). Наименьшую газопроницаемость имеют алюмосиликатные стекла (содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  около 20%), что подтверждает высказанное выше предположение о том, что окись алюминия ведет себя в стек-

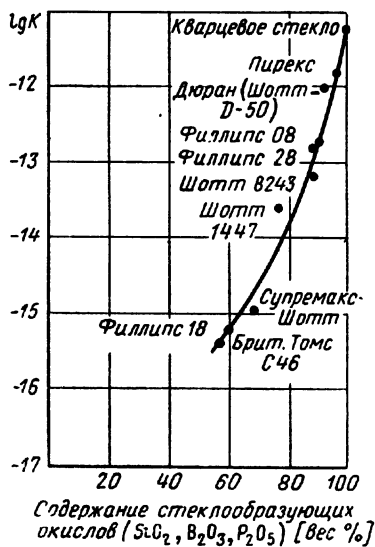


Рис. 16. Проницаемость гелия через стекло при  $25^\circ\text{C}$ .

ле главным образом как модификатор, располагающийся в межзатомных промежутках решетки стекла\*. В связи с этим для сверхвысокого вакуума наиболее пригодными оказываются алюмосиликатные стекла, которые, кроме того, содержат мало поглощенных газов, о чем подробнее будет сказано ниже. Стенки баллонов должны быть достаточно толстыми, а температура — низкой.

\* Это утверждение автора не подтверждается исследованиями последних лет. Во многих стеклах с повышенным содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ион алюминия играет роль стеклообразователя, в структуре стекол образует алюмоокислородные тетраэдры, изоморфно заменяющие тетраэдры  $\text{SiO}_4$ . (Прим. ред.)

Следует отметить, что газопроницаемость стекол снижается, если стекло длительное время выдерживается при высокой температуре. Благоприятное влияние такой термообработки проявляется у кварцевого, натриево-кальциевого и свинцового стекол. Для боросиликатных стекол длительная термообработка, наоборот, приводит к возрастанию газопроницаемости, что, по-видимому, обусловлено началом фазового расслоения стекла (гл. IV).

## § 17. Газы, связанные в структуре стекла

Известно, что вакуум электронных ламп ухудшается при отпайке штенгелей, соединяющих лампу с откачной аппаратурой. Последнее объясняется тем, что отпайвание проводится при температурах, превышающих температуры трансформации стекла, сопровожда-

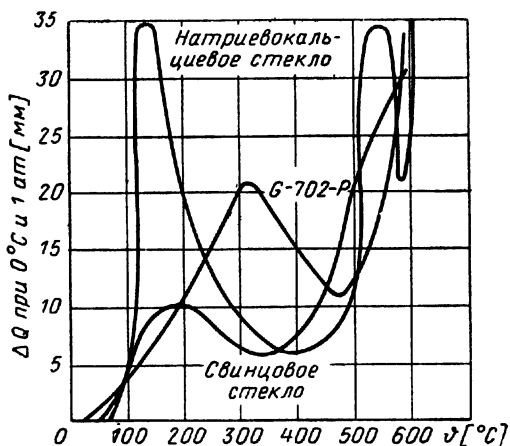


Рис. 17. Графики газоотделения стекол по Шервуду [13].

ется лавинообразным освобождением газов, проникающих за счет диффузии на внутреннюю поверхность стекла. Из диаграммы Шервуда, изображенной на рис. 17, следует, что количество этих газов во много раз превышает количество газов, адсорбированных в стекле. Из стекла освобождается в первую очередь вода, затем уг-

лекислый газ, составляющий 1% от всех освобожденных газов, в то время как остальные газы составляют лишь доли процента. В табл. 7 приведены данные о содержании газов в натриевокальциевом, боросиликатном и алюмосиликатном стеклах по работам Гарбе и Кристианса [14]. Составы этих стекол:

Окислы	I. Натриево-кальциевое стекло [%]	II. Боросиликатное стекло [%]	III. Алюмосиликатное стекло [%]
SiO <sub>2</sub>	61	65	59,5
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	23	0,4
Щелочные окислы	17	8	0,5
Щелочноземельные окислы	16	—	17
Полуторные окислы	4	4	22

Из табл. 7 следует, что основной объем выделяющихся газов имеет абсорбированная в стекле вода. Натриевокальциевое стекло содержит на полтора порядка больше воды, чем алюмосиликатное стекло. Значитель-

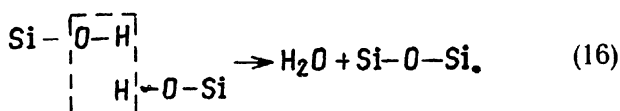
Таблица 7

**Количество и состав газов в стеклах по Гарбе и Кристиансу [14]**

Вид стекла	θ [°C]	Содержание газов		Состав газов, %						
		[бар·л·см <sup>-3</sup> ]	[морр·л·см <sup>-3</sup> ]	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	CO	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>m</sub> H <sub>n</sub> , m ≥ 2
I	1000	1,6·10 <sup>-3</sup>	1,2	99	1			0,2	0,1	
II	970	1,2·10 <sup>-3</sup>	0,9	98	0,6	0,7	0,1	0,2	0,2	
III	970	0,08·10 <sup>-3</sup>	0,06	98	0,8	1			0,1	0,1

ное содержание воды в структуре стекла (от 0,02 до 0,06 вес. %) представляло собой загадку, так как средний размер молекулы воды значительно больше, чем среднее расстояние между атомами в структурной решетке стекла, поэтому казалось, что в решетке стекла

Нет места для молекул воды. В настоящее время доказано, что вода освобождается от структурных групп ОН по следующей схеме:



Приведенной схемой можно объяснить значительное содержание воды в натриевокальциевом стекле. Вода попадает в стекло уже при варке из влажных материалов или материалов, содержащих кристаллогидратную воду, а кроме того, при формировании стекла в пламени стеклодувной горелки и при диффузии в течение длительного хранения во влажных складах. Под давлением в автоклавах содержание воды в щелочнокальциевых стеклах может достигать в некоторых случаях 5—10% от веса стекла. В результате такого влагопоглощения структура стекла полностью разрушается. Помимо неблагоприятного действия на сохранение в баллонах вакуума вода способствует увеличению поглощения света в близкой инфракрасной области [15]. Стекла, содержащие воду, имеют границу светопропускания при длине волны 2,8 мкм и обнаруживают характеристические полосы поглощения, соответствующие длинам волн: I. 2,75—2,95 мкм, II. 3,35—3,85 мкм, III. 4,25 мкм. Эти данные, особенно важные для оптических стекол и инфракрасных преобразователей света, могут служить критерием выбора стекол, предназначенных для использования в сверхвысоком вакууме.

## § 18. Газы, адсорбированные на поверхности стекол

Из диаграммы Шервуда, приведенной на рис. 17, видно, какие газы освобождаются в наибольшей степени при температурах ниже 300° С. И в этом случае речь идет главным образом о воде, в меньшей степени — об углекислом газе. Остальные газы, как это следует из табл. 8, в которой приведены количества и составы адсорбированных в натриевокальциевом стекле газов [14], адсорбированы в стеклах в ничтожных количествах.

Таблица 8

Количество и состав газов, адсорбированных в натриевокальциевом стекле I  
(по Гарбе и Кристьянсу [14])

Температура газоотделения [°C]	Содержание газов		Состав газов [%]						
	[бар·д·см <sup>3</sup> ]	[морр·д·см <sup>3</sup> ]	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	CO	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>m</sub> H <sub>n</sub> , m ≥ 2
200	4,4·10 <sup>-8</sup>	3,3·10 <sup>-5</sup>	71	15,2	0,3	0,5	0,1	0,7	12,2
350	2,8·10 <sup>-7</sup>	2,1·10 <sup>-4</sup>	75,3	22	0,4	0,3	0,5	0,5	1
375	2·10 <sup>-7</sup>	1,5·10 <sup>-4</sup>	79,5	18	—	—	0,2	—	2,3
450	1,87·10 <sup>-7</sup>	1,4·10 <sup>-4</sup>	83	9,3	4,1	—	0,2	0,8	2,6
510	2,33·10 <sup>-7</sup>	1,75·10 <sup>-4</sup>	87	11	—	—	—	—	2
560	2·10 <sup>-7</sup>	1,5·10 <sup>-4</sup>	71	23,7	1,3	0,4	1,2	1,1	1,3
400 (обезгажено)	5,33·10 <sup>-8</sup>	4·10 <sup>-5</sup>	83	13,5	2	—	0,3	—	1,2
375 (после травления в HF)	1,33·10 <sup>-7</sup>	1·10 <sup>-4</sup>	90	4	0,4	—	—	—	5,6

При исследовании содержания газов, адсорбированных стеклами, Гарбе и Кристианс нашли, что при температурах до  $450^{\circ}\text{C}$  некоторые стекла обнаруживают существенно большее газоотделение, чем это можно было бы ожидать. Авторы выяснили, что этот эффект проявляется главным образом у стекол, подвергшихся длительному хранению, особенно во влажной среде. Явление не повторяется, если стекла были протравлены в плавиковой кислоте. Таким образом, вода сосредоточивается в основном в «поверхностном слое». Воду, поглощенную «поверхностным слоем», можно также устранить предварительным обезгаживанием, после чего содержание воды в стекле не восстанавливается, даже если стекло на краткое время подвергнуть воздействию окружающей атмосферы. Этим адсорбция влаги «поверхностным слоем» существенно отличается от гигроскопической влаги, только смачивающей поверхность стекла.

## § 19. Обезгаживание стекла

Для обеспечения в приборах постоянного вакуума из стекла должны быть удалены газы, адсорбированные на поверхности, в некоторых случаях газы из «поверхностного слоя» и газы, связанные в структуре стекла. С поверхности стекла газы удаляются путем нагрева стекла в воздухе, если непосредственно за этим следует откачка. Для такого процесса используется отжиг, при котором устраняются остаточные напряжения. Обезгаживание легко подтверждается измерением объемного сопротивления в зависимости от температуры (§ 12).

Газы, адсорбированные в «поверхностном слое», лучше всего удаляются длительным прогревом стекла под вакуумом, поэтому для специальных целей следует выбирать такие сорта стекла, которые характеризуются ничтожным содержанием газов в структуре. В табл. 9 приведены данные о локализации газов, выделенных при нагреве стекла до  $380^{\circ}\text{C}$ . Наилучшим является алюмосиликатное стекло, которое имеет наименьшую проницаемость для гелия и поэтому особенно пригодно для работы со сверхвысоким вакуумом. Такое стекло имеет также высокую температуру трансформации, что позво-



Таблица 9

Локализация газов, выделяющихся при нагревании до 380° С в течение 2 час (по Гарбе и Кристиансу [14])

Вид стекла	Количество газов		Из этого количества [%]		
	[бар·л·см <sup>-3</sup> ]	[торр·л·см <sup>-3</sup> ]	На поверхности	В поверхностном слое	В стекле
I	$3,46 \cdot 10^{-7}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	58	31	11
II	$11,01 \cdot 10^{-7}$	$8,3 \cdot 10^{-4}$	60	32	8
III	$1,6 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	100	—	10 <sup>-3</sup>

ляет обезгаживать его при высоких температурах. Температура трансформации стекла Супремакс равна 730° С, поэтому можно проводить его обезгаживание в начале интервала красного каления.

Из сказанного следует, что при изготовлении электровакуумных приборов было бы правильно избегать при спаивании использования пламени кислородно-водородных горелок или горелок, работающих на светильном газе. Очень важно перед отпаиванием штенгеля место будущей отпайки тщательно обезгазить энергичной откачкой. Необходимо выбирать такую температуру, при которой еще не происходит деформации стеклянного изделия. Для определения нужной температуры рекомендуется нанести на стекло тонкую пленку хлористого серебра. Беловатый цвет при нагревании темнеет, потом появляется блеск и, наконец, при температуре плавления хлористого серебра (455° С) пленка становится прозрачной. Стекло вакуумной системы должно находиться при относительно низких температурах во избежание дальнейшего газоотделения.

## Глава VI. ВИДИМЫЕ ПОРОКИ СТЕКЛЯННЫХ ЗАГОТОВОК

Электронная промышленность обычно предъявляет к стеклянным заготовкам более высокие требования, чем другие отрасли промышленности. Кроме ряда требований к физическим и химическим свойствам часто

высокие требования накладываются на внешние пороки стекла, которые могут явиться причиной осложнений в эксплуатации или при обработке заготовок в процессе изготовления из них электронных приборов.

Следует учитывать, что стеклянные полуфабрикаты для электроники большей частью должны подвергаться дальнейшим термообработкам, кроме того, при эксплуатации изделия из стекла должны отвечать требованиям вакуумной плотности. Например, камень в листовом стекле может рассматриваться лишь как внешний дефект и как источник появления микротрещин (которые могут с течением времени возникнуть на основе различия коэффициентов термического расширения стекла и материала камня) и не означает еще серьезного брака в листовом стекле, в то же время камень в заготовке для электронного прибора следует оценивать как более серьезный дефект.

Напряжения, связанные с различием коэффициентов расширения в непосредственной близости от камня, могут привести при тепловой обработке к образованию трещины, через которую в прибор будет диффундировать воздух, нарушая вакуум, что приведет прибор в негодность.

## § 20. Пузыри в стекле

Пузыри в стекле представляют собой полости, заполненные газом. Они имеют шарообразную форму, а при более крупных размерах — удлинённую. Пузыри являются следствием недостаточного осветления стекломассы; в этом случае они заполнены главным образом углекислым газом, а иногда — водяным паром и сернистым газом; в большинстве случаев в пузырьках содержится смесь этих соединений. Кроме того, пузыри могут появляться и при формовании стекла, при этом они заполнены воздухом. Обычно по размерам пузыри делятся на мошкú (размеры пузырей до 0,3 мм), пузырьки (размеры от 0,3 до 0,8 мм) и пузыри (с размерами свыше 0,8 мм).

При оценке вредного влияния пузырей учитываются их размеры и их расположение относительно поверхности стекла, а также расстояние от места спая. Имеет

значение и то, для каких целей предназначена стеклянная деталь. Пузырьки не оказывают существенно отрицательного влияния на качество баллонов приемных электронных ламп, где ограничивается только их число и максимальные размеры. Со стеклом для высоковольтных электронных ламп, особенно для рентгеновских трубок, необходимо быть осторожнее, так как наличие пузырей снижает прочность стекла на высоковольтный электрический пробой в связи с различием диэлектрической проницаемости стекла и газа (для стекла  $\epsilon=4\div 8$ , для газа  $\epsilon=1$ ). Поле здесь настолько концентрируется, что в пузырьке происходит ионизация газа, которая способствует возникновению электрического пробоя, поэтому для указанных целей размеры и число пузырей ограничиваются.

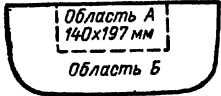
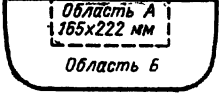
Пузыри, открытые с внешней или с внутренней стороны, не допускаются, так как при промывке в образовавшихся таким образом порах сохраняются следы кислот или других моющих препаратов, которые в последующем с трудом удаляются при сушке, а во время спаивания стекло может треснуть. Следы кислот в электронных лампах отравляют оксидные катоды. Обычно не допускается и наличие пузырей, которые можно проткнуть острым предметом.

Пузыри недопустимы также в тех местах стеклянной заготовки, которые будут спаиваться с другим стеклом или с металлом. При спаивании размягченная стенка стекла способна прогнуться вследствие повышения давления газа. Нельзя допустить присутствия пузырей там, где они могли бы ухудшить внешний вид изделия. Весьма строгие требования предъявляются к качеству экранов передающих телевизионных трубок, которые должны быть лишены каких бы то ни было дефектов, так как каждый дефект в увеличенном виде нарушает качество передаваемого телевизионного изображения. Для экранов осциллографических электроннолучевых трубок наличие пузырей не допускается; что касается телевизионных электроннолучевых трубок, то промышленное производство экранов без внешних видимых дефектов, ввиду их больших размеров, практически невозможно, хотя чистота стекла при их выработке является главным требованием. Поэтому на экране выделяют две области — центральную и краевую. Центральная область

Таблица 10

**Классификация пузырей и непрозрачных включений в экранах  
оболочек электроннолучевых трубок  
(производство фирмы Sovirel Bagneux sur Loing)**

Отдельные дефекты	Оболочки от 38 до 49 см			Оболочки от 50 до 59 см		
	(15—19'')			(20—23'')		
	A	B	AB	A	B	AB
Максимальный размер непрозрачных включений* [мм]	0,65	1,25		0,65	1,25	
Максимальный размер пузырей [мм]	0,75	1,25		0,75	1,25	
Максимальное число дефектов, размер которых превышает 1 мм		1			1	
Максимальное число дефектов			3			3
Минимальное расстояние между двумя дефектами [мм]			75			75
Продолговатые дефекты (максимальная длина [мм]): при толщине более 0,50 мм	эквивалентный диаметр					
при толщине от 0,25 до 0,50 мм вкл.	6	9		6	9	
при толщине от 0,15 до 0,25 мм вкл.	12	18		12	18	
при толщине 0,15 мм и менее	длина не ограничена					
Включения в круге диаметром 50 мм:						
диаметр от 0,25 до 0,75 мм вкл. (максимальное число)	4	4		4	4	
диаметр от 0,50 до 0,75 мм вкл. (максимальное число)		1			1	
диаметр 0,25 мм или менее	число не ограничено					

Отдельные дефекты	Оболочки от 38 до 49 см			Оболочки от 50 до 59 см		
	(15—19'')			(20—23'')		
диаметр от 0,50 до 0,75 мм (максимальное общее число)	A	B	AB	A	B	AB
	6	10	12	6	10	12
	 <p>Область А 140×197 мм Область Б</p>			 <p>Область А 165×222 мм Область Б</p>		
	Экран оболочки 49 см			Экран оболочки 59 см		

\* Непрозрачными включениями считаются все включения, препятствующие прохождению световых лучей (камни, кристаллы, металлические включения).

экрана должна быть более чистой, так как на нее проектируются важнейшие части телевизионного изображения; на этой области сосредоточено внимание зрителя; в то же время краевая область может содержать более существенные дефекты. Совокупность требований, предъявляемых к качеству экранов оболочек электроннолучевых телевизионных трубок, весьма сложна (табл. 10).

Мошкá в стекле может появиться при спаивании двух стекол, если поверхности, предназначенные к спаиванию, после шлифовки не подверглись тщательной полировке. Часто спай мутнеет и приобретает белую окраску из-за бесчисленного количества мельчайших пузырьков. Появлению этого дефекта способствует адсорбированный воздух и влажность на шероховатой поверхности стекла.

В связи с присутствием мелких пузырьков спай двух стекол обычно имеет меньшую прочность на электрический пробой, и поэтому, например, в электроннолучевых трубках место приварки тубуса к конусу помещается обычно вне отклоняющей катушки. При изготовлении вводов в стекле иногда наблюдается, что участки стекла вблизи спаев содержат множество мельчайших пузырьков. Такие пузырьки могут появиться при использовании для ввода металлов, которые не были предварительно хорошо обезгажены и обезуглерожены или поверхность которых была загрязнена жиром или другими органическими соединениями (§ 31). Мошкá появляется и в тех случаях, когда стекло было покрыто пылью, поэтому перед спаиванием или свариванием стеклянные детали необходимо промывать или тщательно протирать.

## § 21. Камни в стекле

Камнями в стекле называются твердые кристаллические включения, которые не растворились и остались в стекле после варки. Камни могут возникнуть из непроваренных остатков шихты или из кусочков, попадающих в стекло вследствие разрушения огнеупорных материалов. В первом случае камни представляют собой большей частью зерна песка, т. е. окись кремния, в другом случае их состав может быть различным в зависимости от вида внутренней кладки печи.

Для стекол, применяемых в электронике, камни являются опасным дефектом. При наблюдении в поляризованном свете можно убедиться в наличии вблизи камней сильных напряжений, которые особенно высоки при камнях из песка. Здесь играет роль резкое различие в коэффициентах расширения стекла и включения. Различия в степени расширения между стеклом и камнями из огнеупорных материалов несколько меньше. В связи со сказанным камни в стекле не допускаются, а если это по каким-либо причинам неизбежно, допускаются лишь камни меньших размеров, чем те, которые допускаются для пузырей; абсолютно забраковываются заготовки, содержащие камни, которые в поляризованном свете обнаруживают сильные напряжения. В местах будущих спаев камни также не допускаются.

## § 22. Включения железа

Такие включения попадают в стекло главным образом от стеклодувных трубок или других стальных предметов и вызывают в стекле напряжения противоположного знака, чем напряжения, вызываемые камнем из-за высоких значений коэффициента термического расширения железа. Их наличие нежелательно особенно в стеклах для оболочек кинескопов. Если такие включения выступают над поверхностью стекла, то они могут соприкоснуться с люминофором; при эксплуатации электроннолучевой трубки железо реагирует с люминофором, что проявляется в изменении цвета люминофора. Возникает цветное круговое пятно с черным центром, которое непрерывно увеличивается в размерах. Обычно величина допустимых железных включений оценивается так же, как и для камней.

## § 23. Свили

Свили представляют собой стеклообразные неоднородности в стекле с иными физическими свойствами, чем стекло. Появление свилей вызвано местным отклонением в химическом составе стекла или местной неоднородностью температуры (тепловые свили). Свиль часто возникает на месте камня, который непосредственно перед этим растворился, однако еще не произошла достаточная гомогенизация стекломассы. Этот дефект легко обнаруживается визуально. Такой порок стекла называется шлиром. Тонкая, резко ограниченная свиль называется нитевидной, толстая свиль носит название жгута. Если свиль постепенно переходит в окружающие области стекла, она называется винтом.

Поскольку свиль может не обнаруживаться визуально, для техники спаев очень важно, что свиль проявляется в поляризованном свете. Сильные напряжения, вызываемые свилью, которая возникает вследствие плохой гомогенизации, оказывают вредное влияние на спайвание. В то же время свили, обусловленные термическими неоднородностями, не вредны для спаев и не снижают термостойкости стекла, а потому допустимы.

## § 24. Трещины и посечки

Глубина проникновения в стекло трещин и посечек, имеющих резкие границы, должна быть ограничена. Трещины же, пронизывающие стекло на всю глубину, в стекле вообще не допускаются. Трещины опасны особенно в оболочках электроннолучевых трубок, где они могут явиться причиной опасных взрывов (§ 62). Трещины и посечки могут явиться результатом взаимного удара двух стекол. От разрушенного поверхностного слоя в глубину стекла расходятся трещины.

В процессе эксплуатации размеры их постепенно и непрерывно увеличиваются, чему способствует смена температур и колебания влажности.

## § 25. Морщины

Морщины появляются вследствие загрязнения внутренней поверхности формы в процессе ее смазки. Загрязнения вызывают появление круговых углублений на стеклянной заготовке, вырабатываемой при вращении. Морщины возникают также на прессованных изделиях или на изделиях, полученных выдуванием без вращения. Это неправильной формы волнообразные дефекты, располагающиеся главным образом ближе к краям изделия и обусловленные налипанием стекломассы на стенках формы. Эти пороки не являются дефектами производства изделий. Часто эти дефекты обнаруживаются на экранах больших электроннолучевых трубок. В связи с тем, что они могут ухудшить качество изготовления, экраны всегда шлифуют и полируют.

## § 26. Складки и следы ножниц

Это неправильной формы углубления в стекле, которые в отличие от морщин не выступают над поверхностью стекла. При этом деформация поверхности более значительна, чем при описанных выше дефектах. Эти дефекты опасны, так как уменьшают прочность стекла; при резком нагреве перед спаиванием изделие легко разрушается именно в месте расположения дефекта. Часто при тщательном наблюдении, визуальном или с помощью лупы, на дне складки можно заметить мельчайшие трещины.



## § 27. Контроль стекла на видимые пороки

Видимые пороки контролируются внимательным осмотром при сильном освещении; при оценке величины дефектов, например, пузырей и камней, удобно пользоваться шаблонами из прозрачной фольги, на которых нарисованы дефекты различных размеров. На шаблоне, разработанном французской национальной федерацией электронной промышленности (Fédération nationale des industries électroniques — FNIE), начерчены круглые и овальные дефекты и проведены штрихи различных толщин, так что простым наложением шаблона легко определяется величина дефекта (рис. 18). Для сравнения приводится таблица дефектов на эране кинескопа (табл. 10).

При контроле трещин и посечек необходимо обладать большим опытом, так как эти дефекты часто становятся видны только при определенном угле наклона световых лучей. Трещины гораздо лучше видны при освещении изделия натровой лампой.

При оценке степени вредности свилей и камней необходимо просматривать стекло в поляризованном свете, чтобы определить величину напряжений. У заготовок, где видимые дефекты могли бы быть причиной оптических искажений, например экранов кинескопов, оценка дефектов производится путем наблюдения через экран бумаги с напечатанным текстом. Буквы не должны быть искажены. Фандерлик в монографии о пороках стекла [3] описывает несколько методов обнаружения свилей. Простейшим является способ, при котором свили проектируются на бумажный экран путем просвечивания. Те, которые видны на экране при наличии свилей, можно легко обнаружить и сфотографировать.

При растровом методе испытуемый предмет устанавливается перед линейным или сетчатым растром, который изготавливается нанесением взаимно перпендикулярных линий тушью на белой бумаге. Растр хорошо освещается, и при наблюдении линий через стекло обнаруживаются все дефекты, которые способствуют отклонению световых лучей при прохождении через заготовку. Таким способом выявляются неровности поверхности, прогибы поверхности, разнотолщинность, свили, камни

# FNIE

## СПЕЦИФИКАЦИЯ ДЕФЕКТОВ, ДОПУСКАЕМЫХ НА ЭКРАНАХ ТЕЛЕВИЗИОННЫХ ЭЛЕКТРОННОЛУЧЕВЫХ ТРУБОК

Тип трубки	43-47 см				54-59 см			
	A	B	C	ABC	A	B	C	ABC
Зоны								
≥ 0,75 мм	2	4	6	6	2	4	6	6
> 1,00 мм	0	1			0			
> 1,25 мм		0	0	0		1		
> 1,50 мм						0		
> 1,75 мм						0	0	

Круглые  
дефекты

Минимальное  
расстояние  
между двумя  
дефектами  
13 мм

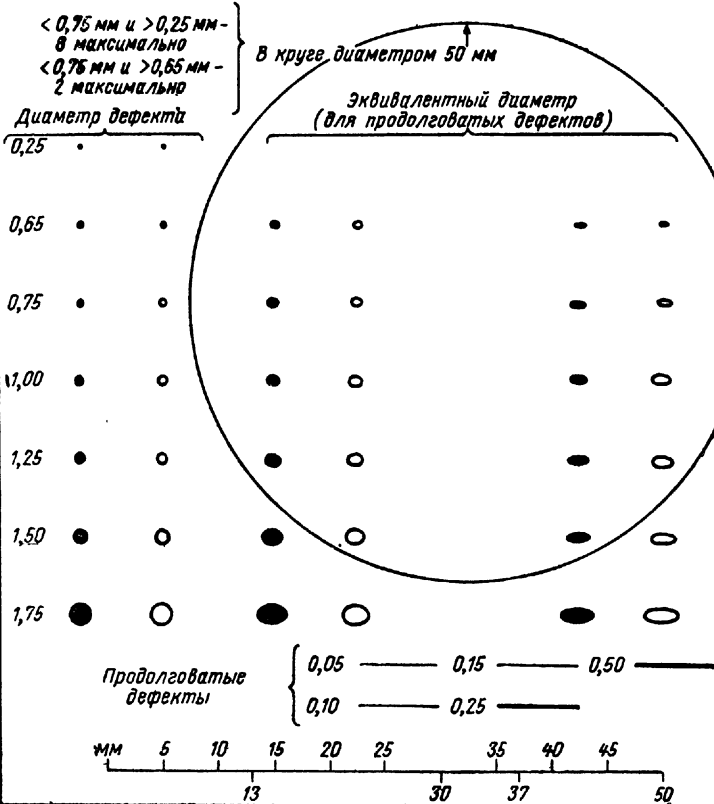


Рис. 18. Вспомогательная таблица для обнаружения и классификации видимых дефектов на экранах кинескопов, разработанная национальной федерацией электронной промышленности Франции (Fédération nationale des industries électroniques — FNIE) за № 001A от 9 апреля 1963 г. На шаблоне наглядно изображены все данные, касающиеся измеряемых внешних дефектов.

и другие дефекты. На рис. 19 изображен способ фотографирования таких дефектов.

Наиболее строгие требования к оптической чистоте предъявляются к выходам иконоскопов, к экранам инфракрасных преобразователей и проекционных электроннолучевых трубок. Большинство этих экранов полируется до оптически чистой поверхности после тщательной отбраковки, чтобы исключить внешние дефекты,

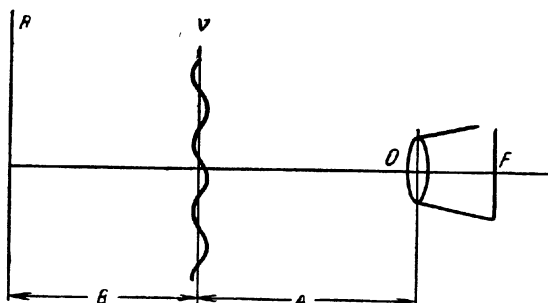


Рис. 19. Схема фотографирования свилей растровым методом по Фандерлику [3]:

$R$  — растр,  $V$  — испытываемое изделие,  $O$  — объектив,  $F$  — фотопленка. При фотографировании зеркальной камерой на пленку 35 мм расстояние  $B$  составит 15–20 см,  $A$  — 40–60 см.

которые могли бы ухудшить изображение. Ондрачек и Мах [17] рекомендуют метод, достаточно точный для данных целей, и описывают прибор, который применяется для определения фотоупругой константы стекла. Принцип основан на том, что все оптические неоднородности, которые можно обнаружить, имеют иной показатель преломления, чем окружающее стекло. Если перемещать по испытываемому стеклу пучок параллельных световых лучей и при помощи собирающей линзы свести этот пучок в фокус, то лучи, прошедшие через свили, не попадут в фокус, что может быть зафиксировано тем или иным способом.

На рис. 20 схематически изображен принцип этого метода. Пучок световых лучей создается источником  $S$ , помещенным в фокусе линзы  $A$ . После прохождения через образец стекла лучи собираются при помощи линзы  $B$  в фокус и затем попадают на экран  $P$ . Если в фокусе  $F_B$  поместить диафрагму с малым отверстием  $C$ , кото-

рая перекроет все лучи, экран окажется темным. Лучи, которые в результате прохождения через дефект с другим показателем преломления непараллельны пучку, попадут на экран, как видно из рис. 20.

На рис. 21 схематически изображены два вида цилиндрических свилей: свиль  $Y_1$  имеет больший показате-

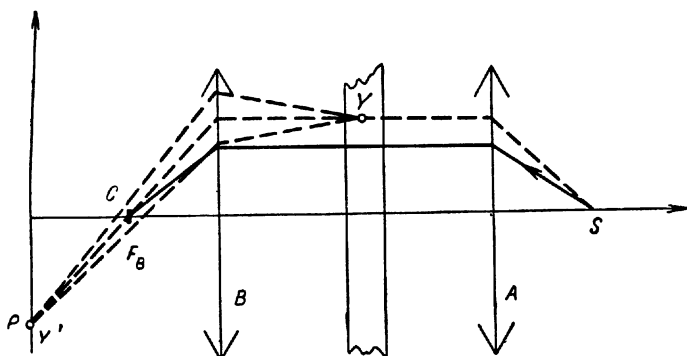


Рис. 20. Схема установки для выявления свилей [17]. Луч, не отклоняемый дефектами, проходит через стекло и линзой  $B$  направляется в фокус  $F_B$ , где попадает на диафрагму  $C$  (ход этого луча изображен сплошной чертой). Лучи, прошедшие через дефект  $Y$ , отклоняются, не попадают в фокус  $F_B$ , и на экране создается изображение  $Y_1$ .

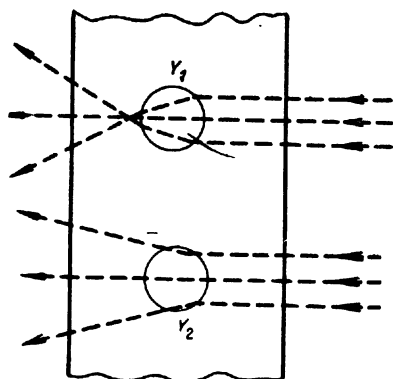


Рис. 21. Влияние неоднородностей в стекле на ход световых лучей:

$Y_1$  — свиль с более высоким показателем преломления, чем у окружающего стекла;  $Y_2$  — свиль с более низким показателем преломления, чем у окружающего стекла.

тель преломления, чем окружающее стекло, и действует, как собирающая линза, а свиль  $Y_2$  имеет меньший показатель преломления и действует, как рассеивающая линза. При исследовании предмета, имеющего непараллельные и неполированные стенки, что является распространенным случаем, для выявления дефектов необхо-

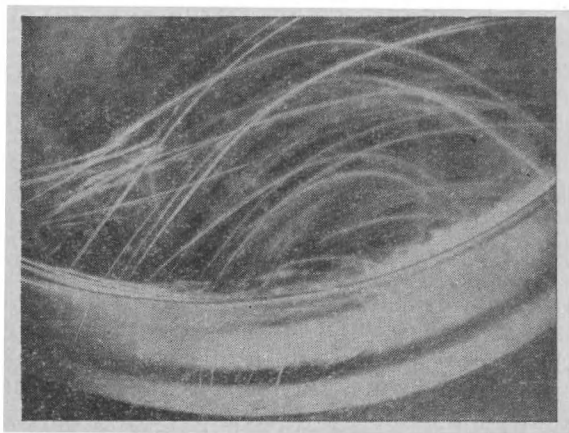


Рис. 22. Фотография свилей в стеклянной пластинке, обнаруженных прибором по методу Ондрачека и Маха [17].

димо погрузить этот предмет в имерсионную жидкость, которая наливается в кювету с параллельными и оптически чистыми стенками. Имерсионная жидкость должна иметь такой же показатель преломления, как исследуемое стекло (гл. XXVIII). На рис. 22 приведена фотография свилей, обнаруженных по методу Маха и Ондрачека.

## Раздел Б

### ОСНОВЫ СОЕДИНЕНИЯ СТЕКОЛ ДРУГ С ДРУГОМ И С ДРУГИМИ МАТЕРИАЛАМИ

За исключением керамических электронных ламп, составляющих лишь незначительную часть в общем объеме производства электронных ламп и полупроводниковых приборов, в любой электронной лампе, электроннолучевой трубке и в любом полупроводниковом элементе осуществляются соединения стекол друг с другом или с металлами, в некоторых случаях с керамикой, а иногда и со слюдой. Спаи используются в стеклянных сопротивлениях и конденсаторах, а также во всех деталях, которые при помощи стекла герметически изолируются от влияния атмосферы.

При изготовлении спаев мы по разным причинам вынуждены применять стекла с различными физическими свойствами и тщательно выбирать подходящий вид металла для получения спая. В случаях несоблюдения основных правил подбора соответствующих материалов возникают дефекты, которые проявляются главным образом в разрушении стекла или в отрыве стекла от металла и тем самым обесценивают спай. Трещина в спае может быть едва заметна простым глазом, иногда возникает через длительное время после его изготовления (часто даже без видимого внешнего воздействия) и может явиться причиной нарушения работы электронного прибора.

Стекло разрушается в том случае, если в нем возникают напряжения, величина которых превышает прочность стекла. В стеклянных изделиях, в которых имеют место спаи металла со стеклом, или при спаивании двух стекол с различными свойствами, при разогревании изделия в местах спаивания в обоих спаянных материалах возникают напряжения, обусловленные различием

их коэффициентов термического расширения. Такие напряжения называют коэффициентными. Необходимо знать причины возникновения таких напряжений в разных видах спаев.

Однако при спаивании стекла с металлом чрезмерные напряжения не являются единственным дефектом, который может привести к браку в изделии со спаем вследствие возникновения трещины в стекле или его разрушения. Необходимым требованием к спаю является механическая прочность и, кроме того, в большинстве случаев вакуумная плотность спая. Адгезия стекла к металлу должна быть так велика, чтобы могла обеспечить плотный и механически надежный спай. Это обстоятельство особенно важно при производстве современных миниатюрных деталей, когда длина спая весьма мала, так что любой возникающий дефект должен создавать более неблагоприятные последствия, чем это может иметь место в случае большого спая.

В следующих главах мы более подробно рассмотрим вопросы возникновения напряжений в различных типах спаев и отдельные факторы, влияющие на адгезию стекла к металлу.

Для получения удовлетворительного спая необходимо, чтобы переходный слой имел хорошую адгезию и к стеклу, и к металлу. Некоторые металлы, окисляясь, образуют соединения, которые удовлетворяют этим требованиям. В некоторых случаях образующиеся окислы взаимодействуют с влагой воздуха, что приводит к нарушению вакуумной плотности спая при эксплуатации прибора во влажной среде.

В связи с этим необходимо уделять особое внимание свойствам окисленного переходного слоя. На конечную величину напряжения в спае кроме коэффициентов термического расширения обоих спаиваемых материалов, формы и размеров спая оказывает влияние и термическая обработка спая, о чем будет сказано в разд. Г.

## Глава VII. ВИДЫ СПАЕВ [18]

В практике соединения металла со стеклом или стекол друг с другом осуществляют путем сжатия размягченных при высокой температуре стеклянных дета-

лей либо путем соединения обеих деталей с помощью замазок или механически. Конечно, предпочтение отдается первому способу, а к механическим соединениям прибегают только в том случае, если первый способ неприменим. Первый способ называется спаем, второй будем называть механическим соединением. Существует много видов спаев; спаи различаются по тому, находят-

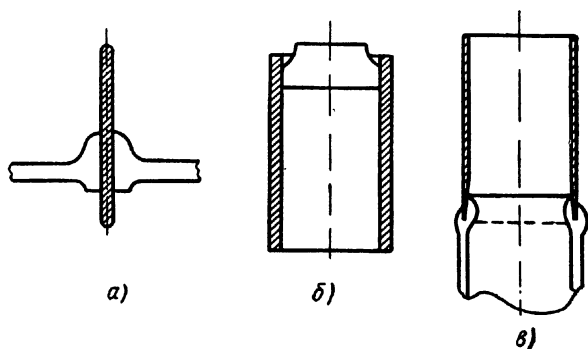


Рис. 23. Основные виды спаев:

*а* — бусиновый или внешний спай (изображен однозвенный спай); *б* — внутренний спай (изображена схема спая для получения смотрового окошка); *в* — трубчатый спай (изображен рантовый трубчатый спай).

ся ли металл внутри стекла или стекло образует «окошко» в металле, т. е. металл окружает стекло.

Если к стеклянной трубке припаяна металлическая, такой вид спая называется трубчатым. Отдельные виды спаев приведены на рис. 23.

Металл, впаянный в стекло, может служить или токоподводом, или держателем или выполнять обе функции, может являться электродом, а иногда образует рамку стеклянного окошка.

Спаи бывают следующих видов: 1) внешние (бусиновые); 2) внутренние; 3) трубчатые; 4) спаи, в которых металл не пронизывает стекло насквозь, а заканчивается внутри стекла; 5) дисковые; 6) окошечные; 7) комбинированные.

Для бусиновых спаев, в которых металлический ввод часто служит для крепления токоподвода или является держателем системы электродов и должен обе-



спечивать надежный контакт при установке электронной лампы в цоколь, трудно подобрать металл, который удовлетворял бы всем требованиям; поэтому применяются многосвязные вводы. Важную роль здесь играет и цена металла, используемого для спаев. В связи с этим платинит, например, используется только для той части спаев, которая располагается внутри стекла,

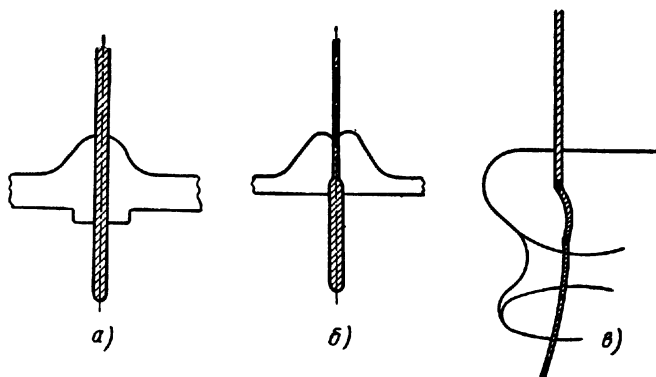


Рис. 24. Вводы в стекле:

*a* — однозвенный ввод (например, молибден); *б* — двухзвенный ввод (например, платинит и сплав  $Ni_{2,5}Mn$ ); *в* — трехзвенный ввод (например, сплав  $Ni_{2,5}Mn$ , платинит и  $CuSnSi$ ).

а часть, служащая держателем, изготавливается из сплава никеля с марганцем ( $Ni_{2,5}Mn$ ), которая не обеспечивает вакуумную плотность спаев, но значительно прочнее. Часть ввода, с помощью которой лампа устанавливается в цоколе, также изготавливается из сплава  $Ni_{2,5}Mn$ . В некоторых случаях, когда наружная часть припаивается к ножкам или ламелям цоколя, как это обычно делается в цокольных электронных лампах и в лампах накаливания, ее изготавливают из более дешевого сплава меди с оловом ( $CuSnSi$ ). Таким образом, конструктивно вводы подразделяются на однозвенные, двухзвенные и трехзвенные (рис. 24).

## Глава VIII. ВОЗНИКНОВЕНИЕ НАПРЯЖЕНИЙ, ОБУСЛОВЛЕННЫХ РАЗЛИЧИЕМ КОЭФФИЦИЕНТОВ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ В СЛОЖНЫХ СТЕКЛЯННЫХ ИЗДЕЛИЯХ

При спаивании двух стекол с различными коэффициентами термического расширения в результате различия степени сжатия на границе обоих спаиваемых стекол в месте их соединения часто возникают напряжения. Напряжения возникают и в тех случаях, когда стекло спаивается с металлом или каким-либо другим материалом. Однако нас интересуют только напряжения в стекле, поскольку прочность металла значительно превышает возникающие напряжения, так что возможные разрушения всегда проявляются в стекле. Только изредка следует принимать во внимание и прочность металла. Это необходимо в тех случаях, когда в стекле существуют напряжения сжатия, а в металле — напряжения растяжения (такая ситуация имеет место в сжатых спаях, гл. X).

Рассмотрим случай возникновения напряжений на границе двух стеклянных пластинок, из которых пластинка  $ABCD$  имеет меньший коэффициент термического расширения, чем пластинка  $EFGH$  (рис. 25,а). Предположим, что обе пластинки были нагреты до температуры, существенно более высокой, чем  $T_g$  обоих стекол, и при этой температуре были соединены, после чего постепенно охлаждались до комнатной температуры. Левая сторона стеклянной пластинки  $AB$  в соответствии со своей кривой термического расширения и, следовательно, при комнатной температуре будет длиннее, чем сторона  $GH$  правой пластинки.

В связи с тем, что общие стороны обеих пластинок взаимно прочно соединены, они не могут сжиматься по своим кривым термического расширения, т. е. их длина окажется одинаковой (на рис. 25 для наглядности величина усадки увеличена). На первый взгляд кажется очевидным, что пластинка с большим коэффициентом термического расширения будет на границе растянута, так как должна была бы после сжатия иметь длину  $G_1H_1$ , а ей в этом препятствует пластинка с меньшим коэффициентом термического расширения. В таком

случае в пластинке с меньшим коэффициентом термического расширения возникнет на границе напряжение противоположного знака. Важным фактом является то, что напряжения в неоднородном стеклянном предмете будут иметь максимальное значение именно на границе, а знак напряжений при переходе границы меняется на обратный. Именно это особенно важно для возможного возникновения трещины. Как только напряжения растяжения превысят прочность стекла, оно разрушается.

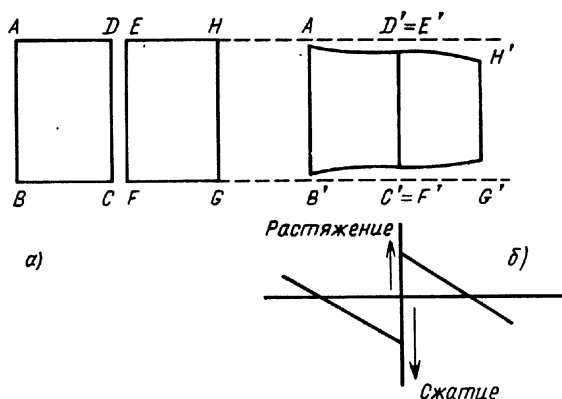


Рис. 25. Напряжения на границе двух стеклянных трубок, вызванные различием коэффициентов термического расширения.

Коэффициент термического расширения пластинки ABCD меньше, чем пластинки EFGH: а — положение перед спайванием; б — положение после спайвания и охлаждения до 20° С.

Излом должен образоваться в стеклянной пластинке, находившейся под влиянием напряжений растяжения, в непосредственной близости от места спая.

Согласно приведенному, на границе двух спаянных материалов напряжение растяжения всегда должно возникать в материале с большим коэффициентом термического расширения. Однако из практики известны случаи, когда в материале с большим коэффициентом термического расширения возникают либо напряжения сжатия, либо напряжения растяжения, наконец, спай может не иметь напряжений. Все эти на первый взгляд непонятные факты подвергли доскональному изучению Ондрачек и Кварда [19], которые на основе множества экспериментов разработали систему взглядов на возник-

новение напряжений в неоднородных стеклянных предметах.

Приведенные выше причины возникновения напряжений были упрощены в той части, где предполагалось, что зависимость термического расширения от температуры линейна. Однако, как было указано в § 1, кривая расширения стекла выше температуры трансформации имеет излом в сторону увеличения расширения. На рис. 26 приведен ход кривой расширения стекла  $\alpha_{ст}$  и

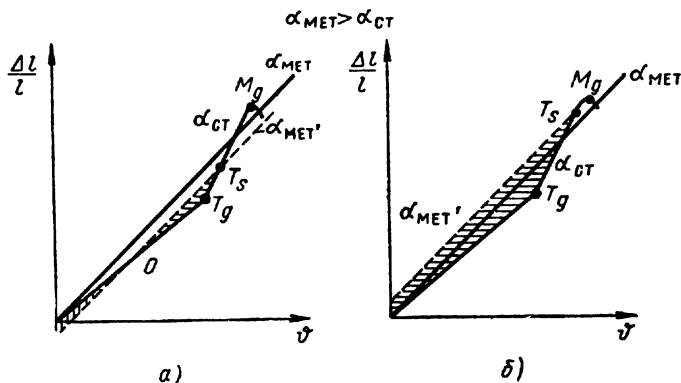


Рис. 26. Определение характера напряжений по кривым термического расширения ( $\alpha_{мет} > \alpha_{ст}$ ):

а — результирующее напряжение — сжатие, б — результирующее напряжение — растяжение.

прямолинейный график термического расширения металла  $\alpha_{мет}$ . Кривая расширения стекла изображена схематически. В действительности в точке трансформации нет резкого излома, а ниже температуры трансформации график не вполне прямолинеен. Коэффициент термического расширения металла в данном случае более высок, чем у стекла. При охлаждении оба материала, соединенные при высокой температуре, сжимаются в соответствии со своими кривыми термического расширения только до тех пор, пока стекло сохраняет пластичность. Как только вязкость стекла возрастает настолько, что проявляются его упругие свойства, на границе соединившихся материалов начинают возникать напряжения. Температура, при которой начинают возникать напряжения, на рис. 26 обозначена  $T_s$ . Чтобы можно было су-

дить о величине и характере напряжения, сдвинем кривую расширения металла так, чтобы она проходила через точку  $T_s$ .

Расстояние по вертикали между кривыми  $\alpha_{ст}$ — $\alpha_{мет}'$  определяет величину напряжения, причем, если кривая расширения металла расположена над кривой расширения стекла, в стекле возникают напряжения растяжения (на рис. 26 эта область отмечена горизонтальной штриховкой); если кривая расширения металла расположена под кривой расширения стекла, возникают напряжения сжатия (на рис. 26 это обозначено вертикальной штриховкой).

Из рис. 26,а видно, что напряжения растяжения уменьшаются вплоть до точки  $O$ , где кривые пересекаются и где напряжения отсутствуют, а при дальнейшем снижении температуры в стекле возникают напряжения сжатия. Таким образом, при комнатной температуре в стекле существуют напряжения сжатия. Если бы точка  $T_s$  переместилась выше по направлению к температуре размягчения  $M_g$  (рис. 26,б), в стекле возникли бы только напряжения растяжения.

При определенном положении точки  $T_s$  кривые могут пересечься при комнатной температуре; в этом случае напряжения в спае будут отсутствовать. Остается еще объяснить, как можно изменять положение точки  $T_s$ , так как таким образом можно регулировать напряжения в спаих. Точку  $T_s$  мы определили как температуру, при которой в стекле начинает проявляться упругость. При более высокой температуре стекло благодаря своей пластичности скорее приспособляется к сжатию металла, чем при более низких температурах.

Естественно, что при более медленном охлаждении стекло будет иметь больше времени на согласование с процессом сжатия металла, а точка  $T_s$  переместится в сторону более низких температур. При быстром охлаждении точка  $T_s$  смещается в сторону более высоких температур. Из этого следует, что  $T_s$  не является константой материала, поскольку величина ее зависит от временного режима охлаждения. Конечно, значение  $T_s$  связано также и с размерами спаия. В области высоких температур точка  $T_s$  может быть сдвинута максимально до точки  $M_g$ , так как выше этой точки стекло находится в размягченном состоянии и скорость охлаждения долж-

на была бы быть так велика, что это вызвало бы разрушение стекла ниже температуры  $T_g$  под влиянием переходного напряжения.

Точку  $T_s$  можно сдвинуть в направлении  $T_g$  проще всего длительной выдержкой при соответствующей температуре, так что при этой температуре напряжения исчезнут. Таким же способом точка  $T_s$  может быть сдвинута ниже точки  $T_g$ . После выдержки при температуре  $T_s$  на характер напряжений повлиять уже нельзя, т. е. с точки зрения возникновения напряжений несущественна скорость охлаждения ниже этой температуры. Поэтому охлаждение следует проводить так, чтобы не возникали слишком большие переходные напряжения. Сложность заключается в нахождении величины  $T_s$  для данной пары спаиваемых материалов и в установлении правильного режима отжига. Как будет видно в дальнейшем, можно судить о расположении точки  $T_s$  на кривых термического расширения по результирующим напряжениям при комнатной температуре. Точно определить температуру  $T_s$  для данных условий можно путем измерения напряжений в спаях в зависимости от температуры (см. гл. XXIX).

Таким образом, имеется возможность несложного определения характера напряжений и оценки их величины при различных температурах спая, а также установления изменений в знаке и величине напряжений при различной продолжительности выдержки при определенных температурах. Рассмотрим теперь напряжения, возникающие вдоль границ спая.

## § 28. Напряжения вдоль границ спая металл — стекло

В практике возможны случаи, когда термическое расширение металла больше термического расширения стекла, меньше или равно ему. Первый случай, при котором термическое расширение металла больше, чем у стекла, был рассмотрен выше. Как следует из рис. 26, может возникнуть случай, когда при комнатной температуре в стекле существует напряжение сжатия, величина которого увеличивается при длительном нагреве до температуры трансформации (при этом точка  $T_s$  смещается ближе к  $T_g$ ). Если различия в термическом рас-

ширению не слишком велики, при комнатной температуре могут возникнуть напряжения растяжения (рис. 26), а при определенном значении  $T_s$  может быть получен спай без напряжений. Если металл имеет более низкий коэффициент термического расширения, чем стекло, результирующими напряжениями всегда будут напряжения растяжения, а длительная выдержка при температуре  $T_g$  может привести к их уменьшению. При нагреве спая напряжения уменьшаются (рис. 27,а). В противоположность широко распространенному мнению, что

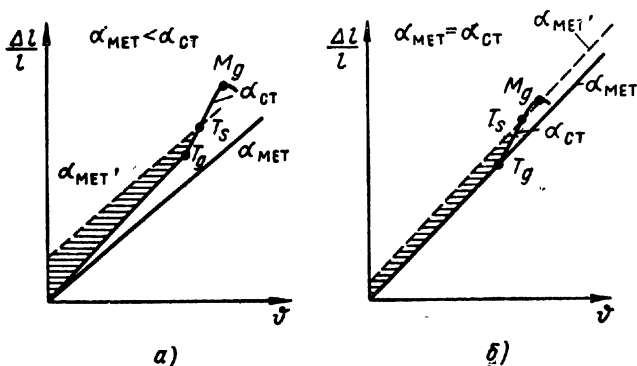


Рис. 27. Определение характера напряжений по кривым термического расширения ( $\alpha_{мет} < \alpha_{ст}$ ;  $\alpha_{мет} = \alpha_{ст}$ ):  
 а — результирующее напряжение — растяжение; б — результирующее напряжение — растяжение.

спай, в котором оба материала имеют одинаковые коэффициенты термического расширения, не должен давать напряжений, из рис. 27,б видно, что такое положение возможно лишь в том случае, если точка  $T_s$  переместится в точку  $T_g$ . Если это условие не выполнено, то в спае возникают опасные растягивающие напряжения. Чтобы уменьшить величины напряжений при таком сочетании материалов в спае, необходимо во время охлаждения обеспечить более длительную выдержку спая при температуре трансформации. Данные, характеризующие возникающие напряжения в спаях, пограничные для трубчатых и осевые для бусиновых, приведены в табл. 11.

Для оценки, какое сочетание материалов является наиболее выгодным для получения надежного спая, не-

## Напряжения вдоль границы спая металл—стекло

Термическое расширение металла и стекла	Остаточные напряжения при 20° С	Изменение напряжения при нагревании спая	Изменение напряжения при длительной выдержке при $T_g$	Смещение точки $O$ при длительной выдержке при $T_g$
$\alpha_{мет} > \alpha_{ст}$	Растяжение	Возрастает	Снижается и может смениться на сжатие	Температура точки $O$ (исходная ниже 20° С) растет
	Нет напряжений	Возникает напряжение растяжения, которое возрастает	Возникает напряжение сжатия	Температура точки $O$ (исходная ниже 20° С) растет
	Сжатие	Снижается до нулевого, затем меняется на растяжение, которое растет	Возрастает напряжение сжатия	Температура точки $O$ растет
$\alpha_{мет} < \alpha_{ст}$	Сжатие	Уменьшается	Уменьшается	Точка $O$ не существует
	Растяжение	Остается без изменений	Уменьшается	Точка $O$ не существует
$\alpha_{мет} = \alpha_{ст}$	Нет напряжений	Остается без изменений	Остается без изменений	Точка $O$ не существует



обходимо знать не только напряжения, которые возникают при комнатной температуре, но и изменения характера или величины напряжений при нагреве и охлаждении спая. Этим обстоятельством нельзя пренебрегать, особенно в тех случаях, когда спаи претерпевают нагрев в ходе эксплуатации системы, или при прохождении тока через ввод спая. Следует также обратить внимание на температуру, при которой напряжения в спае отсутствуют (температура, соответствующая точке  $O$ ). Идеальные соотношения возникают тогда, когда термические расширения металла и стекла одинаковы, а длительной выдержкой при температуре трансформации напряжения в спае могут быть сняты до конца.

В связи с трудностями подбора материалов с одинаковыми коэффициентами термического расширения следует стремиться реализовать этот вид спая главным образом в тех случаях, когда спай подвергается сильным и резким сменам температур. Во всех остальных случаях применения спаев следует выбирать такие сочетания материалов, при которых термическое расширение у металла выше, чем у стекла. Режим отжига необходимо подбирать для таких пар так, чтобы спай не находился долго при температуре трансформации. При этом в условиях комнатной температуры в спае будут напряжения сжатия, величины которых с повышением температуры будут уменьшаться.

Для трубчатого спая или бусинкового спая, в котором осевое напряжение максимально, следует соответственно выбирать пару металл — стекло так, чтобы  $\alpha_{\text{мет}}$  было равно или больше, чем  $\alpha_{\text{ст}}$ , и подбирать правильный режим отжига. Из сказанного следует, что при охлаждении спаев необходимо строго соблюдать режим отжига в отличие от охлаждения стекол, когда уменьшение скорости охлаждения не приводит к росту напряжений. Более подробно проблемы отжига спаев металл — стекло рассмотрены в § 46.

## **§ 29. Напряжения вдоль границы спая стекло — стекло**

В зависимости от требований, предъявляемых к различным изделиям, в электронике для спаев стекло — стекло применяются стекла с различными коэффи-

циентами термического расширения. Например, оболочки электроннолучевых трубок вырабатываются из стекла (10), которое хорошо осветляется и легко прессуется, а тубусы таких трубок — из свинцового стекла (8), имеющего высокое электрическое сопротивление. При рассмотрении напряжений в стеклах с различными коэффициентами термического расширения характер напряжения не играет роли, так как, если на границе стекол в одном из них возникают напряжения растяжения, то в другом появляются напряжения сжатия.

Таким образом, интерес представляют только величины напряжений и методы снижения этих величин. В общем случае два спаиваемых стекла могут отличаться своими коэффициентами термического расширения, температурами трансформации и термическим расширением выше температуры трансформации. В случае, когда температуры трансформации стекол существенно отличаются друг от друга, величина возникающего напряжения зависит от различия коэффициентов термического расширения, от температуры трансформации стекла с меньшей вязкостью и, наконец, от хода кривой термического расширения выше температуры трансформации для стекла с меньшей вязкостью и от времени прогрева при этой температуре трансформации. Если температуры трансформации стекол близки, на возникновение и процесс изменения напряжений влияют ход термического расширения выше температуры трансформации обоих стекол.

Здесь возможно возникновение многих комбинаций в сочетании свойств двух спаиваемых между собой стекол. Однако нет необходимости в рассмотрении всех этих комбинаций, следует лишь установить, как результирующее напряжение зависит от прогрева при температуре трансформации. В качестве примера приведем часто применяемый спай, когда одно стекло имеет коэффициент термического расширения и температуру трансформации более высокие, чем другое стекло. Из рис. 28,а видно, что при продолжительном нагреве напряжение возрастает. Если же коэффициент термического расширения одного стекла больше, чем другого, а температура трансформации ниже (рис. 28,б), то при длительном нагреве при температуре трансформации напряжения в спае уменьшаются,

Нет необходимости более подробно рассматривать остальные случаи, следует лишь иметь в виду, что и при спаивании двух различных стекол нужно строго придерживаться установленного режима отжига и что продолжительное охлаждение не всегда приводит к снижению напряжений.

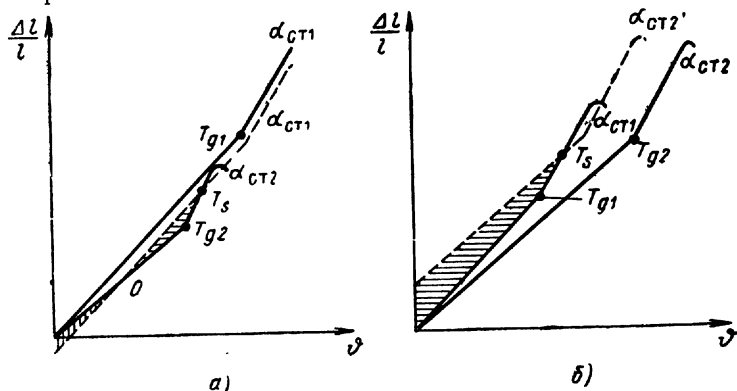


Рис. 28. Напряжения в спаях двух стекол:

*а* —  $\alpha_{ст1} > \alpha_{ст2}$ ;  $T_{г1} > T_{г2}$  (при длительном прогреве напряжение возрастает);  
*б* —  $\alpha_{ст1} > \alpha_{ст2}$ ;  $T_{г1} < T_{г2}$  (при длительном прогреве напряжение уменьшается).

Спай двух стекол существенно отличается от спая стекла с металлом тем, что при спаивании двух стекол в месте спая происходит их взаимное смешивание, так что напряжения растяжения плавно переходят в напряжения сжатия. Это смешивание обоих стекол является весьма желательным, а трудности бывают часто связаны с тем, что в процессе спаивания не достигается достаточной «пропайки» шва.

## Глава IX. НАПРЯЖЕНИЯ В БУСИНКОВЫХ СПАЯХ, ВЫЗВАННЫЕ РАЗЛИЧИЕМ КОЭФФИЦИЕНТОВ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ

В связи с тем, что бусиновый спай является наиболее распространенным видом спая, напряжения в нем заслуживают более подробного рассмотрения. Бусинко-

вый спай в наших рассуждениях будем рассматривать как длинный металлический стержень, впаянный в стекло. При сжатии металла и стекла во время охлаждения спаев, изготовленного при высокой температуре, в стекле возникает напряжение в продольном направлении, параллельном оси стержня. Это напряжение будем называть продольным, или осевым.

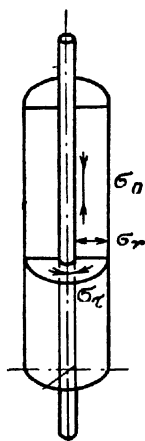


Рис. 29. Напряжения в стержневом (цилиндрическом) спае.

$\sigma_a$  — осевое напряжение,  $\sigma_r$  — радиальное напряжение,  $\sigma_t$  — касательное напряжение.

Однако в этом случае сжимающееся в процессе охлаждения стекло действует на металл в радиальном направлении, создавая сжатие или растяжение; при этом в стекле возникает напряжение, называемое касательным, или тангенциальным.

Возникновение этого вида напряжений можно объяснить теми же причинами, которые вызывают напряжения в охлажденном железном обруче, насаженном в раскаленном состоянии на деревянное колесо. Раскаленный обруч при охлаждении сжимает обод колеса, вызывая в радиальном направлении давление на дерево, а сам при этом оказывается касательно напряженным на растяжение. На рис. 29 изображены отдельные виды напряжений. Из сказанного следует, что радиальное напряжение имеет знак, противоположный касательному напряжению (табл. 12). Таким образом, в бусиновом спае всегда существуют напряжения с разными знаками. В

соответствии с этим при конструировании спаев необходимо так выбирать их параметры, чтобы напряжения сжатия превалировали над напряжениями растяжения. Величина этих напряжений будет зависеть от различия коэффициентов термического расширения спаиваемой пары материалов, от соотношения диаметров стекла и металла и, наконец, от термической обработки, о чем говорилось в гл. VIII. Следует еще раз отметить, что если металл имеет больший коэффициент термического расширения, чем стекло, это еще не означает, что осевое, а вместе с тем и касательное напряже-

## Характер напряжений в стекле в цилиндрическом спае

Напряжение осевое $\sigma_a$	Растяжение	Сжатие
Напряжение радиальное $\sigma_r$	Сжатие	Растяжение
Напряжение касательное $\sigma_\tau$	Растяжение	Сжатие

ния должны быть обязательно напряжениями сжатия.

Для количественного расчета величины напряжения, которая при оценке качества спае является решающей, выведены уравнения для трех главных напряжений в цилиндрическом спае [19]:

$$\sigma_r = \frac{E_2 \vartheta}{1 + \alpha + \alpha \beta R} \left( \frac{a^2}{b^2} - \frac{a^2}{r^2} \right), \quad (22)$$

$$\sigma_\tau = - \frac{E_2 \vartheta}{1 + \alpha + \alpha \beta R} \left( \frac{a^2}{b^2} + \frac{a^2}{r^2} \right), \quad (23)$$

$$\sigma_a = - \frac{E_2 \vartheta}{1 + \alpha + \alpha \beta R} \left( 2\mu \frac{a^2}{b^2} + \frac{1 + \alpha + \alpha \beta R}{1 + \beta R} \right), \quad (24)$$

где  $\sigma_r$  — радиальное напряжение } на расстоянии  $r$  от оси  
 $\sigma_\tau$  — касательное напряжение } впаивного металла;  
 $\sigma_a$  — осевое напряжение

$a$  — радиус металлического стержня;

$b$  — радиус стеклянного цилиндра;

$E_1$  — модуль упругости металла;

$E_2$  — модуль упругости стекла;

$$R = \frac{E_1}{E_2};$$

$\mu$  — коэффициент Пуассона;

$$\alpha = \frac{a^2}{b^2} (1 - 2\mu); \quad \beta = \frac{b^2}{a^2} - 1; \quad (25)$$

$$\vartheta = \alpha'_{\text{мет}} (\vartheta_0 - \vartheta) - \alpha'_{\text{ст}} (\vartheta_0 - \vartheta). \quad (26)$$

Предполагая, что  $\mu$  для всех материалов одинаково и равно 0,3 и что  $E_1 = 1,8 \cdot 10^{11}$  н/м<sup>2</sup>, а  $E_2 = 0,65 \times 10^{11}$  н/м<sup>2</sup>, уравнения можно выразить графически (рис. 30 и 31, [20]). Кривые на рис. 30 дают величины трех видов напряжений в зависимости от расстояния

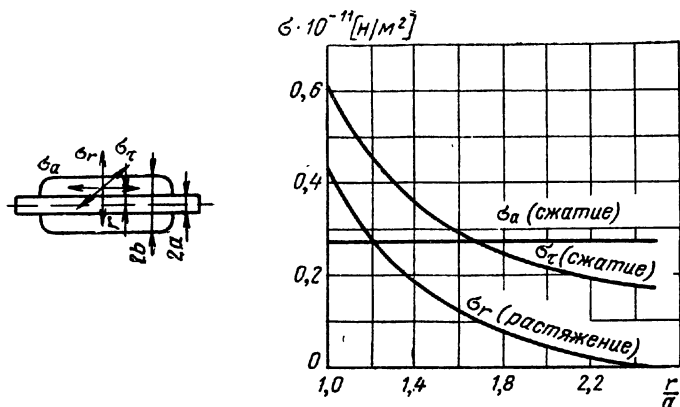


Рис. 30. Диаграмма распределения напряжений в бусиновом спае от поверхности впаянной проволоки до поверхности стекла (при отношении радиуса стекла к радиусу металла 2,5:1) [20].  
 $\sigma$  — напряжение на единицу разности коэффициентов термического расширения металла и стекла.

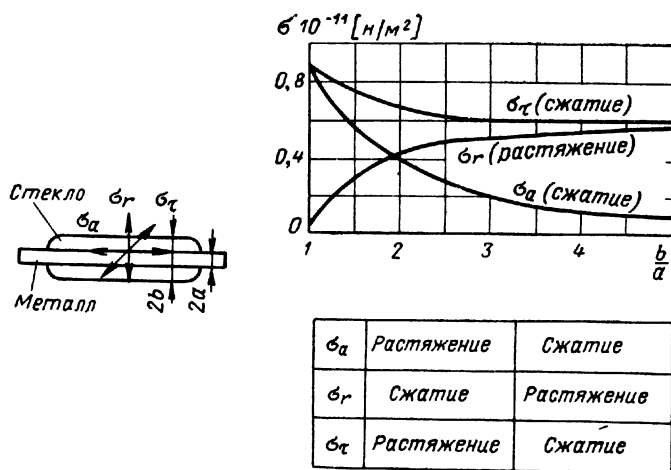


Рис. 31. Диаграмма изменения напряжений в бусиновом спае на границе стекла с металлом при различных соотношениях радиусов металла (а) и стекла (б) [21].  
 $\sigma$  — напряжение на единицу разности коэффициентов термического расширения металла и стекла.

между поверхностью металла и поверхностью стекла. Осевое напряжение остается неизменным, в то время как радиальное и касательное напряжения максимальны на границе стекло — металл.

В связи с тем, что максимальные значения имеет касательное напряжение, важно, чтобы оно было напряжением сжатия. Этого можно достигнуть, если осевое напряжение будет напряжением растяжения; тогда для прочности спая решающим будет радиальное напряжение растяжения. Кривые на рис. 31 дают значения напряжений на границе металл — стекло в зависимости от соотношения радиусов стекла и металла в бусиновом спае. Из графика следует, что напряжение будет максимумом, если соотношение  $\frac{b}{a} = 1$ . Наименьшую величину в этом случае имеет радиальное напряжение. Если оно является напряжением растяжения, то наилучшие соотношения для качества спая будут получены при впаивании металла в тонкую бусину.

При значительной разнице в коэффициентах термического расширения спаиваемых материалов термическое расширение металла должно быть больше, а толщина стекла возможно меньше. Можно, например, впаить вольфрамовую проволоку в бусинку из стекла с  $\alpha = 10 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , если толщина бусинки составляет около 0,5 мм, и таким образом изготовить спай вольфрама с кварцевым стеклом при помощи только одного переходного стекла. Из графика далее следует, что при возрастающем отношении радиуса стекла к радиусу металла уменьшаются как осевое, так и касательное напряжения, а радиальное напряжение растет. Когда отношение  $\frac{b}{a} > 4$ , напряжения становятся почти постоянными.

Значение приведенных графиков для практического определения величины напряжений возросло после сообщения Монака [18], что в цилиндрических или бусиновых спаях стекла с металлом можно принимать напряжения равными тем, которые существуют в спае при отношении  $\frac{b}{a} = 2,5$ . По графикам рис. 31 можно определить значения радиального и касательного напряжений, если величина осевого напряжения найдена

с помощью полярископа. Осевое напряжение измеряется в полярископе при расположении оси металлической проволоки под прямым углом к линейно поляризованному лучу. При этом радиальное и касательное напряжения взаимно погашаются, а определяемая величина является значением осевого напряжения. Спай помещается в сосуд с имерсионной жидкостью (подробнее см. в гл. XXVIII); знак напряжения определяется сравнением с переходным напряжением, возникающим при изгибе стеклянной пластинки [21].

Определим напряжение в спае феррохромовой проволоки со свинцовым стеклом. Диаметр проволоки 0,9 мм, осевое напряжение в спае определено как напряжение сжатия, равное 120 нм. По Монаку, напряжения радиальное и касательное, которые возникают вблизи впаянной проволоки, равны такому напряжению, которое возникло бы в цилиндрическом спае при отношении радиуса стекла к радиусу металла  $\frac{b}{a} = 2,5$ . По графику рис. 31 определяем, что радиальное напряжение будет напряжением растяжения. Для расчета нет необходимости переводить найденную величину напряжения из нм в н/м<sup>2</sup>. Из кривых находим отношение  $\sigma_r : \sigma_a$ :

$$\sigma_{rx} = \frac{\sigma_r \cdot 120}{\sigma_a}, \quad (27)$$

$$\sigma_{rx} = 200 \text{ нм} = 70 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2, \quad (28)$$

где  $\delta_r$  — радиальное напряжение;

$\delta_a$  — осевое напряжение.

Такой спай можно считать удовлетворительным.

## Глава X. НАПРЯЖЕНИЯ В ОКОШЕЧНОМ СПАЕ, ВЫЗВАННЫЕ РАЗЛИЧИЕМ КОЭФФИЦИЕНТОВ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ

Окошечным спаем называется такой спай, когда металл образует наружное кольцо или пластинку с отверстием, а стекло представляет собой окошко. В практике часто встречаются варианты таких спаев; в некото-



рых из них стекло служит смотровым окном или является выходом электромагнитных волн; в подавляющем же большинстве случаев в стекло при этом виде спаяны один или несколько вводов и оно служит изолятором (рис. 32). Необходимо установить оптимальные соотношения коэффициентов термического расширения

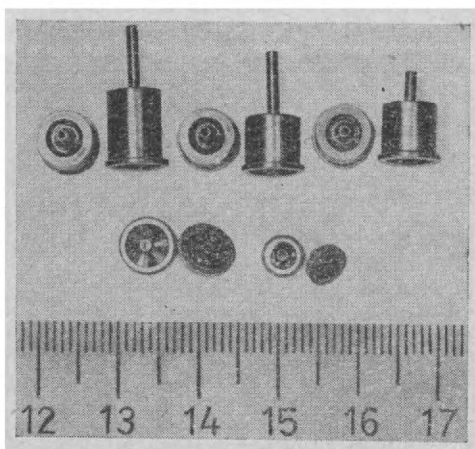


Рис. 32. Комбинированный спай.

Металлическое кольцо из стали; трубочка из сплава FeNi.

наружного кольца и стекла и определить, каким образом впайка ввода влияет на величины возникающих напряжений.

На рис. 33 изображен простой окошечный спай. Естественно, что и в этом случае в стекле возникают три вида напряжений: осевое  $\sigma_a$ , радиальное  $\sigma_r$  и касательное  $\sigma_t$ .

Существенное упрощение в этом случае заключается в том, что в зависимости от различия коэффициентов термического расширения и способа охлаждения спаиваемых материалов все напряжения будут либо сжимающими, либо растягивающими. В гл. VIII было установлено, что осевое напряжение (вдоль границы стекло — металл) будет напряжением сжатия только тогда, когда металл обладает существенно большим коэффициентом термического расширения, чем стекло, а выдержка при температуре трансформации принята корот-

кой. На практике для изготовления окошечных спаев, как правило, используется сталь.

На рис. 33 представлен ход изменения отдельных видов напряжений в стекле и в металле для случая,

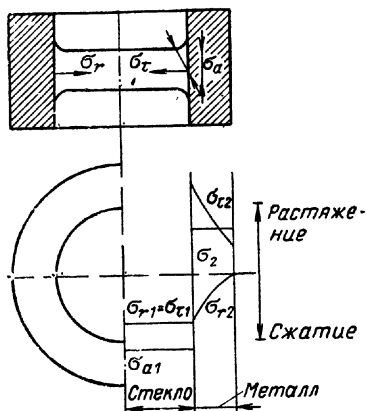


Рис. 33. Напряжения в окошечном спае, обусловленные различием коэффициентов термического расширения при  $\alpha_{мет} \gg \alpha_{ст}$  [23]:

$\sigma_a$  — осевое напряжение,  $\sigma_r$  — радиальное напряжение,  $\sigma_\tau$  — касательное напряжение. Индекс «1» во всех обозначениях относится к стеклу, индекс «2» — к металлу.

прочность — около  $10^8$  н/м<sup>2</sup>. При нагревании такого спая напряжение сжатия уменьшается, пока не переходит в напряжение растяжения.

Поскольку прочность стекла на растяжение почти в пятнадцать раз меньше, чем на сжатие, такой спай не следует нагревать до более высокой температуры, чем температура пересечения кривых термического расширения обоих спаиваемых материалов (для свинцового стекла с 30% PbO и литой стали эта температура равна 300° С\*). Характер изменения напряжений в металле

когда  $\alpha_{мет} \gg \alpha_{ст}$ . Величина напряжений в стекле на любом расстоянии от центра одинакова. Для осевого напряжения этот факт очевиден, для напряжений радиальных и касательных в этом можно убедиться, наблюдая спай в поляризованном свете, при этом поляризованный луч должен быть параллелен оси спаивания. Результирующее наблюдаемое напряжение дает нам разность величин обоих напряжений. При этом в полярископе стекло выглядит как ненапряженное [22]. Более детально величины напряжений нас не должны интересовать, так как их порядок составляет  $10^7$  н/м<sup>2</sup>, в то время как прочность стекла на сжатие — около  $10^8$  н/м<sup>2</sup>. При нагревании такого спая напряжение сжатия уменьшается, пока не переходит в напряжение растяжения.

\* Однако, если металлические детали не испытывают механических нагрузок, температура в спае с литой сталью может быть увеличена до 400° С. После охлаждения спай обладает вакуумной плотностью. (Прим. ред.)

аналогичен тому, который представлен на графиках рис. 30. Если металлическое кольцо имеет недостаточную толщину, то под действием касательного напряжения может произойти его разрыв.

Окошечные спай с напряжением сжатия в стекле называются сжатыми спаями, а если в стекло впаян металлический ввод, то спай называются комбинированными.

Если в стеклянное окошко спая впаян ввод, это меняет характер напряжений в стекле даже в том случае, когда впаянный металл имеет коэффициент термического расширения, равный коэффициенту термического расширения стекла, что объясняется большим значением модуля упругости металла по сравнению со стеклом ( $E_{мет} = 1,8 \cdot 10^{11} \text{ н/м}^2$ ,  $E_{ст} = 0,65 \cdot 10^{11} \text{ н/м}^2$ ).

Под влиянием ввода радиальные напряжения сжатия возрастают и достигают максимальных значений на границе ввода со стеклом. Разность радиального и касательного напряжений уменьшается по мере удаления от поверхности ввода к наружному кольцу обратно пропорционально квадрату радиуса ( $\frac{1}{r^2}$ ), что вытекает из измерений напряжений, как было описано выше. Адам [22] приводит некоторые данные, показывающие несоответствие между теоретически рассчитанными величинами напряжений в комбинированном спаяе и их значениями, полученными в результате измерений на полярископе. Различия относятся к напряжениям, возникающим на границе стекла и наружного кольца, где измеренные величины имеют обратный знак по сравнению с расчетными. Это расхождение обусловлено тем, что при расчете не принималось во внимание влияние обеих свободных стенок стекла, с которыми связан знак напряжения, если они изготовлены так, что их поверхности параллельны друг другу.

В спаях, которые изготавливаются без применения формы, поверхность стекла прогибается, и в этом случае результаты измерений напряжений не обнаруживают отклонений от теоретического расчета. Существенно, что при производстве сжатых спаяев графитовая форма должна быть обработана так, чтобы могла обеспечить свободный прогиб поверхности стекла, иначе на

границе спаиваемых материалов могут возникнуть трещины (рис. 34).

С точки зрения напряжений выгодно, чтобы коэффициент термического расширения металла, из которого

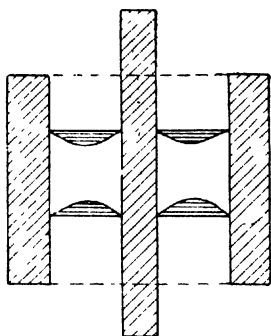


Рис. 34. Комбинированный сжатый спай [22]. При изготовлении спаиваемых поверхностей стенок в области, отмеченной горизонтальной штриховкой, возникают добавочные напряжения. При произвольном отвердевании стекло принимает вогнутую форму. В заштрихованных областях часто возникают трещины.

водствоваться положением, что влияние ввода становится равным нулю на расстоянии, равном его диаметру [21], поэтому выгодно для таких вводов применять тонкую проволоку.

## Глава XI. НОЖЕВИДНЫЕ (РАНТОВЫЕ) И ДИСКОВЫЕ СПАИ

До сих пор мы встречались со спаями, для которых соответствующим подбором спаиваемых материалов стремились достигнуть того, чтобы возникающие в стекле напряжения не превышали прочности стекла на растяжение и тем самым препятствовали возникновению

готовлен ввод, был несколько меньше, чем у стекла. Комбинированный спай, для которого  $\alpha_{\text{ввода}} < \alpha_{\text{стекла}} \ll \alpha_{\text{кольца}}$ , имеет, кроме того, лучшую термостойкость. В то же время было установлено, что и внутренний ввод может быть изготовлен из стали, при этом толщина наружного кольца должна быть такой, чтобы оно могло противостоять напряжениям растяжения, действующим на границе спаивания. Такой вид спаивания имеет меньшую термостойкость. Более подробно этот вид спаивания рассматривается в § 32.

В практике в настоящее время встречаются спаи, где в стекло впаяно несколько вводов, которые иногда расположены несимметрично. В этом случае следует руко-

трещин или разрушению стекла на границе «стекло — металл. Мы вывели, что для окошечных спаев при значительной разнице коэффициентов термического расширения стекла и металла при  $\alpha_{\text{мет}} > \alpha_{\text{ст}}$ , начиная от комнатной температуры до температуры, соответствующей пересечению кривых термического расширения обоих материалов, существуют напряжения сжатия. Был рассмотрен вопрос о том, как наиболее выгодно использовать эти соотношения для сжатых спаев.

В настоящей главе речь пойдет о следующем типе спаев, в которых используются большие значения текучести некоторых металлов и уменьшением размеров металлических деталей можно снизить напряжения до безопасных значений. Опыт показывает, что наиболее мягким металлом является медь, которая имеет к тому же весьма высокую теплопроводность; эти свойства меди используются при конструировании спаев для электронных ламп, подвергающихся значительным тепловым нагрузкам. Таким образом, можно изготавливать спаи меди и с твердыми стеклами, несмотря на то, что разность коэффициентов термического расширения у них составляет около  $100 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ .

Если размеры металла в спае весьма малы, то возникающие напряжения не превышают максимально допустимого значения  $100 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$ . При малых размерах металла в спае может быть в большой степени использована пластичность металла. Поэтому стекло может давать спаи с очень тонкими проволоками, тонкостенными трубками, металлической фольгой, а в случае рвантовых спаев — с металлом, край которого обрабатывается так, что приобретает форму тонкого лезвия.

Если в стекло впаять медный стержень, то он будет оторван от стекла, так как в радиальных направлениях возникают силы, превышающие прочность стекла или прочность окисного слоя на металле. Если же припаять к тому же стеклу медные трубки с таким же наружным диаметром, но с уменьшающейся толщиной стенок, возможен случай, когда сила пластической деформации трубки будет меньше, чем прочность стекла на растяжение; при этом будет получено механически прочное соединение. Из рис. 35 видно, что в соответствии с коэффициентом термического расширения происходит сжатие только тех участков трубки, которые на

ходятся в достаточном удалении от места соединения стекло — металл. Участки трубки, непосредственно прилегающие к месту спая, не могут подвергнуться сжатию, и в радиальном направлении возникают напряжения растяжения, которые, однако, не превышают прочности стекла. Мы предполагали, что прочность окисного промежуточного слоя больше, чем прочность стекла; это не является правилом, и вопрос об адгезии этого слоя к металлу будет рассмотрен более подробно в гл. XII.

Описанным методом можно спаивать стекло с тонкостенными трубками из всех металлов большой пластичности, например с платиной и др.

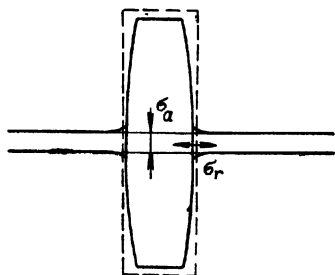


Рис. 35. Схема возникновения напряжений в спаях тонкостенной трубки из металла большой пластичности со стеклом ( $\alpha_{мет} > \alpha_{ст}$ ).

Пунктиром обозначен размер трубки в нагретом состоянии (изменённые формы умышленно увеличены).

В случае трубчатого спая возникающие напряжения, обусловленные высоким коэффициентом термического расширения металла, могут быть уменьшены путем придания краю трубки формы заостренного лезвия, конец которого спаивается со стеклом. Для получения удельно-творительного спая важны как размеры этого лезвия (ранта), так и угол заострения и глубина погружения металла в стекло.

Переходя к дисковым спаям, отметим, что этот вид спаев особенно важен при производстве некоторых видов клистронов. Дисковый спай представляет собой металлическую перегородку в стеклянной трубке. На рис. 36 приведены схемы двух типов этих спаев. В дисковом спаяе в случае б металлический диск в диаметре превышает стеклянную трубку, так что опасность напряжений в спаяе отсутствует; в другом случае (а) металл целиком находится внутри трубки. В этом варианте спая край металлического диска должен быть заострен для снижения сложных напряжений в спаяе. На примере дисковых спаев дадим объяснения напряжениям, возникающим непосредственно в спаяе. Предположим, что металлический диск напаян на конец стеклянной трубки

(рис. 36,в). Те части металла, которые соединены со стеклом, не могут свободно сжиматься в соответствии с кривой термического расширения, в то время как наружным слоем металла ничто не препятствует в сжатии; результатом является прогиб диска внутрь трубки, который может привести к отрыву металла от стекла. Поэтому нельзя получить спай, при котором металлический диск наложен на конец трубки, если только с другой

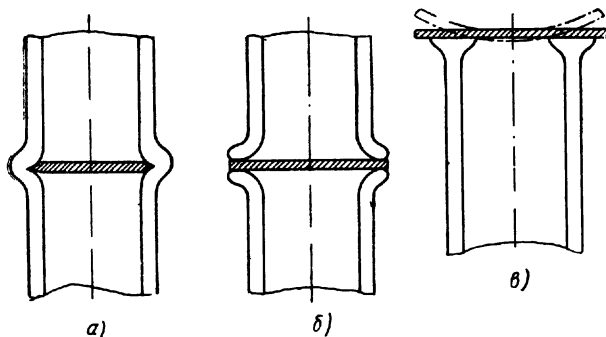


Рис. 36. Дискосые спай.

*а* — спай с заостренным по краям диском; *б* — спай с выступающим диском; *в* — схема возникновения разрушения дискосого спая.

стороны диска не припаяна стеклянная трубка (рис. 36,б). Из этого следует, что при таком виде спаев следует выбирать трубки с одинаковой толщиной стенок, спай прогревать как можно более равномерно, а стекла подбирать с абсолютно одинаковыми коэффициентами термического расширения; это легко осуществить, изготавливая обе детали из одной трубки.

На рис. 37 изображен ножевидный (рантовый) спай; штрихпунктирной линией изображена форма спая в нагретом состоянии, а сплошной линией — после охлаждения. Для получения удовлетворительного спая необходимо для спаев различных размеров знать нужную длину лезвия  $L$ , угол заострения  $\alpha$  и конечные размеры самого спая. Ножевидные спай могут быть изготовлены так, чтобы стекло охватывало конец лезвия с обеих сторон, только с внутренней стороны или только с внешней. Из технологических соображений наиболее выгоден способ, при котором стекло охватывает металлическое лезвие с обеих сторон. Этот способ является наи-

Размеры ножевидных

$D$ [мм]	До 10	От 10 до 15
$l_1$ [мм]	От 1 до 1,5	От 2 до 2,5
$L$	$(1,5 \div 1,8) D$	$(1 \div 1,5) D$

более употребительным. Из рис. 37,б видно, что с наружной стороны металл меньше покрыт стеклом, чем с внутренней. Впай лезвия производится ближе к наружной поверхности стекла. На рис. 37,а в увеличенном виде изображена деформация конца лезвия. Если бы внешняя стеклянная оболочка  $l_1$  была такой же длины, как внутренняя, или длиннее, чем внутренняя оболочка  $l_2$ , при деформации лезвия должен был бы произойти

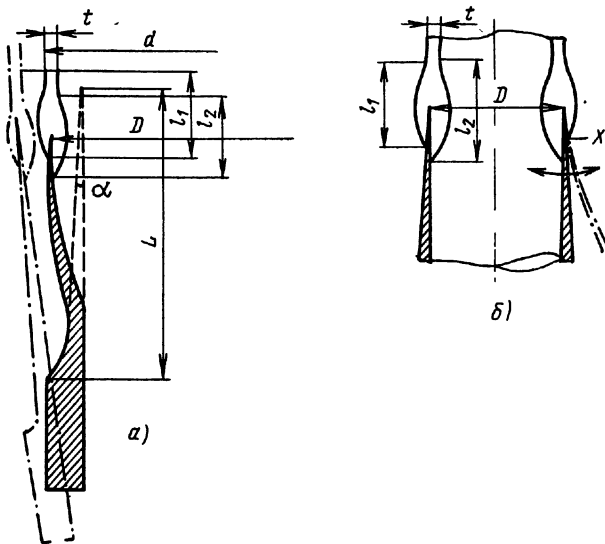


Рис. 37. Деформация ножевидного (рантового) спая [24]:

Сплошной линией обозначен готовый спай, пунктиром — лезвие металла перед спаем, штрихпунктирной линией — форма спаива в нагретом состоянии. Справа изображена часть конца лезвия в спае при  $l_1 < l_2$ , а  $d = D + (0,6 + 0,8)t$ . Стекло при этом выдерживает нагрузки, возникающие при деформации медной трубки; в противном случае стекло отрывается от металла в области X.



## (рантовых) спаев

От 15 до 20	От 25 до 60	Свыше 60
От 2 до 3,0	От 2,5 до 4,0	От 3,5 до 5,0
$(0,8 \div 1) D$	$(0,5 \div 0,8) D$	$(0,3 \div 0,5) D$

отрыв металла от стекла, так как граница стекло — металл находится под напряжением растяжения. Соответствующим образом продленная внутренняя часть стеклянной оболочке, которая напряжена на сжатие, будет препятствовать этому нежелательному явлению. Такое же действие могла бы иметь несимметричная впадка лезвия.

Опыт показывает, что необходимо выполнение следующего соотношения [24]:

$$d = D + (0,6 \div 0,8)t. \quad (29)$$

Обозначения ясны из рис. 37. Длина  $l_2$  должна быть на 1—2 мм больше, чем  $l_1$ , последняя выбирается в зависимости от диаметра трубки согласно табл. 13.

Следует обратить внимание на толщину и угол скоса медного лезвия. С точки зрения напряжений выгодно, чтобы толщина была как можно меньше, однако при чрезвычайно тонких лезвиях могла бы легко осуществляться нежелательная межкристаллическая коррозия, что составляет главную трудность в таком виде спаев (подробнее об этом см. § 33). Поэтому толщина медного лезвия выбирается в пределах от 0,04 до 0,06 мм. Угол заострения  $\alpha$  составляет от 3 до 3,5°.

Несмотря на то, что при соблюдении приведенных размеров, тщательной подготовке поверхности медного лезвия и аккуратном выполнении особенностей технологии спаивания ножевидные спаи являются вакуумплотными, существует стремление заменять их другими видами спаев, главным образом из-за низкой механической прочности лезвия вблизи спая. Рекомендуется изготавливать особый «тупой» спай при помощи коварового кольца, которое соответствующим способом припаивается к медной трубке. Таким путем повышается механическая прочность, в частности больших внеш-

них охлаждаемых анодов передающих электронных ламп.

Толщина диска в спаях, изображенных на рис. 36, выбирается в пределах от 1,2 до 1,5 мм. В трубчатом спае (по типу изображенного на рис. 36,а) толщина с учетом малой прочности должна быть от 0,25 до 0,35 мм. Важность равномерной толщины обеих трубок и абсолютного равенства коэффициентов термического расширения стекол уже отмечалась; следует обратить особое внимание на форму самого спая. Рекомендуется, чтобы спай имел форму буквы *T*, чтобы стекло образовывало при соприкосновении с металлом соответствующий мениск, который свидетельствовал бы о хорошей адгезии стекла к металлу и о правильном выборе температуры спаивания. На рис. 38 приведены три вида

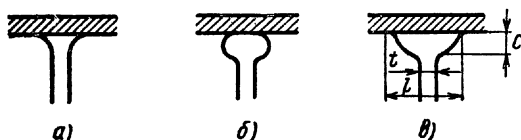


Рис. 38. Формы дисковых спаев (по Любимову [24]):  
*a* — спай имеет малую механическую прочность; *b* — спай слабо пропаян; *v* — правильная форма спая (соответствующие размеры приведены в гл. XI).

спая с диском. Спай *a* дает малую механическую прочность стекла, спай *b* плохо пропаян, в то время как спай *v* имеет удовлетворительный вид. Рекомендуемые размеры этого спая:

$$l = (2,5 \div 3,5) t; \quad (30)$$

$$c = (0,5 \div 1) t. \quad (31)$$

## Глава XII. АДГЕЗИЯ СТЕКЛА К МЕТАЛЛУ

При спаивании стекла с металлом оба материала нагреваются до такой температуры, при которой вязкость стекла настолько уменьшается, что оно смачивает металл. Затем образовавшийся спай охлаждается до температуры окружающей среды. На границе металла со стеклом часто наблюдается окрашенный слой, отли-

чающийся по цвету от металла. Этот слой является окисным промежуточным слоем; с его качеством связаны хорошие или плохие механические и вакуумные свойства спаев.

Из ряда гипотез, в которых делается попытка объяснить основные закономерности спаивания стекла с металлом, гипотеза промежуточного окисного слоя наиболее распространена. Согласно этой гипотезе, окислы, возникающие на поверхности металла, растворяются в стекле, чем обеспечивается прочное соединение металла со стеклом. Поскольку в большинстве случаев нагрев металла при спаивании происходит в окислительной среде, где окислы обязательно должны образоваться, такая гипотеза представляется оправданной. Опыт показывает, что измененный цвет промежуточного окисного слоя часто обуславливает брак.

Присутствие окислов в спае может быть доказано рентгеноструктурным анализом. Однако до сих пор неизвестно, необходимы ли окислы для получения хорошего спаивания, так как, например, платина, дающая прекрасные спаивания, при температурах получения спаивания в вакууме не окисляется. Известны случаи, когда в результате длительного отжига спаивания с платинитом окислы меди полностью растворяются в стекле, так что становится видна чистая медь, а спай обладает хорошими свойствами; наконец, при спаивании со стеклом вольфрама и молибдена всегда отдается предпочтение так называемым «безоксидным» спаиваниям. Расходится с теорией окисного слоя и способ спаивания молибденовой фольги с кварцевым стеклом, который осуществляется в вакууме при температурах, при которых окись молибдена находится в газообразном состоянии.

Эти проблемы подвергнуты детальному исследованию в работах В. А. Преснова, который нагревал металлы в вакууме и изготовлял спаивания, помещая на металл стеклянную пластинку; при этом измерял угол смачивания. Было найдено, что металл, полностью лишенный поверхностного слоя путем механической полировки, всегда плохо смачивается стеклом, не исключая и платины (этим было косвенно доказано существование на поверхности платины окисного слоя). Таким образом, можно считать, что даже в тех случаях, когда мы не предполагаем существования окислов, тщательное ис-

следование помогло бы их обнаружить, и, следовательно, для получения удовлетворительного спая хотя бы ничтожно тонкая окисная пленка является необходимой; поэтому выгоднее определить наиболее подходящую для спая степень окисления, чем искать способ предотвращения возникновения окислов.

Как правило, можно считать, что для хорошего спая окисная пленка должна быть достаточно плотной и растворимой в стекле. Из опыта известно, что каждый окисел при этом должен иметь определенную оптимальную толщину. При толщине, меньше оптимальной, спай обладает вакуумной плотностью, но не имеет достаточной механической прочности; при большей толщине спай часто достаточно прочен, но не обеспечивает вакуумной плотности. Слишком толстая окисная пленка имеет настолько слабое сцепление с металлом, что иногда ввод можно просто вытянуть из спая.

Для некоторых металлов соблюдение оптимальной толщины окисного слоя при работе с паяльной горелкой оказывается весьма затруднительным, поэтому окисление осуществляется преимущественно в электрических печах, в которых процесс легко регулировать. Покрытие металла стеклянной оболочкой осуществляется либо при помощи стеклянной трубочки, которая напаяется на стержневой ввод, либо при помощи стеклянной пасты.

Окислы некоторых металлов плохо смачивают стекло, поэтому образования таких окислов следует избегать. Так, на феррохромовых проводниках при спаивании со стеклом образуется смесь окислов хрома и железа, которые обладают плохой адгезией к стеклу. В связи с этим проводники из такого сплава предварительно подвергают отжигу во влажном водороде, в результате чего на поверхности возникает плотный слой окиси хрома. Тем самым создается препятствие для нежелательного появления окиси железа. Для сплавов железо — никель или железо — кобальт — никель такой способ обработки неприменим, поэтому необходимо на поверхности этих сплавов нанести слой такого металла, который дает подходящие для получения спаев окислы. Для сплава железо — никель рекомендуется нанесение гальванической пленки меди толщиной около 5 мкм.

Медь со стеклом дает превосходные спаи, а ход образования окислов можно контролировать простым

наблюдением цвета поверхности металла: окись меди должна окрашивать поверхность в чисто красный цвет. В связи с тем, что хром образует окислы, которые со стеклом дают наиболее прочные спаи из всех известных, рекомендуется хромовой пленкой покрывать не только сплавы железа, но также сталь и молибден.

Последним методом, применяемым для улучшения смачивания, является покрытие металлов специальными составами, которые способствуют увеличению адгезии металла к стеклу.

Наиболее широко применяется раствор буры (тетрабората натрия), который чаще всего используется для спаев меди, или смесь буры с содой, рекомендуемая для спаев стали и сплавов железа.

Кроме окислов на прочность спая большое влияние оказывает состояние поверхности металла. В большинстве случаев осуществляется предварительная механическая обработка поверхности, предназначенной для спаивания. Сплавы FeCr обрабатывают в виде уже подготовленных к спаиванию отрезков проводников в суспензии шлифовальных порошков; при этом снимают поверхностный слой, который часто содержит трещины. Матирование поверхности или придание ей шероховатости производится путем химического травления; этот метод наиболее употребителен для вольфрама и молибдена. Нужная шероховатость может быть получена также окислением детали в печи с последующим восстановлением образовавшихся окислов в водородной атмосфере. Таким путем достигается не только требуемая степень шероховатости, но и снижение содержания газов в металле, что гарантирует отсутствие пузырей в спае. Увеличения спаиваемой поверхности металла можно добиться также травлением металла в кислотах или приданием соответствующей формы спаю. Для некоторых видов металлов, например для ножевидных спаев меди или спаев молибденовой фольги, поверхность должна быть гладкой.

Из техники получения эмалевых покрытий на стали известно, что некоторые окислы повышают адгезию стекла к металлу. Это, в частности, относится к окислам кобальта, никеля, хрома и молибдена. Роль этих окислов, добавляемых к эмали в количествах от 0,5 до 2%, состоит в том, что эти окислы отдают при восстановле-

нии свой кислород железу, образуя окислы железа, которые упрочняют спай.

В настоящее время, когда широкое распространение получили спаи, изготавливаемые из порошкообразного стекла, окислы, приводящие к увеличению сцепления, применяются особенно часто. При изготовлении спаев из порошка стекла не считаются дефектом ни интенсивно синяя окраска, обусловленная присутствием окиси кобальта, ни серая окраска, вызванная окисью никеля, ни зеленый цвет спая, связанный с окисью хрома, так как спай из такого стекла все равно не обладает прозрачностью. Для многих целей окраска спая, наоборот, желательна, так как, например, в транзисторах она препятствует возникновению фотоэффекта.

Для оценки качества спая помимо вакуумной плотности важна и его механическая прочность, которая должна быть выше, чем прочность стекла на растяжение. Недостаточная механическая прочность спая проявляется в отслаивании от спая слоя окислов при растягивающей нагрузке спая. Возникшее таким образом нарушение вакуумной плотности спая весьма трудно обнаружить, так как трещины в окисном слое простым глазом не видны; дефекты можно установить лишь специальными методами (например, с помощью гелиевого течеискателя).

Для окошечных спаев механическая прочность окисного слоя не столь существенна, так что некоторые авторы даже не рекомендуют при впайке колец осуществлять окисление металла. Для оценки механической прочности спая можно применить простое испытание спая на разрыв, зажимая спай в тисках или клещах [25]. При известном навыке легко определить прочность спая по результатам осмотра места разрыва простым глазом или через лупу. Если на металле остаются кусочки стекла, это свидетельствует об удовлетворительной прочности спая. Часто можно наблюдать, что окисный слой имеет лучшее сцепление со стеклом, чем с металлом; в этих случаях толщина окисной пленки может быть уменьшена.

При сравнении механической прочности окисной пленки на молибдене, спаянном со стеклом, с прочностью так называемого «безоксидного» спая обнаруживается, что прочность последнего выше. Более низкая

механическая прочность в первом случае обусловлена, по-видимому, слишком толстым окисным слоем. Окись меди, имеющая очень высокую адгезию к свинцовому стеклу, при испытаниях в тисках всегда отрывается от металла.

Из сказанного следует, что для получения вакуум-плотных и механически прочных спаев не существует общепотребительных рецептов. Для разных целей следует выбирать различные технологические условия, о которых будет сказано далее при описании отдельных способов спаивания стекол с металлами. Коснемся теперь влияния состава стекла на его сцепление с металлом. Из практики известно, что, например, для спая с платинитом лучше применять свинцовое стекло (8), чем стекло, не содержащее свинца, поэтому при спаивании платинита с магневокальциевым стеклом (13) в качестве промежуточного (переходного) слоя применяются покрытия из свинцового стекла. Кроме улучшения сцепления свинцовое стекло в данном случае имеет значение для уменьшения различия в коэффициентах термического расширения. Помимо улучшения механической прочности спаев добавление окислов свинца снижает поверхностное натяжение размягченного стекла. Изменение поверхностного натяжения стекла при добавлении к нему различных окислов было изучено В. А. Пресновым путем измерения угла смачивания металла чистым стеклом ЗС-5 Na (23) и тем же стеклом с малыми добавками окислов хрома и молибдена (в количествах 0,001 и 0,01%). Стекло с добавками всегда имело меньший угол смачивания, чем стекло без добавок.

Наконец, на прочность спая оказывает влияние наличие пузырей, причинами появления которых могут явиться как органические примеси, которые остаются на поверхности металла в результате недостаточно тщательной предварительной его обработки, так и отжиг металла, если он не был предварительно проведен в атмосфере водорода или в вакууме. При отжиге происходит выделение газов, растворенных в металле во время затвердевания в процессе его производства, и снижается содержание углерода, в результате чего происходит выделение углекислого газа и, следовательно, локализуется образование пузырей в процессе спаивания стекла с металлом. Металлы, получаемые методами порошко-

вой металлургии, перед применением отжигать не следует. Обезгаживание металлов перед спаиванием особенно существенно при производстве миниатюрных цоколей для полупроводниковых приборов. Вероятность нарушения вакуумной плотности возрастает для спаев малых размеров.

Для оценки пригодности окисной пленки при получении спая применяется контроль цвета спая, который особенно распространен в производстве спаев при помощи паяльной горелки. Следует иметь в виду, что оттенки окраски могут быть различными для различных сортов стекол, так как при спаивании происходят химические реакции между окислами металлов и окислами, входящими в состав стекла. Механизм образования переходного слоя можно представить следующим образом: при снижении вязкости стекла до  $10^{13}$  пуаз начинается взаимная диффузия окислов металла и стекла; окислы металла растворяются в стекле, и возникают сложные химические реакции. Смачивание начинает осуществляться, когда значения вязкости стекла определяются в  $10^4$ — $10^6$  пуаз. Таким образом, переходный слой состоит из соединений окислов спаиваемого металла и окислов, входящих в состав стекла. Например, доказано, что в спаях вольфрама со стеклом содержится вольфрамат натрия.

Однако контроль на основании цвета спая все же недостаточен при окислении металла в печи или абсолютно неосуществим при спаях с порошкообразным стеклом. Правильность режима печи при окислении металла перед спаиванием может быть проверена по приросту веса изделия после окисления. Наиболее употребительный метод контроля процесса окисления состоит в том, что наряду с деталями, предназначенными для окисления, перед спаиванием в печь помещаются образцы из того же материала, той же формы, но предварительно взвешенные. Например, для кобальта оптимальный прирост веса на единицу площади поверхности окисляемой детали составляет  $0,5 \pm 0,2$  мг/см<sup>2</sup>, что соответствует толщине окисной пленки около 10 мкм. Этот контроль особенно важен, например, при изготовлении анодных вводов для оболочек электроннолучевых трубок; вводы окисляются в печи в атмосфере кислорода, а затем покрываются стеклянной эмалью.



В производстве корпусов полупроводниковых элементов, кроме того, применяется контроль угла смачивания. Производство таких корпусов осуществляется прессованием заготовок с соответствующими отверстиями для вводов, которые впаивают в печи в слегка окислительной атмосфере. Колебания в содержании кислорода могут неблагоприятно отразиться на вакуумной и механической прочности спая, поэтому необходимо проверять качество спая. Контроль проводится следующим образом: на пластинке из используемого в спае металла устанавливается прессованное изделие, и в таком виде образец проходит через печь. Определяется вес пластинки вместе с прессованной деталью до и после термообработки и, кроме того, измеряется угол смачивания. Прирост веса, обусловленный образованием окисной пленки, и угол смачивания не должны выходить за экспериментально установленные пределы.

В заключение следует отметить, что при установлении оптимальной толщины окисного слоя получение удовлетворительного спая не является единственным критерием. При дальнейших операциях окисная пленка из использованных в спае металлов, не покрытых стеклом, должна быть устранена, а на металл часто наносится гальваническое покрытие или производится другая последующая обработка. Удаление некоторых окислов оказывается весьма затруднительным: детали приходится подвергать электрохимическому или химическому травлению, а в некоторых случаях и механической шлифовке.

При химическом травлении в сильных кислотах в месте спая могла бы нарасти новая переходная пленка, поэтому, учитывая необходимость поверхностной обработки, следует найти компромиссное решение.

При производстве ножек для полупроводниковых элементов, которые вырабатываются из сплава никель—железо или из ковара, прирост веса при образовании окисного слоя в спае был бы оптимальным при величине  $0,5 \text{ мг/см}^2$ , однако это потребовало бы слишком длительной обработки в смеси кислот, что было бы трудно осуществить, учитывая большое число выпускаемых изделий. В связи с этим прирост массы следует уменьшить, а смачиваемость улучшить, например введением в стекло соответствующих окисных добавок.

При изготовлении больших количеств миниатюрных вводов, которые припаиваются к конденсаторам и к основаниям транзисторов, проблема устранения вредных окислов может быть решена применением конструкции сжатых спаев, которые могут получаться в восстановительной атмосфере; при этом поверхность металла после спаивания оказывается блестящей. Благодаря наружному стальному кольцу стекло находится в состоянии сжатия, поэтому такие спаи даже без окисного промежуточного слоя оказываются вакуумплотными.

### Глава XIII. ОПТИМАЛЬНЫЕ СООТНОШЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТОВ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ В СПАЯХ СТЕКЛО — МЕТАЛЛ

Выбор металлов, пригодных для спаивания со стеклом, с точки зрения значений их коэффициентов термического расширения весьма ограничен. Характер стекла позволяет в широких пределах менять его физические свойства путем изменения химического состава, так что в практике коэффициент термического расширения стекла обычно подбирают соответствующим коэффициенту термического расширения металла. В гл. VIII было показано, что при одинаковых коэффициентах термического расширения стекла и металла нельзя получить ненапряженный спай; при обычных условиях охлаждения в стекле при этом возникают напряжения растяжения. В этом случае напряжения могут быть снижены длительной выдержкой при температуре трансформации во время охлаждения. Для определения оптимальной разницы в коэффициентах термического расширения недостаточно выяснить знаки и величины напряжений при комнатной температуре; надо изучить изменение напряжений во всем температурном интервале — от температуры трансформации до температуры среды.

Каждый спай при изготовлении проходит этот интервал температур, а во многих случаях в ходе эксплуатации испытывает тепловые нагрузки. Так, колпачок из

фернихрома, впаянный в конус электроннолучевой трубки, после охлаждения снова нагревается до  $400^\circ$  во время сварки конуса с экраном, затем постепенно охлаждается для устранения напряжения в спае, а потом еще раз нагревается до  $400^\circ$  при выжиге органической связки люминофора. После этого осуществляется снижение температуры по специальному режиму, чтобы предотвратить разрушение стекла под влиянием внезапной смены температур, а затем снова следует нагрев до  $400^\circ$  и охлаждение до комнатной температуры при откатке оболочки. В ходе эксплуатации оболочка не испытывает тепловых воздействий.

При проектировании соотношений коэффициентов термического расширения в спаях необходимо учитывать это многократное повторение нагревов и охлаждений. Для некоторых спаев надо также принимать во внимание возможный нагрев металла электрическим током, вследствие чего может нагреться и стекло.

Наиболее проста ситуация в случае окошечного спая, где все виды напряжений имеют одинаковый знак. Следует только подобрать коэффициенты термического расширения так, чтобы напряжения в стекле были напряжениями сжатия. Из табл. 11 следует, что это осуществляется, если  $\alpha_{\text{мет}} > \alpha_{\text{ст}}$ , причем разница коэффициентов термического расширения должна быть значительной. При длительном прогреве при температуре трансформации напряжение возрастает; в случае напряжений сжатия это не опасно. При нагревании готового спая напряжение снижается до нуля; температура, при которой напряжение становится равным нулю, определяется точкой пересечения обеих кривых термического расширения (гл. X); выше этой температуры напряжение меняет знак. По этим причинам температура, при которой напряжение становится равным нулю, должна быть максимальной, до которой можно нагревать спай.

Значительно сложнее обстоит дело в бусиновых спаях, в которых одно из напряжений всегда является напряжением растяжения. Из диаграммы, приведенной на рис. 30, следует, что максимальные напряжения возникают на границе стекло — металл. Если надо определить, должен ли коэффициент термического расширения металла быть больше, чем у стекла, или наоборот, необходимо обратиться к диаграмме на рис. 31 и к выво-

ду Монака [18] о том, что величина напряжения в спае обычного типа может быть определена из этой диаграммы, если принять, что диаметр стекла в 2,5 раза превышает диаметр металла. Из диаграммы очевидно, что наибольшие значения имеют касательные напряжения. Чтобы эти напряжения были сжимающими, осевое напряжение, т. е. напряжение вдоль спая, также должно быть напряжением сжатия, а в данных условиях это может выполняться, если справедливо соотношение  $\alpha_{\text{мет}} > \alpha_{\text{ст}}$ . О надежности спая в этом случае можно судить по величине радиального напряжения, которое является напряжением растяжения, а также по качеству окисной пленки.

Рассмотрим, как меняются напряжения при нагревании металлического ввода, если вдоль оси спая действуют сжимающие напряжения. При нагревании металл начинает расширяться, давление на стекло при этом уменьшается, напряжение падает до нулевого значения, а при охлаждении напряжение постепенно возрастает до первоначальной величины. В связи с тем, что охлаждение происходит медленнее, с точки зрения возможности нагревания ввода выгодно, чтобы осевое напряжение было сжимающим.

Из сказанного следует, что для любого спая необходимо знать знак и величину напряжения для интервала температур от  $20^{\circ}\text{C}$  до  $T_g$ , а также температуру, при которой напряжение равно нулю. Приблизительно эти данные могут быть получены путем сравнения кривых расширения (гл. VIII). Количественные значения можно получить измерением напряжения в зависимости от температуры. Величины радиального и касательного напряжений находят затем из диаграмм (рис. 30).

Зависимость величины напряжения в спае от температуры имеет также значение для определения оптимального режима отжига спая. Остается невыясненным, какова максимально допустимая разность коэффициентов термического расширения стекла и металла. На этот вопрос нельзя ответить однозначно, так как допустимая величина разности тесно связана с размерами спая. Важно было бы знать максимально допустимые напряжения в спаях, однако эти ограничивающие значения напряжений обычно трудно установить, так как нелегко определить прочность стекла на растяжение. Кроме того,

прочность спая сильно зависит от его формы. Прочность спая связана также с наличием окисного промежуточного слоя, который часто имеет меньшую прочность на растяжение, чем стекло, и измерение прочности спая связано с еще большими трудностями, чем измерение прочности стекла. В качестве границы неопасных напряжений часто приводится значение  $100 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$ , однако известны надежные спай, в которых этот предел значительно превзойден.

Учитывая приведенные факты, следует стремиться широко применять спай с напряжениями сжатия, где прочность стекла на растяжение может не приниматься во внимание, а роль окисного слоя сводится только к обеспечению вакуумной плотности. Кроме того, следует использовать стекла, получаемые спеканием порошков; такие стекла обладают большей упругостью, а следовательно, и повышенной термостойкостью.

## Раздел В

### ТЕХНОЛОГИЯ СПАИВАНИЯ СТЕКОЛ ДРУГ С ДРУГОМ И С ИНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

При спаивании стекол друг с другом, а также с металлами и с другими материалами необходимо в первую очередь принимать во внимание напряжения, обусловленные различием коэффициентов термического расширения. Эти напряжения, во избежание разрушения спая, не должны превышать предела прочности стекла на растяжение. Кроме того, режим охлаждения должен осуществляться таким образом, чтобы уменьшить возникающие напряжения.

В разд. Г будет показано, что методы устранения остаточных напряжений отличаются от методов устранения напряжений, связанных с различием коэффициентов расширения.

При выборе пары материалов для спаивания необходимо учитывать характер кривых расширения обоих материалов. Существенное значение имеет также соответствующая обработка поверхности металла перед спаиванием; правильное ее проведение оказывает влияние на образование соответствующих окислов, определяющих спай с хорошими вакуумными и механическими свойствами.

Ниже будут рассматриваться материалы, с которыми можно спаивать стекла. Кроме того, стекла можно спаивать и с рядом других материалов. Например, в технике возрастает значение титана. В связи с тем, что его коэффициент термического расширения  $\alpha_{20-300^{\circ}\text{C}} = 81,5 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ , а температура плавления составляет  $1850^{\circ}\text{C}$ ,

титан в принципе может найти применение в спаях со стеклами. Поскольку, однако, титан не образует в процессе предварительного нагрева на своей поверхности необходимых для хорошего спая окислов, на его поверхность надлежит наносить покрытия из подходящих для этой цели металлов. Сложнее обстоит дело с изготовлением спаев с алюминием, температура плавления которого ( $659^{\circ}\text{C}$ ) не позволяет получать его спаи с обычными стеклами. Поэтому в практике довольно часто выбирают механический способ соединения на припое из олова. При соединении алюминиевой трубки со стеклянной [26] на алюминиевую трубку в месте контакта химическим способом наносят никель, затем нанесенный слой меднят и облуживают погружением в оловянный припой. На стеклянную трубку напыляют медь, которую затем покрывают оловом. Наконец, обе части соединяют в пламени газовой горелки или путем индукционного нагрева. Фирма *Compagnie Francaise Thomson — Houston* имеет патент на низкоплавкое стекло необычного состава, пригодное для непосредственного спаивания с алюминием (в весовых процентах):

$\text{K}_2\text{O} — 14,8,$

$\text{WO}_3 — 75,6,$

$\text{PbO} — 4,7,$

$\text{P}_2\text{O}_5 — 5,1.$

Сталь и медь имеют слишком высокие коэффициенты термического расширения для получения согласованных спаев; несмотря на это, они часто применяются в спаях со стеклами. Сталь чаще всего используется в сжатых спаях, медь — в рантовых или дисковых спаях. Наоборот, кварцевое стекло имеет слишком низкий коэффициент термического расширения, так что не существует металла, подходящего по термическому расширению для непосредственного с ним спаивания. Тем не менее был разработан ряд спаев и с кварцевым стеклом; эти спаи характерны выбором размеров металлических деталей с таким расчетом, чтобы возникающие напряжения не превышали прочности кварцевого стекла на растяжение.

## Глава XIV. СПАИВАНИЕ СТЕКОЛ ДРУГ С ДРУГОМ

Принцип взаимного спаивания стекол состоит в следующем: стекла нагреваются до температуры, при которой их вязкость понижается до такой степени, что их можно механически сдвинуть; при этом в результате взаимного смешивания в процессе охлаждения возникает прочное соединение. При вязкости от  $10^4$  до  $10^6$  пуаз уже при слабом сжатии спаиваемые стекла взаимно смешиваются и хорошо смачивают предназначенные для спаивания материалы. Температуры, при которых достигаются необходимые значения вязкости, зависят от вида стекла. Наиболее высокие эти температуры для кварцевого стекла — от 1900 до 2300° С, наиболее низки у стеклоприпоев — от 400 до 600° С. Для мягких стекол этот интервал составляет от 800 до 1100° С, а для твердых — от 920 до 1200° С. Прочный спай образуется лишь при условии соблюдения определенных соотношений в коэффициентах термического расширения обоих спаиваемых материалов (гл. XIII) и при условии правильного выбора режима отжига. Стекла с одинаковыми свойствами можно охлаждать обычным путем (гл. XXVI), а спаянные стекла с напряжениями, обусловленными различиями коэффициентов термического расширения, следует отжигать, чтобы эти напряжения не возрастали.

Спай двух стекол можно осуществить, как было сказано выше, если оба стекла имеют вязкость порядка  $10^4$ — $10^6$  пуаз, причем их взаимное смешивание осуществляется тем полнее, чем более низка вязкость. Знание этих вопросов необходимо для квалифицированных стеклодувов и наладчиков стеклодувных машин. При изготовлении спаев стекло нагревается до высоких температур; при этом могут возникнуть изменения формы стеклянных деталей.

Для некоторых целей такие деформации недопустимы. Так, при спаивании баллонов с ножками электронных ламп происходит нежелательное окисление системы металлических электродов, а деформация стеклянных деталей делает невозможной точную установку электродов. В некоторых случаях возникает необходимость спаивания стекол, коэффициенты термического расширения которых настолько различны, что непосредственный спай осуществить невозможно. В таком случае спаивание осуществляют при помощи переходных стекол,



т. е. ряда стекол с постепенно изменяющимися коэффициентами термического расширения от одного стекла к другому. Этот способ имеет значение главным образом при спаивании кварцевого стекла; технология спаивания описана в гл. XVI.

Если различие в коэффициентах термического расширения не слишком велико и составляет не более 10—15%, можно осуществить непосредственное спаивание. Спай при большей разности коэффициентов термического расширения возможен в том случае, если основное стекло в спае заменить стеклом, полученным путем спекания порошка.

Здесь используется особое свойство таких стекол — их повышенная упругость по сравнению с прозрачными стеклами того же состава. Спаивание стекол при более низких температурах можно осуществить только при использовании поверхностной молекулярной диффузии [28] или при помощи стеклоприпоев; спай может быть получен и комбинированием обоих методов. Существует также способ, при котором нет необходимости нагревать стекло до температуры деформации, так как соединение может быть осуществлено при помощи поверхностной пленки на стекле; эта пленка достигает необходимой для спаивания вязкости ниже температуры, при которой становится возможной деформация обоих стекол. Для спаивания диффузионным методом обе стеклянные детали шлифуются и полируются до оптического блеска, затем прикладываются друг к другу и вместе нагреваются до температуры, при которой начинается поверхностная молекулярная диффузия.

### **§ 30. Спаивание стекол методом молекулярной диффузии**

Этот вид спая находит применение в тех случаях, когда недопустимо даже незначительное окисление электродов в вакуумированных изделиях. При соответствующей форме спаиваемых участков можно точно установить расстояния между отдельными электродами, и эти расстояния останутся неизменными и после диффузионного спаивания. Последовательность спаивания состоит в следующем: участки ножки и баллона, предназначенные для спаивания, полируют до оптического блеска,

отполированные поверхности плотно прижимают друг к другу, после чего производится вакуумирование системы. После откачки до высокого вакуума в месте будущего спая производится локальный нагрев контактным методом или путем высокочастотного нагрева графитового кольца (рис. 39). Спаиваемые поверхности имеют конусную или сферическую форму (рис. 40); второй способ обеспечивает более точную установку электродов на требуемом расстоянии.

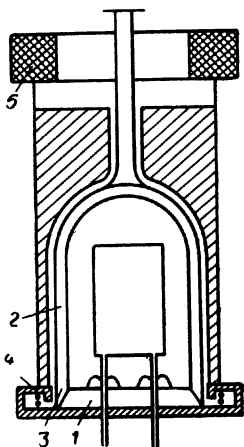


Рис. 39. Получение спаев в электронной лампе методом молекулярной диффузии:

1 — ножка лампы; 2 — баллон лампы; 3 — отполированные на конус поверхности; 4 — электронагрев; 5 — груз.

После откачки электронной лампы осуществляется нагрев оптически отполированных поверхностей 3 спиралью сопротивления 4, приводящий к диффузии.

Для диффузии необходимо хорошо прижать друг к другу спаиваемые детали. Однако при низких температурах диффузия происходит достаточно медленно — несколько десятков минут, поэтому стремятся ускорить процесс путем нанесения на спаиваемые детали покрытий из металлов, которые слабо окисляются, но отличаются высокой скоростью диффузии. Металлическое покрытие также должно быть отполировано. Особенно надежными оказываются покрытия из серебра.

Интересно отметить [28], что и стекла, изготовленные спеканием, дают весьма хорошие спаи при диффузионном методе, причем спаивание происходит быстрее, чем у исходных стекол. Этот факт может быть объяснен тем, что отполированная плоская поверхность спекенного стекла содержит большое количество пор, вскрывающихся либо за счет сохранившейся при спекании пористости, либо за счет выкальвания в процессе шлифовки отдельных частиц спекшегося порошка. Относительное давление на частицы, находящиеся в плоскости будущего места спаивания, оказывается достаточно высоким, чем значительно ускоряется процесс диффузии.

Фирма *Compagnie Generale de Telegraphie sans Fil* подала заявку на патентование способа спаивания [29], при котором плоскости, подготавливаемые для спаивания, «намазываются» стеклоприпоем; затем поверхность припоя оптически полируется. Метод применим и для спаивания стекла с керамикой.

Основной недостаток описанных способов заключается в большой трудоемкости процессов шлифовки и полировки спаиваемых поверхностей. Этот недостаток устраняется [30] путем обработки обеих спаиваемых поверхностей стеклоприпоем: припой наносится на каждую из подготавливаемых поверхностей; затем на вакуумном откачном poste спаиваемое место нагревается

до температуры, при которой происходит деформация слоя стеклоприпоя на обеих деталях; при этом детали придавливаются друг к другу достаточно сильно для того, чтобы образовалось вакуумплотное соединение. После откачки спай подвергается тепловой обработке, облегчающей возникновение диффузии и обеспечивающей механическую прочность спая. Температуры при этом способе спаивания достаточно низкие; для получения вакуумплотного спая достаточна температура  $350^{\circ}\text{C}$  в течение нескольких секунд, а для обеспечения молекулярной диффузии — выдержка при  $350\text{—}370^{\circ}\text{C}$  в течение 5 мин. Необходимое давление составляет от 20 до  $50 \times 10^5 \text{ н/м}^2$ , толщина покрытия из стеклоприпоя — от 0,1 до 0,5 мм.

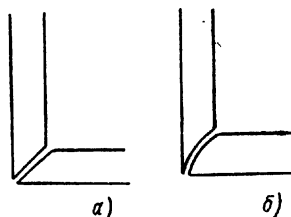


Рис. 40. Формы спаиваемых поверхностей при применении метода молекулярной диффузии: а — поверхности, отшлифованные на конус; б — отшлифованные поверхности представляют собой часть шаровой поверхности.

## Глава XV. СПАИВАНИЕ СТЕКОЛ С МЕТАЛЛАМИ

Получение вакуумплотных и механически прочных спаев металлических проводников со стеклом, в которых стеклянная оболочка обеспечивает создание в ней глубокого вакуума или атмосферы с определенным давлением и содержанием газов, дает возможность изготавливать

вакуумные приборы. При этом, если учесть необходимость выполнения разнообразных технологических требований, техника изготовления спаев оказывается достаточно сложной.

Первые впаи платиновой проволоки в стекло были получены Дэви в 1821; тот же вид спая использовался при работах с лампами накаливания и с рентгеновскими трубками. В 1913 г. был изобретен платинит с медным покрытием, через год после этого стали изготавливать впаи молибденовой и вольфрамовой проволоки в твердые стекла. В 1923 г. Хаускипер изобрел рантовые спаи меди со стеклом, в связи с чем стало возможным производство мощных передающих электронных ламп. В то же время была выявлена возможность использования железоникелевых сплавов в качестве материала для спаивания со стеклом. В 1930 г. были открыты особые свойства ковара, которые позволяли получать сложные спаи с твердыми стеклами.

В настоящее время существует достаточное количество металлов и сплавов, с которыми можно получать спаи, удовлетворяющие самым различным требованиям. Непосредственно для спаивания со стеклами пригодны лишь некоторые металлы. Важнейшим требованием для согласованных спаев является определенное соотношение в значениях коэффициентов термического расширения между стеклом и металлом, которое уже само по себе исключает использование большинства металлов в спаях. Следует сразу отбросить все металлы, имеющие коэффициент термического расширения выше  $110 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  \*. Кроме того, к металлам, предназначенным для спаивания, предъявляются следующие требования [31, 32]:

а) металл должен давать со стеклом вакуумплотный и механически прочный спай в широком интервале температур от  $-60^\circ\text{C}$  до температур, превышающих температуру трансформации стекла;

б) при спаивании металл не должен выделять газов, так как возникшие пузыри способны вызвать нарушение вакуумной плотности спая;

---

\* В качестве исключения можно привести стекло для непосредственного спаивания с медью, которая имеет  $\alpha = 180 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  (см. также § 33). (Прим. ред.)

в) металл должен иметь стабильный коэффициент термического расширения при возможных модификационных изменениях своей структуры в области температур, при которых осуществляется эксплуатация изделия (от  $-60^{\circ}\text{C}$  до температуры трансформации);

г) металл при спаивании должен быть стабилен по свойствам. В пламени или в раскаленном состоянии он не должен испаряться, плавиться или чрезмерно окисляться;

д) металл должен легко поддаваться механической формовке и вместе с тем должен быть настолько прочным, чтобы его можно было применить для укрепления системы электродов или какой-либо другой системы;

е) металл должен легко спаиваться или свариваться (например, точечной сваркой) с другими металлическими деталями; необходимо, чтобы окисный слой можно было легко удалить;

ж) металл должен быть дешевым.

Большинство металлов, применяемых для изготовления сплавов, более или менее удовлетворяет этим требованиям. Однако следует отметить, что платина, которая является наиболее подходящим металлом для спаивания с мягкими стеклами, чрезвычайно дорога; дешевые сплавы FeNi имеют при низких температурах излом на кривых термического расширения; сплавы FeCr образуют при спаивании окислы, которые устраняются с большим трудом; сплавы FeNiCo имеют на кривых термического расширения излом, обусловленный изменением модификации металла; этот излом часто возникает при температуре  $-40^{\circ}\text{C}$ . Чтобы избежать всех возможных препятствий, необходимо для каждого металла разработать специальную технологию и досконально знать причины явлений, которые могут свести на нет всю работу.

## **§ 31. Обработка металлов перед спаиванием**

Целью обработки металлов перед спаиванием является:

- а) придание спаиваемому металлу нужной формы;
- б) создание на поверхности определенного окисного слоя;

в) увеличение механической прочности спая приданием поверхности металла шероховатости;

г) снижение содержания газов, растворенных в металле;

д) обезуглероживание поверхностных слоев металлов;

е) устранение трещин с поверхности металла или их обнаружение, чтобы можно было вовремя отбраковывать детали с дефектами;

ж) уменьшение поверхностного сопротивления сплавов;

з) удаление загрязнений, которые попадают на поверхность металла при рабочих операциях.

В зависимости от характера обрабатываемых металлов следует найти такую последовательность обработки, чтобы отдельные технологические операции улучшили металл в ряде направлений. Часто приходится идти на компромисс, чтобы улучшение одних свойств не ухудшило других. Так, при механической обработке металлов, особенно хрупких, следует обращать особое внимание на то, чтобы не появились трещины. Металлы, которые подвергаются растягивающим нагрузкам, необходимо отжигать в защитной атмосфере, чтобы не возникли мельчайшие дефекты, могущие нарушить вакуумную плотность. Отжигом некоторых металлов в атмосфере водорода не только снижается содержание растворенных в них газов (п. «г»), но, если это еще и влажная атмосфера, то и уменьшается содержание углерода (п. «д»), который способствует возникновению в спае пузырей. Во время отжига при соответствующей температуре происходит рекристаллизация металла, вызывающая повышение механической прочности спая (п. «в»), а у некоторых металлов — одновременно образование поверхностного окисного слоя (п. «б»). Металлы, на поверхности которых возникают мелкие трещины, обрабатывают песком; такая обработка снимает дефектный слой, и кроме того, поверхность приобретает нужную шероховатость (п. «в»).

Металлы, не образующие необходимых для спайвания окислов, обрабатывают нанесением на их поверхность гальванического покрытия. Поверхности некоторых металлов подвергают меднению, серебрению, хромированию и т. п. Поскольку гальванические слои обладают

значительной пористостью, необходимо перед изготовлением спая осуществлять их вжигание в защитной атмосфере при температуре их плавления, что одновременно позволяет снизить сопротивление металла. Это особенно существенно при использовании металла как проводника токов высокой частоты, когда в связи с поверхностным эффектом ток течет преимущественно по поверхности проводников, а также важно в случае применения сплавов, имеющих удельное сопротивление, во много раз превышающее удельные сопротивления отдельных его компонентов. В табл. 14 приведены значения

Таблица 14

**Удельное сопротивление некоторых металлов и сплавов при 20° С**

Металлы и сплавы	Удельное сопротивление (ом·см)
Ag	0,016·10 <sup>4</sup>
Cu	0,018·10 <sup>4</sup>
Au	0,023·10 <sup>4</sup>
Mo	0,05·10 <sup>4</sup>
W	0,06·10 <sup>4</sup>
Ni	0,08·10 <sup>4</sup>
Pt	0,10·10 <sup>4</sup>
Fe	0,12·10 <sup>4</sup>
Cr	0,15·10 <sup>4</sup>
FeNiCo (54/28/18)	0,45·10 <sup>4</sup>
FeNi (50/50)	0,55·10 <sup>4</sup>
FeCr (75/25)	0,70·10 <sup>4</sup>

удельных сопротивлений некоторых металлов. Из сказанного следует, что обработка поверхности металлов перед спаиванием имеет решающее значение в технологии изготовления спаев.

## § 32. Изготовление спаев стекла со сталью

В связи с низкой стоимостью сталь часто применяется при изготовлении спаев. Однако в бусиновых спа-

ях сталь используется редко, хотя возможности ее применения постоянно изучаются. Главной причиной ограниченного использования стали в спаях со стеклом является слишком высокое значение ее коэффициента термического расширения:  $\alpha_{20-300^{\circ}\text{C}} = 151 \cdot 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ , что требует, например, для бусиновых спаев применения стекла с существенно более высоким коэффициентом термического расширения, чем у обычно применяемых свинцовых стекол.

В последнее время был разработан целый ряд стекол для спаивания со сталью, например стекло (14), который удовлетворяет не только требованию высокого коэффициента термического расширения, но и требованию высоких значений  $T_{\text{к}} - 100$ , так что такие стекла могли бы применяться в производстве ножек электронных ламп. Вместе с тем, слишком малая термостойкость свободных спаев почти исключает применение стали в бусиновых спаях. Однако сталь находит широкое применение в сжатых окошечных спаях; такие спаи имеют высокую термостойкость, так что в этом случае могут быть использованы стекла с более высокими коэффициентами термического расширения, чем даже у обычных мягких, чаще всего свинцовых стекол. Большое различие в коэффициентах термического расширения спаиваемой пары материалов здесь сказывается благоприятно на качестве спая, так как возникающие напряжения являются напряжениями сжатия, что было обосновано в гл. X. Типичным примером является газоразрядная лампа TESLA 11TN (40), где для оболочки применена ковкая сталь, внутренний электрод изготовлен из сплава FeNi, а вся система закрыта окошком из стекла PN (6,7) (рис. 41).

Из рисунка видно, что окошечный спай является в данном случае разновидностью обычного согласованного спая. Стальная оболочка производит на стекло сильное давление в радиальном, осевом и касательном направлениях, что обеспечивает вакуумплотный спай стали со стеклом, несмотря на то, что разность коэффициентов термического расширения составляет приблизительно  $60 \cdot 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ .

Недостатком стали является ее способность легко окисляться. В раскаленном состоянии на стали образуется пористый слой окислов, которые с трудом раство-



ряются в стекле и тем самым препятствуют получению вакуумплотного спая. Это нежелательное свойство стали может быть устранено специальной технологической обработкой ее перед спаиванием. Для бусинкового спая эта технология значительно важнее, чем для сжатых окошечных спаев, где радиальное сжатие повышает вакуумную и механическую прочность спая. Возникновению на поверхности вредных окислов можно воспрепятствовать нанесением на сталь слоя стекла после соответ-

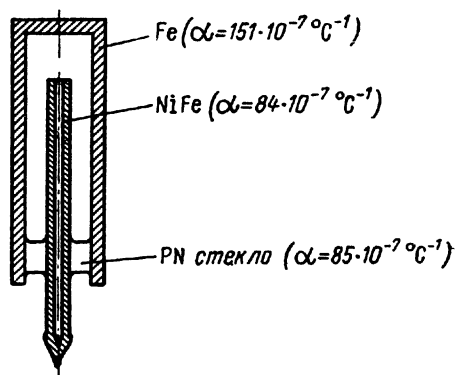


Рис. 41. Соотношения коэффициентов расширения в разрядной лампе TESLA 11TN (40).

ствующего окисления в определенной атмосфере, нанесением эмали или созданием на поверхности стали покрытия из металла, который образует окислы, благоприятствующие получению удовлетворительного спая. Наконец, поверхность стали может быть обработана растворами солей, дающих возможность получения нужных окислов и способствующих хорошему смачиванию стеклом.

Создание на поверхности стали необходимых окислов достигается термической обработкой в атмосфере влажного водорода. Этот метод был усовершенствован Фикесом [33], предложившим осуществлять спекание и окисление спая одновременно при одном пропускании образца через печь с нормальной атмосферой. Фикес обнаружил, что при правильно выбранных размерах зерна в суспензии стеклянного порошка, которая применяется для остекловывания стали, окисление приводит

к образованию окисла с благоприятными для получения сплавов свойствами. Для свинцового стекла (8), применяемого при получении сплавов и покрытий, оптимальный средний размер зерна составляет 5 мкм. Однако наиболее широко применяются эмали с добавками окислов, повышающих адгезию стекла к металлу. Речь идет о мотодике, применяемой в технике эмалирования. Эмаль содержит около одного процента закиси никеля или кобальта, которые в нагретом состоянии легко растворяются и, приходя в соприкосновение с железом, передают ему свой кислород. Происходит прочное внедрение окиси в основной металл, что гарантирует хорошую механическую прочность. Растворенная окись железа увеличивает степень расширения эмали вблизи границы металл — стекло и также увеличивает прочность спая.

На поверхность стали гальваническим способом может быть нанесена пленка меди, которая характеризуется хорошей адгезией к стеклу. Необходимо применять тонкие покрытия с толщиной около 3 мкм. Для нанесения медных покрытий пригодны щелочно-цианистые растворы, дающие покрытия, имеющие хорошее сцепление с подложкой. Однако наилучшим методом является хромирование поверхности стали путем нанесения хрома из газовой фазы. Этот метод позволяет получить на поверхности стали покрытие, окислы которого хорошо смачиваются стеклом. Хром диффундирует в сталь, и, таким образом, возникает сплав, в котором содержание хрома постепенно уменьшается с увеличением расстояния от поверхности металла.

По этому методу на сталь, нагретую в водородной печи, действуют хлористым водородом, который пропускают через металлический хром. Возникающая хлор-окись хрома  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  разлагается на поверхности стали с образованием хлористого железа, которое сублимируется, и хрома, который диффундирует в железо. Таким же способом обрабатываются и другие металлы, для которых нет полной гарантии образования необходимых типов окислов. Это особенно важно для молибдена и для сплавов никеля с железом. Хромирование можно осуществлять и гальваническим способом.

В производстве простейшей технологией является технология обработки поверхности стали при помощи некоторых солей [34]. Технология заключается в том, что

стальные детали погружаются в кипящий раствор смеси углекислого натрия и тетрабората натрия. После выравнивания температур стальные детали вынимаются из ванны, высушиваются и отжигаются при температуре 800—850° С. На поверхности металла образуется связанная стекловидная пленка с растворенным окислом. После такой обработки проводится спаивание металла со стеклом. Для ванны используется на литр воды 60 весовых частей буры и 20 весовых частей соды. Спаивание можно проводить и без предварительного отжига поверхности, обработанной солями. Описанный метод применим и для остальных сплавов железа.

На примере газоразрядной трубки было показано, что в случае комбинированных спаев окошко впаивается таким образом, чтобы возникшие напряжения не были слишком велики, так как иначе нельзя избежать напряжений растяжения. При применении стали в сочетании с обычным мягким стеклом возникающие радиальные растягивающие напряжения могут привести к отрыву стекла от металла. Если изготовление бусинкового (стержневого) и окошечного спаев проводится одновременно, что легко осуществимо при использовании стекла, получаемого спеканием порошка, то напряжения сжатия, связанные с бусинковым спаем, могут частично уравновесить напряжения растяжения, связанные с окошечным спаем; результатом является комбинированный спай, где сталь применена и для наружного, и для внутреннего металлов. Обязательным условием являются достаточно высокие значения напряжений сжатия. Это условие может быть выполнено, если оболочка изготовлена из достаточно толстого материала.

Напряжения растяжения в стекле существенно снижаются, если соотношение наружного и внутреннего радиусов металлической оболочки определяются уравнением (отклонение от этого значения в сторону уменьшения должно быть не более 5%):

$$\frac{r_2}{r_3} = \sqrt{\frac{E_3 - E_2}{E_3 + E_2(1 - 2\mu)}}, \quad (32)$$

где  $E_2$  — модуль упругости стекла;  
 $E_3$  — модуль упругости металла;  
 $r_2$  — внутренний радиус оболочки;

$r_3$  — наружный радиус оболочки;

$\mu$  — коэффициент Пуассона.

Следовательно, толщина наружного кольца должна составлять 25—30% наружного радиуса.

Таким способом можно изготавливать весьма ценные спаи из дешевой стали и обычного свинцового стекла. Конструкция таких спаев имеет особое значение в тех случаях, когда внутренний проводник используется для коммутирования больших токов, поскольку сталь имеет в 4—6 раз более высокую электропроводность, чем лю-

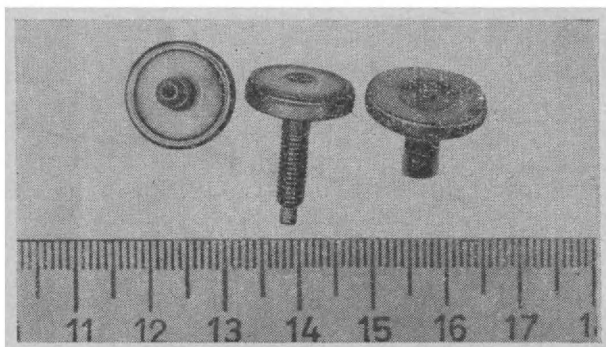


Рис. 42. Концентрический комбинированный спай. Металлические детали изготовлены из стали; стеклянные детали получены из свинцового стекла (8) стеклопорошковым методом. Ввод изготовлен из трубочки, которая перед впаиванием подверглась меднению.

бой из сплавов железа, применяемых для получения спаев (рис. 42).

Внутренний проводник (ввод) в зависимости от условий может иметь форму стержня или трубочки. Для получения необходимого напряжения сжатия не обязательно, чтобы вся металлическая оболочка имела требуемую толщину; достаточно только сделать оболочку утолщенной в месте спая или это место снабдить зажимным кольцом. Оба способа представлены на рис. 43.

В последнее время развивается производство миниатюрных сжатых спаев, которые, в частности, применяются как вакуумплотные вводы в конденсаторах. Наружное кольцо в таких спаях изготавливается из стали, внутренняя трубочка — из другого спаиваемого со стеклом металла, спай осуществляется с помощью стекло-

таблетки, полученной спеканием стеклянного порошка. После получения спая металлические детали покрываются медью, никелем и оловом.

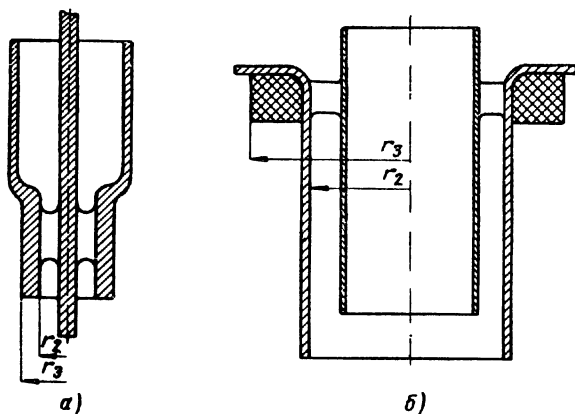


Рис. 43. Комбинированные спай со сталью. Стержневой и окошечный спай изготовлены из стали, стекло свинцовое (8). Для предотвращения появления растягивающих радиальных напряжений в стержневом спае наружная стальная трубка утолщена (а) или снабжена стальным зажимным кольцом (б).

### § 33. Спаивание стекол с медью и платинитом

Высокое значение коэффициента термического расширения меди ( $\alpha = 180 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ) не дает возможности применять ее в согласованных спаях со стеклом\*. Зато медь широко применяется в дисковых и рантовых (ножевидных) трубчатых спаях (см. гл. XI), а также в форме платинита — биметаллической железоникелевой проволоки с медным покрытием. В обоих случаях используется большая текучесть меди, благодаря которой напряжения, вызванные различием коэффициентов термического расширения, снижаются до безопасных значе-

\* Фирма The General Electric Company Ltd, Wembley варит специальное стекло для получения прямых спаев с медью. Марка стекла CS63. Оно используется в качестве проходных изоляторов в мощных транзисторах. Поверхность стекла должна быть подвергнута гидрофобизации вследствие его низкой влагостойкости.

ний. В рантовых и дисковых спаях соответствующим уменьшением толщины стенок медной трубки или диска можно настолько снизить напряжения в стекле, что такие заготовки будут пригодны для спаивания не только с мягкими, но в случае необходимости и с твердыми стеклами и даже со стеклами типа Пирекс (1, 32) при разности коэффициентов термического расширения около  $150 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ .

Для спаивания пригодна медь, не имеющая тенденции к «водородной болезни». Этот дефект проявляется в том, что после отжига в водородной среде медь становится чрезвычайно хрупкой и вследствие этого непригодной для спаивания со стеклом. Даже едва заметные признаки «водородной болезни» меди приводят к нарушению вакуумной плотности спаев. Возникновение этого явления можно объяснить следующим образом: находящаяся на поверхности кристаллов тонкая пленка окислов обуславливает при восстановлении в водороде появление водяного пара, который разрывает межкристаллическое сцепление. По этой причине следует контролировать содержание кислорода в бескислородной меди; оно не должно превышать величины 0,04%. Кроме того, необходимо контролировать содержание некоторых элементов, добавляемых в торговые сорта меди в качестве раскисляющих агентов, которые могут ухудшить сцепление окислов с металлом. Особенно вредное действие оказывает фосфор, содержание которого вследствие этого обычно ограничивают величиной 0,003% и кремний (допускается содержание не более 0,75% по весу). Этим требованиям отвечает медь, получаемая плавкой в вакууме, марки МВ, в которой содержание вредных примесей не превышает  $5 \cdot 10^{-3}\%$ . Такая медь имеет, кроме того, очень низкое электрическое сопротивление.

Трудности в изготовлении рантовых спаев состоят в том, что при росте кристаллов до 0,1—0,15 мм размер кристаллов оказывается сравнимым с толщиной ранта (лезвия). По данным Любимова [24], рост кристаллов можно значительно сократить, используя медь, раскисленную марганцем (от 0,05 до 0,5%). Размер кристаллов в такой меди не превышает 0,05 мм. Серьезным недостатком этого сорта меди является увеличение электрического сопротивления на 10—15% и ухудшение формовочных свойств.

Перед изготовлением спая медь обрабатывается погружением на несколько секунд в раствор азотной кислоты, затем она быстро промывается водой для удаления остатков кислоты и, наконец, промывается в дистиллированной воде. После такой химической обработки медная деталь отжигается в пламени и погружается в насыщенный раствор буры. После высушивания в пламени на поверхности меди образуется стекловидная пленка.

Изготовление спая, которое проводится на стеклодувном станке-автомате или путем высокочастотного нагрева, лучше осуществлять сразу после обработки бурой, так как слой буры-гигроскопичен, а присутствие воды может вызвать в спае возникновение пузырей. Для контроля прочности окисного слоя рекомендуется такой метод [25]: испытуемый образец меди отжигается в воздухе в течение 0,5 час при  $850^{\circ}\text{C}$ , затем погружается в холодную воду; при этом испытании пленка окислов не должна отслаиваться от образца.

Спай должен иметь ярко-красный цвет, обусловленный присутствием закиси меди  $\text{Cu}_2\text{O}$ , имеющей хорошее сцепление и со стеклом, и с металлом. Черная окись меди  $\text{CuO}$  абсолютно непригодна для получения спая. В противоположность широко распространенному мнению, закись меди образуется при быстром нагреве до  $750^{\circ}\text{C}$ , в то время как окись меди возникает при отжиге ниже этой температуры. При длительном спаивании может произойти полное растворение закиси меди, и спай будет цвета чистой меди. Такой спай также является удовлетворительным.

При изготовлении рантовых спаев медь обычно покрывается стеклянным бортиком. Целью этой операции является сокращение времени спаивания меди со стеклом и придание удобной формы месту соединения стекла с металлом. Последовательность операций видна из рис. 44. Трубочатые спаи изготавливаются на стеклодувном станке.

После изготовления спая медь снова обрабатывается в кислотах или электролитически для удаления окислов.

Можно заметить, что в то время как дисковые спаи применяются достаточно широко, рантовые спаи используются неохотно, главным образом из-за трудностей обеспечения их вакуумной плотности и из-за их малой

механической прочности. Медь нельзя заменить другим металлом там, где необходима высокая теплопроводность, например в передающих электронных лампах с внешним анодом, охлаждаемым водой или воздухом, и т. п. Замена может быть решена так: собственно спай изготавливается из ковара, а на коваровое кольцо серебряным припоем припаяется медная деталь. Само собой разумеется, что в этом случае можно применять молибденовое стекло. В связи с тем, что серебро диффун-

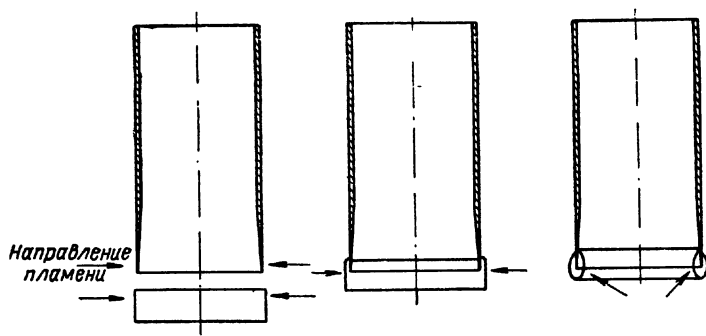


Рис. 44. Остекловывание при раптовом (ножевидном) спая с медью.

дирует между кристаллами ковара и может тем самым вызвать нарушение вакуумной плотности, следует сначала электролитическим способом покрыть ковар медью, затем отжечь в водородной атмосфере, чтобы медь расплавилась, и только потом спаять серебряным припоем. Преимущество этого метода состоит в том, что медь не диффундирует в металл, а смачивание поверхности меди серебряным припоем осуществляется лучше, чем поверхности ковара.

Способы, приведенные здесь для технологии спаивания меди, относятся и к платиниту. Этот материал дал возможность наладить производство громадного количества ламп накаливания и до сих пор применяется всюду, где необходимо изготавливать вакуумплотные впаи в мягкие стекла и где не требуется высокая прочность ввода.

Изобретение платинита принадлежит Элдеру (1913 г.). В СССР этот материал получил такое название, так как заменяет платину. Однако в некоторых западных стра-



нах под тем же названием подразумевается сплав FeNi. В Англии платинит носит название дюмет (dumet), в Германии — провод Финка.

Платинит представляет собой провод из сплава FeNi, содержащего 41—43% Ni, покрытый медной оболочкой, которая по весу составляет 25—30% веса всего провода. В зависимости от способа изготовления между ядром и оболочкой проложена латунная или лучше серебряная фольга, а иногда электролитически осажденный слой никеля.

Существуют два основных способа получения платинита. Старый способ основан на том, что железоникелевый стержень покрывается оболочкой из фольги, и на весь провод насаживается медная трубка. Затем образованная пара подвергается ковке и вытягиванию с соответствующими операциями промежуточного отжига. Готовая проволока обрабатывается бурой. Более современный способ состоит в электролитическом осаждении меди на железоникелевой проволоке. На очищенную жилу провода сначала электролитически наносят никель, а затем медь. Как только толщина медного покрытия достигнет требуемого размера, производится отжиг в атмосфере водорода, после чего осуществляется специальная обработка, описание которой приведено выше.

Проволока подвергается непрерывной обработке бурой по следующему способу: нагревается до 800°С, затем погружается в насыщенный раствор буры при температуре ванны около 60°С, после чего пропускается через печь, где слой буры оплавляется.

Платинитовая проволока вырабатывается диаметром от 0,2 до 0,8 мм. При применении провода больших размеров может возникнуть чрезмерное напряжение в спае. Коэффициент термического расширения платинита в осевом направлении составляет от 80 до  $100 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , в то время как в радиальном направлении он значительно меньше и равен около  $60 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ . Кроме того, кривая термического расширения имеет излом в области высоких температур, что объясняется свойствами железоникелевой жилы провода. Несмотря на это, спаи со свинцовым стеклом оказываются безукоризненными, что в значительной степени обусловлено проявлением текучести медной оболочки провода. Учитывая стоимость платинита, вводы часто изготавливаются в ви-

де двухзвенных, при которых вакуумплотный спай обеспечивается введением платинита, а токоподвод осуществляется из сплава меди, или трехзвенных, когда с одной стороны к платиниту приваривается проводник из медного сплава, а с другой стороны — проволока из никелевого сплава, которая является опорой для всей системы или создает контакт с патроном.

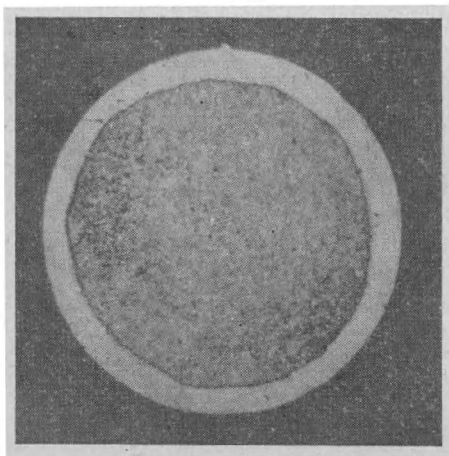


Рис. 45. Поперечный металлографический шлиф годной платинитовой проволоки.

Часто встречающимся неприятным видом брака в спаях с платинитом является нарушение вакуумной плотности. Если в спае обнаруживаются трещины, это чаще всего вызвано дефектами в платините, которые могут быть выявлены при помощи металлографического микроскопа. Из-за таких дефектов может произойти отрыв провода в спае от стекла. За место отрыва можно ошибочно принять серебристый канал, который может остаться в спае вследствие слишком слабого сжатия размягченного при высокой температуре стекла, особенно при изготовлении вводов из толстой проволоки. Поэтому рекомендуется при впаивании в стекло вводов с диаметрами более 0,7 мм предварительно покрывать впаиваемый провод стеклянной оболочкой.

При выяснении качества впаивания по цвету необходимо осмотреть впаивание со всех сторон, так как присутствие

вредных окислов может проявиться в виде черной нитевидной полоски в том месте спая, в котором стекло размягчалось в последнюю очередь.

На рис. 45 изображен правильно изготовленный платинитовый провод. При двухзвенных или трехзвенных вводах необходимо обращать внимание на то, что при сваривании проводников медная проволока в месте свар-

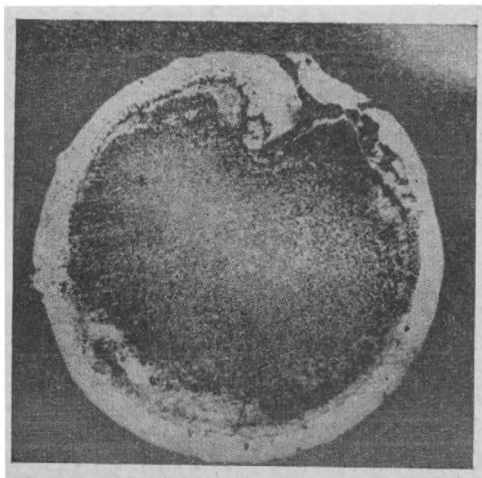


Рис. 46. Поперечный металлографический шлиф бракованного платинита (грубое повреждение оболочки провода при изготовлении двухзвенного спая).

ки плавится, что может вызвать отклонения в размерах по диаметру. На рис. 46 изображены изменения в диаметре платинита при его сваривании, а на рис. 47, 48 — основные виды дефектов в изготовлении платинита.

Нарушения вакуумной плотности вводов из платинита возникают также в тех случаях, когда обработанный бурой провод долго хранится на складе. При этом происходит нарушение целостности пленки буры вследствие повреждения ее влагой воздуха; эти дефекты не видны невооруженным глазом, но именно они, как правило, приводят к браку при изготовлении спаев. Поэтому ре-

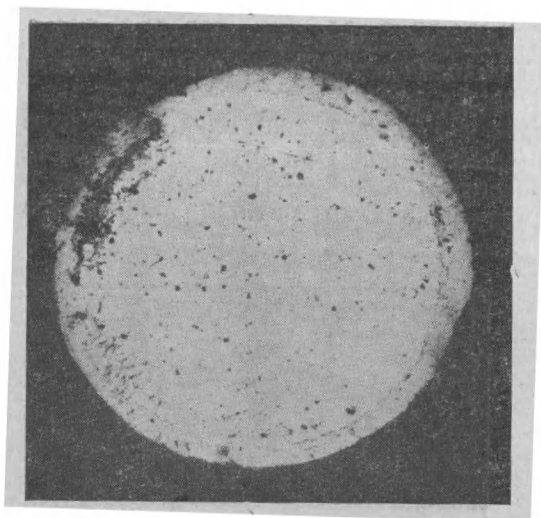


Рис. 47. Поперечный металлографический шлиф бракованного платинита (трещина между жилой и оболочкой).



Рис. 48. Поперечный металлографический шлиф бракованного платинита (отклонение от соосности жилы и оболочки).

комендуется проводить повторную обработку провода бурой непосредственно перед применением; при этом даже нет необходимости в удалении старого покрытия.

### § 34. Спаивание стекол с платиной

С точки зрения технологии изготовления спаев пригодны обычные сорта платины. Примеси других металлов платиновой группы, которые сопровождают самородную платину, не влияют на качество спаев. Платина изготавливается во всех формах, применяющихся в спаях, т. е. в форме проволоки, стержней, пластинок и трубок. Коэффициент термического расширения платины  $\alpha_{20-100} = 90,7 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  и высокая текучесть позволяют спаивать платину со всеми видами мягких стекол, имеющих коэффициент термического расширения от 80 до  $100 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ . Платина является, безусловно, лучшим металлом для получения надежных вакуумплотных спаев. К ее положительным свойствам относятся низкое удельное сопротивление, высокая температура плавления и абсолютная химическая стойкость на воздухе. Из платины можно изготавливать и очень тонкие вводы, так как нет опасности пережечь металл. Платину в виде трубок можно спаивать и с твердыми стеклами, но в этом случае отношение между внешним диаметром и толщиной стенок не должно превышать величины 15:1. Если необходимо впаять ввод в твердое стекло, то платина может иметь форму трубочки с внутренним диаметром около 1 мм и толщиной стенок от 0,05 до 0,1 мм.

Перед спаиванием платина часто обрабатывается только промывкой в трихлорэтилене, однако лучше производить травление в царской водке (одна часть азотной и три части соляной кислоты). Восстановление в защитной атмосфере не требуется. Впаянный металл обладает серебристым блеском.

В связи с высокой стоимостью платину применяют только в тех случаях, когда ее цена возмещается необходимой надежностью спая. В передающих электронных лампах из платины изготавливаются некоторые специальные трубчатые спаи. Платиновая тонкая проволока вплавляется в стенки фотоэлементов, где она создает контакт с фотокатодом; платина применяется в производстве спаев в супериконоскопах и суперортиконах.

С применением платинитового провода с жилой из железоникелевого сплава, который также может использоваться в специальных спаях, расход платины сократился на 30%.

## § 35. Спаивание стекол со сплавами железа

Высокий коэффициент термического расширения железа может быть снижен путем сплавления его с никелем, хромом, никелем и кобальтом или добавками других металлов. Достоинством таких сплавов является их хорошая пластичность, позволяющая применять их и в спаях сложной формы. Главный их недостаток — большое удельное сопротивление — усложняет их применение в качестве вводов для токов высокой частоты. Однако соответствующей поверхностной обработкой поверхностная проводимость может быть увеличена, так что такие сплавы обладают почти универсальной применимостью. Сплавы железа с хромом применяются для изготовления спаев с мягкими стеклами, сплавы никеля с железом — также для спаев с мягкими стеклами с более низким коэффициентом термического расширения, а сплавы железо — никель — кобальт — для спаивания с твердыми стеклами.

Очень давно выпускаются сплавы железа с никелем. Эти металлы можно сплавливать в любых соотношениях. Следует отметить, что с добавлением никеля коэффициент термического расширения железа сначала резко падает, минимальным значением  $\alpha$  отличается сплав с 36% Ni ( $\alpha_{20-100^{\circ}\text{C}} = 10 \cdot 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ), а потом снова растет (рис. 49)\*. Сплавы FeNi на кривых термического расширения при сравнительно низких температурах имеют излом, выше которого кривая термического расширения круто идет вверх. Этот излом связан с потерей магнитных свойств; температура, которая ему соответствует, называется точкой Кюри. На рис. 50 представлены кривые термического расширения некоторых сплавов; из кривых следует, что с повышением содержания никеля

---

\* Свойства этих сплавов изучены Шарлем Э. Гильомом, директором международного комитета мер и весов в Севре. Сплав с 36% Ni (инвар) рекомендован им для производства точных приборов.

возрастает температура, при которой на кривой появляется излом. Сплав FeNi с малым коэффициентом термического расширения и высокой температурой, при которой наступает излом кривой их расширения, не существует. Поэтому FeNi сплавы применяются только для спаивания с мягкими стеклами, когда температура излома близка к температуре трансформации стекла. Для

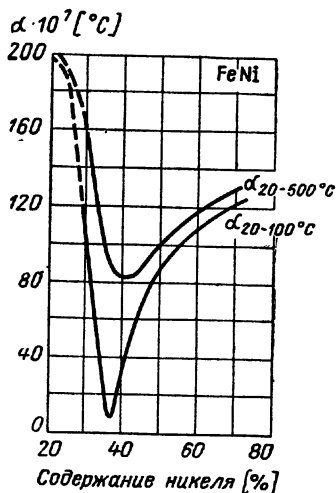


Рис. 49. Изменения среднего коэффициента термического расширения сплава FeNi в зависимости от содержания никеля.

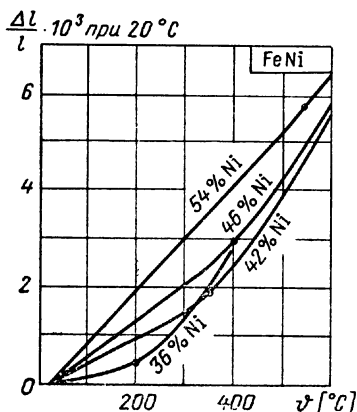


Рис. 50. Кривые термического расширения сплавов FeNi с выраженными точками излома [35].

стекло справедливо обратное правило: стекла с малым коэффициентом расширения имеют высокую температуру трансформации и наоборот.

Интересно отметить, что частичная замена никеля кобальтом уменьшает коэффициент термического расширения системы без смещения точки Кюри. Например, сплав FeNi (46%) имеет  $\alpha = 70 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , а точку Кюри при  $430 \text{ } ^\circ\text{C}$ . Заменой никеля кобальтом (18% Co) коэффициент термического расширения снижается до  $43 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , а точка Кюри не меняется. Сплав FeNi с  $\alpha = 43 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  имеет точку Кюри при  $380 \text{ } ^\circ\text{C}$ , т. е. неприменим для спаивания с твердыми стеклами. Это

открытие послужило причиной развития работ со сплавами, называемыми фернико, ковар или сивар, которые применимы для спаивания с твердыми стеклами в тех случаях, когда нельзя найти пригодного металла с высокой пластичностью. Такие тройные сплавы обеспечили производство коротковолновых электронных ламп, в которых необходимы сложные спай с твердыми стеклами.

Неожиданная сложность при применении сплавов FeNiCo возникла, когда было установлено, что с повышением содержания кобальта растет не только температура Кюри, но и температура изменения модификации сплава (точка  $A_{r3}$ ) с  $\gamma$  (аустенит) на  $\alpha$  (мартенсит). Поскольку  $\alpha$ -модификация имеет значительно более высокий коэффициент термического расширения, чем  $\gamma$ -модификация, коэффициент термического расширения по достижении температуры, соответствующей  $A_{r3}$ , меняется, т. е. при нагреве ковар имеет коэффициент расширения, соответствующий  $\alpha$ -модификации, поэтому должно наступить разрушение спая со стеклом.

В связи со сказанным, необходимо выбирать сплав, имеющий точку  $A_{r3}$  ниже температур, которые могут встретиться в природе. Сплавы, для которых точка  $A_{r3}$  соответствует температуре  $-80^\circ\text{C}$ , будут абсолютно надежны. Однако точка Кюри для сплавов, отвечающих этому условию, располагается ниже температуры трансформации стекол, применяемых для спаивания с молибденом, поэтому нужно было разработать специальные стекла для спаивания с коваром, которые имеют коэффициент термического расширения такой же, как у молибденовых стекол, но более низкую температуру трансформации.

При обработках ковара перед спаиванием необходимо иметь в виду возможную смену модификации  $\gamma$  на  $\alpha$ , так как частичная перекристаллизация происходит в холодном состоянии при механической обработке; поэтому перед использованием ковар необходимо подвергнуть достаточно длительному отжигу при высокой температуре. Хорошие результаты дает отжиг ковара в атмосфере влажного водорода, когда одновременно с поверхности металла удаляется углерод, который оказывает вредное влияние на качество спая. Опыт показывает, что выдержка от 15 до 30 мин при температурах 900—1 000°C обеспечивает выполнение обоих условий.



Таблица 15  
Свойства чехословацких сплавов железа, применяемых для изготовления сплав [36]

Состав и свойства сплавов	Ковар	FeNi II	FeNi III	FeNi I	FeNiCr <sub>8</sub>	FeCr
% -ное соотношение элементов в данных сплавах:						
Химический состав:						
Ni	28,2—28,8	47—48	48—49,5	49,5—51	47,5—49	1% максимумно
Co	17,9—18,5	—	—	—	—	—
Cr	0,25	—	—	—	4,5—5,5	не менее 23,5—28,0
Примесные элементы	0,25	0,1—0,5	0,1—0,5	0,1—0,5	—	Мп 0,2% максимумно Si 1% максимумно P+S 0,035% максимумно
Fe	Остальное	Остальное	Остальное	Остальное	Остальное	Остальное
Физические свойства:						
σ 20—300° [°C <sup>-1</sup> ]	(46—54) · 10 <sup>-7</sup>	(82—90) · 10 <sup>-7</sup>	(88—95) · 10 <sup>-7</sup>	(93—99) · 10 <sup>-7</sup>	(93—99) · 10 <sup>-7</sup>	(96—109) · 10 <sup>-7</sup>
Точка Кюри [°C]	420	430	455	470	350	—

Повышение же температуры отжига выше  $1100^{\circ}\text{C}$  приводит к возникновению мартенситной структуры.

Точку Кюри снижают некоторые примесные элементы; при этом содержание марганца не должно превышать  $0,5\%$ , кремния  $0,2\%$ , а углерода  $0,05\%$ . Стабильность ковара при низких температурах обеспечивается малыми количествами меди и хрома, которые специально добавляются в сплав до  $0,25\%$ . Содержание основных компонентов в сплавах с течением времени установилось на  $28\%$  никеля и от  $18$  до  $23\%$  кобальта (остальное железо). Коэффициент термического расширения для ковара  $\alpha_{20-300^{\circ}\text{C}} = 48 \div 77 \cdot 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ , а точка Кюри от  $420$  до  $515^{\circ}\text{C}$ . Свойства чехословацких сплавов железа приведены в табл. 15.

Из сказанного следует, что для применения ковара решающим свойством является стабильность его структуры. Контроль за этим свойством осуществляется отжигом образца при  $1000^{\circ}\text{C}$ , охлаждением при  $-80^{\circ}\text{C}$  и последующим измерением коэффициента термического расширения. Повышение коэффициента термического расширения свидетельствует об изменении структуры с  $\gamma$ - на  $\alpha$ -модификацию, в чем можно убедиться путем изготовления шлифа. При этом меняется и электропроводность, что также может служить для контроля.

Фирма Société métallurgique d'Imphy, вырабатывающая ковар марки Дильвер Р, рекомендует для контроля ковара следующий способ: испытуемый образец отжигается в течение  $0,5$  час при  $1100^{\circ}\text{C}$ , т. е. при температуре, которая обуславливает изменение модификации; затем образец спаивается со стандартным стеклом, спай охлаждается в твердой углекислоте при  $-79^{\circ}\text{C}$  и после нагрева до комнатной температуры проводится измерение напряжений. Достоинство этого метода заключается в том, что он учитывает также влияние напряжений на изменение структуры (рис. 51).

Трудности выработки сплавов FeNi и особенно FeNiCo состоят не только в требовании отсутствия окисляющих веществ, которые вызывают необходимость плавки в защитной атмосфере, но и в необходимости точно соблюдать содержание отдельных компонентов. На рис. 52 приведены кривые изменения напряжений в зависимости от температуры при изменении содержания

никеля на 1%, что уже может вызвать затруднения при получении сплавов.

При добавлении хрома к железу коэффициент расширения системы снижается (рис. 53). В практике применяются сплавы, содержащие 23—27% хрома, в которых коэффициент термического расширения уменьшается по сравнению с чистым железом до значений ниже

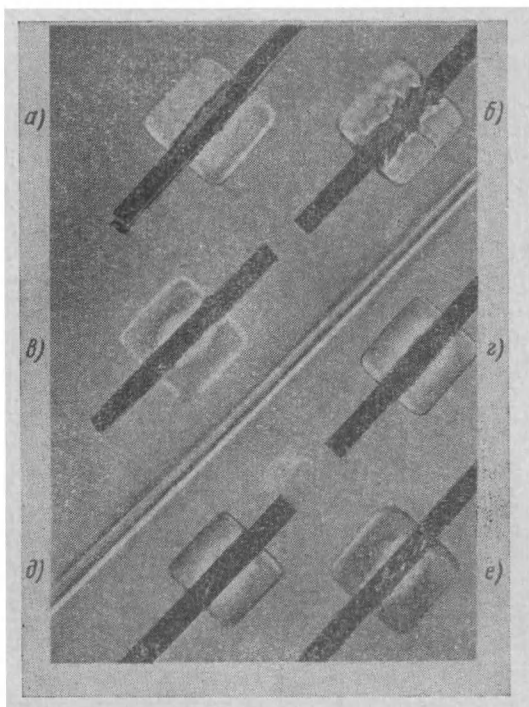


Рис. 51. Испытания напряжений в саях ковара Дильвер П (Dilver P) с боросиликатным стеклом [37]. Измерения проводились в поляризованном свете при 20° С. Стекланный штабик изогнут так, что на внешней части дуги обнаруживается синяя окраска (растяжение), а на внутренней части дуги — желтая окраска (сжатие). Рисунок напечатан в чернобелом варианте:

образец *a* — спай разрушился при погружении в жидкий азот под влиянием сильных напряжений; образцы *b* и *c* — растягивающие осевые напряжения возникли при изменении модификации после погружения в жидкий азот. Оба образца разрушились; образец *г* — низкое осевое сжимающее напряжение; модификация металла не изменилась даже при погружении в жидкий азот; образец *д* — сжимающее осевое напряжение; образец отожжен при 100° С в течение 0,5 час; образец *e* — растягивающее осевое напряжение; образец отожжен при 1200° С в течение 0,5 час; модификация изменилась.

$109 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  ( $\alpha_{\text{железа}} = 151 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ); при этом уже появляется возможность спаивания тонких проводников с обычным свинцовым стеклом или применения стекол

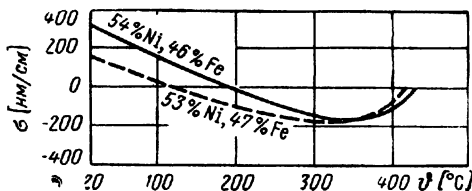


Рис. 52. Изменения напряжений, обусловленных различием коэффициентов расширения, в спаях сплава FeNi со стеклом 123а при изменении содержания Ni на 1% [38].

для спаивания с феррохромом при коэффициенте расширения ( $\alpha_{20-300} = 100 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ). Сплавы с более высоким содержанием хрома не применяются в связи с их низкой пластичностью.

Низкая текучесть феррохромового сплава с содержанием хрома 23% часто вызывает осложнения, так как изготовленные из него изделия обычно содержат опасные мелкие трещины (рис. 54). Этот сплав производится в виде стержней, проволоки и тонкого листа для выработки изделий любой требуемой формы. Однако для получения тонкого листа сплавы FeCr часто заменяют сплавом FeNiCr, который имеет гораздо более высокую текучесть. В производстве электроннолучевых трубок с металлическими конусами

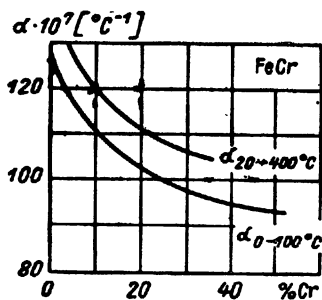


Рис. 53. Изменения коэффициентов термического расширения сплава FeCr в зависимости от содержания хрома [41].

сплав FeCr с 23—27% Cr заменен сплавом с меньшим содержанием хрома (около 18%), что несколько повысило коэффициент расширения, однако уменьшило трудности, связанные с изготовлением конусов из малопластичного материала.

В сплаве FeCr железо находится в α-модификации во всем интервале температур тепловой обработки, так

что кривая расширения имеет линейный характер, однако это справедливо лишь при условии, что сплав содержит очень мало углерода. Вместе с тем некоторые примеси (С, Ni, N) могут так влиять на изменение модификации, что модификационный переход  $\alpha \rightarrow \gamma$  происходит при гораздо более низких температурах чем  $1000^\circ\text{C}$  \*. Поскольку  $\gamma$ -железо имеет более высокий коэффициент

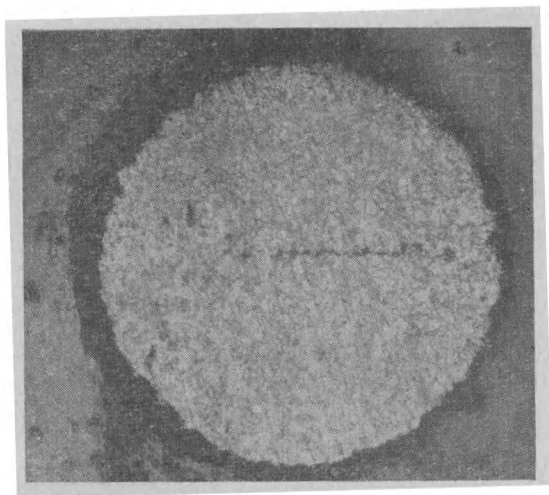


Рис. 54. Поперечный металлографический шлиф ввода из феррохрома с опасной трещиной внутри. Трещина была обнаружена при помощи гелиевого течеискателя.

расширения, надежность спаев существенно снижается. С добавлением хрома в сплав FeNi коэффициент расширения системы несколько повышается. Для впаивания анодного ввода в электроннолучевых трубках применяется сплав FeNiCr (5), имеющий оптимальный коэффициент термического расширения для спаивания с барийлитиевым стеклом (10).

Недостатком сплавов, содержащих хром, является сложность их электролитической металлизации в связи

\* Значительное содержание углерода нежелательно и по той причине, что способствует межкристаллической коррозии сплава FeCr при его травлении в кислотах перед гальваническим серебрением, поэтому содержание углерода в 0,2% следует считать предельным.

с образованием на поверхности окиси хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , удаление которой создает известные трудности. Гальваническая металлизация необходима не только для повышения устойчивости к коррозии, которая может усугубляться тем, что ток высокой частоты проходит не равномерно по всему сечению проводника, а только по его поверхностному слою. Дюзинг [38] рекомендует новый состав сплава FeNi с марганцем, который дает со свинцовым стеклом (123а) спай почти без напряжений и который легко подвергается гальванической металлизации. Этот сплав содержит 48% Ni, 47% Fe и 5% Mn.

### § 35а. Поверхностная обработка сплавов железа

Способы поверхностной обработки сплавов FeNi, FeNiCo и FeNiCr весьма сходны между собой; существенно отличается от них обработка сплава FeCr. При производстве деталей из сплавов первой группы, которые часто подвергаются неоднократным сильным растягивающим нагрузкам, необходимо проводить промежуточный отжиг в защитной атмосфере. Оптимальная температура отжига составляет  $800^\circ\text{C}$ ; при более высоких температурах происходит рост кристаллов, который вызывает трудности при вытяжке. После механических операций и обезжиривания в трихлорэтилене детали подвергают химическому или электролитическому травлению.

Целью этой обработки является удаление поверхностного слоя, который содержит посторонние включения, а нередко и мелкие царапины и трещины. Одновременно поверхности придается необходимая шероховатость. Наиболее удачным является электролитический метод. В качестве электролита используется 5—10%-ный раствор серной кислоты или 1%-ный раствор поваренной соли в 5—10%-ной соляной кислоте; обычно используемое напряжение составляет 10—12 в при плотности тока  $1,75 \text{ а/см}^2$ . Мелкие детали травят в смеси 10%-ной соляной и 10%-ной азотной кислот при температуре  $70^\circ\text{C}$  или в соляной кислоте концентрации 1 : 1, а затем в смеси раствора щавелевой кислоты с перекисью водорода. Применяют следующий состав травильной ванны: на один литр воды берется 25 г щавелевой кислоты и

40 мл 30%-ной перекиси водорода. После промывки в дистиллированной воде и сушки детали отжигаются в защитной атмосфере, лучше всего в атмосфере влажного водорода при максимальной температуре 900—1100 °С в течение 10—30 мин. Цель этих обработок состоит в удалении с поверхности металла газов, создании грубозернистой поверхностной структуры, необходимой для изготовления спаев, обезуглероживании поверхностного слоя, а для ковара — в переводе сплава в  $\gamma$ -модификацию.

Если необходимо спаивать ковар твердыми припоями с другими металлами, например с медью в случае изготовления внешних анодов в передающих электронных лампах, следует осуществлять спаивание после отжига, иначе металл приобретает хрупкость под влиянием диффузии серебра между кристаллами. Надежно избежать такой диффузии можно путем электролитического меднения коваровых деталей и оплавления меди в печи. Медь в ковар не диффундирует и препятствует диффузии серебра. Если после получения спая ковара со стеклом необходимо спаять ковар с третьей деталью при помощи припоя, пайку необходимо производить осторожно во избежание разрушения стекла, особенно в том случае, когда место припаивания находится вблизи спая.

Эспе [39] предлагает осуществлять спаивание на специальной станке с подвижной печью. Сначала на ввод вместе с деталью из ковара надвигается трубчатая печь, нагретая до нижней границы интервала отжига, затем печь смещается, а детали спаиваются припоем путем высокочастотного нагрева. После этого опять надвигается печь и спай отжигается. Эспе также рекомендует диффузионную пайку золотом, которая может осуществляться на медненных деталях при температуре 450 °С.

После отжига в водороде металл спая окисляется. Получение требуемых окислов труднее для сплавов FeNi, чем для сплавов FeCr, где выделение окиси хрома Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> препятствует дальнейшему окислению, так что такую обработку можно легко осуществить даже на стеклодувной горелке. Окислы, образующиеся на сплавах FeNiCo и FeNiCr, имеют более высокое сцепление со стеклом, чем окислы на сплаве FeNi. Для всех этих сплавов необходимо тщательно соблюдать выбранный режим окисления. Цвет поверхности сплава должен быть

после обработки мышино-серым, а для FeNiCr — с зеленоватым оттенком. Черный цвет спая свидетельствует об избыточном окислении, металлический блеск поверхности — о недостаточном окислении. Эта операция в настоящее время проводится в окислительной печи.

Оптимальный пророст веса на единицу площади окисленной поверхности должен составлять 0,3—0,7 мг/см<sup>2</sup>. В некоторых случаях нужная степень окисления достигается только при отжиге во влажном водороде, когда упругость водяного пара может быть увеличена в соответствии с необходимостью путем барботирования газа через подогретую воду с последующим контролем точки росы. Так, анодные вводы для оболочек электроннолучевых трубок, изготовленные из сплава FeNi (47—Cr5), отжигаются во влажном водороде при 950° С в течение одного часа, при этом на поверхности образуется соответствующий серо-зеленый окисный слой. Металлические детали для цоколей транзисторов перед спаиванием часто не окисляют, а просто изготовляют спай в водородной атмосфере с точно установленным содержанием влаги.

Плохая адгезия окислов, образующихся при спаивании сплава FeNi, требует предварительной металлизации. Такая обработка неизбежна при изготовлении деталей для высокочастотных электронных ламп, когда в связи с поверхностным эффектом ток идет в основном по поверхностным слоям. Для высокочастотных полупроводниковых элементов достаточно осуществить позолоту ввода, так как участок проводника внутри стекла обычно очень короток.

Получение золотых покрытий перед спаиванием в связи с быстрой диффузией золота в стекло было бы возможно лишь при условии очень больших толщин таких покрытий; поэтому Дюзинг [40] предлагает на детали из сплава FeNi наносить серебро. Однако поскольку серебро легко пропускает кислород, применяемый во время спаивания, и при этом происходит окисление поверхности металла подложки, результатом которого является нарушение вакуумной плотности, производится сначала нанесение золотой пленки толщиной 5—6 мкм, а затем уже серебрение при толщине покрытия 15 мкм. Таким путем можно повысить мощность, например, охлаждаемого воздухом высокочастотного триода 2С39А Телефун-



кен на 35% по сравнению с триодами с использованием вводов с поверхностью, не подвергшейся гальванической обработке.

После окисления или гальванической обработки детали спаиваются со стеклом непосредственно, специальные детали — после нанесения на них стеклянного покрытия. Наиболее хорошие результаты дает суспензия стеклянного порошка, которая наносится погружением, пульверизацией или кистью. Для подготовки суспензии в большинстве случаев используются те же стекла, из которых получают спай.

Для остекловывания металлов, применяемых в спаях с мягкими стеклами, могут быть использованы эмали, которыми обрабатывают поверхности стального листа. Для сплава FeNiCr хорошо себя зарекомендовала эмаль марки 8150, применяемая для изготовления стеклянных украшений. Суспензия получается путем помола кусков стекла в этаноле в фарфоровой мельнице с фарфоровыми шарами. Размол заканчивается, когда зерна полностью проходят через сито 200 меш. Длительный размол неприменим, так как слишком мелкие зерна образуют после спекания белый налет.

После размола готовят суспензию необходимой консистенции с добавлением нескольких капель нашатырного спирта или азотнокислого лития, которые препятствуют осаждению на дне твердого и с трудом подвергающегося перемешиванию осадка. Пульверизация суспензии осуществляется при помощи специального пистолета (его производит фирма Kovofinis — Ledec nad Sázavou) сжатым воздухом под давлением 0,7—2,7 ат. После сушки участки, которые не должны быть остеклованы, протираются и выборочным взвешиванием деталей осуществляется контроль правильного нанесения. Эмаль спекается в печи с нейтральной атмосферой.

Феррохром не так чувствителен к окислению. Поверхностные обработки перед спаиванием направлены в основном на удаление поверхностных трещин, которые возникают при вытягивании или прокатке под влиянием зерен окиси хрома. В последнее время феррохром используется значительно реже; он применяется только при получении сплавов в пламени горелки, в других случаях этот сплав заменяется более устойчивыми сплавами FeNi и особенно FeNiCr. Феррохром чаще всего приме-

няется в проволочных или стержневых вводах, которые спаиваются без предварительного остекловывания на станках при помощи пламени. При делении проволоки для вводов рекомендуется не резка [41], а вытягивание в горячем состоянии. Возникновение трещин приводит иногда к значительным потерям, поэтому некоторые предприятия вырабатывают проволоку и стержни со шлифованной поверхностью, как это принято для вольфрама или молибдена. Не слишком глубокие трещины устраняются галтовкой вводов в прямоугольных барабанах, наполненных водной суспензией корундового порошка. Оптимальным является уменьшение диаметров вводов в результате такой обработки приблизительно на 0,05 мм. Одновременно поверхность проволоки приобретает необходимую шероховатость, придающую ей матово-белый металлический цвет.

После промывки водой и сушки вводы пригодны для непосредственного спаивания в стекло. Рекомендуется, однако, отжечь их в печи в атмосфере влажного водорода; это гарантирует отсутствие в спае пузырей. Температура отжига равна 950—1000°С, длительность — около 15 мин. Цвет впаиваемого феррохрома без предварительного отжига должен быть мышино-серым, а после отжига появляется зеленоватый или травянисто-зеленый оттенок.

Окислы, образовавшиеся при спаивании, удаляются травлением в кислотах или электролитическим путем, как перед спаиванием. Мелкие детали, вырабатываемые большими сериями, травятся в сетках при 50°С в 10%-ном растворе серной кислоты с ингибитором\*, который препятствует растворению металла. Окислы с деталей из феррохрома удаляются травлением в смеси, имеющей следующий состав: 500 частей концентрированной HCl, 50 частей концентрированной HNO<sub>3</sub>, 500 частей H<sub>2</sub>O. Вводы из феррохрома погружаются в этот раствор, имеющий температуру 40°С, на 30 мин., затем промываются в воде и погружаются в концентрированную азотную кислоту на 5—10 мин, в результате чего приобретают серебристо-белую окраску, свидетельствующую о возможности проведения гальванической обработки.

\* В Чехословакии для этой цели применяются ингибитор DBS, изготовитель — химический завод VCHZ Pardubice; эффективным ингибитором является дибензилсульфоксид.

## § 36. Спаивание стекол с вольфрамом и молибденом

Эти металлы занимают важное место среди материалов для спаев, так как имеют малые коэффициенты термического расширения, равные для молибдена  $53 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , а для вольфрама даже  $43 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ . Это свойство предопределяет использование этих металлов в спаях с твердыми стеклами в изделиях, где требуется высокая термостойкость. Достоинствами этих металлов являются также малое электрическое сопротивление, очень высокая температура плавления, малое содержание газов, типичное для металлов, получаемых методами порошковой металлургии, и, наконец, их механическая прочность, которая позволяет использовать эти металлы в однозвенных вводах, так как они легко выдерживают громоздкие конструкции системы электродов. Недостатком этих металлов является их склонность к образованию продольных волосяных трещин, которая проявляется особенно у вольфрама, и сложность получения вакуумплотных вводов, обусловленная несколько неудачными свойствами переходного слоя. Важным недостатком молибдена является растворимость поверхностного слоя в воде, так что после тридцати дней выдержки спаев в атмосфере тропического климата в них в ряде случаев возникают нарушения вакуумной плотности. Кроме того, неизолированный молибденовый ввод покрывается во влажном воздухе белым кристаллическим налетом окислов.

В то время как молибден выпускается в форме стержней, проволоки, пластин и фольги, ассортимент полуфабрикатов из вольфрама ограничен главным образом стержнями и проволокой. Листовой вольфрам очень дорог, так что его применяют лишь в исключительных случаях при производстве специальных установок\*.

Для спаев применяется вольфрам в виде шлифованных стержней и проволоки. Шлифовкой на шлифовальных станках устраняются следы зажимов при ковке и остатки графитовой смазки. Особых требований к содержанию примесей, влияющих на рекристаллизацию воль-

\* Следует отметить легкую окисляемость вольфрама и молибдена уже при температурах выше  $300^\circ\text{C}$ .

фрама, не предъявляется. При работе с вольфрамовой проволокой следует избегать излишних изгибов, так как возникновение волосяных трещин является результатом манипуляций с длинными проводниками и стержнями. Проволоку для вводов из-за опасности возникновения трещин не рекомендуется рубить, следует применять резку. Целью поверхностных обработок перед спаиванием является создание шелковисто-белого, слегка матового покрытия на поверхности. Такие обработки проводятся несколькими химическими или электролитическими методами.

Для всех случаев нельзя рекомендовать травление в расплаве азотистокислого натрия, поскольку реакция протекает слишком бурно, и протравливание не должно продолжаться более нескольких секунд. При одновременном травлении большого количества деталей может выделиться такое количество тепла, которое вызывает опасность воспламенения. Однако вид и качество поверхности после такого травления оказываются безукоризненными.

Таблица 16

**Составы растворов для обработки  
вольфрамовых и молибденовых вводов**

Раствор „а“	20%-ный раствор <sup>1</sup> едкого натра
Раствор „б“ <sup>2</sup>	20% железосинеродистого калия и 10% едкого натра
Раствор <sup>3</sup> „в“	Смесь 5 частей азотной кислоты и 3 частей серной кислоты в 2 частях дистиллированной воды

После травления остатки азотистокислого натрия легко удаляются растворением в дистиллированной воде. Хорошим способом обработки является травление в щелочном растворе железосинеродистого калия, на протравленной поверхности детали при этом легко обнаруживаются волосяные трещины путем наблюдения невооруженным глазом или под лупой с небольшим увеличением. Составы растворов приведены в табл. 16. Вводы сначала 15 мин кипятят в растворе «а», затем после тщательной промывки в дистиллированной воде кипятят в растворе «б». После промывки производится кон-

троль на наличие трещин. Контроль лучше всего осуществить погружением вводов в чашку Петри с дистиллированной водой и внимательным их осмотром при постоянном поворачивании. Особенно важно осмотреть срезанный конец, на котором обычно хорошо заметны радиальные трещины. После такого контроля производится травление в течение нескольких минут в холодном растворе «в»; после промывки в воде и сушки проволока готова для спаивания.

Для обработки больших количеств вольфрамовых вводов рекомендуется комбинированный способ обработки химическим травлением в сочетании с галтовкой. Такая обработка осуществляется в железном барабане при помощи суспензии тонкого песка в травящей смеси, состоящей из раствора 250 г железосинеродистого калия и 5 г едкого натра в 1 л дистиллированной воды. На 350 мл такого раствора добавляют 350 г тонкого песка и 1 кг вольфрамовых вводов. Длительность галтовки составляет 12 час.

Молибденовые вводы обрабатывают практически тем же способом. В сложных случаях также необходимо провести контроль на содержание волосяных трещин. В отличие от вольфрама желателно произвести отжиг вводов в водородной атмосфере или в вакууме при 1000 °С. Отжиг необходим при впаивании молибденовых стержней диаметром свыше 5 мм.

После окисления вводы покрывают стеклянной пленкой. Поскольку вольфрам и молибден образуют ряд окислов, из которых большая часть пористые и препятствуют смачиванию металлов стеклом, такая операция требует большого практического опыта. Поверхность металлов окисляется на стеклодувной горелке в пламени смеси кислорода со светильным газом; проволока раскаляется докрасна, на нее надевается стеклянная трубочка из соответствующего стекла. При непрерывном вращении вручную концы трубочки и проволоки припаиваются друг к другу, а затем припаивается вся поверхность ввода так, чтобы между металлом и стеклом не возникли пузыри. Чтобы исключить влияние посторонних факторов, особенно при окислении ввода, были сконструированы полуавтоматы, на которых окисление осуществляется при пропускании через обрабатываемую проволоку электрического тока; затем на ввод надевается

стеклянная бусинка, которая в пламени автоматически припаявается к металлу.

Необходимые окислы получают отжигом вводов в электрической печи. При прохождении детали температура печи меняется от 900 до 1000°С в течение 3 мин. Затем вводы высыпаются на холодную металлическую плиту. Процесс контролируется измерением прироста веса окислов, кроме того, визуальнo устанавливается правильность окраски (она должна быть серо-черной).

Цвет переходного слоя сильно меняется в зависимости от сорта стекла, используемого при остекловывании проволоки. Обычно для каждого сорта стекла экспериментально определяется необходимый оттенок, которого потом по возможности нужно придерживаться. Для вольфрамового стекла WоKa (3) годным является красно-коричневый цвет. Как правило, металлический стальной цвет свидетельствует о недостаточном окислении, а черно-коричневый — об избыточном окислении места спая.

Окисление молибдена еще более затруднительно, чем вольфрама, так как молибден обладает большей склонностью к переокислению. Пригодны для спаивания проводники насыщенно коричневого цвета; темно-коричневый цвет уже считается браком. Особенно следует избегать пятен и полос молочного цвета, которые свидетельствуют об избыточном окислении. Температура остекловывания вольфрама обычно более высокая, чем остекловывания молибдена.

Быстрая растворимость окисного промежуточного слоя создает трудности не только при длительной эксплуатации приборов со спаями, но и при очистке вводов непосредственно после спаивания. Выбор подходящих способов очистки вводов после спаивания весьма ограничен; предпочтение отдается механическому удалению окислов путем обработки наждаком. Применяется также электрохимический способ травления в растворе едкого натра, однако следует позаботиться о том, чтобы электролит не проникал непосредственно к спаям, так как может произойти химическое повреждение переходного слоя. Действию влаги в ходе эксплуатации прибора можно воспрепятствовать как остекловыванием проволоки на значительной протяженности, что сильно замедлит растворение переходного слоя, так и созданием галь-

ванических или полученных на вводе химическим путем металлических покрытий; это увеличит диаметр ввода и несколько замедлит проникновение влаги.

Радикальным методом является получение так называемых безоксидных спаев, которые осуществляются путем применения для остекловывания стекол с высоки-

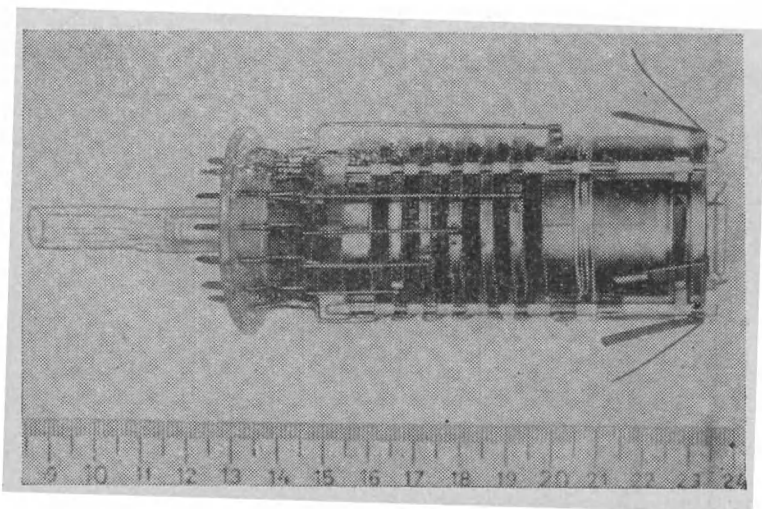


Рис. 55. Система электродов суперортикона, смонтированная на ножке из стекла (5) для спаивания с молибденом, изготовленной стеклопорошковым методом. Перед спаиванием молибденовые вводы остекловываются; спай получается безоксидным.

ми температурами спаивания; при этом окислы хорошо испаряются. Для безоксидного спаивания молибдена можно использовать даже обычные твердые стекла, содержащие щелочные окислы. Основной принцип заключается в поддержании столь высокой температуры, чтобы возникающие окислы быстро испарялись. На рис. 55 изображен безоксидный спай молибденовых вводов со стеклом, полученным спеканием порошка. Цвет переходного слоя у этих спаев металлический. Безоксидные спаи помимо высокой влагостойкости обладают и большой термостойкостью, так как коэффициент термического расширения переходного слоя значительно больше коэффициента термического расширения металла ( $\alpha_{\text{вольфрамата натрия}} = 187 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ). Вводы имеют диаметры

от 1 до 10 мм. При меньшем диаметре впаивание затруднено, верхний предел неограничен, но обычно для всех случаев такая толщина достаточна. Конечно, следует всегда иметь в виду возникающие напряжения и для различных диаметров вводов выбирать стекло с подходящим коэффициентом термического расширения (табл. 17).

Таблица 17

**Диаметры вольфрамовых вводов для некоторых сортов иенских стекол, применяемых для спаивания с вольфрамом**

Название стекла	$\alpha_{20-100}^{\circ\text{C}}$ [°C <sup>-1</sup> ]	$\alpha_{\text{W}} - \alpha_{\text{ст}}$	Необходимый диаметр ввода [мм]
1646 III	$43 \cdot 10^{-7}$	0	Любой
Дюран (Duran)	$37 \cdot 10^{-7}$	6	3
Супремакс (Supremaх)	$33 \cdot 10^{-7}$	10	1
С6	$26 \cdot 10^{-7}$	17	0,8
Кварцевое стекло	$6 \cdot 10^{-7}$	~36	~0,1

Вольфрам с молибденом образуют сплавы в любых взаимных соотношениях. В случае необходимости можно таким путем менять коэффициент термического расширения, так как  $\alpha$  линейно зависит от содержания отдельных компонентов.

Более высокая способность к вытягиванию у молибдена по сравнению с вольфрамом дает возможность выработать фольгу, которая применяется для получения вакуумплотных спаев с кварцевым стеклом. Технология спаивания молибденовой фольги с кварцевым стеклом описана в гл. XVI.

Из молибденового листа можно прессованием выработать колпачки и кольца, которые также можно спаивать с молибденовыми стеклами, хотя для таких изделий, как колпачки и кольца, предпочтение обычно отдается ковару.

Адам [42] описывает интересный метод подготовки спаев молибденовых колпачков и стеклянных труб при диаметрах 40—75 мм и больше. Толщина молибденовой трубки может меняться в пределах от 1,2 до 1,5 мм. Этот метод позволяет надежно покрывать стеклянной



оболочкой молибденовые детали больших размеров. Край колпачка или трубки заостряют, очищают и обезжиривают. Затем деталь окисляют на стеклодувной горелке.

Изготовление стеклянного покрытия производится косвенным высокочастотным нагревом в графитовой форме; при этом из штабика того же стекла, что и подготовленная трубка, на стеклодувной горелке вырабатывают кольцо такого диаметра, как у молибденового колпачка. Стеклянное кольцо с одной стороны шлифуется наждачным порошком на плоскость, чем одновременно достигается необходимая шероховатость поверхности (рис. 56).

После промывки спиртом кольцо устанавливается в графитовой форме, снабженной круговым желобком с V-образным профилем сечения. На стеклянное кольцо устанавливается молибденовый колпачок, прижимаемый сверху стальным грузом. Вся система закрывается графитовым колпаком. Затем на подготовленную таким образом установку надвигается катушка высокочастотного генератора, и графитовая форма разогревается до необходимой температуры. При нагреве стеклянное кольцо размягчается, заполняет желобок и образует с молибденом вакуумплотный спай. Замкнутый под колпаком объем воздуха не оказывает вредного влияния на процесс спаивания. Спаивание происходит при температуре около  $1100^{\circ}\text{C}$ . После охлаждения до температуры около  $400^{\circ}\text{C}$  форму можно открыть и вынуть спай. Покрытый стеклом колпачок затем припаивается к стеклянной трубке обычным способом на станке с вращающейся головкой. Для серийной работы реко-

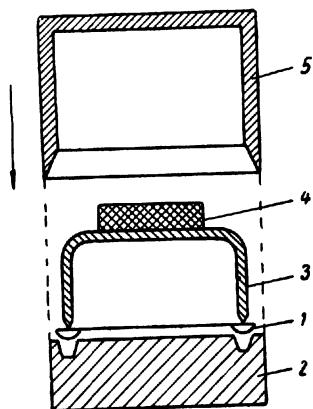


Рис. 56. Приспособление для высокочастотного остекловывания молибденовых колпачков [42]:

1 — стеклянное кольцо, с одной стороны отшлифованное на плоскость; 2 — графитовая форма с желобком; 3 — молибденовый колпачок с заостренными краями; 4 — стальной груз; 5 — графитовый колпак.

мендуется использовать установки с автоматическим временным управлением.

Окислы изнутри молибденового колпачка удаляются следующим способом: в колпачок насыпается сухой азотистокислый натрий, колпачок нагревается до температуры плавления этой соли (около  $400^{\circ}\text{C}$ ), и вращательными движениями вся внутренняя поверхность колпачка покрывается расплавленным азотистокислым натрием. После охлаждения большая часть соли опадает с поверхности, а остаток отмывается в дистиллированной воде.

## Глава XVI. СПАИВАНИЕ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА СО СТЕКЛАМИ И МЕТАЛЛАМИ

Кварцевое стекло обладает некоторыми свойствами, которые существенно отличают его от обычных стекол. Стремление использовать эти свойства еще с давних пор выдвинуло необходимость получения вакуумплотных спаев кварцевого стекла с металлами, а в некоторых случаях и со стеклами. В приборной технике особенно часто используется свойство кварцевого стекла пропускать ультрафиолетовые лучи и его высокая термостойкость, однако последняя связана с очень малым коэффициентом термического расширения:  $\alpha_{20-370^{\circ}} = 6 \cdot 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ , что вносит затруднения при изготовлении спаев, поскольку не существует металла со столь низким коэффициентом термического расширения. За последние несколько лет ассортимент кварцевых стекол расширился за счет особо чистых стекол, вырабатываемых из химически получаемого кремнезема. Такие кварцевые стекла применяются в производстве полупроводниковых элементов и при получении металлов и других материалов повышенной чистоты.

Для вакуумной электроники особенно важное значение имеют исключительные электрические свойства кварцевого стекла (гл. XXXIV). Прозрачность кварцевых стекол в ультрафиолетовой области спектра используется в производстве ртутных ламп, которые служат источником ультрафиолетовых лучей для медицинских целей, в пищевой промышленности и главным образом для изготовления люминесцентных ламп. Высокая тер-

мостойкость кварцевого стекла используется при изготовлении передающих электронных ламп, кварцевых ламп инфракрасного излучения, которые при длине цилиндрической части до 20 см и диаметре трубки 6 мм обладают мощностью до 1 000 вт; наконец, кварцевые стекла применяются для изготовления иодидных ламп. Лампы, в которых в качестве оболочки применяются кварцевые стекла, заменяют применявшиеся до сих пор инфракрасные лампы значительно бóльших размеров.

Кварцевое стекло можно спаивать с металлами с соблюдением вакуумной плотности следующими тремя способами;

а) изготовлением механического соединения и уплотнением его соответствующими материалами;

б) впаиванием металлической фольги большой пластичности и таких малых толщин, чтобы возникающие в стекле напряжения не превышали его прочности;

в) изготовлением спая металла с твердым стеклом, после чего спаивание с кварцевым стеклом осуществляется при помощи переходных стекол.

Способ «а» применялся до 1913 г., когда были изобретены вакуумплотные спай с использованием металлической фольги. В качестве уплотнителей использовалась ртуть или свинец, в качестве металлов для ввода — инвар или молибденовая проволока. Вводы имели конусное сужение и вводились в отверстия такой же формы в кварцевом стекле.

Наиболее широко в настоящее время применяется способ «б». Его недостатками являются известные трудности при спаивании с токоподводами, а также относительно небольшие значения допустимых токов. Так, для молибденовой ленты шириной 2 мм и толщиной 0,015 мм максимально допустимый ток равен 5 а. В то же время такой спай способен выдерживать значительные перепады температур.

Способ «в» более трудоемок, но позволяет осуществлять впаи вводов больших диаметров, в большинстве случаев вольфрамовых, однако термостойкость таких спаев невелика.

## § 37. Изготовление спаев с кварцевым стеклом при помощи металлической фольги (ленточные спаи)

В ленточных спаях используются различные металлы, однако при этом ширина фольги не должна превышать нескольких миллиметров, а толщина ограничена пределами 0,01—0,05 мм. Можно применять фольгу из молибдена, вольфрама, сплавов молибдена, вольфрама, тантала и платины. Чаще всего применяют молибден

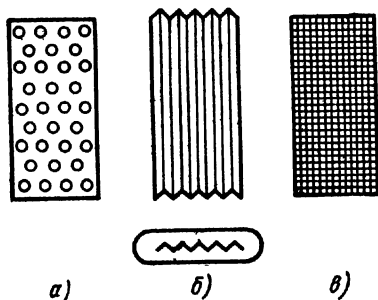


Рис. 57. Ленточные спаи с кварцевым стеклом [25]:

*a* — металлическая фольга перфорирована для уменьшения вероятности нарушения вакуумной плотности и для увеличения механической прочности спая; *б* — прокаткой фольге придана волнистая форма; *в* — фольга прокатана в двух взаимно перпендикулярных направлениях.

с относительно низким коэффициентом термического расширения, сравнительно хорошую способность к прокатке и высокую пластичность. Спай должен изготавливаться в отсутствие кислорода в вакууме или в потоке водорода. С этой точки зрения выгодно использовать платину, так как в этом случае спаи можно получить в обычных условиях (на воздухе). Затруднения в этих спаях вызывают напряжения вблизи краев ленты, где часто возникают нарушения вакуумной плотности.

Во избежание натекания по спаю края фольги не должны быть острыми, особенно при больших толщинах, и не должны иметь следов после резки. Наилучшие результаты дает применение фольги, толщина которой снижена химическим травлением, например в смеси четырех частей азотной кислоты и одной части серной кислоты, или электролитическим травлением в 20%-ном растворе едкого калия. Правильным травлением сечению ленты придается эллиптическая форма. При этом толщина края ленты не должна превышать 0,02 мм, а толщина ленты в середине должна быть не больше 0,1 мм.

Иногда, защищая фольгу от воздействия кислот, ее край утончают предварительным погружением в воск и последующим удалением воска с краев, чем обеспечивается травление только краев ленты. Фольга, получаемая прокаткой из проволоки, считается наиболее подходящей для спаивания. Химически обработанная поверхность молибдена приобретает при этом необходимую шероховатость. Для повышения механической прочности и вакуумной плотности спая рекомендуется [25] применять перфорированную фольгу или фольгу, волнистую в одном или двух взаимно перпендикулярных направлениях (рис. 57).

Допустимое значение тока можно увеличить использованием нескольких ленточных впаев. Патридж [20] опи-

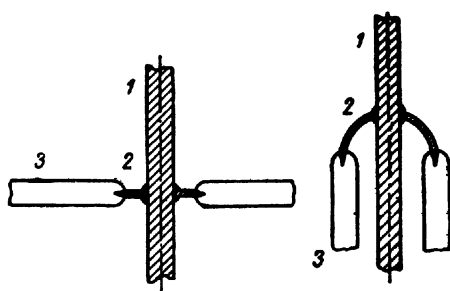


Рис. 58. Впай вольфрамового ввода в кварцевое стекло. Молибденовая фольга имеет толщину 0,1 мм, по краям она утончена до 0,02 мм и впаяна в кварцевое стекло. Такая конструкция увеличивает механическую прочность спая:

1 — вольфрамовый ввод; 2 — молибденовая фольга; 3 — кварцевое стекло.

сывает способ впаивания нескольких молибденовых ленточных проводников, расположенных по кругу; такая система вводов, соединенных параллельно, обеспечивает подвод тока силой до 50 а. Спаи получают следующим образом: вдоль внутренней трубочки равномерно по кругу продольно размещаются молибденовые ленты, затем на всю систему надевается трубка из кварцевого стекла и производится спаивание. Подобная технология применяется для производства ножек из кварцевого стекла, предназначенных для ламп с большими токами [43].

В некоторых конструкциях специальной аппаратуры из кварцевого стекла используется способ, при котором молибденовая фольга является стенкой оболочки с припаянным к ней вводом большой толщины. Такой спай можно получить из молибденового колпачка, края которого заострены. Недостатком является его малая механическая прочность. Схема спаивания приведена на рис. 58. Эти спаи в настоящее время применяются в специальных разрядных трубках высокого давления мощностью от 5 до 19 кВт, работающих при 20 ат и предназначенных для прожекторов и маяков.

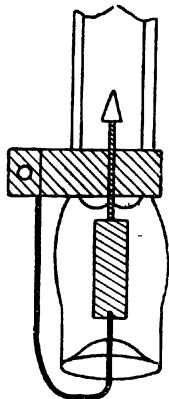


Рис. 59. Впай молибденовой фольги в кварцевое стекло. Такая конструкция предотвращает отрыв ввода от стекла. Наружная часть ввода изогнута и прикреплена к никелевой обойме, которая одновременно служит для подвода тока.

Металлическая фольга из-за малой прочности не может непосредственно припаиваться к токоподводу; в большинстве случаев перед спаиванием производится точечная сварка фольги с молибденовым проводником, который укреплен в стекле. Сварку осуществляют при помощи танталовой промежуточной фольги. Лучше всего применять молибденовую проволоку с содержанием 0,02Si с высокой температурой рекристаллизации\*. Чтобы не произошло разрушения кварцевого стекла вблизи ввода, рекомендуется проволоку перед спаиванием покрыть кварцевым порошком, который припекается к ней так, чтобы не слишком сливались отдельные зерна. Спай спеченного кварцевого стекла способствует выравниванию механических напряжений. Чтобы предотвратить отрыв ввода от кварцевого стекла, используется конструкция, изображенная на рис. 59.

Существенного увеличения механической прочности ленточного спаивания можно добиться, если ленту, впаянную через стеклянную стенку, изогнуть, а на стекло нанести

\* Такую проволоку выпускает фирма Tesla Rožnov под маркой Mo (Si) 20.

проводящее покрытие, к которому и прикрепить фольгу [44]. Это прикрепление можно осуществить при помощи пасты, состоящей из порошка металла с добавлением стеклоприпоя. Таким путем, используя круговое расположение ленточных вводов, изготавливают спай для подведения больших токов при сохранении механической прочности спая. Схема такого спая приведена на рис. 60.

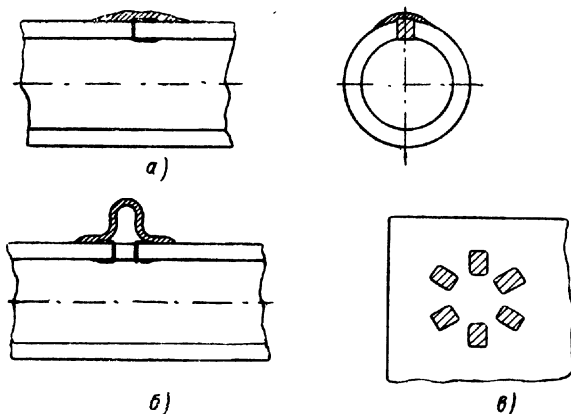


Рис. 60. Механически прочные спай с кварцевым стеклом [44]:

*а* — металлическая фольга изогнута и прикреплена к стеклу при помощи металлического покрытия, которое служит для токоподвода; *б* — спай с двумя ленточками; подвод тока осуществляется кварцевой пробкой, покрытой проводящей пастой; *в* — круговое расположение ленточек для больших токов; после спаивания фольга прикрепляется к стеклу проводящим покрытием; можно осуществить токоподвод и при помощи пробки, как в случае *б*.

Достоинством этого метода является уменьшение размеров спая, а недостатком — необходимость использования платиновой фольги, так как спаивание такой конструкции в вакууме было бы затруднительно.

Известен также способ впаивания металлических стержней в кварцевое стекло, обеспечивающий высокую механическую прочность спая и позволяющий пропускать большие токи [25]. В кварцевое стекло впаивается тонкостенная молибденовая или платиновая трубка. Во избежание отрыва спая вследствие существенной разницы в коэффициентах термического расширения в припаянную и еще горячую трубку вставляется охлажденный значительно ниже  $0^{\circ}\text{C}$  кварцевый стержень, диаметр которого при комнатной температуре слегка пре-

вышает внутренний диаметр трубки. После выравнивания температур стержень оказывает на трубку давление в радиальном направлении и препятствует сжатию трубки. Затем стержень сваривается или спаивается с трубкой.

### § 38. Изготовление спаев с кварцевым стеклом при помощи переходных стекол

При образовании спая при помощи переходных стекол напряжения в спае разделяются так, что на отдельных границах между переходными стеклами не превышают допустимых значений. Таким способом можно спаивать кварцевые стекла не только с твердыми, но и с мягкими стеклами. При спаивании кварцевого стекла с металлами в качестве металла для ввода обычно выбирают вольфрам в виде проволоки. Разность в коэффициентах термического расширения между кварцевым стеклом и вольфрамом, составляющую около  $36 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , уравнивают двумя переходными стеклами; если же ввод тоньше 1 мм, достаточно одного переходного стекла.

Для спаивания с вольфрамом применяются штабики из переходных стекол. Последовательность работ такова: установленная в зажимном патроне станка вольфрамовая проволока при непрерывном вращении энергично разогревается в кислородно-водородном пламени; после этого металл покрывается слоем стекла толщиной около 0,25 мм и на остеклованном металле изготавливается бусинка, которая припаивается к кварцевой трубке. Угол между бусинкой и стеклянной пленкой должен быть пологим.

Возникающие при разогреве вольфрама окислы испаряются, в результате чего образованный спай оказывается «безоксидным». Вольфрамовые вводы подвергаются обработке по методам, описанным в § 36. Для спаивания кварцевого стекла со стеклами ламп при изготовлении трубчатых спаев применяют два следующих способа (рис. 61). По первому способу трубка запаивается, на нее наносится переходное стекло, которое после нагрева продувается, после чего операция повторяется. По другому способу переходные слои наносятся штабиками из переходных стекол.



Некоторые заводы выпускают переходные стекла сразу в виде спаянных трубок; например, фирма Schott—Jena или Deutsche Quarzschmelze Halle поставляют спаянные переходные стекла в виде трубок с диаметрами от 5 до 25 мм. Следует иметь в виду, что длина переходной ступени не должна быть меньше, чем диаметр трубки. Эспе [1] приводит интересный способ спаивания кварцевого стекла с твердым стеклом, применяемый

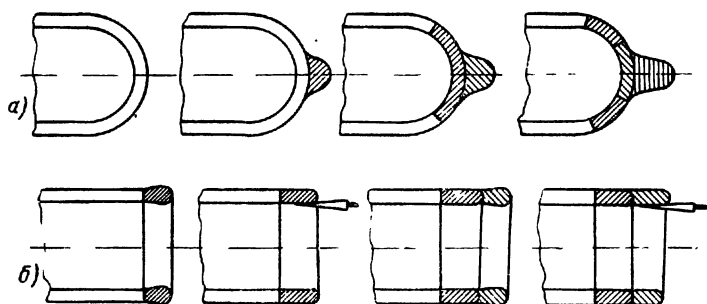


Рис. 61. Изготовление переходного трубчатого спая кварцевого стекла:

*а* — новейший способ. Кварцевая трубка запаявается, на место запайки штабиком наносится соответствующее переходное стекло, которое разогревается в кислородно-водородном пламени, а затем выдувается; процесс повторяется. Термостойкость такого спая выше, чем спая, полученного по способу *б*; *б* — старый способ. На станке при вращении штабиком создаются переходные слои, которые формируются при помощи шпателя.

в производстве фотоэлементов. Кварцевая трубка припаивается к постепенно утолщающейся трубке из переходных стекол, последнее из которых припаивается к баллону. Затем всю систему нагревают; и последующим выдуванием образуют окошко из кварцевого стекла (рис. 62).

Интересны свойства стекол, получаемых спеканием смесей порошкообразных стекол и металлов; такие стекла могут быть применены в качестве переходных при спаивании кварцевого стекла с вольфрамом. С повышением содержания металлического порошка в стекле уменьшается его электрическое сопротивление, так что спеченное кварцевое стекло с 10% молибденового порошка обладает таким удельным сопротивлением, что может быть использовано как проводник тока. Кроме того, такое стекло хорошо спаивается с кварцевым стеклом. Элек-

тропроводность повышается в связи с тем, что происходит цепочечное спекание зерен молибденового порошка, прогрессирующее с увеличением концентрации зерен молибдена в смеси, в чем можно убедиться, протравливая кварцевое стекло плавиковой кислотой. После травления остается пористая сетка из спеченных зерен молибдена.

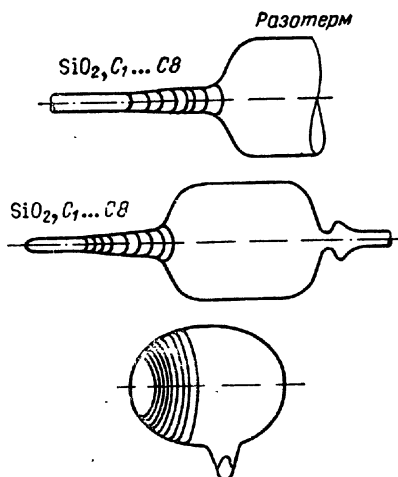


Рис. 62. Изготовление кварцевого окошка для баллонов фотоэлементов при помощи иенских переходных стекол [1]. Сначала постепенно расширяющиеся кольца из соответствующих переходных стекол наплавляют на кварцевую трубку. Последнее переходное стекло припаяется к баллону из стекла Разотерм (Rasoterm). Вся система нагревается так, чтобы кварцевое стекло имело наивысшую температуру, а затем путем выдувания образуют окошко из кварцевого стекла.

Коэффициент термического расширения проводящего стекла лежит в пределах между коэффициентами расширения кварцевого стекла и вольфрама; его можно менять в этих пределах изменением количества молибденового порошка [45].

Недостатком спаев с переходными стеклами является их малая термостойкость. Можно предполагать, что спаи с переходными стеклами будут заменены переходными стеклами без резких переходов, получаемыми спе-

канием порошков из стекол с различными коэффициентами термического расширения. Можно, например, изготовить трубку из спеченного стекла с постепенно уменьшающимся коэффициентом термического расширения.

## Глава XVII. СПАИВАНИЕ СТЕКОЛ С КЕРАМИКОЙ

Спаивание стекол с керамикой в принципе возможно, хотя практическое значение таких спаев невелико. Спаивание стекол с керамикой облегчают возможности подбора необходимых коэффициентов термического расширения керамики, которые могут меняться в пределах от  $16 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  у силиманитовых керамических материалов до  $130 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  у керамических материалов на основе окиси магния. Хорошая адгезия материалов друг к другу обусловлена тем, что керамика состоит из тех же окислов, что и стекло. Однако вакуумная плотность спаев обеспечивается главным образом при спаивании стекол с форстеритовой и корундовой керамикой.

Техника спаивания керамики со стеклом позволяет осуществить впаивание стеклянных окошек в керамику. Улучшение вакуумной плотности некоторых видов керамических материалов достигается нанесением на них глазурей. В некоторых случаях при спаивании металлов с керамикой стекло может также служить переходным звеном, хотя обычно предпочитают соединение керамики с металлами при помощи припоев, особенно при массовом производстве. Спаивание керамики со стеклом имеет значение главным образом в лабораторных установках.

При спаивании керамики со стеклом необходимо учитывать некоторые особые свойства керамики, которые обуславливают бóльшие трудности, чем при спаивании стекол с металлами. Прежде всего, следует внимательно отнестись к соотношению коэффициентов термического расширения спаиваемых материалов; так как размеры спаиваемых со стеклом керамических деталей, как правило, больше размеров стекла, то и различие в коэффициентах термического расширения в таких спаях проявляется более резко. Далее необходимо учитывать мень-

шую по сравнению с металлами термостойкость керамики, так что предварительный нагрев и последующий отжиг металлокерамических спаев должны проводиться более медленно, чем для спаев металл — стекло. Некоторые сорта керамики выгорают ниже температуры спекания, т. е. не могут дать вакуумплотных соединений; не рекомендуется применение в спаях глазурованных керамических материалов, так как обычно неизвестен их коэффициент термического расширения, который может

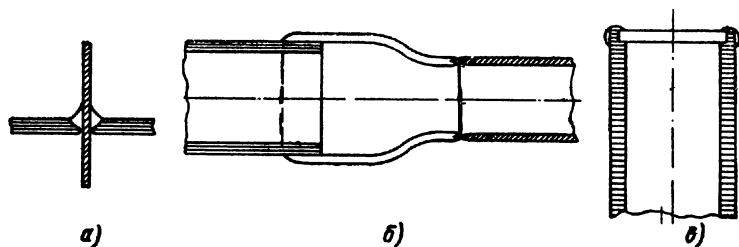


Рис. 63. Спаи стекла с керамикой:

*а* — впай металлического ввода в керамику при помощи стеклянной бусинки;  
*б* — спай металлической трубки с керамической при помощи стекла [46];  
*в* — впай стеклянного окошка в керамическую трубку при помощи стеклоприпоя.

сильно меняться, создавая значительные трудности при получении спаев. Лучшие результаты дает остекловывание глазурным слоем уже после спаивания, причем следует придерживаться принципа, что стекло для нанесения такого покрытия должно иметь меньший коэффициент термического расширения, чтобы глазурь была напряжена в продольном направлении на сжатие.

На рис. 63 приведен пример впая металлического ввода в керамику при помощи стеклянной бусинки, далее изображен трубчатый спай металлической и керамической трубок, также полученный при помощи стекла, и, наконец, впай керамического окошка при помощи стеклоприпоя. Однако спаи керамики с металлами в большинстве случаев получают с применением припоев, так как при этом можно использовать высокую температурную устойчивость керамики. Такой вид спаев широко применяется, например, в передающих электронных лампах.

## Глава XVIII. СОЕДИНЕНИЕ СТЕКОЛ СО СЛЮДОЙ [47]

Слюда характеризуется малым углом диэлектрических потерь, большим электрическим сопротивлением и особенно тем, что легко расслаивается на очень тонкие пластинки. Поскольку слюда имеет высокую прочность на растяжение, ее применяют в некоторых специальных вакуумных установках, требующих очень тонких мембран, которые должны выдерживать избыточное давление при откачке воздуха из прибора. В случае необходимости можно из слюды изготовить вакуумплотное окошко толщиной до 0,004 мм, что исключено при использовании других материалов. Хотя известны способы получения окошек из стеклянных пленок, однако тонкие стеклянные пленки часто не выдерживают избыточного внешнего давления при откачке, поэтому слюдяные окошки до сих пор применяются в счетчиках Гейгера — Мюллера и во всех тех случаях, когда можно использовать хорошие электрические свойства слюды.

Непосредственное спаивание слюды со стеклом невозможно из-за низкой температуры дегидратации слюды, которая для мусковита составляет около 600° С. Выше этой температуры слюда лишается кристаллизационной воды, в результате чего меняется ее кристаллическая структура, что вызывает разрушение слюдяной пластинки. Поэтому часто соединяют слюду со стеклом путем применения замазок. Использувавшиеся ранее соединения на плицеине выдерживают температуру до 60° С, так что изделие нельзя подвергнуть обезгаживанию. Лучшие результаты дают эпоксидные смолы, которые выдерживают кратковременный нагрев до 200° С. Однако и эта температура для полного обезгаживания стекла еще слишком низка, а кроме того, возникает опасность ухудшения вакуума под влиянием разрушения самих органических соединений. Поэтому для укрепления слюдяных окошек в стекле стали применять стеклоприпой.

Спаивание должно происходить при низкой температуре, когда спаиваемое стекло еще не деформируется. Очень важно для спаивания выбрать подходящее стекло, чтобы слюда испытывала напряжения растяжения. При этом, однако, возникают трудности с определением ко-

эффициента термического расширения слюды. Можно считать [48], что коэффициент термического расширения слюды составляет около  $100 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ . В соответствии с этим может быть рекомендовано спаивание слюды не только со стеклом, но и с феррохромом, для которого коэффициент термического расширения  $\alpha = 109 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ . Следует отметить, что слюда имеет больший коэффициент расширения, чем феррохром, иначе изготовление слюдяного окошка было бы невозможно. Авторы приведенной работы рекомендуют впаивать слюдяное

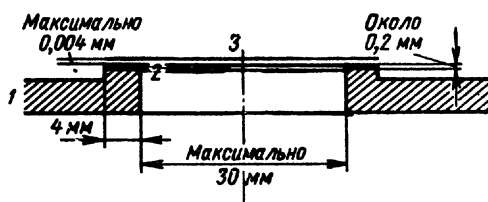


Рис. 64. Спай слюдяного окошка со стеклом или с металлом:

1 — стенка баллона из материала с  $\alpha_{20-300} \text{ }^\circ\text{C} = 85-110 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$   
 2 — нанесенный слой стеклоприпоя с температурой плавления менее  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 3 — слюдяное окошко.

окошко следующим образом: готовится паста из тонко измельченного низкоплавкого стекла с добавлением 5% порошка из стекла Пирекс и дистиллированной воды. Участок стекла, на котором изготавливается спай, должен иметь возвышающийся над остальным стеклом отполированный на плоскость край. На этот край кисточкой наносится паста и разравнивается до толщины около 0,2 мм. Потом на пасту накладывается слюдяное окошко, и в печи производится спаивание. Размеры такого спая схематически изображены на рис. 64.

В Чехословакии технологией впаивания слюдяных окошек занимался Чап, которым проведены исследования пригодных для этой цели стеклоприпоев (гл. X). Применяемый припой должен иметь коэффициент термического расширения меньше, чем коэффициенты расширения основного стекла и слюды, чтобы при нанесении припоя в нем возникали напряжения сжатия; в противном случае в припое появятся трещины и нарушится вакуумная плотность. В качестве основного стекла Чап рекомендует состав PN(6), в качестве стеклоприпоя —

разработанный им состав борносвинцовоцинковой системы S84, имеющий коэффициент термического расширения в интервале температур от 0 до 100°С  $\alpha = 77 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , а температуру трансформации около 430°С. Рабочая температура для этого припоя — около 550°. Состав шихты для него ограничивается следующими пределами (в весовых процентах):

PbO — от 68 до 71;

ZnO — 5;

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — от 24 до 27.

Варку рекомендуется проводить в кварцевых тиглях при температурах от 800 до 1000°С, которые достаточны для хорошего осветления стекломассы.

Технология пайки таким припоем следующая: стеклянная трубка, на которой собираются припаивать слюдяное окошко, на конце путем оплавления расширяется, сошлифовывается на плоскость, а изнутри — на конус, чтобы возникшие в слюде напряжения были распределены по возможности равномерно. Из мусковитовой слюды выбирают кусок без пузырей и посторонних включений и готовят окошко, которое должно быть по диаметру приблизительно на 1 мм меньше, чем наружный диаметр расширенного конца трубки, и иметь толщину от 10 до 20 мкм. На расширенную часть трубки наносят стеклянную пасту, которая затем доводится в печи до спекания при температуре 650—700°С в течение 3—5 мин. При этом происходит осветление припоя, что является залогом хорошего качества спая. После охлаждения на расширенный конец трубки кладут слюдяное окошко, на края которого наносят суспензию припоя. Затем после сушки осуществляют спаивание при температуре около 550°С. Скорость нагрева составляет 15 град/мин, выдержка при рабочей температуре от 10 до 15 мин. Охлаждение до 350°С производится со скоростью 5 град/мин, а затем со скоростью 15 град/мин.

Для получения удовлетворительного спая важно, чтобы края слюдяных окошек не имели трещин; этого трудно избежать при вырезании или вырубании окошка. Мелкие трещины обнаруживаются по беловатой окраске краев вырезанной слюды. Изготовление слюдяных окошек без нежелательных трещин основано на том, что

края слюды не режут, а получают опаливанием. Для этого на гладко полированный конец металлической трубки кладут слюдяную пластинку. На нее устанавливают другую трубку таких же размеров и края слюдяного окошка обжигают лучше всего кислородно-водородным пламенем. Речь идет не о расплавлении слюды, а только о нагреве ее выше температуры дегидратации, когда исчезает кристаллизационная вода. Части слюдяной пластинки, защищенные металлической трубкой, останутся без изменений.

## Глава XIX. СОЕДИНЕНИЕ СТЕКОЛ С МЕТАЛЛАМИ ПРИ ПОМОЩИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПРИПОЕВ

Этот способ соединения стекол с металлами применяется в тех случаях, когда непосредственный спай невозможен из-за слишком большого различия в коэффициентах термического расширения или из-за трудностей, связанных с конструкцией изготавливаемого спая. Поскольку расплавленные металлические припои не смачивают стекло, необходимо применять промежуточные металлические пленки, которые механически прочно и вакуумплотно соединяются со стеклом и при помощи которых можно осуществить спай стекла с металлом. В этом случае либо металлический промежуточный слой наносится как пленка металла на стекло, либо им производится непосредственное спаивание металла с соответствующим коэффициентом термического расширения; по первому способу образованную на стекле пленку припаивают к основному металлу. Второй способ применяется более широко, в частности, его используют при изготовлении конденсаторов, сопротивлений, больших стальных разрядных трубок и мощных транзисторов. На рис. 65 схематически представлены оба способа. При первом способе металлическая пленка может быть получена двумя различными путями: применением вожженного серебра или платины или пульверизацией расплавленного металла на стекло.

Серебрение или платинирование осуществляется суспензиями металлов, которые наносятся на хорошо очищенное стекло. Органические связи удаляются выжи-



ганием. Дальнейшим нагреванием обеспечивается прочное соединение металлической пленки со стеклом. Главной составной частью смеси для платинирования является спиртовой раствор платинохлористоводородной кислоты, к которому добавляется лавандовое масло, повышающее вязкость раствора, и окислы металлов, повышающие сцепление пленки со стеклом (например, соли родия). Часто применяются серебряные суспензии, представляющие собой взвесь углекислого серебра или окиси серебра в соответствующих

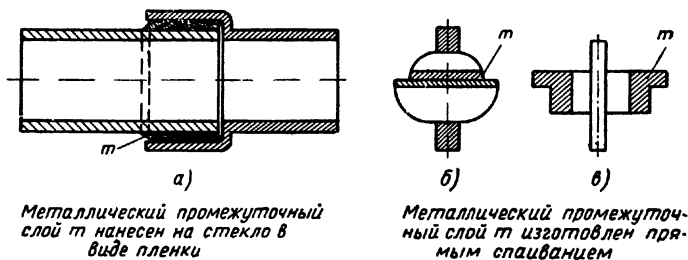


Рис. 65. Спаивание стекол с металлами при помощи стеклоприпоев: а — трубчатый спай стекла с металлом; промежуточный слой изготовлен путем вжигания серебра или пульверизацией; б — ввод из прозрачного стекла с согласованным спаем; в — ввод из спеченного стекла со сжатым спаем.

разбавителях. Обе суспензии доступны по цене и часто применяются для изготовления украшений из стекла или для получения проводящих покрытий на стекле\*.

О качестве нанесения судят по прочности соединения со стеклом. Очень важна тщательная очистка поверхности стекла, которое обычно травится в 10%-ной химически чистой плавиковой кислоте. Можно также применять хромовую смесь. Стекланные заготовки в этом случае необходимо держать в растворе длительное время. После промывки в дистиллированной или деионизованной воде и сушки в электрической сушилке на стекло тем или иным способом наносится суспензия серебра. Связки удаляются, и пленка вжигается в стекло либо стеклодувной горелкой, либо при серийном производстве в электрической печи при температуре 250°С,

\* В Чехословакии для серебрения заводом Glazura-Roudnien. L. выпускается паста ZLS5145, а для платинирования — паста LS111 (тот же изготовитель).

а затем в электрической печи, нагретой до максимальной температуры, при которой выдерживают стекло без деформации.

Сцепление металлической пленки со стеклом обусловлено диффузией ионов металла в стекло, которая ускоряется с ростом температуры. Покрытие хорошего качества должно быть матово-серебристым, без пузырей, и при наблюдении через стекло должно обнаруживать желтоватый оттенок. Пузыри возникают на первой стадии выжигания, если скорость повышения температуры слишком велика; желтоватый оттенок обусловлен диффузией серебра в стекло, поэтому покрытия, имеющие пятна (желтый оттенок переходит в серебряный), следует отбраковывать. Металлическая пленка легко удаляется в разбавленной плавиковой кислоте, которая диффундирует сквозь пористый слой металла и вытравливает стекло, после чего металлическое покрытие целиком отслаивается. Часто сцепление пленки со стеклом оказывается недостаточным для некоторых целей, поэтому рекомендуется металлизация суспензиями, содержащими низкоплавкие стеклоприпои. В таком случае сцепление оказывается превосходным; при этом нет необходимости придерживать максимальную температуру при вжигании; однако смачивание оловом у пленок такого типа настолько ухудшается, что лучше провести еще один раз нанесение суспензии, не содержащей стеклоприпоя.

Пulьверизацией можно наносить на стекло любое покрытие, но наибольшее сцепление со стеклом обнаруживает алюминий, который и применяется для этих целей наиболее часто. В связи с трудностями припаивания металлов к алюминию на стекло часто предпочитают наносить медь или медь наносят на алюминиевую подложку. С точки зрения прочности будущего спая лучше всего разбрызгивать металл из специального пистолета на горячее стекло.

Для самого спаивания в большинстве случаев используются оловянные припои\*, для чего спаиваемые места смачиваются паяльной жидкостью и нагреваются. При наличии серебряной пленки может произойти ее

---

\* При применении оловянных припоев вакуумная плотность обеспечивается только до температуры около 140° С.

растворение и тем самым нарушится прочность спая, поэтому имеет смысл на серебряную пленку гальваническим способом нанести медь.

Таким же методом можно получить вакуумплотные спай стекла с алюминием, где непосредственный спай из-за низкой температуры плавления алюминия затруднен (технология описана в разд. В).

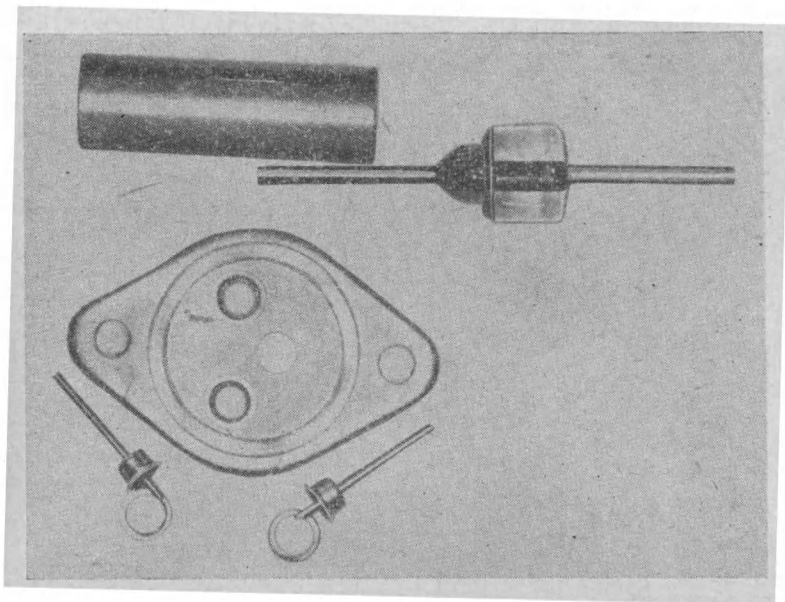


Рис. 66. Спаивание стекол с металлами при помощи металлических припоев (детали даны на снимке с небольшим увеличением).

Наверху: изготовление спая стекла PN со сталью в газоразрядной трубке TESLA.

Внизу: изготовление спая стекла PN с медью в мощных транзисторах TESLA. В первом случае оловянный припой наносится непосредственно на сталь, во втором случае в месте спая устанавливается кольцо из оловянной фольги.

В настоящее время широко применяется метод соединения стекол с металлами при помощи стандартно изготавливаемых вводов. Металлические вводы выпускаются большими сериями. Их поверхность химически обработана так, что их можно сразу впаивать в стекло. Таким путем получают согласованные или сжатые спай как из прозрачных, так и из спеченных стекол. На рис. 66 приведена фотография миниатюрных вводов, предназ-

наченных для получения согласованных или сжатых спаяв. В верхней части рисунка показан пример применения металлического ввода при впаивании в разрядник. В этом случае стекло PN(6) спаивается со сталью при низкой температуре. Металлический промежуточный слой получен из сплава FeNi и покрыт оловянным припоем. В нижней части рисунка изображен металлический ввод, применяемый для соединения с медью. Ввод никелирован химическим способом (толщина покрытия около 10 мкм), оловянный припой имеет вид кружка, вырубленного из листа. Перед получением спая оловянный кружок смачивается паяльной жидкостью. Спаивание осуществляется в конвейерной печи в атмосфере азота при 350° С. Спай обладает вакуумной плотностью и абсолютно надежен механически, однако его вакуумная плотность ограничена температурой 140° С.

## Глава XX. СОЕДИНЕНИЕ СТЕКОЛ ПРИ ПОМОЩИ ЗАМАЗОК

Такой способ соединения стекол применяется, если необходимо получить вакуумплотный и механически надежный спай без нагревания до высоких температур. Низкой температурой цементации отличаются органические замазки, среди которых пицеин и апезон можно размягчить повторным нагреванием и демонтировать соединение, в то время как замазки на эпоксидных смолах после отвердевания размягчить нельзя. К другой группе замазок для стекла относятся неорганические замазки, например хлористое серебро и стеклоприпой. Эти материалы характеризуются тем, что при повторном нагреве до температуры спаивания они плавятся или размягчаются, и соединение нарушается. Стеклоприпой широко применяются в вакуумной электротехнике. Они имеют коэффициенты термического расширения, соответствующие коэффициентам твердых и мягких стекол; среди них особое место занимают недавно разработанные стеклокристаллические цементы, которые после оплавления кристаллизуются и тем самым позволяют нагреть место соединения почти до температуры, отвечающей температуре спаивания; при этом припой сохраняет механическую прочность (гл. XL).

## § 39. Соединение при помощи органических замазок

Применение замазок типа воска (пицеин, апьезон) ограничено температурой  $100^{\circ}\text{C}$ . При соединении пицеином необходимо нагреть деталь до такой температуры, чтобы пицеин расплавился, некоторые виды апьезона можно применять и в холодном виде, так как они при комнатной температуре обладают достаточной пластичностью. Замазки наносятся шпателем на хорошо очищенную и сухую поверхность. На практике соединение воском осуществляется главным образом в вакуумной аппаратуре, где замазываются случайные течи, или при уплотнении шлифов, которые дают возможность соединять твердые стекла с мягкими. Такие соединения с успехом применяются во всех случаях, где спай не подвергается нагреву до высоких температур или где соединения используются как временные. Апьезоны отличаются очень низкой упругостью пара. Вязкие сорта апьезона со временем твердеют.

Органические замазки удаляются растворением в бензине, бензоле или в четыреххлористом углероде. Механически очень прочные и до  $150^{\circ}\text{C}$  вакуумплотные соединения дают некоторые искусственные смолы на основе эпоксидов\*. После их твердения при повышенных температурах, а у некоторых сортов и при комнатной температуре происходят необратимые изменения, так что спай можно демонтировать только механическим удалением смолы или ее нагревом до очень высокой температуры, при которой она выгорает. Эпоксидными смолами можно соединять стекла со стеклами, стекла с металлами или керамикой. Нет необходимости обращать внимание на различие в коэффициентах термического расширения, так как упругость смолы уравновешивает возникающие напряжения. Эпоксидные смолы вырабатываются в Швейцарии под названием Аральдит (Araldit); в Чехословакии существует много сортов под общим названием СНС-Ероху. При соединении со стеклами следует обращать особое внимание на предварительное обезжиривание деталей.

---

\* Особенно выделяется по качеству СНС-Ероху 1200Р, которую в Чехословакии выпускает Союз химической и металлургической промышленности, г. Усти на Эльбе (твердение при  $120^{\circ}\text{C}$ ).

## § 40. Соединение при помощи неорганических замазок или стеклоприпоев

К этой категории относится хлорид серебра и низкоплавкие стекла, которые получили широкое признание главным образом в последнее время. При применении хлористого серебра используют его свойство образовывать при охлаждении после нагрева до  $480^{\circ}\text{C}$  некристаллический рогеобразный материал, который хорошо смачивает стекло и обеспечивает механически прочное соединение. Этот рогеобразный материал может образоваться как из серебристо-белого, так и из темного хлористого серебра. При пайке детали нагревают до температуры плавления хлористого серебра, которое при этом быстро превращается в вязкую коричневую жидкость. После охлаждения место соединения имеет беловатый цвет. В настоящее время для этих целей хлористое серебро не применяется, так как существует большой выбор стеклоприпоев.

Чтобы создать в припое в месте соединения напряжения сжатия при получении опая двух стекол с одинаковыми коэффициентами расширения, применяются стеклоприпои, имеющие коэффициент расширения, несколько более низкий, чем коэффициент расширения каждого из стекол. При этом необходимо, чтобы кривая расширения стекла располагалась между верхней температурой отжига и температурой размягчения припоя (рис. 67). При спаивании двух стекол с различными коэффициентами расширения кривая расширения припоя должна лежать между обеими кривыми расширения стекол, ближе к кривой, соответствующей меньшему коэффициенту расширения. Другим общим правилом при спаивании с применением стеклоприпоев является необходимость медленного охлаждения, скорость которого должна быть хотя бы  $2 \text{ град/мин}$ . При других тепловых операциях необходимо также соблюдать режим отжига, чтобы избежать разрушения спая.

Стеклоприпои применяются для склеивания слюды (гл. XVIII) и керамики (гл. XVI). Неизбежно применение стеклоприпоев для склеивания деталей электронно-лучевых трубок для цветного телевидения, когда после изготовления экрана и укрепления маски необходимо соединить экран с конусом оболочки. Для этого на тон-

кошлифованные торцевые поверхности конуса и экрана оболочки наносится суспензия стеклоприпоя в амилцетатном растворе нитроцеллюлозы, обе части прикладываются друг к другу без проведения предварительного спекания, и вся система нагревается до  $460^{\circ}\text{C}$  с выдержкой до 1 час при этой температуре. Охлаждение производится со скоростью 2 град/мин. В настоящее время при производстве кинескопов для цветного телевидения применяются кристаллизующиеся стеклоприпой,

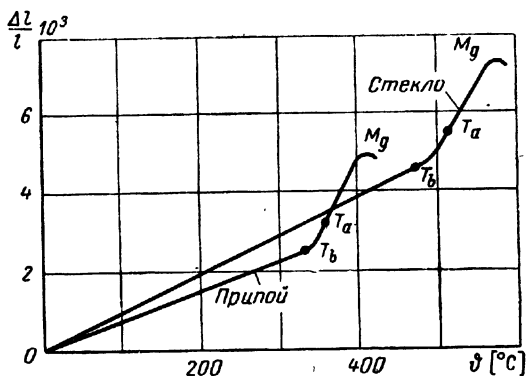


Рис. 67. Спаивание двух одинаковых стекол при помощи стеклоприпоя [73]. Приводятся необходимые соотношения коэффициентов температурного расширения спаиваемых материалов:

$T_b$  — нижняя температура отжига;  $T_a$  — верхняя температура отжига;  
 $M_g$  — температура деформации.

разработанные фирмой Corning Glass Works под маркой Pyrosagam Brand Cements, о которых более подробно сообщается в гл. XL\*.

Привлекает возможность применения стеклоприпоев при изготовлении электронных ламп, так как в этом случае исчезла бы проблема окисления деталей электродов, которую постоянно приходится учитывать при обычных способах производства. Однако этот метод до сих пор не нашел такого широкого применения при спаивании цоколя электронной лампы с баллоном, как можно было бы ожидать. Очевидно, это объясняется частыми разрушениями таких спаев, большими ограничениями со сто-

\* В СССР эти припои получили название стеклокристаллических цементов. (Прим. ред.)

роны коэффициентов термического расширения спаиваемых материалов и необходимостью длительного отжига. Можно предполагать, что с применением стеклокристаллических цемента, которые не обладают склонностью к растрескиванию, такой метод соединения деталей получит более широкое распространение.

Соединение деталей электронных ламп по этому методу производится следующим путем: на соответствующим образом обработанную ножку лампы наносится слой стеклоприпоя, спекание которого осуществляется в печи; толщина спеченного слоя должна быть от 0,1 до 0,5 мм. Затем монтируется система электродов, прикладывается баллон лампы, придавливается сверху грузом так, чтобы общее давление составляло  $2 \cdot 10^4$ — $5 \cdot 10^4$  н/м<sup>2</sup>, после чего обе части спаиваются на карусельном станке при помощи нагретого кольца, которое насаживается на место будущего спая. Фирмой Compagnie Générale de Télégraphie sans Fil запатентован способ, при котором обе части оболочек ламп спаиваются еще в процессе откачки на автомате, так что только место будущего спая подвергается локальному тепловому нагреву вплоть до размягчения припоя. При этом образуется вакуумплотное соединение, так как под давлением обе части с нанесенным на них припоем прижимаются друг к другу, а окончательное их соединение происходит при дальнейших тепловых обработках, уже при более низких температурах, когда под влиянием молекулярной диффузии происходит перемешивание припоя и возникает механически прочный спай.

Поскольку температура спаивания для некоторых деталей слишком высока, что может вызвать нежелательное окисление металлических частей, а спаивание в восстановительной атмосфере невозможно из-за восстановления свинца в припоях, пайка производится в непрерывном потоке продуваемого через электронную лампу восстанавливающего газа, причем снаружи обеспечивается нормальная окислительная атмосфера [49]. Этот способ достаточен для предотвращения восстановления окиси свинца PbO. Раньше при применении стеклоприпоев кристаллизация считалась браком и качество припоев оценивалось с учетом отсутствия склонности к кристаллизации. Определенные опасения при этом вызывали изменения коэффициентов термического расширения,



сдвиг температуры размягчения и возможные нарушения вакуумной плотности. Фирма Corning G. W., как уже сообщалось, намеренно использует кристаллизацию и получает соединения, более прочные и с более высокой термостойкостью.

## **Глава XXI. СПАИВАНИЕ СТЕКОЛ, ПОЛУЧАЕМЫХ СПЕКАНИЕМ**

Стекла, получаемые спеканием, в настоящее время находят применение в следующих областях техники спаивания:

- а) в производстве точных пресованных деталей с металлическими вводами и впаянной откачной трубкой (штенгелем);
- б) в производстве сжатых спаев;
- в) в производстве миниатюрных вводов и цоколей;
- г) при изготовлении переходных стекол;
- д) при изготовлении термостойких подложек с системой электродов.

### **§ 41. Производство изделий спеканием стеклопорошков**

Этот метод применяется главным образом для изготовления деталей из твердых стекол, предназначенных для эксплуатации в условиях больших тепловых нагрузок. Помимо надежности, низкой стоимости и минимума применения ручного труда здесь используются лучшие электрические и тепловые свойства стекол, получаемых спеканием. Порошок получают из обычных стеклянных заготовок. Хорошо при этом использовать трубки, которые подвергаются грубому помолу на щековой или валковой дробилке до образования стеклянной крупки; такая крупка затем измельчается в шаровых мельницах в метиловом спирте с добавлением нескольких капель нашатырного спирта или водного раствора азотнокислого лития, благодаря чему зерна оказываются взвешенными в суспензии и облегчается выливание готовой суспензии из мельницы. Размер зерна при измельчении зависит от размеров мельницы, от количества материала, количества оборотов и длительности помола; все эти факторы должны быть предварительно изучены. Водную

суспензию при помолу применять не рекомендуется, так как, особенно для стекол с малой химической стойкостью, происходит такое сильное выщелачивание, что свойства полученного спеканием стекла полностью меняются. После выливания суспензии из мельницы происходит ее отстаивание, чистая жидкость осторожно сливается и может быть снова использована.

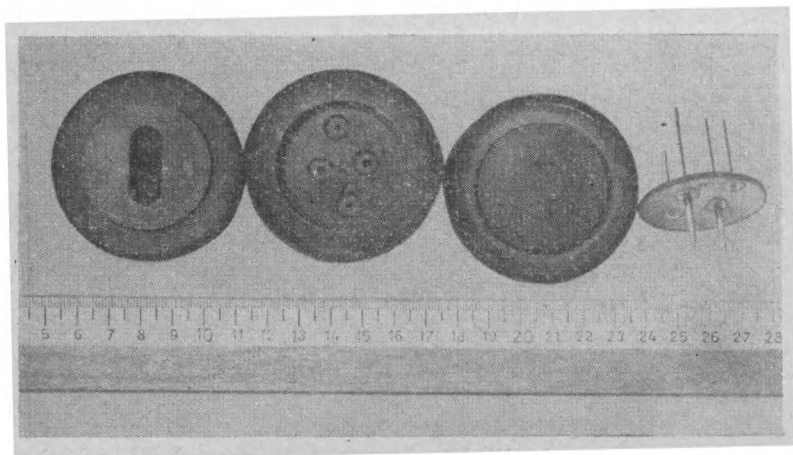


Рис. 68. Форма, состоящая из трех частей, для производства прессованных изделий с молибденовыми вводами.

Графитовое основание (слева) имеет вырез овальной формы для установки вводов на соответствующей высоте. На основание накладывается деталь, изображенная в середине, в отверстиях устанавливаются вводы, насыпается определенная доза стеклянного порошка, а сверху накладывается третья часть формы, которая служит для укрепления вводов и, кроме того, выполняет роль груза.

Стекланный порошок обладает высокой гигроскопичностью и требует повторного высушивания непосредственно перед использованием. Он высушивается приблизительно при  $250^{\circ}\text{C}$  и еще теплым насыпается в сосуд с пришлифованной пробкой. Сортировка порошка при помощи сит (рассев) при проверенной методике не требуется. Если достаточным размером зерна является  $0,3\text{ мкм}$ , лучше производить обработку в валковой дробилке; технология при этом значительно упрощается.

Формы обычно делают из графита, так как графит не смачивается стеклом, а для нагрева до температуры спекания можно применять ток высокой частоты. Фор-

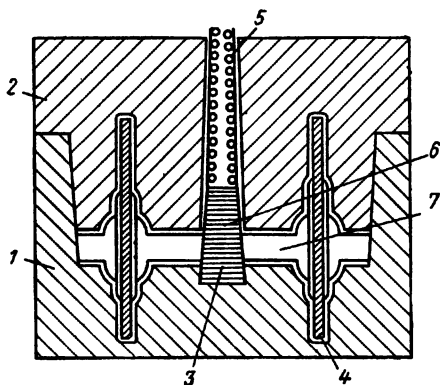


Рис. 69. Графитовая форма для изготовления изделий стеклопорошковым методом (со штенгелем):

1, 2 — графитовые формы; 3 — графитовый штифт для закрепления штенгеля; 4 — металлические остеклованные вводы; 5 — спираль из никелевой проволоки для предотвращения деформации штенгеля; 6 — стеклянная трубочка для откачки (штенгель); 7 — стеклянный порошок.

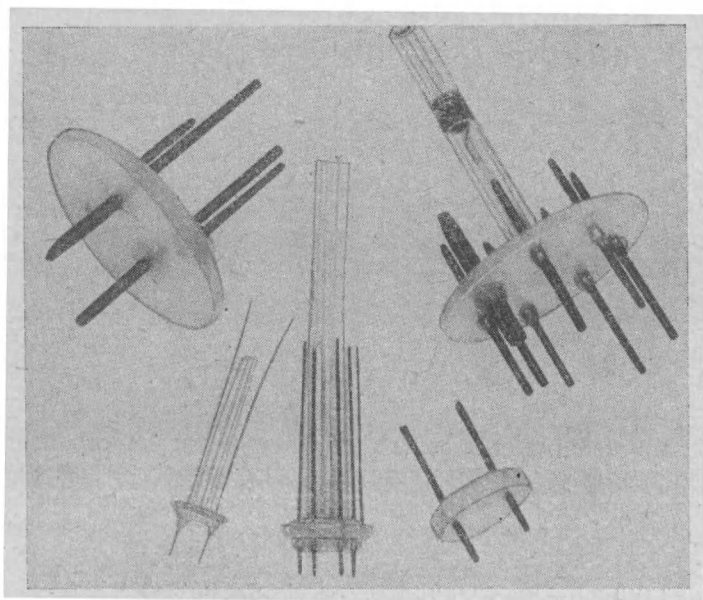


Рис. 70. Изделия, полученные стеклопорошковым методом. Детали с толстыми вводами изготовлены из молибденового стекла (5) с вводами из молибдена, остальные детали — из свинцового стекла (8) с платиновыми вводами.

ма состоит из матрицы, имеющей отверстия для вводов, и крышки соответствующего профиля, на которую помещают груз. При конструировании форм необходимо обращать внимание на то, чтобы вертикальные детали были несколько скошены для облегчения вынимания готовых изделий из формы (рис. 68). Штенгель припаивается следующим путем: трубочка нужного размера из прозрачного стекла устанавливается на графитовый стержень и в нее помещается спираль из никелевой проволоки, которая препятствует деформации трубочки в процессе спекания (рис. 69). Вводы перед установкой в форму необходимо соответствующим образом окислить и покрыть стеклянной оболочкой, так как спекание производится в атмосфере сухого азота, не содержащего кислорода. Прессованные изделия изготавливаются на специальных установках или на карусели и вынимаются после охлаждения форм до 50° С. Необходимость отжига таких деталей после спекания в отличие от изделий из прозрачного стекла практически отпадает. Таким путем можно получать и изделия сложной формы с большим количеством вводов (рис. 70).

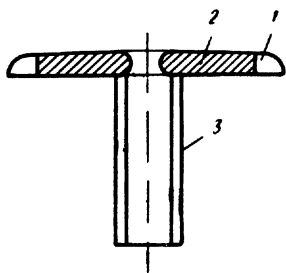


Рис. 71. Прессованная деталь из спеченного стекла с краевым кольцом из прозрачного стекла. Краевое кольцо имеет большую теплопроводность, что обеспечивает возможность спаивания детали с баллоном при более низких температурах:

1 — краевое кольцо из прозрачного стекла; 2 — часть детали, изготовленная из спеченного стекла; 3 — штенгель.

В некоторых случаях вызывает осложнения низкая теплопроводность прессованных изделий из стекла, которая требует применения слишком острого пламени при спаивании прессованных деталей с баллонами; при этом происходит нежелательное окисление электродов. Известен способ [45], когда изделие вырабатывается путем спекания и прессования, в то время как его край получают из прозрачного стекла. При таком способе в форму кроме металлических вводов и штенгеля устанавливают еще кольцо из прозрачного стекла, которое образует край прессованного изделия и имеет более высокую

теплопроводность (рис. 71). Преимущество этого способа состоит в том, что спаивание осуществляется при более низкой температуре; тепло по краю изделия распределяется равномерно и не распространяется к центру детали, где теплопроводность более низка. Такие изделия из стекла можно спаивать и методом молекулярной диффузии, который надежно устраняет возможность окисления системы (более подробно об этом см. в § 30).

## § 42. Изготовление сжатых спаев из стекол, получаемых спеканием

Сжатые спаи больших размеров получают из стеклянного порошка, а миниатюрные сжатые спаи (вводы для конденсаторов, цоколи полупроводниковых элементов) большей частью изготавливают методом предварительного прессования заготовок. Технология получения сжатых спаев больших размеров подобна технологии получения изделий из спеченного стеклянного порошка. Различие заключается в том, что часто обходятся без применения крышки с грузом, т. е. открытая поверхность изделия образуется без участия формы. В этом случае более применимы порошки с большими размерами зерна — от 0,7 до 1,5 мм. Для получения надежного спая изделие должно быть вогнутым, а для этого необходима выпуклая поверхность формы.

Интересно, что верхняя поверхность стекла приобретает такую форму, если не применять крышки с грузом. Обработка металлов перед изготовлением спаев и атмосфера печи описаны в § 32. На рис. 72 схематически изображена форма для получения сложного сжатого спаев, применяемого в коротковолновых электронных

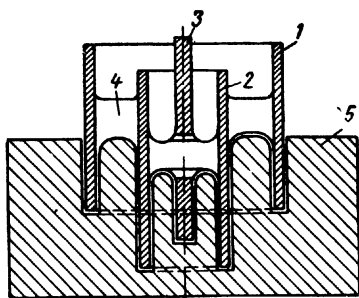


Рис. 72. Графитовая форма для изготовления деталей со сжатыми спаями:

1, 2 — стальные трубки; 3 — стальной ввод; 4 — спеченное стекло, которое после спаивания образовало вогнутую поверхность; 5 — графитовая форма.

12\*

лампах. Такая форма спая не могла бы быть получена другими методами с выполнением требования компенсации сил, действующих внутри впаянной стальной детали.

### § 43. Изготовление миниатюрных ножек и вводов

Эти детали вырабатываются миллионными сериями, и именно технология получения стекла путем спекания порошка облегчила их дешевое серийное производство. В настоящее время они изготавливаются главным образом путем предварительного прессования таблеток (гл. XXXVII). Вводы и цоколи требуют вакуумной плотности и высокой термостойкости, причем вакуумная плотность с изменением температуры в пределах от  $-65$  до  $155^{\circ}\text{C}$ , а иногда до  $200^{\circ}\text{C}$  не должна ухудшаться. Учитывая малую площадь соприкосновения металла со стеклом, необходимо тщательно придерживаться правил технологии, имеющих значение для вакуумной плотности спая.

Предварительно прессованные детали для цоколей получают таблетированием порошка стекла с размерами зерна от  $0,1$  до  $0,3$  мм\*. Поскольку стеклянный порошок не может быть надлежащим образом упрочнен при сухом прессовании, в стеклопорошок вводят соответствующую смазку. Лучше всего использовать для этой цели акриловые смолы, растворы нитроцеллюлозы или парафин. Порошок тщательно перемешивается с раствором связки и затем высушивается. Полученная масса еще раз для гомогенизации перемальвывается в шаровой мельнице, после чего порошок можно прессовать. Предварительно прессованные изделия спекаются в конвейерной печи, причем спекание мягких стекол производится при  $600^{\circ}\text{C}$ , а твердых — при  $700^{\circ}\text{C}$  (рис. 73). Металлические детали (в большинстве случаев применяется ковар) обезжириваются, травятся в кислотах, промываются и

---

\* Тонкие фракции стеклянного порошка не удаляют, так как они благоприятно сказываются на образовании гладкой поверхности стекла, полученного спеканием. Процесс помола необходимо тщательно контролировать, чтобы гранулометрическое распределение частиц было постоянным.

обжигаются в водородной атмосфере при  $950^{\circ}\text{C}$  приблизительно в течение 15 мин.

Непосредственное спаивание металла со стеклом осуществляется в конвейерной печи с заданным характером атмосферы, которая должна быть восстановительной со

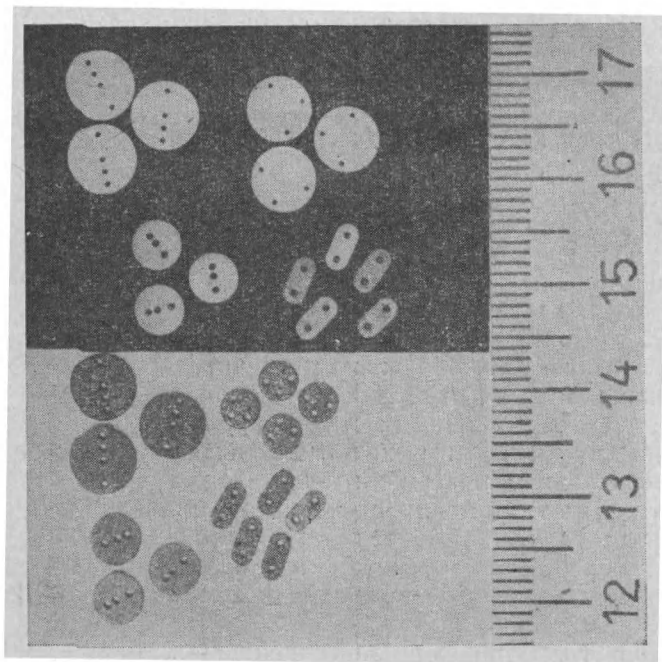


Рис. 73. Миниатюрные прессованные изделия из стекла, полученного стеклопорошковым методом (мультиформ), предназначенные для изготовления ножек транзисторов. Детали, сфотографированные на черном фоне, — белые, на белом фоне — окрашены добавками окислов для повышения адгезии.

следами кислорода или водяного пара. Хорошие результаты дает смесь азота с водородом, которая при относительном содержании азота 3:1 невзрывоопасна, кроме того, из смеси газов с помощью платиновых катализаторов легко извлекается кислород. После осушения газа содержание воды в атмосфере печи устанавливается с таким расчетом, чтобы на спаиваемом металле обра-

зовался окисный слой толщиной от 0,2 до 0,6  $мг/см^2$ \*.

Заданная влажность атмосферы печи поддерживает­ся путем барботирования газа через водяной фильтр, имеющий постоянную температуру. Определение содержания кислорода в газе можно получить электролитическим разложением воды в электролите, соответствующим образом приспособленном для поступления газов. Следует подчеркнуть, что чрезмерно окислительная атмосфера вызывает коррозию вводов на границе стекло — воздух, которая приводит к обламыванию вводов у готовых транзисторов. Поэтому состояние защитной атмосферы и количество окислов необходимо непрерывно контролировать.

Сцепление металла со стеклом может быть увеличено добавлением к стеклу окрашивающих его окислов. Окись кобальта окрашивает стекло в синий цвет, окись хрома — в зеленый, окись никеля — в серый.

После охлаждения производится металлизация деталей. На рис. 74 изображены различные виды ножек для транзисторов. Учитывая большое количество выпускаемых деталей, их нельзя металлизировать электролитически, потому что нельзя каждый цоколь укрепить в ванне в подвешенном виде; поэтому отдают предпочтение современ­ным химическим способам металлизации. В большинстве случаев производится никелирование, часто на никелевую подложку наносится без применения тока слой золота; золотое покрытие может наноситься и непосредственно на деталь.

Окислы, возникающие при спаивании, можно удалить повторным пропус­канием через печь в атмосфере сухого водорода (содержание кислорода — максимально 10 частей на миллион, точка росы — максимально —  $50^{\circ}C$ ). Однако чаще всего отдают предпочтение вытравли­ванию окисного слоя в теплой серной кислоте (10%-ный раствор, температура  $40^{\circ}C$ ) с добавлением ингибиторов. Химическим способом можно получать никелевые покрытия толщиной от 15 до 20  $мк$ . Для сплавов FeNi и

---

\* Рекомендуется также окисление металлических деталей перед спаиванием и сам процесс спаивания проводить в нейтральной атмосфере. Преимуществом является более легкий контроль качества окисления. Этот метод неизбежен при применении графитовых форм, которые даже в слегка окислительной атмосфере могли бы очень быстро выгорать.



FeNiCo рекомендуется следующий состав ванны: в 1 л дистиллированной воды растворяют 21 г сернистого никеля, 10 г гипофосфита натрия, 10 г двухзамещенного лимоннокислого аммония и 10 г уксуснокислого натрия, безводного. Температура ванны 90—95° С.

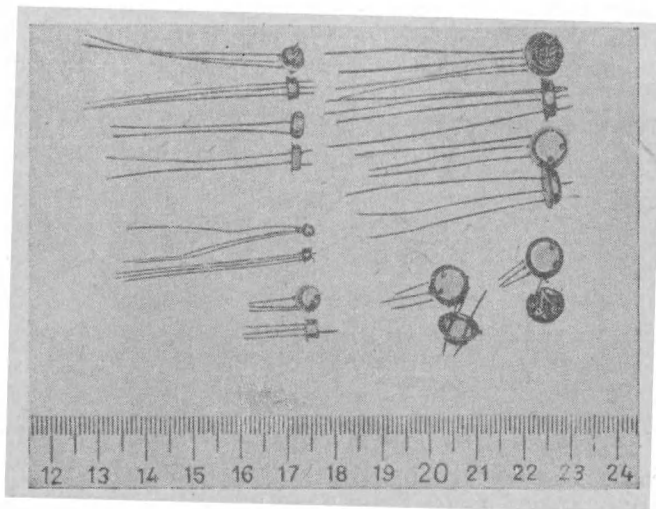


Рис. 74. Виды миниатюрных ножек для транзисторов.

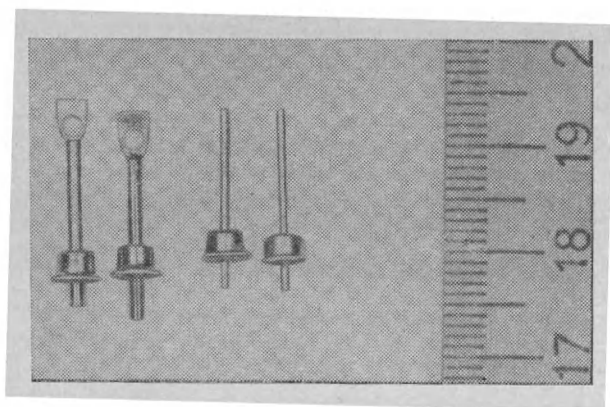


Рис. 75. Миниатюрные вводы, применяемые в мощных транзисторах. Впаивание их осуществляется оловянным припоем.

Тем же способом можно получить покрытие из золота толщиной 1—1,5 мк. Состав ванны при этом следующий: в 1 л дистиллированной воды растворяют 2 г цианоурата калия, 10 г лимоннокислого аммония, 10 г уксуснокислого натрия, 10 г гипофосфита натрия, 60 г хлористого аммония.

Для изготовления миниатюрных вводов (рис. 75) сначала металлические детали спрессовываются с порошком стекла на связке, производится выжигание связки при температуре около 450° С, а затем спаивание по такому же способу, как для миниатюрных ножек.

## Глава XXII. ИСТОЧНИКИ ТЕПЛОВОЙ ЭНЕРГИИ ПРИ СПАИВАНИИ

При спаивании стекол со стеклами и с металлами необходимо уменьшить вязкость стекла до величины  $10^4$ — $10^6$  пуаз, при которой стекла обладают пластичностью и хорошо смачивают металлы. Источниками тепловой энергии могут служить газовое пламя, джоулево тепло, возникающее при прохождении тока по проводнику, индукционные токи или, наконец, электрический разряд (дуга или факельный разряд). Значение последних источников пока невелико; достаточно лишь отметить, что для сварки кварцевых стекол было предложено использовать электрическую дугу, возникающую между угольными электродами.

### § 44. Спаивание стекол в пламени горелки

Пламя является классическим источником тепла. В стеклодувных работах нагрев деталей обычно осуществляют разогревом их в пламени стеклодувных горелок. Стеклодувные горелки работают по тому же принципу, что и горелка Даниэля\*. При изготовлении спаев на станке применяются горелки, дающие острое или копящее (мягкое) пламя. Светильный газ смеси-

---

\* Горелка Даниэля состоит из двух соосных трубок, причем внешняя несколько выступает по длине; по внутренней трубке подается воздух, иногда обогащенный кислородом, по внешней — горючий газ.

вается с воздухом в смесителях, расположенных вне горелки. Смесители сконструированы так, что кислород не может проникнуть в трубы, по которым подается газ. Мягкое пламя применяется для предварительного нагрева стекла или для отжига спаев. В то время как острое пламя получают добавлением к газу кислорода или воздуха, мягкое пламя возникает при обычном горении газа без добавления воздуха. Для разогрева стекол на станках применяются горелки, основанные на внутреннем сгорании газа. При спаивании стекол на станках газовые горелки размещаются так, что детали сначала разогреваются, затем спаиваются направленным острым пламенем, после чего готовое изделие отжигается. (На рис. 76 приведен способ расположения различных горелок при спаивании тубуса и конуса радиолокационной электроннолучевой трубки.)

Газовые горелки незаменимы при стеклодувных работах, производимых вручную. Стеклодув получает необходимую величину и направленность пламени, регулируя давление газов, применяя форсунки с различными отверстиями и, наконец, используя различные составы газов. Он имеет возможность вытягивать спай, выдуванием регулировать форму спая и обрабатывать спай при помощи различных приспособлений. На основании опыта стеклодув подбирает способы отжига готовых спаев над ненаправленным мягким пламенем. Детали больших размеров спаиваются на стеклодувных станках при постоянном вращении, так что внимание стеклодува может быть сосредоточено на управлении пламенем и на регулировании прижима спаиваемых деталей и раздувании места спая. Нередко горелки укреплены, кроме одной, которой стеклодув формирует спай (рис. 77); в другом варианте все горелки закреплены, а стеклодув формирует спай при помощи специальных приспособлений.

При спаивании деталей на станках горелки должны быть закреплены в определенных положениях; обслуживание машины сводится к установке размеров и остроты пламени. Естественно, что в этом случае пламя должно иметь постоянные свойства, а допуски на размеры спаиваемых деталей должны быть более ограниченными, чем при ручной работе.

Постоянства свойств пламени можно добиться поддержанием на неизменном уровне давления газов; это

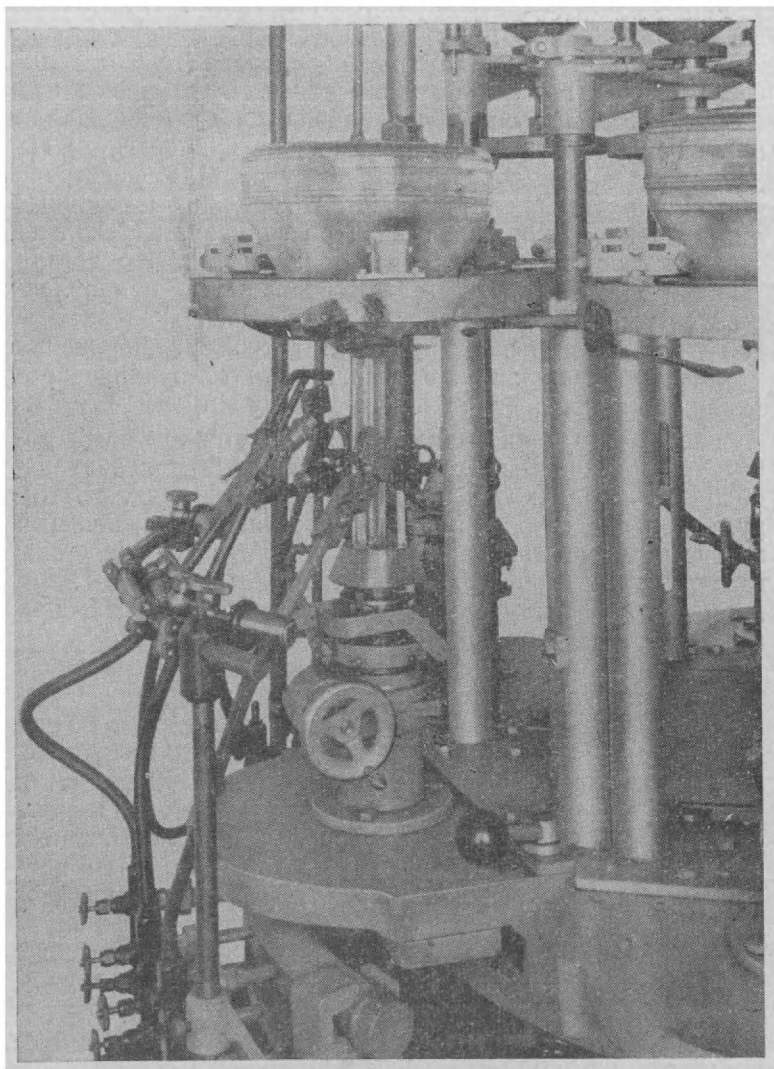


Рис. 76. Часть карусельного станка для приваривания тубусов из свинцового стекла (8) к конусам из баритового стекла (11) оболочек электроннолучевых трубок (снимок завода TESLA Elstroj).

достигается применением редукционных вентилей \*. У светильного газа, а особенно у коксового газа нельзя избежать изменений в калорийности, которые связаны с содержанием влаги или иногда с примесями атмосферных газов. Кислородно-водородное пламя, а также пропан-бутан, получаемое при сжигании пропан-бутана, наоборот, обладают стабильными свойствами.

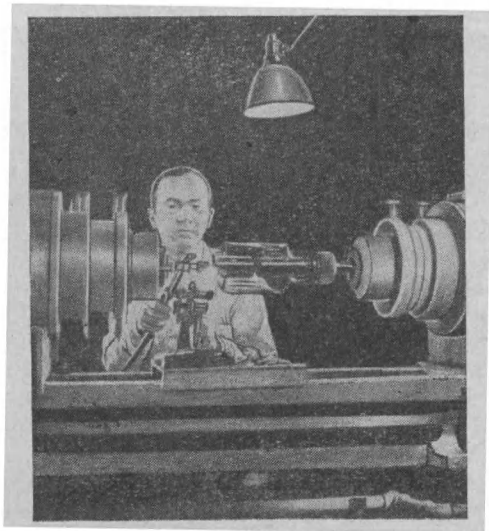


Рис. 77. Работа на стеклодувном станке.

Цвет и форма пламени меняются, если горючий газ смешивают с воздухом или кислородом. Скорость сгорания газа увеличивается, и пламя оказывает окисляющее действие. Под влиянием интенсивного окисления выделяются раскаленные твердые частицы, которые окрашивают пламя в красный цвет. Для достижения максимальной температуры кроме теплотворности важна и скорость сгорания горючего газа в смеси с воздухом или кислородом (табл. 18). Чем выше скорость сгорания, тем горячее и вместе с тем короче пламя. Из табл. 18 видно, что, хотя теплотворность водорода ни-

---

\* Применяются, в частности, мембранные регуляторы давления (изготовитель — металлсобрабатывающий завод, Chotěboř).

Свойства некоторых газов [25]

Название газа	Калорийность [дж/м³]	Скорость сгорания [м³/сек]	
		в смеси с воздухом	в смеси с кислородом
Светильный газ	$\sim 20,93 \cdot 10^6$	0,64	7,04
Водород	$12,77 \cdot 10^6$	2,67	8,90
Пропан	$101,82 \cdot 10^6$	0,32	3,70
Ацетилен	$58,99 \cdot 10^6$	1,31	13,50

же, чем светильного газа, пламя должно быть более острым из-за большей скорости сгорания. Для спаивания мягких стекол пригодна смесь светильного газа и воздуха, для твердых стекол более подходящей является смесь светильного газа и кислорода. Смесь водорода с кислородом образует игольчатое пламя, применяемое главным образом для откалывания стеклянных деталей, смесь пропан-бутана с кислородом используется при спаивании крупных толстостенных деталей, а смесь ацетилена с кислородом — для спаивания кварцевого стекла.

Применение горелок с внутренним сгоранием, называемых иногда газовыми инфракрасными горелками, основано на том, что острым пламенем нагревается соотвествующей формы керамика, которая дает инфракрасное излучение. В зависимости от расстояния нагреваемого предмета до горелки и от положения его в пучке инфракрасных лучей регулируется необходимая температура для нагрева изделий (в пределах от 150 до 700° С). Получение более высокой температуры возможно, но невыгодно из-за малого коэффициента полезного действия таких горелок. Поэтому их используют там, где требуется предварительный нагрев стеклянной детали, чтобы потом можно было спаивать ее острым пламенем. Мягкое пламя для такого нагрева менее пригодно, так как оно нагревает деталь весьма неравномерно, в то время как инфракрасное излучение дает постоянный поток тепловой энергии. Таким образом, инфракрасные горелки применимы для предварительного нагрева и последующего отжига сплавов при спаивании на машинах.

В инфракрасную металлическую горелку подается смесь горючего газа с воздухом или кислородом; горелка устанавливается так, что возникающее пламя направляется на профилированную керамическую деталь, которая при нагреве испускает инфракрасное излучение. Горелка правильно отрегулирована, если вне выступаю-

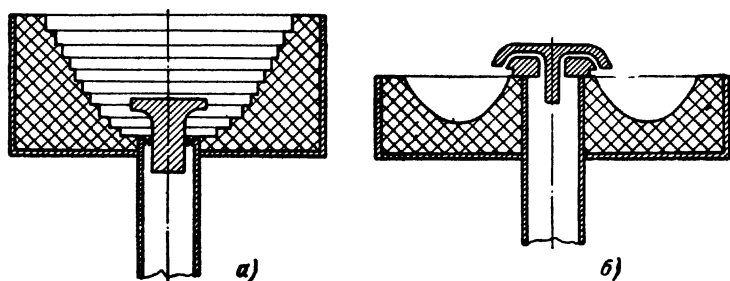


Рис. 78. Газовые инфракрасные горелки:  
*а* — с чашеобразной полостью; *б* — с полостью в форме желоба.

щей керамической детали изделие не нагревается. На рис. 78 изображены два основных типа таких горелок. Горелка типа «а» дает пучок инфракрасных лучей, имеющих наибольшую температуру в центре; в горелке типа «б» керамический вкладыш установлен так, что результирующий пучок инфракрасных лучей дает меньшую разницу температур в центре и ближе к краю. Для некоторых целей имеет смысл использовать две или несколько инфракрасных горелок, расположенных так, чтобы нагреваемый предмет находился на пересечении пучков лучей. На рис. 79 приведены распределения температур в пространстве при использовании одной или двух инфракрасных горелок типа «а» (рис. 78) и на стеклянной трубке, нагреваемой с обеих сторон.

Главным недостатком спаивания стекол в пламени горелки является образование вредных продуктов сгорания, способных воздействовать на спаиваемые стекла. Например, при изготовлении спаев в электронных лампах образуется сернистый газ вследствие сгорания сероводорода, содержащегося в светильном газе, коксовом газе и пропан-бутане. Газы, содержащие углеводороды или окись углерода, горят с образованием углекислого

газа. При горении водорода образуется вода. В некоторых случаях и вода может оказывать вредное влияние, так как при спаивании может увеличиться ее содержание в стекле, что плохо сказывается на процессе обезгаживания стекла и на поглощении света в инфракрасной области.

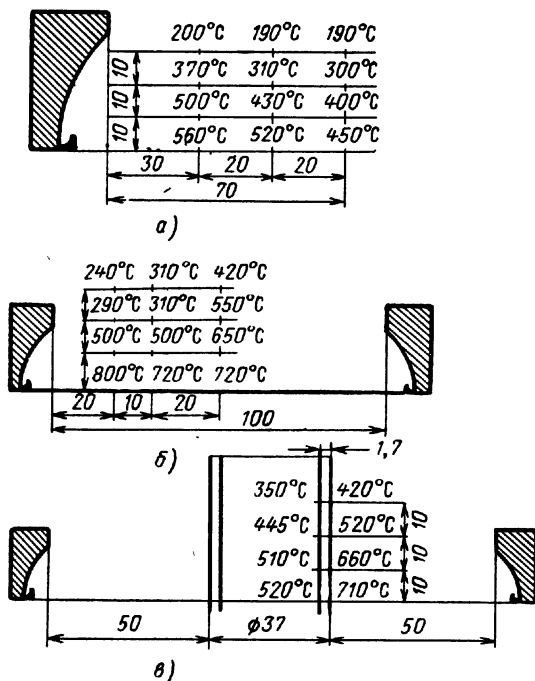


Рис. 79. Распределение температур в пучке лучей, излучаемых газовой инфракрасной горелкой [25]:

а — в пространстве при применении одной горелки диаметром 65 мм; б — в пространстве при применении двух горелок с диаметрами 37 мм; в — на поверхности стеклянной трубки при применении двух горелок с диаметрами 37 мм.

## § 45. Применение электрического тока при спаивании

Электрические нагреватели применяются при спаивании в тех случаях, когда необходимо произвести спаивание в определенной атмосфере (окислительной, ней-



гральной или восстановительной), когда недопустимо присутствие продуктов сгорания или когда это выгодно с точки зрения быстроты операции. Часто электрические нагреватели применяются при массовом производстве деталей, когда спаивание пламенем невозможно из-за нестабильности свойств газов. При электрическом нагреве используется джоулево тепло, выделяющееся при прохождении тока по проводнику, расположенному вблизи от места спая (косвенный способ нагрева), или тепло, выделяющееся при прохождении тока через спаиваемый металл или предварительно нагретое предназначенное для спаивания стекло (прямой способ). Иногда используется тепло, выделяющееся при возникновении токов Фуко, индуцируемых в спаиваемом металле или в металлических, а также графитовых формах, в которых находятся детали, предназначенные для спаивания.

В качестве примера спаивания при косвенном методе нагрева спиралью сопротивления можно привести технологию спаивания германиевых диодов. Здесь главное значение имеет гигиена электрического способа нагрева, возможность получения определенной температуры, что для данного вида изделий является определяющим фактором, и скорость проведения операции. Следует отметить, что здесь выполняется и условие точного соблюдения допусков на размеры стеклянных деталей, которое при автоматическом изготовлении спаев оказывается решающим. Запаянную стеклянную трубочку необходимо спаивать с германиевой пластинкой и с остеклованным вводом, имеющим острие из вольфрама (рис. 131). После установки острия на германиевой пластинке автоматически производится включение тока, и обе части спаиваются выделяющимся спиралью сопротивления теплом.

Для изготовления сжатых спаев и ножек транзисторов широко применяется нагрев в электрических печах. Печи непрерывного действия представляют собой металлические трубы, нагреваемые снаружи спиралями. В отдельных зонах печи устанавливаются заданные температуры, так что с одного конца в печь вводят формы с деталями, предназначенными для спаивания, а с другого конца вынимают отожженные спаянные детали. Главным достоинством электрического метода нагрева в этом случае является возможность спаивания в задан-

ной атмосфере, которая достигается введением нужного газа в канал печи (подробнее см. § 43). Существуют электрические печи, в которых в передней части устанавливается слабо окислительная среда, оптимальная для получения спая, а с другого конца создается атмосфера, которая восстанавливает окисленные металлические детали ножи, за исключением окислов, принимавших участие в спаивании стекла с металлом.

Прямой способ нагрева, использующий тепло, которое выделяется при пропускании тока через спаиваемый металл, применяется сравнительно редко. В качестве примера можно привести остекловывание молибденовых и вольфрамовых стержневых вводов. При этом способе на ввод надевается стеклянная трубочка, ввод устанавливается во вращающемся зажиме, служащем также для токоподвода, и включается ток. Ввод раскаляется, поверхность его окисляется, трубочка плавится, и возникает вакуумплотное соединение. Однако стеклянную трубочку необходимо дополнительно нагревать горелкой, которая перемещается от одного конца трубки до другого и припаивает ее к металлу. При таком способе необходимо добиваться большой равномерности окисления металлов, которые должны выделять вполне определенные, пригодные для спаивания окислы.

Электронагрев предварительно прогретого стекла имеет большое значение при спаивании экранов с конусами в оболочках кинескопов для черно-белого телевидения. В этом случае осуществляется спаивание стекла толщиной 4—6 мм; длина спая при этом для кинескопов с диагональю экрана 53 см равна около 1700 мм. Спай имеет в первом приближении форму прямоугольника с закругленными углами. В соответствии с технологией, разработанной фирмой Corning G. W., обе детали зажимаются в патронах специального станка; места, предназначенные для спаивания, нагреваются системой подвижных горелок при вращении обеих деталей. При этом применяется пламя пропан-бутановой смеси с кислородом. Когда электрическое сопротивление стекла снизится, горелки выключаются, кроме двух, расположенных друг против друга, служащих для подвода тока, и включается ток, равномерно размягчающий обе нагретые детали. Однако, поскольку сопротивление стекла с повышением температуры непрерывно уменьшается, электри-

ческое питание должно «быть отрегулировано так, чтобы напряжение с повышением силы тока с увеличением температуры соответственно снижалось. Далее происходит формирование спая, и оболочка кинескопа помещается в печь для отжига. Таким способом можно спаивать и толстостенные стеклянные трубы больших размеров.

При спаивании стекол с металлами можно с успехом использовать метод индукционного нагрева. При прямом способе вихревые токи индуцируются в металле, а затем вследствие теплопроводности раскаляется стекло, которое припаяется к металлу. Этот способ удобен тем, что сильнее всего разогреваются те части стекла, которые непосредственно соприкасаются с металлом, имеют наименьшую вязкость и хорошо смачивают металл. Таким способом легко выпускать большими сериями даже сложные спаи. При работе следует подобрать нужную форму индукционных контуров. Поле внутри контура не совсем однородное, так как правильность кольца контура нарушена в местах подвода тока. В случае необходимости применяют контуры с большим числом витков или производят спаивание при непрерывном вращении спаиваемых деталей.

При местном нагреве массивных металлических деталей под влиянием различия температур может произойти их деформация. В этом случае необходимо изменить форму контура или более удаленные части нагреваемой детали снабдить кольцами из ферромагнитного материала, которые легко нагреваются и способст-

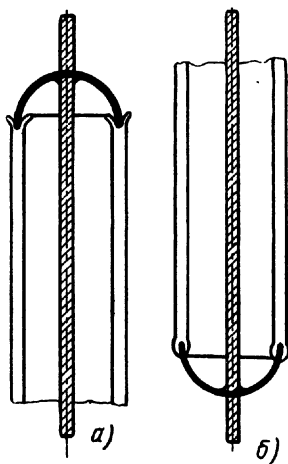


Рис. 80. Высокочастотное спаивание стеклянной трубки с металлическим колпачком:

*а* — под влиянием сил поверхностного натяжения размягченного при нагреве стекла при таком расположении деталей спай изготовить нельзя; *б* — при обратном положении деталей сила тяжести способствует изготовлению надежного спая.

вуют нагреву всей детали. При спаивании детали следует прижимать друг к другу, чтобы обеспечить хорошее соединение. При напайании колпачков или каких-либо заостренных металлических деталей следует подбирать и способ их установки, чтобы возник надежный спай (рис. 80). Примером является спаивание коваро-

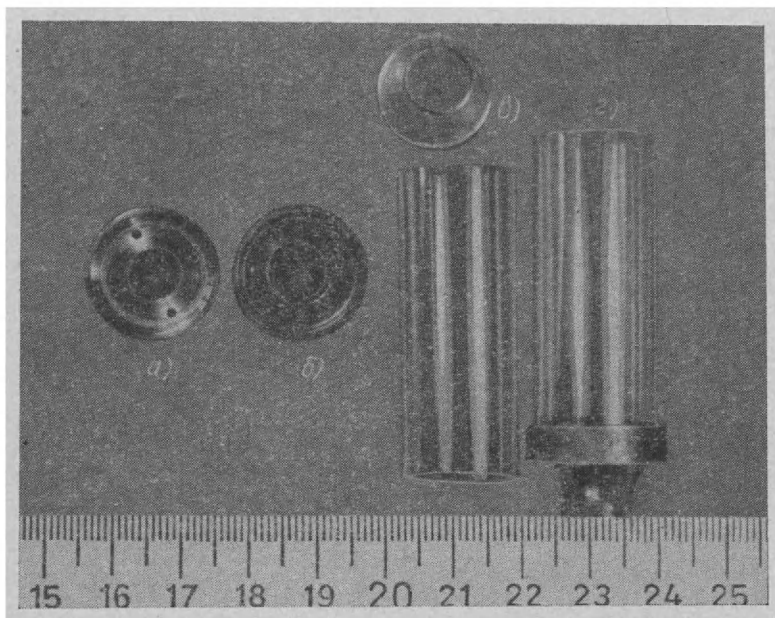


Рис. 81. Детали, предназначенные для прямого спаивания при высокочастотном нагреве. Коваровое кольцо сначала нагревается токами высокой частоты до образования окисного слоя, потом накладываются стеклянные детали из коварового стекла (в), кольцо разогревается, и образуется спай. Операция длится несколько секунд:  
*а* — металлическое кольцо перед окислением; *б* — металлическое кольцо после окисления; *в* — стеклянные детали перед спаиванием; *г* — спаянное изделие.

вого кольца со стеклянным конусом и трубкой (рис. 81). Для спаивания подготовленное коваровое кольцо устанавливается в высокочастотной катушке и отжигается в течение определенного времени. При этом на поверхности образуются окислы. Затем подводятся конус и трубка, кольцо разогревается снова, при этом происходит его спаивание со стеклянными частями. Высокочастотный источник тока управляется через реле времени.

При косвенном индукционном способе нагрева детали, предназначенные для спаивания, устанавливаются в графитовой форме или графитовом кожухе, на который надевается высокочастотный контур, и форма раскаляется. Таким способом получают детали из спеченного предварительно прессованного стеклянного порошка (§ 41) в графитовых формах. Пример применения графитовой формы приведен на рис. 56, где изображена схема получения спаев стекла с большими молибденовыми трубами.

## Раздел Г

### НАПРЯЖЕНИЯ В СТЕКЛЕ, ОТЖИГ СТЕКОЛ И СПАЕВ

Если в полярископ поместить хорошо отоженный образец стекла, то цвет образца не изменится. Отоженное стекло во всех направлениях имеет одинаковые оптические свойства, т. е. является изотропным материалом. Если в стекле в силу каких-либо причин возникло напряженное состояние, то при определенных положениях в поляризованном свете можно наблюдать смену интерференционных цветов. Такой же эффект достигается, если в поляризованном свете сгибать или каким-либо другим способом механически нагружать стеклянный штабик. Интерференционные цвета наблюдаются и в спаях двух стекол или в спаях стекол с металлами и другими материалами. Свойство стекловидных материалов приобретать окраску в поляризованном свете при возникновении напряжений очень важно при контроле качества изделий из стекла и при изготовлении спаев стекла с металлами. При спаивании керамики с металлом это преимущество отсутствует, поэтому измерения значительно усложняются.

В зависимости от причин возникновения, напряжения в стекле делятся на три группы:

- а) переходные;
- б) остаточные;
- в) коэффициентные, вызванные различием коэффициентов термического расширения.

Неравномерное распределение напряжений в стекле неблагоприятно для качества изделий, поэтому следует всегда стремиться к их устранению.

### Глава XXIII. ПЕРЕХОДНЫЕ НАПРЯЖЕНИЯ

Если изогнуть стеклянный штабик, то на внешней дуге возникают напряжения растяжения, а на внутренней — напряжения сжатия. Интерференционные цвета, которые обнаруживаются при скрещенных положениях поляризатора и анализатора, можно легко идентифицировать. После прекращения действия изгибающей силы на штабик напряжения исчезают, так как исчезает нагрузка на стекло. Переходные напряжения могут возникать в стекле и при нагреве. Вследствие низкой теплопроводности стекла участки, находящиеся ближе к источнику тепла, нагреваются быстрее, происходит их расширение, в то время как участки, находящиеся ближе к середине, имеют более низкую температуру; в результате в стекле возникают механические напряжения, которые проявляются в возникновении интерференционных цветов. Если градиент температур исчезает в связи с охлаждением стекла до температуры окружающей среды, то напряжения снимаются. Таким образом, переходные напряжения устраняются, если исчезает причина их возникновения (механическая нагрузка или перепад температур).

При механических нагрузках знак напряжений определяется просто: если стекло подвергается сжатию, возникают сжимающие напряжения, если стекло растягивают, появляются напряжения растяжения. При изгибе на внешней стороне дуги действуют напряжения растяжения, на внутренней стороне — напряжения сжатия (рис. 82). Рассмотрим, какие напряжения возникают при нагревании или охлаждении стекла. В качестве примера стеклянную пластинку подвергнем нагреванию с обеих сторон. В связи с перепадом температур наибольшую температуру будут иметь поверхностные части стекла, которые в силу этого сильнее всего подвергнутся расширению. Рассуждения справедливы только для положительного значения коэффициента термического расширения; как известно, это условие выполняется для большинства стекол. Процесс расширения поверхностных участков стекла тормозится внутренней более холодной частью, которая находится под действием растягивающих напряжений, в то время как внешняя часть оказывается сжатой. Напряжения по сечению пластинки

меняют знак: наружные слои, напряженные на сжатие, отделены от внутренних слоев, напряженных на растяжение, слоем без напряжений; график изменения величины напряжений по толщине пластинки имеет параболический характер (рис. 83,а). При охлаждении знак

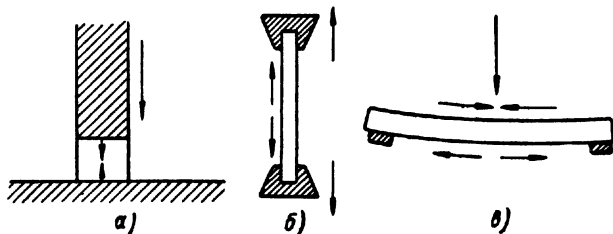


Рис. 82. Возникновение переходных напряжений под действием механической нагрузки:

*а* — напряжение сжатия; *б* — возникновение напряжения растяжения; *в* — сжимающие напряжения на внутренней части дуги, растягивающие напряжения на внешней части дуги.

напряжений меняется, поверхностные слои при этом находятся под действием растягивающих напряжений (рис. 83,б). В связи с этим термостойкость стекла всегда меньше при изменении температуры стекла с более высокой на более низкую.

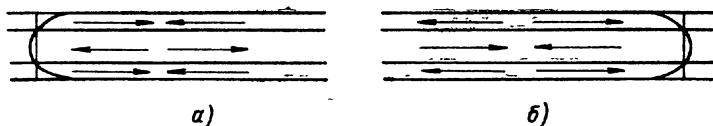


Рис. 83. Возникновение переходных напряжений под влиянием перепада температур:

*а* — при нагреве; *б* — при охлаждении.

Комбинированные переходные напряжения, обусловленные механическими нагрузками и тепловыми изменениями, часто являются причиной больших отходов при машинном спаивании прессованных ножек с баллонами в производстве электронных ламп. При изготовлении лампы на прессованную ножку с смонтированной системой электродов надевается баллон, снабженный опорными слюдяными пластинками; обе спаиваемые части устанавливаются во вращающемся держателе станка, и после предварительного нагрева баллон спаивает-



ся с ножкой. Если детали установлены с перекосом, они выравниваются при захвате в станке, однако в ножке при этом возможно возникновение переходных напряжений. В большинстве случаев эти напряжения так слабы, что ножка не разрушается. Если же электронная лампа помещается в пламя горелки, то появятся новые напряжения, вызванные перепадом температур, и ножка может разрушиться.

Переходные напряжения возникают и при откачке электронной лампы под влиянием наружного избыточного давления атмосферы. Они позволяют значительно ускорить нагрев вакуумированного изделия. Это явление используется при производстве кинескопов, которые откачиваются при температуре около  $400^{\circ}\text{C}$ . Если оболочку кинескопа подвергнуть возможно более быстрой откачке, то можно значительно быстрее повысить температуру ее нагрева, чем это возможно для невакуумированной оболочки. Явление объясняется тем, что растягивающие напряжения, возникающие при откачке оболочки в месте соединения конуса с экраном, уравновешиваются сжимающими напряжениями, обусловленными нагревом.

#### Глава XXIV. ОСТАТОЧНЫЕ НАПРЯЖЕНИЯ

Переходные напряжения при нагревании стекла действуют только в том интервале температур, в котором стекло ведет себя как упругое тело. Если продолжать повышать температуру до достижения интервала отжига, механические напряжения начнут выравниваться вследствие перемещения частиц стекла, а так как вязкость стекла снижастся очень сильно, то выравнивание напряжений может произойти в течение очень короткого промежутка времени. Если достигнута вязкость  $10^{13}$  пуаз, соответствующая верхней границе отжига, то все напряжения исчезнут в течение 15 мин. В этом можно убедиться, наблюдая нагреваемую деталь в полярископе. Если после этого стекло охлаждается, температурный перепад оказывается обратным, и поверхность стекла становится более холодной, чем внутренние слои. Если температура снижается постепенно, то напряжения не возникают, даже если температура становится ниже нижней границы интервала отжига, так как перепад

температур при этом не меняется. Только при охлаждении до температуры окружающей среды, когда температуры наружных и внутренних слоев стекла становятся одинаковыми, перепад температур меняется и в стекле возникают остаточные напряжения, которые имеют тот же характер, что и переходные напряжения, возникающие при нагреве стекла. На поверхности возникают напряжения сжатия, а внутри — напряжения растяжения.

Чтобы устранить такие напряжения, необходимо нагреть стекло до температуры, при которой вязкость достаточно низка для выравнивания напряжений, а затем производить такое медленное охлаждение, чтобы наружные и внутренние слои стекла при охлаждении имели одинаковую температуру. Перепад температур будет настолько незначительным, что остаточные напряжения в стекле не возникнут. Таким способом производится отжиг стекол, чтобы устранить остаточные напряжения.

Стекло с остаточными напряжениями имеет иные свойства, чем хорошо отожженное стекло. Его плотность ниже, следовательно, стекло имеет больший объем и заниженный показатель преломления. Изменяется и кривая расширения стекла (рис. 4). Остаточные напряжения могут выравниваться при любой температуре, но длительность этого процесса при низких температурах слишком велика. При производстве оптических стекол отжиг, обеспечивающий снятие закалочных напряжений, производят особенно тщательно, поскольку изменение напряженного состояния во времени даже при комнатных температурах вызывает недопустимые изменения показателя преломления.

В практике изготовления изделий из стекла не удается достигать равномерного распределения напряжений по всему объему изделия. Наблюдением в полярископе можно установить, что величина и знак напряжений в разных участках деталей из стекла различны. Это обстоятельство связано с формой детали, с различием температур верхней и нижней частей стеклянной детали во время отжига и с другими факторами. Растягивающие напряжения, которые обычно распределяются внутри стенки стеклянного изделия, иногда смещаются ближе к поверхности, а в некоторых случаях даже проявляются на поверхности, что резко снижает

Рис. 84. Влияние остаточных напряжений в стеклянной пластинке на результирующее напряжение при приложении механической изгибающей нагрузки:

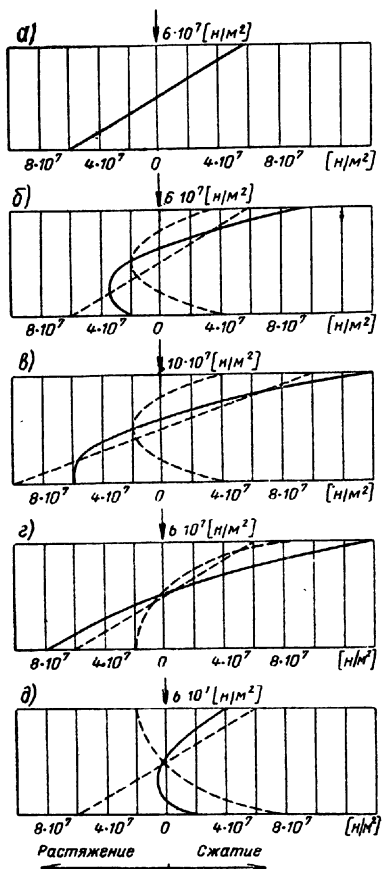
*а* — пластинка без остаточных напряжений; при действии изгибающей нагрузки  $6 \cdot 10^7 \text{ н/м}^2$  максимальное растягивающее напряжение равно  $6 \cdot 10^7 \text{ н/м}^2$ ;

*б* — пластинка с равномерно распределенными остаточными напряжениями  $4 \cdot 10^7 \text{ н/м}^2$ ; при механической нагрузке максимальное растягивающее напряжение равно  $2 \cdot 10^7 \text{ н/м}^2$ ;

*в* — пластинка с такими же остаточными напряжениями, как в предыдущем случае; при приложении механической нагрузки  $10 \cdot 10^7 \text{ н/м}^2$  максимальное растягивающее напряжение равно  $6 \cdot 10^7 \text{ н/м}^2$ , как в случае *а*);

*г* — пластинка с остаточным напряжением, смещенным к ее нижнему краю, с максимальным растягивающим напряжением  $2 \cdot 10^7 \text{ н/м}^2$ ; после приложения механической нагрузки  $6 \cdot 10^7 \text{ н/м}^2$  максимальное напряжение растяжения составляет  $8 \cdot 10^7 \text{ н/м}^2$ ;

*д* — пластинка с остаточным напряжением, смещенным к ее верхнему краю, с максимальным растягивающим напряжением  $2 \cdot 10^7 \text{ н/м}^2$ ; после приложения механической нагрузки  $6 \cdot 10^7 \text{ н/м}^2$  максимальное напряжение растяжения составляет  $5 \cdot 10^8 \text{ н/м}^2$ .



прочность изделия. В то же время изделия из стекла с равномерно распределенными напряжениями обладают хорошими механическими свойствами.

На рис. 84, *а* изображена пластинка без напряжений, которая подвергается действию изгибающей нагрузки  $6 \cdot 10^7 \text{ н/м}^2$ . Напряжения равномерно распределяются так, что на внутренней части дуги действует сжатие, а на внешней — растяжение. Если такую же нагрузку приложить к стеклу, на которое действует равномерно распределенное на поверхности напряжение  $4 \cdot 10^7 \text{ н/м}^2$  (рис. 84, *б*), то на внутренней стороне дуги возникнет сжимающее напряжение, равное сумме обоих напряже-

ний, г. е.  $10 \cdot 10^7$  н/м<sup>2</sup>, а на внешней стороне дуги — напряжение растяжения, равное  $2 \cdot 10^7$  н/м<sup>2</sup>. Величина результирующих напряжений определяется векторной суммой обоих напряжений. Для механической прочности стекла определяющее значение имеет максимальная величина растягивающих напряжений, которая, однако, в этом случае меньше, чем в случае *a*. На рис. 84,в изображены остаточные напряжения той же величины, как в случае *б*. Чтобы достигнуть тех же величин растягивающих напряжений, как в случае *a*, к пластинке необходимо приложить нагрузку  $10 \cdot 10^7$  н/м<sup>2</sup>. Если в стекле действуют неравномерно распределенные напряжения, которые на рис. 84,г представлены в виде остаточных напряжений, смещенных к нижней поверхности, то растягивающие напряжения достигают опасных значений. При смещении приложенных напряжений ближе к верхней поверхности (рис. 84,д) возникает наиболее благоприятное распределение напряжений. Изображенное для случая *б* равномерно распределенное внешнее напряжение можно получить в стекле путем закалки.

Стекло с неравномерно распределенными напряжениями легко разрушается при резких изменениях температуры. Если прочность поверхности стекла уменьшена наличием царапин, то стекло иногда разрушается без видимых причин, поэтому величины допустимых напряжений в стеклянных изделиях должны быть всегда ограничены.

## Глава XXV. НАПРЯЖЕНИЯ, ЗАВИСЯЩИЕ ОТ РАЗЛИЧИЯ КОЭФФИЦИЕНТОВ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ

Если спаять два стекла с различными коэффициентами термического расширения или впаять в стекло посторонний предмет, то на границе возникают напряжения, обусловленные различной степенью расширения спаиваемых деталей. Распространенное мнение о том, что при спаивании материалов с одинаковыми коэффициентами термического расширения возникает ненапряженный спай, верно лишь в некоторых случаях (подробно это явление рассмотрено в гл. VIII). В связи

С тем, что максимальные напряжения действуют на границе спаянных стекол и по обе стороны от границы спая имеют противоположный знак, для образования в пограничном слое стекла переходного состава важно, чтобы спаиваемое место было хорошо размягчено. Отжигом, который применяется для снятия временных напряжений в стеклах, такие напряжения не устраняются, а во многих случаях их величина даже возрастает. Такие напряжения возникают также в стеклах, содержащих посторонние включения в виде камней, часто с сильно отличающимися коэффициентами термического расширения, или имеющих свиля, которые представляют собой стекло с другим коэффициентом термического расширения. Если эти дефекты не ухудшают внешнего вида изделия, то вопрос об их допустимости определяется величиной напряжений, которые они вызывают. Обычно напряжения этого вида называются напряжениями, обусловленными неоднородностью.

## Глава XXVI. ВЫБОР ТЕМПЕРАТУРНЫХ РЕЖИМОВ ОТЖИГА СТЕКОЛ [50]

Остаточные напряжения в стекле устраняются отжигом. Характер кривой отжига зависит, в первую очередь, от состава стекла, который определяет его физические свойства, в том числе и важнейшее из них — коэффициент термического расширения. В кварцевом стекле с коэффициентом термического расширения  $6 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  не возникает почти никаких напряжений, поэтому подвергать его отжигу нет необходимости. Чтобы сократить время охлаждения, стеклодувы обдувают кварцевое стекло потоком холодного воздуха. Раскаленное кварцевое стекло выдерживает охлаждение и погружением в воду. Для мягких стекол, имеющих коэффициент термического расширения  $80\text{—}100 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , режим отжига имеет большое значение.

Другим важным фактором для определения температурных режимов отжига является толщина стекла. В тонких стенках не может возникнуть большой перепад температур, поэтому при производстве выдувных изделий достаточно произвести отжиг обработкой в мягком пламени горелки, в то же время, например, линзы

для больших телескопов отжигаются иногда в течение нескольких месяцев. Большое значение имеет величина допустимых остаточных напряжений. Много зависит также от того, какими сериями отжигаются изделия из стекла и в какой мере необходимо учитывать экономичность операции, а также от того, какое оборудование для отжига имеется на данном производстве.

Стекло сначала нагревают до температуры отжига (рис. 85, точка  $B$ ), т. е. до такой температуры, при ко-

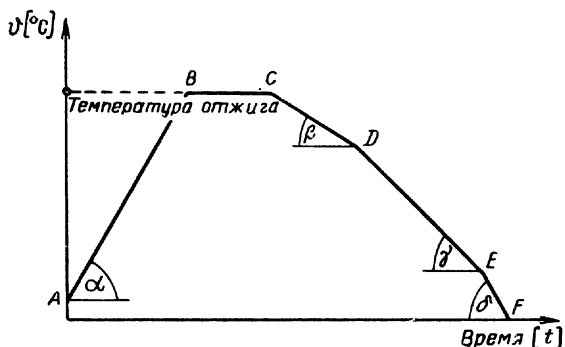


Рис. 85. График режима отжига стекла  $\alpha > \gamma < \delta$ ;  $\beta < \gamma$ .  
Участок  $CD$  соответствует скорости охлаждения  $v_1$ , участок  $DE$  — скорости охлаждения  $v_2$ .

торой вязкость достаточно низка, так что за короткое время напряжения могут быть устранены пластической деформацией стекла. При этой температуре стекло должно быть выдержано, чтобы напряжения исчезли (отрезок  $BC$ ), затем производится охлаждение стекла с таким расчетом, чтобы напряжения не возникли снова (часть кривой  $CDEF$ ). Режим отжига обычно не является линейным, так как для экономии времени только на отрезке  $CD$  производится медленное охлаждение, а как только будет достигнута точка  $D$ , когда уже нет опасности возникновения остаточных напряжений (вязкость достаточно велика, и стекло ведет себя как упругое тело), осуществляют более быстрое охлаждение до точки  $E$ . Начиная с этой температуры, изделие может быть изъято из печи и охлаждено на воздухе. Скорость нагрева до температуры отжига определяется только требованием, чтобы изменение температур не было

слишком быстрым и не вызывало переходных напряжений, которые могли бы разрушить изделие. Поэтому угол  $\alpha$  должен быть больше, чем угол  $\gamma$ .

Температура отжига выбирается с таким расчетом, чтобы напряжения возможно быстрее исчезли, но вязкость при этом не должна уменьшиться настолько, чтобы появилась опасность деформации стенок изделий. Для некоторых изделий, где требуется точное соблюдение размеров, недопустимы даже малейшие изменения их формы. В этом случае выбирают температуру отжига на нижнем ее пределе, интервал отжига ограничен нижней температурой отжига, которая определяется вязкостью в  $10^{14,5}$  пуаз, и верхней температурой отжига, соответствующей вязкости  $10^{13}$  пуаз. Напряжения в стекле исчезают при нижней температуре отжига в течение 4 час, а при верхней температуре отжига в течение 15 мин. Таким образом, чтобы выравнивание напряжений произошло в кратчайший срок, что необходимо при быстром и экономичном отжиге, в некоторых случаях допустимо понижение вязкости и ниже границы в  $10^{13}$  пуаз. Однако обычно бывает трудно установить возможные значения температуры по всему режиму отжига, определяющиеся допустимыми значениями вязкости стекла в каждом интервале вязкостей. В этом случае для расчета используется температура трансформации, которая легко и с достаточной точностью определяется по кривой расширения (вязкость стекла в интервале трансформации равна  $2 \cdot 10^{13}$  пуаз); к найденному значению температуры  $T_g$  прибавляется  $10^\circ$ . На рис. 86 приведен ход кривых вязкости в интервале отжига для некоторых стекол. Для небольшого интервала температур кривые вязкости можно принять за прямые линии. Из рис. 86 видно, что если к температуре трансформации прибавить  $10^\circ$ , то во всех случаях надежно достигается температура, лежащая выше верхней границы интервала отжига, так что при найденной таким образом температуре отжига напряжения должны исчезнуть быстрее, чем за 15 мин. При повышении температуры приблизительно на  $30^\circ\text{C}$  вязкость стекла уменьшается на порядок.

Выдержка при температуре отжига необходима для устранения перепада температур. Для изделий с толщиной стенок более 5 мм выдержка при температуре

отжига составляет 10 мин. Такая выдержка достаточна также и для обезгаживания стекла. Отрезок *CD* кривой отжига (рис. 85) должен быть подобран так, чтобы перепад температур по объему изделия был минимальным, иначе могут возникнуть вторичные остаточные напряжения. Температура точки *D* определяется вычитанием 80—100°С из температуры трансформации. Вязкость

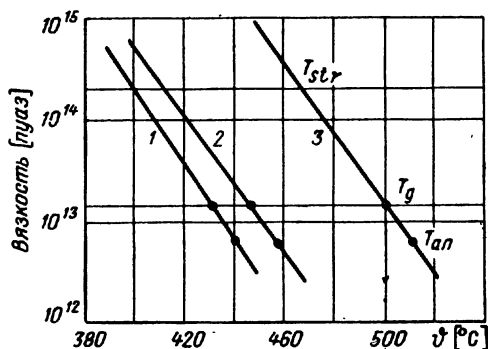


Рис. 86. Графики зависимости вязкости стекол от температуры в интервале отжига. При повышении температуры на 10° достигается область температур, в которой напряжения исчезают за короткий срок:

1 — свинцовое стекло с 30% PbO (8); 2 — барийлитиевое стекло (10); 3 — коваровое стекло S47 10 (35).  $T_{str}$  — напряжения устраняются за 4 час;  $T_g$  — то же приблизительно за 20 мин;  $T_{an}$  — то же за 15 мин.

при этом составляет уже около  $10^{16}$  пуаз, т. е. стекло является упругим телом. Максимальную скорость охлаждения  $v_1$  [°С/мин] в этом интервале можно подсчитать по Даувальтеру:

$$v_1 = \frac{\lambda \sigma (1 - \mu)}{2E\alpha c a^2}, \quad (17)$$

где  $\lambda$  — теплопроводность стекла [дж/м·°С·час];  
 $\sigma$  — максимально допустимое напряжение на поверхности стекла [н/м<sup>2</sup>];  
 $\mu$  — коэффициент Пуассона для стекла;  
 $E$  — модуль упругости стекла при растяжении [н/м<sup>2</sup>];  
 $\alpha$  — истинный коэффициент термического расширения



ния стекла для температур ниже температуры трансформации [ $^{\circ}\text{C}^{-1}$ ];

$c$  — удельная теплоемкость стекла [ $\text{дж}/\text{кг} \cdot \text{град}$ ];

$s$  — плотность стекла [ $\text{кг}/\text{м}^3$ ];

$a$  — половина толщины стенки для деталей, преимущественно открытых, т. е. омываемых теплоносителем с обеих сторон, или полная толщина стенки для деталей, преимущественно закрытых (узкогорлых баллонов и т. п.) [ $\text{м}$ ].

Из уравнения следует, что скорость охлаждения обратно пропорциональна квадрату толщины стекла. Подставим в формулу (17) величины для натриево-кальциевого и свинцового стекол (таблица).

Обозначение свойства стекла	Название стекла	
	натриевокальциевое стекло (12)	свинцовое стекло (8)
$\lambda \left[ \frac{\text{дж}}{\text{м} \cdot \text{час} \cdot \text{град}} \right]$	3768	3182
$\sigma$ [ $\text{н}/\text{м}^2$ ]	$35 \cdot 10^5$	$35 \cdot 10^5$
$\mu$	0,2	0,2
$E$ [ $\text{н}/\text{м}^2$ ]	$6,8 \cdot 10^{10}$	$5,8 \cdot 10^{10}$
$\alpha$ [ $^{\circ}\text{C}^{-1}$ ]	$97 \cdot 10^{-7}$	$96 \cdot 10^{-7}$
$c$ [ $\text{дж}/\text{кг} \cdot \text{град}$ ]	837,36	669,89
$s$ [ $\text{кг}/\text{м}^3$ ]	$2,5 \cdot 10^3$	$2,9 \cdot 10^3$

Тогда для натриевокальциевого стекла получим скорость охлаждения  $v_1 = 3,8^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ , а для свинцового стекла  $v_1 = 4,1^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ . Разница очень невелика, поэтому в практике используется упрощенная формула (18), где переменной является только толщина стекла. Этой формулой можно пользоваться для всех стекол с коэффициентом термического расширения  $\alpha = (80-100) \times 10^{-7} \text{ } ^{\circ}\text{C}^{-1}$ :

$$v'_1 = \frac{4}{a^2} [^{\circ}\text{C}/\text{мин}] \quad (18)$$

(для отрезка  $CD$  на кривой отжига). Для отрезка  $DE$

скорость охлаждения определяется по формуле

$$v'_2 = \frac{10}{a^2} [^\circ\text{C}/\text{мин}]. \quad (19)$$

Температура точки  $E$  определяется по термостойкости соответствующей заготовки, так как можно предполагать, что влияние окружающего холодного воздуха слабее, чем термоудар, вызванный действием холодной воды. Однако эта температура не должна быть выше  $70^\circ\text{C}$  с учетом необходимости проведения ряда технологических операций со стеклом. Для деталей, имеющих неравномерную толщину, в уравнение (19) подставляют наибольшее значение толщины. Для изделий большой толщины величины скоростей  $v_1$  и  $v_2$  выбираются вдвое меньшими, чем величины, рассчитанные из уравнений (18) и (19). Так, для толщины стекла  $1\text{ см}$  скорость  $v_1$  может составлять от  $2$  до  $4^\circ\text{C}/\text{мин}$ , скорость  $v_2$  — от  $5$  до  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Если отжигают холодное стекло, то скорость повышения температуры (отрезок  $AB$  на кривой отжига) должна быть в два раза больше, чем скорость снижения температуры в интервале  $DE$  (рис. 85).

Найденный расчетным путем режим отжига нужно рассматривать как ориентировочный; точный же режим устанавливают экспериментально. Сначала определяют основные размеры заготовки. Затем печь регулируется в соответствии с расчетным режимом, а отжигаемая заготовка снабжается термопарами, одна из которых помещается в верхней части, другая — в центре, а третья — в нижней части детали. Разница в температурах, отмечаемых термопарами, не должна быть более  $25\text{—}30^\circ\text{C}$ . Кроме того, соответствующей дополнительной термопарой измеряется температура печи.

После измерения температур режим печи регулируется так, чтобы на поверхности стекла были расчетные температуры. Если при этом обнаружится даже слабое изменение формы, значит температура, соответствующая точке  $B$ , слишком высока или выдержка, соответствующая отрезку  $BC$ , слишком длинна. Появление в стекле трещин свидетельствует о том, что слишком велики углы  $\alpha$  или  $\gamma$ . Если после отжига обнаруживаются избыточные напряжения, необходимо повысить температуру, соответствующую точке  $B$ ; если это невоз-

можно из-за начинающейся деформации, следует удлинить отрезок  $BC$ . Если при этом не будет достигнут желаемый результат, необходимо уменьшить скорость охлаждения  $v_1$ . Только после этого можно осуществлять отжиг с полной загрузкой конвейера печи, а температуру в отдельных зонах можно регулировать так, чтобы для стекла реализовался уже найденный режим отжига. Эта мера нужна по той причине, что при полной загрузке печи максимальная температура смещается при отжиге горячих деталей ближе к началу, а при нагреве холодных деталей — ближе к выходу печи. После такой обработки в случае необходимости осуществляется дополнительная корректировка режима, особенно при большом количестве деталей, не отвечающих техническим требованиям.

В практике очень часты случаи, когда в связи с изменением ассортимента возникает необходимость в переходе на том же оборудовании к отжигу изделий из того же стекла, но с другой толщиной стенок. В этом случае не требуется новых расчетов и испытаний нового режима отжига; достаточно, исходя из предыдущего режима, простым расчетом определить скорость охлаждения. Достоинство этого приема состоит в том, что при нем учитываются все особенности данной печи. Температура и длительность отжига останутся прежними, так как состав стекла не изменяется. Скорость охлаждения обратно пропорциональна квадрату толщины стекла, следовательно:

$$v_x = v_1 \frac{a_1^2}{a_x^2}, \quad (20)$$

где  $v_x$  — искомая скорость охлаждения;

$v_1$  — известная скорость охлаждения стекла с толщиной  $a_1$ ;

$a_1$  — максимальная толщина известного стекла;

$a_x$  — максимальная толщина стекла, для которого определяется кривая отжига.

В случае, если бы предъявлялись иные требования к степени отжига нового стекла по сравнению со степенью отжига стекла, исследованного ранее, скорость

$v_x$  можно было бы вычислить по формуле

$$v_x = v_1 \frac{h_x a_1^2}{h_1 a_x^2}, \quad (21)$$

где  $h_x$  — необходимая степень отжига;

$h_1$  — степень отжига ранее исследованного стекла.

Режим отжига рассчитывается подобным образом и при всех тепловых обработках, проводимых с целью обезгаживания стекла, или при других операциях. При откачке скорость подъема температуры может в 5 раз превышать скорость  $v_2$ , однако необходимо максимально повысить скорость достижения высокого вакуума. Наоборот, для снижения температуры откачанных электронных ламп или кинескопов следует выбирать меньшую скорость, так как напряжения, вызванные в этом случае перепадом температур, должны иметь тот же знак, что и напряжения, вызванные откачкой.

Отжиг стекол в камерных печах упрощается по сравнению с отжигом в конвейерных печах, так как тепловая инерция не позволяет ускорить процесс охлаждения, соответствующий участку  $DEF$  на кривой отжига. В печах периодического действия отжиг чаще всего производится в течение ночи, а для расчета важна прежде всего максимальная температура. После достижения этой температуры печь автоматически выключается. Необходимо иметь в виду, что в верхней части печи температура часто оказывается более высокой, чем в нижней части, и в соответствии с этим нужно выбирать компромиссное решение.

Для камерных печей с программным регулированием температур разработаны [18] режимы отжига для всех сортов стекол, применяемых в спаях. Авторы исходят из положения, что при температуре трансформации остаточные напряжения устраняются за 20 мин, поэтому все сорта стекол рекомендуется отжигать при температуре трансформации в течение 20 мин. Такой режим не вызывает опасений по поводу возможных явлений деформации. Режимы отжига приведены в табл. 19. Достоинством этих режимов является то, что они создают возможность одновременного отжига изделий с различными размерами. Конвейерные печи для отжига в настоящее время оборудованы принуди-

Режимы отжига стекол в камерных печах [18] при температуре отжига  $T_g$  [°C], длительности отжига 20 мин

Вид и толщина стекла	Скорость охлаждения
Твердые стекла с $\alpha = (40-55) \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , максимально 3 мм	Нерегулируемое охлаждение печи со скоростью максимально $15^\circ \text{C}/\text{мин}$
Твердые стекла с $\alpha = (40-55) \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , от 3 до 12 мм	$3^\circ \text{C}/\text{мин}$ до $300^\circ\text{C}$ , затем нерегулируемое охлаждение печи
Мягкие стекла с $\alpha = (85-110) \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , максимально 2 мм	Нерегулируемое охлаждение печи со скоростью максимально $15^\circ \text{C}/\text{мин}$
Мягкие стекла с $\alpha = (85-110) \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , от 2 до 10 мм	$3^\circ \text{C}/\text{мин}$ до $250^\circ$ , затем нерегулируемое охлаждение печи

тельной циркуляцией воздуха в отдельных зонах, температуры которых можно отрегулировать до нужных значений. На рис. 87 изображена конвейерная печь для отжига оболочек электроннолучевых трубок.

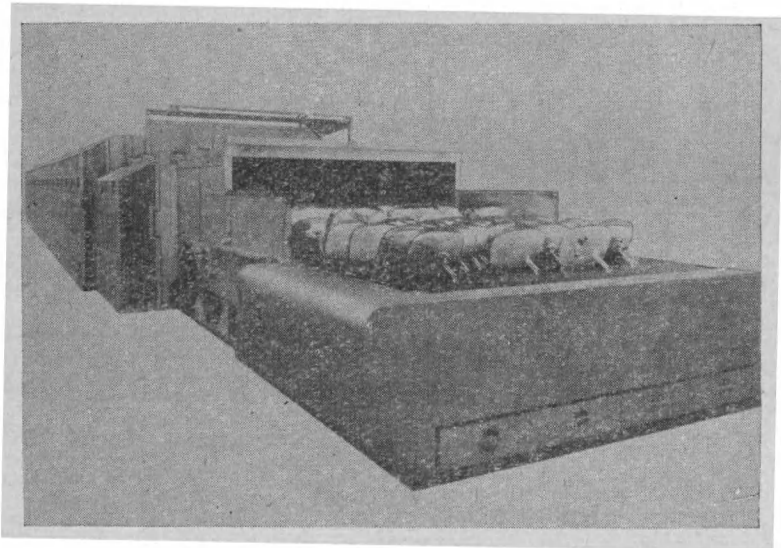


Рис. 87. Электрическая конвейерная печь 2ZPE для отжига оболочек кинескопов (TESLA-Рождов).

## Глава XXVII. КРИВЫЕ ОТЖИГА СПАЕВ

При спаивании стекол с различными свойствами, а также при спаивании стекол с металлами и керамикой в пограничном слое спая всегда возникают напряжения. Поскольку спаивание производится при высоких температурах, необходимо охлаждать спай по определенному режиму отжига до температуры окружающей среды таким образом, чтобы остаточные напряжения в стекле полностью уничтожились; кроме того, в результате отжига не должны возрасти напряжения, обусловленные различием коэффициентов термического расширения. При различной длительности выдержек при температуре трансформации меняется температура возникновения напряжений, т. е. та температура, начиная с которой в стекле при охлаждении возникают напряжения, связанные с различной степенью температурного изменения размеров спаиваемых материалов. На величины таких напряжений оказывают влияние и скорость охлаждения, и температура отжига. Это влияние различно в зависимости от того, имеет ли впаиваемый материал больший коэффициент термического расширения, чем стекло, или наоборот. Наиболее важную роль играет коэффициент термического расширения выше температуры трансформации, когда  $\alpha$  быстро возрастает.

Перечисленные факторы приводят к тому, что определение режимов отжига для спаяв значительно сложнее, чем для стекол. Оптимальные кривые отжига спаяв в отличие от кривых отжига стекол нельзя менять, не вызывая при этом больших изменений в величине напряжений. Если уменьшить скорость охлаждения стекла после отжига, со стеклом ничего не произойдет, могут только уменьшиться остаточные напряжения; в спаях же иногда могут значительно повыситься напряжения, связанные с различием коэффициентов термического расширения, так называемые коэффициентные напряжения.

### § 46. Отжиг спаяв стекло — металл

На первый взгляд, может показаться, что отжиг сжатых спаяв не должен вызывать затруднений, так как стекло находится только под действием сжимаю-

щих напряжений и несущественно, учитывая большую прочность стекла на сжатие, если эти напряжения будут каким-либо образом увеличены или уменьшены. Однако это рассуждение справедливо только для соотношений напряжений, существующих при 20°С, или для температур, при которых в спае нет напряжений (точка  $O$ ).

На рис. 88 приведена кривая расширения металла, которая располагается значительно круче, чем кривая

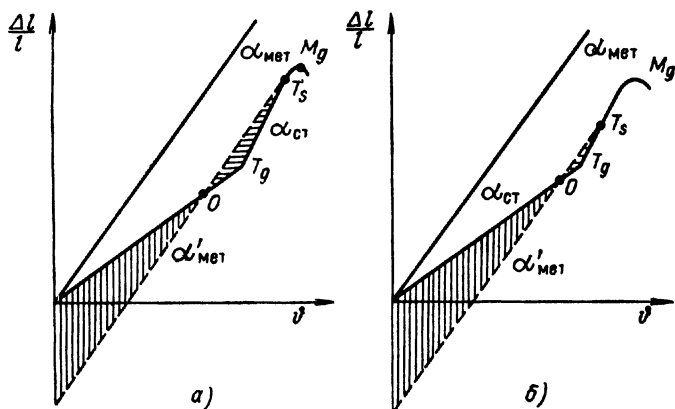


Рис. 88. Отжиг сжатых спаев металл — стекло;  $\alpha_{мет} \gg \alpha_{ст}$ :

*a* — температура возникновения напряжений близка к температуре размягчения стекла; при отжиге стекло испытывает сильные растягивающие нагрузки; результирующее напряжение сжатия невелико; *б* — температура возникновения напряжений близка к температуре трансформации стекла, во время отжига стекло испытывает меньшую растягивающую нагрузку, результирующее напряжение сжатия больше, чем в случае *a*.

термического расширения стекла. В практике часто применяется сталь с  $\alpha_{20-300^{\circ}\text{C}} = 151 \cdot 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ , а стекло с  $\alpha$  около  $90 \cdot 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ . Из кривых видно, что стекло при охлаждении находится под действием растягивающих напряжений в осевом, радиальном и касательном направлениях. Только от точки  $O$  напряжение меняет знак и становится сжимающим. Наличие сжимающих напряжений не внушает опасений, поэтому режим отжига выбирается так, чтобы напряжения растяжения, возникающие при охлаждении, как можно больше снизились хотя бы за счет увеличения сжимающих напряжений при 20°С.

Из рисунка следует, что точка начала напряжений должна быть смещена возможно ближе к температуре трансформации. Тем самым точка  $O$  смещается к более высоким температурам; это благоприятно сказывается на спае, так как нагревание спая можно без опасений довести до температуры, при которой напряжения исчезают.

Снижение температуры  $T_s$  достигается выдержкой при температуре трансформации и малой скоростью охлаждения. Поскольку сжатые спаи получают в печах, необходимо режим их отжига отрегулировать таким образом, чтобы область между дилатометрической точкой деформации и точкой  $O$  имела возможно меньшую скорость снижения температуры. Это требование не вызывает затруднений, если учесть, что от точки  $O$  можно снова повысить скорость охлаждения. В стекле уже существуют напряжения сжатия, поэтому деталь может быть извлечена из нагреваемой части печи при температуре приблизительно на  $50^\circ\text{C}$  ниже точки  $O$ , которая в свою очередь определяется по кривым расширения.

Таким образом, основные положения для определения кривых отжига сжатых спаев таковы:

1. В случае разрушения сжатых спаев в печи отжига необходимо замедлить охлаждение в области температур между дилатометрической точкой деформации стекла и температурой, при которой напряжения в спае отсутствуют.

2. Начиная с точки  $O$ , можно существенно увеличить скорость охлаждения или просто извлечь спаи из печи (для безопасности произвольное охлаждение можно начать с температуры приблизительно на  $50^\circ$  ниже точки  $O$ ).

Значительно сложнее обстоит дело со стержневыми (бусиновыми) спаями. Как отмечалось в гл. IX, осевое напряжение имеет знак, обратный радиальному, поэтому в спаях всегда присутствуют растягивающие напряжения. Выгодно, чтобы металл имел больший коэффициент термического расширения, чем стекло, или равный ему. Из табл. 20 следует, что при  $\alpha_{\text{мет}} > \alpha_{\text{ст}}$  при  $20^\circ$  вдоль границы спая могут действовать растягивающие или сжимающие напряжения, кроме того, напряжения могут быть равны нулю. В случае  $\alpha_{\text{мет}} \leq \alpha_{\text{ст}}$  на-



**Влияние отжига на величину напряжений, обусловленных  
различием коэффициентов расширения, вдоль границы  
стержневого (бусинкового) спая металл — стекло**

Соотношение коэффициентов расширения спаиваемых материалов	Характер напряжений при 20° С в случае режима отжига $K$	Изменения напряжений при 20°С при увеличении скорости охлаждения по сравнению с $K$	Изменения напряжений при 20°С при повышении температуры отжига по сравнению с $K$	Изменения напряжений при более длительном нагреве до $T_g$
$\alpha_{мет} > \alpha_{ст}$	Сжатие	Напряжения уменьшаются	Напряжения уменьшаются	Напряжения возрастают
	Напряжения отсутствуют	Возникают напряжения растяжения	Возникают напряжения сжатия	Возникают напряжения сжатия
$\alpha_{мет} \leq \alpha_{ст}$	Растяжение	Напряжения растяжения возрастают	Напряжения растяжения уменьшаются	Напряжения растяжения уменьшаются
	Напряжения отсутствуют	Напряжения возрастают	Напряжения возрастают	Изменений нет

пряжения вдоль границы спая могут быть растягивающими или нулевыми. Спай без напряжений можно получить в случае, если кривые расширения спаиваемых материалов при температурах от 20°С до температуры возникновения напряжений подобны. Чем более резко выражен на кривой структурный эффект стекла, тем выше растягивающие напряжения при 20°С (рис. 89).

Для отжига стекол имеет значение толщина детали. Выше отмечалось, что для стекол толщиной менее 3 мм скорость охлаждения может составлять до 15°С/мин, для толстых стекол скорость охлаждения должна быть значительно меньше для устранения остаточных напряжений, так как скорость обратно пропорциональна квадрату толщины стекла. Поэтому в тех случаях, когда медленный отжиг повышает напряжения, обусловлен-

ные различием коэффициентов термического расширения стекол, нельзя применять такую пару материалов в спаях, где толщина стекла велика.

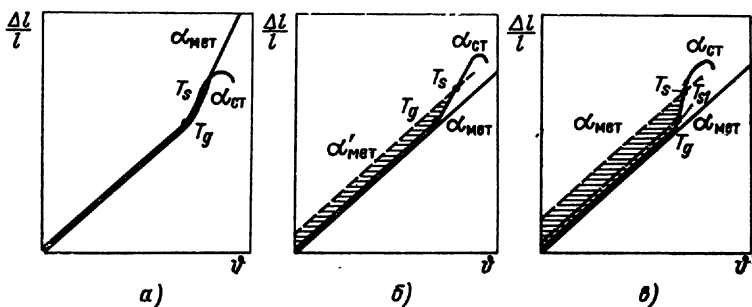


Рис. 89. Кривые термического расширения спаяв при  $\alpha_{мет} = \alpha_{ст}$ : а — идеальный случай, когда кривые термического расширения стекла и металла совпадают до  $T_s$ . В спаях не могут возникнуть напряжения при каких угодно режимах отжига; б — кривые термического расширения спаиваемых материалов одинаковы до температуры  $T_g$ . Поскольку стекло характеризуется слабым структурным эффектом, возникают небольшие напряжения растяжения; в — кривые термического расширения одинаковы до температуры  $T_g$ . Поскольку стекло обладает сильным структурным эффектом, возникают большие напряжения растяжения. При смещении  $T_s$  в положение  $T_{s1}$  напряжения уменьшаются.

### § 46а. Влияние скорости охлаждения на величину напряжений, вызванных различием коэффициентов расширения

Это влияние подобно влиянию скорости охлаждения в спаях, в котором было применено стекло с более высоким коэффициентом термического расширения. На рис. 90 представлено графически влияние скорости охлаждения на спай при  $\alpha_{мет} > \alpha_{ст}$ , а на рис. 91 — влияние скорости охлаждения при  $\alpha_{мет} = \alpha_{ст}$ . В первом случае возрастание скорости охлаждения приводит к тому, что напряжения сжатия уменьшаются, во втором случае, наоборот, напряжения сжатия возрастают. Поэтому, если необходимо спаивать металлы со стеклами большой толщины, следует стремиться к тому, чтобы различия в коэффициентах термического расширения были возможно меньше, иначе исключается устранение остаточ-

ных напряжений без того, чтобы не увеличились напряжения, связанные с различием коэффициентов термического расширения.

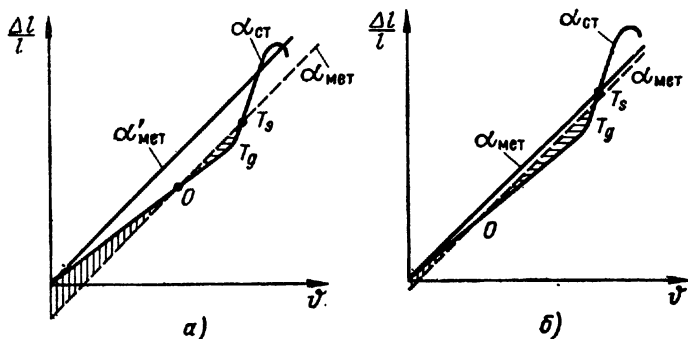


Рис. 90. Уменьшение напряжений сжатия в спае при  $\alpha_{мет} > \alpha_{ст}$  с повышением скорости охлаждения:

а — характер изменения напряжений при скорости охлаждения  $v_1$ ; б — характер изменения напряжений при скорости охлаждения  $v_2$  (напряжение снижается, как при повышении термического расширения стекла);  $v_1 < v_2$ .

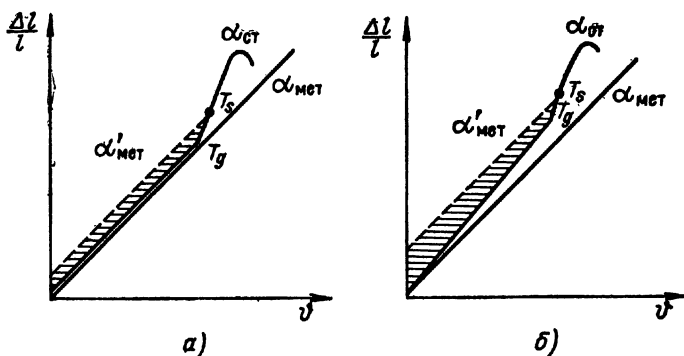


Рис. 91. Рост растягивающих напряжений в спае при  $\alpha_{мет} = \alpha_{ст}$  с увеличением скорости охлаждения ( $v_1 < v_2$ ):

а — характер изменения напряжений при скорости охлаждения  $v_1$ ; б — характер изменения напряжений при скорости охлаждения  $v_2$  (напряжение возрастает, как при увеличении термического расширения стекла),

## § 466. Влияние температуры отжига на величину напряжений, вызванных различием коэффициентов термического расширения

Температура отжига должна лежать в интервале между температурой трансформации, при которой напряжения исчезают через 20 мин, и верхней температурой отжига, при которой напряжения исчезают за 15 мин, или еще несколько выше, хотя здесь возникают ограничения, вызванные опасностью деформации стекла. В спаях, где  $\alpha_{\text{мет}} > \alpha_{\text{ст}}$ , напряжения с возрастанием температуры отжига уменьшаются, в спаях, где  $\alpha_{\text{мет}} = \alpha_{\text{ст}}$ , напряжения возрастают. Наиболее выгодно производить отжиг при температуре трансформации. В случае, если выдержка при этой температуре вызывает значительное увеличение напряжений, необходимо повысить температуру отжига и увеличить скорость охлаждения. Эти положения сведены в табл. 20.

Необходимый режим отжига определяется следующим образом: сначала спай отжигают в соответствии с режимом  $K$ , отвечающим использованному в спае стеклу (табл. 19). Затем измеряют напряжение вдоль границы спая, и если напряжения оказываются растягивающими или слишком большими сжимающими, то вводится поправка в скорость охлаждения, температуру отжига или длительность выдержки при  $T_g$  в соответствии с табл. 20.

Напряжения, вызванные различием коэффициентов термического расширения, должны быть меньше чем  $100 \cdot 10^5$  н/м<sup>2</sup>. Часто необходимо принимать промежуточное решение и не стремиться к созданию малых напряжений. При спаивании металла со стеклом большой толщины необходимо подбирать материалы так, чтобы  $\alpha_{\text{мет}} = \alpha_{\text{ст}}$ . Этот случай имеет место в кинескопах с большой диагональю экрана, где максимальная толщина деталей достигает 17 мм. В то же время в стекле не должны развиваться значительные остаточные напряжения во избежание возможности взрыва оболочки. Скорость охлаждения в этом случае должна быть мала, а выдержка при температуре отжига продолжительна. Такой режим отжига оказывается удовлетворительным, если металл вплоть до температуры

трансформации стекла имеет постоянный коэффициент термического расширения, так как при этом точка возникновения напряжений смещается к температуре трансформации, что нейтрализует структурный эффект на кривой расширения стекла. Из сказанного следуют основные принципы отжига спаев металлов со стеклом:

1. Напряжения, связанные с различием коэффициентов термического расширения, нельзя устранить способами, применяемыми для устранения остаточных напряжений.

2. Найденный режим отжига следует тщательно соблюдать. Изменения в кривых отжига, приводящие к снижению напряжений в стеклах, могут привести к повышению напряжений в спаях.

3. При выборе между остаточными напряжениями и напряжениями, связанными с различием в коэффициентах термического расширения, во многих случаях необходимо идти на компромисс.

4. При отжиге спаев, где применены стекла большой толщины, кривая термического расширения металла должна быть расположена возможно ближе к кривой термического расширения стекла вплоть до температуры трансформации.

5. При определении кривых отжига необходимо обращать внимание на максимальную величину напряжений, которые возникают во время отжига. Эта величина не должна превышать определенной границы, иначе в процессе отжига может произойти разрушение спая. Количественно это напряжение может быть определено при измерении зависимости напряжений от температуры.

## § 47. Отжиг спаев стекло — стекло

При спаивании стекол друг с другом следует стремиться, если это возможно, применять стекла с одинаковыми свойствами, так чтобы в спае не могли возникнуть напряжения, обусловленные различием коэффициентов термического расширения. Однако во многих случаях это невозможно, поскольку чаще всего намеренно применяют стекла с различными, в частности диэлектрическими, свойствами. Обычным является спаивание свинцового стекла со стеклами, не содержащими

свинца, из-за хороших диэлектрических свойств свинцового стекла, которое, однако, отличается высокой стоимостью. Характерным свойством этого стекла является относительно низкая температура трансформации (для стекла с 30% PbO около  $420^{\circ}\text{C}$ ), в то время как, например, магниевое стекло, широко применяемое для спаивания со свинцовыми стеклами, имеет температуру трансформации около  $500^{\circ}\text{C}$ .

Напряжения часто возникают и при спаивании стекол с одинаковыми свойствами, так как точное подержание коэффициента термического расширения в определенных пределах при производстве стекла затруднительно. Для стекол, сваренных в горшках, допускаются отклонения в коэффициентах расширения в  $4 \cdot 10^{-7}^{\circ}\text{C}^{-1}$ , для стекол, сваренных в ванной печи непрерывного действия, отклонения должны быть в пределах  $2 \cdot 10^{-7}^{\circ}\text{C}^{-1}$ . В случае неблагоприятного сочетания стекол в спае могут возникнуть большие напряжения. Иногда необходимо, чтобы напряжения, связанные с коэффициентами расширения, были равны нулю. Так, при получении рантовых и дисковых спаев (гл. XI) коэффициенты термического расширения и размеры спаиваемых стеклянных трубок должны быть абсолютно одинаковы. Простейший способ выполнения этого условия заключается в том, что одна трубка разрезается на две части, которые имеют одинаковые свойства. При производстве конусов и экранов кинескопов при большой толщине спаиваемых деталей даже незначительное различие в их свойствах могло бы вызвать трудности, поэтому эти детали следует выработать одновременно в одной ванной печи.

При оценке возникающих во время отжига напряжений, вызванных различием коэффициентов термического расширения, не имеет смысла говорить о знаке напряжений, так как если в одном стекле действуют напряжения сжатия, то в другом — напряжения растяжения. Важно, однако, знать наиболее выгодный режим отжига, учитывая величины напряжений в спаих. Наиболее существенно знание режимов отжига для получения спаев свинцового и бессвинцового стекол. Необходимо уметь оценивать, каковы должны быть коэффициенты расширения обоих стекол для получения минимальных результирующих напряжений. На рис. 92

изображены кривые расширения двух стекол с различными температурами трансформации. На рис. 92,а представлен случай, когда свинцовое стекло имеет коэффициент расширения, меньший, чем у бессвинцового стекла. Если температура возникновения напряжений  $T_s$  удалена от температуры трансформации  $T_g$ , результирующие напряжения и напряжения в течение всего процесса отжига невелики. Если  $T_s$  смещается ближе

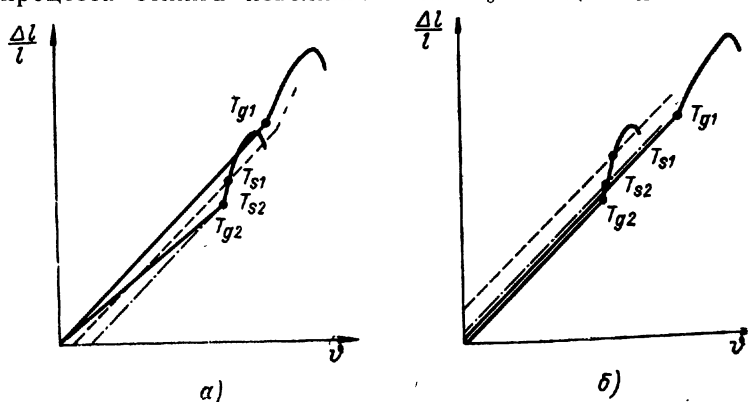


Рис. 92. Выбор оптимальных соотношений коэффициентов термического расширения при спаивании стекол с различными  $T_g$ :  
 а — при быстром отжиге выгодно, чтобы стекло с более низким  $T_g$  имело более низкий коэффициент термического расширения, при медленном отжиге точка  $T_s$  смещается ближе к точке  $T_{g2}$ , в связи с чем напряжения возрастают;  
 б — для медленного отжига выгодно, чтобы стекло с более низким  $T_g$  имело такой же коэффициент расширения, как и другое стекло; при медленном отжиге точка  $T_s$  смещается к  $T_{g2}$ , при этом напряжения исчезают.

к  $T_g$ , при комнатной температуре возникают большие напряжения. Поэтому соотношение  $\alpha_{\text{бессвинц.ст.}} > \alpha_{\text{свинц.ст.}}$  выгодно в том случае, когда спай может быть быстро охлажден.

На рис. 92,б приведены кривые термического расширения стекол с различными температурами трансформации, но с одинаковыми коэффициентами термического расширения. Из рисунка видно, что при смещении точки  $T_s$  ближе к точке  $T_g$  напряжения в спае малы. При быстром охлаждении напряжения должны увеличиться. По этой причине случай, представленный на рис. 92,а, выгоднее для спаев, у которых толщина стенок спаиваемых деталей мала и можно осуществить быстрое ох-

лаждение. Случай б пригоден, если необходимо медленное охлаждение. В табл. 21 приведены свойства магниевых

Таблица 21

**Физические свойства стекол, предназначенных для взаимного спаивания**

Название стекла	$\alpha_{20-300}^{\circ\text{C}}$ [ $^{\circ}\text{C}^{-1}$ ]	$T_g$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	$M_g$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	Применение
Магневокальциевое (13)	$98 \cdot 10^{-7}$	490	530	Тонкостенные баллоны электронных ламп
Свинцовое (8)	$94 \cdot 10^{-7}$	415	450	Цоколи электронных ламп
Барийлитиевое*	$89 \cdot 10^{-7}$	440	500	Оболочки кинескопов
Свинцовое**	$89 \cdot 10^{-7}$	433	475	Тубусы кинескопов

\* В США выпускается под маркой Сильвания n°4 (74), во Франции под маркой S 990—11 (38), в СССР 713.

\*\* В США выпускается под № 0120 (45), во Франции под маркой S 190—01 (37), в СССР ЗС-4.

вого (13) и свинцового (8) стекол, которые применяются в производстве электронных ламп (где охлаждение осуществляется быстро, непосредственно на стенке), барийлитиевого стекла, применяемого для оболочек кинескопов, и свинцового стекла, применяемого для тубусов тех же оболочек кинескопов. Отжиг спаянных оболочек с большой толщиной экрана должен быть очень медленным.

## § 48. Отжиг спаев стекло — керамика

При спаивании керамики со стеклами в большинстве случаев применяются керамические детали большой толщины. По этой причине необходимо, чтобы коэффициенты термического расширения спаиваемых материалов возможно меньше отличались друг от друга. Отжиг таких спаев должен быть весьма длительным, так как керамика имеет большую склонность к разрушению, чем стекло. Коэффициент хрупкости, равный отношению модуля упругости к прочности на растяжение, для стекла составляет от 1 330 до 1 500, а для керамики от 2 250 до 4 000. Прочность на растяжение для керамики еще



ниже, чем для стекла, поэтому керамику нельзя применять в сжатых спаях вместо металла, так как керамическое кольцо, будучи нагружено в радиальном направлении на растяжение, неизбежно разрушается. Эти обстоятельства определяют очень малую скорость охлаждения. В § 46 отмечалось, что коэффициенты термического расширения спаиваемых материалов должны быть при малой скорости охлаждения одинаковы, а точку  $T_s$  следует сместить возможно ближе к  $T_g$  стекла. Такими мерами можно получить спай с минимальными напряжениями.

## Глава XXVIII. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАПРЯЖЕНИЙ В СТЕКЛЕ [51]

Напряженное стекло является двупреломляющим материалом, т. е. ведет себя как одноосный кристалл, причем направления его оптических осей совпадают с осями главных напряжений. Линейно поляризованный луч, проходящий через стекло непараллельно главной оптической оси, расщепляется на два луча, которые сквозь стекло проходят с разной скоростью. Разность хода лучей служит мерой напряжений в стекле. При этом происходит интерференция, которая в поляризационных приборах (полярископах) проявляется в виде изменений яркости или в возникновении легко различимых интерференционных цветов. Величины напряжений легко оценить. Таким образом, напряжения следует наблюдать в направлениях, не совпадающих с направлением оптической оси. Обычно цвета наблюдают в направлении, перпендикулярном оптической оси, где интерференция максимальна. Определение напряжений осуществляется при помощи поляриметра.

Допустимые максимальные напряжения для разных сортов стекол различны. Приводим следующие максимальные разности хода лучей [ $\text{нм/см}$ ]:

- технические стекла 100—120,
- плоское зеркальное стекло 50—60,
- тарное стекло 70—90,
- лабораторное стекло 40—50,
- оптическое стекло 5.

Таким образом, обычно напряжения выражают разностью хода обоих лучей. Этот способ недостаточно точен, так как в формуле Брюстера

$$D = B\sigma d, \quad (33)$$

где  $D$  — разность хода [ $\mu\text{м}$ ];  
 $\sigma$  — напряжение [ $\text{н}/\text{см}^2$ ];  
 $d$  — длина пути света в стекле [ $\text{см}$ ];  
 $B$  — коэффициент пропорциональности, называемый оптическим коэффициентом напряжения или фотоупругой константой [ $\text{см}^2/\text{н}$ ];

величина  $B$  неодинакова для разных стекол. Для приближительных расчетов принимают  $B = 3 \cdot 10^{-8}$  [ $\text{см}^2/\text{н}$ ]. В табл. 22 приведены фотоупругие константы для некоторых чехословацких стекол. Величина разности хода лучей 100  $\mu\text{м}$  как максимально допустимой величины составляет приблизительно двадцатую часть от величины прочности стекла на растяжение.

При количественной оценке напряжений следует обращать внимание на то, что, например, в полых деталях

Т а б л и ц а 22

**Оптические коэффициенты напряжений (фотоупругие константы) для некоторых чехословацких стекол**

Название стекла	Фотоупругая константа [ $\text{см}^2/\text{н}$ ]
Алюмоборосиликатное SIAL	$3,0 \cdot 10^{-8}$
Боросиликатное SIMAX (1)	$3,5 \cdot 10^{-8}$
Бесцветное тарное	$2,5 \cdot 10^{-8}$
Магниевокальциевое (13)	$2,62 \cdot 10^{-8}$
Стекло для спаев с железом (14)	$3,81 \cdot 10^{-8}$
Натриевокальциевое (12)	$2,66 \cdot 10^{-8}$
Стекло PN (6)	$3,06 \cdot 10^{-8}$
Коваровое К 707 (2)	$4,76 \cdot 10^{-8}$
Коваровое К 705 (4)	$4,02 \cdot 10^{-8}$
Молибденовое Мо Ка (5)	$3,14 \cdot 10^{-8}$
Вольфрамное Wo Ка (3)	$3,22 \cdot 10^{-8}$

напряжения измеряются в обеих стенках, т. е. наблюдения могут быть результатом сложения или вычитания напряжений, действующих в каждой стенке. Установлено [53], что равномерно распределенные в стеклянной пластинке напряжения в направлении, перпендикулярном пластинке, будут взаимно вычитаться, поэтому наблюдением нельзя выявить никаких напряжений. Например, в равномерно закаленном стекле в середине разность хода лучей составляет 1 000—1 500 *нм/см*, на поверхности 2 000—3 000 *нм/см*, а при прохождении поляризованного света перпендикулярно пластинке напряжения не обнаруживаются.

Более точное представление о величине напряжений дает измерение напряжений в полосках из стекла, когда луч направлен параллельно поверхности. Такая полоска не должна быть слишком толстой и выбирается так, чтобы она отражала максимальное напряжение одного знака.

В предметах более сложной формы наблюдения усложняются отражениями от наружных поверхностей, поэтому исследуемая деталь погружается в имерсионную жидкость, имеющую такой же показатель преломления, как стекло. Жидкость наливается в стеклянный хорошо отоженный сосуд, а линейно-поляризованный луч направляется вертикально так, чтобы он проходил через плоское дно сосуда; при другом варианте горизонтальный луч направляется на кювету с плоско-параллельными стенками.

В научно-исследовательском институте стекла в Градце Кралове в качестве имерсионной жидкости используют негорючее средство от комаров (репудин). Для более точных исследований готовят смесь бензола и этилового спирта; для этого исследуемый предмет погружают в бензол и постепенным добавлением этилового спирта добиваются того, чтобы стекло в жидкости стало почти невидимым.

Величина напряжений определяется визуальной оценкой или при помощи оптического клина Федорова; напряженное состояние стекла оценивается путем сравнения цвета стекла с цветом участков клина, имеющих известную разность хода лучей. Напряжения могут быть определены также при помощи компенсаторов; среди них компенсатор Порубского сконструирован так, что напря-

жения в стекле компенсируются напряжениями, возникающими в стеклянной призме, нагружаемой давлением масла, которое можно измерить [54]. Компенсатор Баби не рекомендуется применять согласно нормам ASTM (Американское Общество Технических материалов), а компенсатор Сенармона — согласно чехословацким нормам.

## Глава XXIX. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ РЕЖИМОВ ОТЖИГА СПАЕВ ПУТЕМ ИЗМЕРЕНИЯ ЗАВИСИМОСТИ НАПРЯЖЕНИЙ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

В то время как измерения остаточных напряжений при прохождении света перпендикулярно стенке стекла определяют лишь некоторую среднюю величину, так как на поверхности стекла напряжения большей частью растягивающие, а внутри стекла сжимающие, измерения напряжений, обусловленных различием коэффициентов термического расширения, имеют точный физический смысл. При прохождении лучей в бусиновом спае через стекло перпендикулярно оси ввода определяются только осевые напряжения, так как радиальное и касательное напряжения взаимно уничтожаются. Если луч направлен параллельно оси ввода, определяется разность касательного и радиального напряжений. На границе двух спаянных стекол с различными коэффициентами термического расширения при перпендикулярном падении поляризованного луча всегда в одном стекле наблюдаются растягивающие, а в другом — соответствующие сжимающие напряжения.

В разд. Б рассматривались условия возникновения напряжений сравнением кривых термического расширения; в гл. XXVII описывались изменения напряжений при различных режимах отжига. По кривым термического расширения можно получить данные только о знаке напряжений, так как нельзя точно определить температуру возникновения напряжений  $T_s$ . В некоторых случаях важно знать количественные значения напряжений, так как часто в процессе отжига напряжения при определенных температурах бывают выше, чем при комнатной температуре, что может привести к разрушению спая при

отжиге. Количественное определение напряжений возможно только на основании предположения, что известны изменения фотоупругих констант при различных температурах. Процесс определения упрощается в связи с сообщением [54], что фотоупругая константа не зависит от температуры.

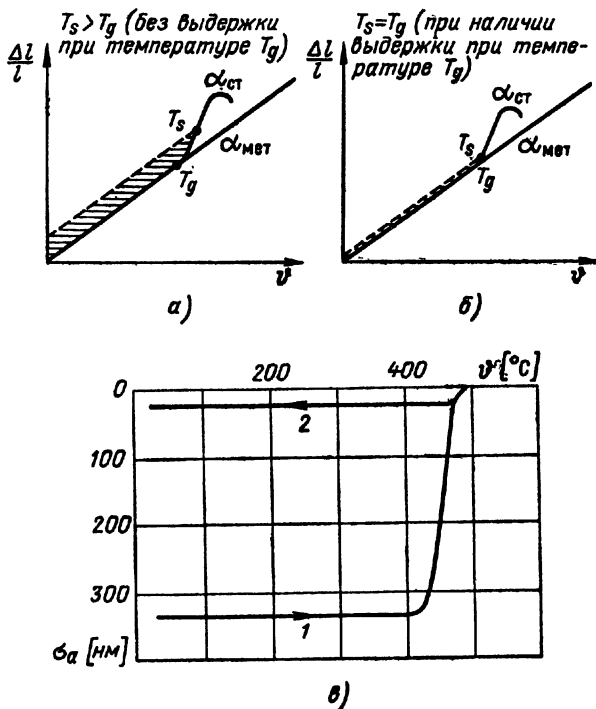


Рис. 93. Напряжения в спае керамика — стекло [17]:  
 а, б — нахождение знака напряжений по кривым термического расширения;  
 в — определение величины напряжений в полярископе в зависимости от температуры.

Прибор для измерения зависимости напряжений от температуры представляет собой полярископ с монохроматическим светом, дополненный печью с автоматически регулируемой температурой, в которую устанавливают образец спае. Величина напряжения оценивается компенсатором. Рассмотрим количественную оценку напряжений на примере, взятом из упомянутой выше работы [54]. Задача состоит в нахождении оптимального ре-

жима отжига спая керамики со стеклом, причем оба материала имеют одинаковый коэффициент термического расширения в интервале температур от 20 до 300° С.

Из рис. 93,а видно, что в случае, когда  $T_s > T_g$ , при снижении температур в стекле действуют растягивающие напряжения постоянной величины, которые сохраняются в стекле и при комнатной температуре. При  $T_s = T_g$  напряжения должны быть равны нулю. При измерении напряжений в таком спае было найдено, что в действительности осевое напряжение растяжения при 20° С составляет 330 нм (рис. 93,в). Спай был помещен в печь прибора, и дальнейшие измерения производились при нагреве. С повышением температуры напряжения почти не менялись до 450° С (кривая 1), а начиная с этой температуры, напряжения уменьшались. При температуре 480° С была дана столь длительная выдержка, что напряжения исчезли. Для этого потребовалось около 4 час. Затем нагрев печи прекратили. (На рис. 93 изменения напряжения при остывании представлены кривой 2.) Поскольку в этом случае скорость охлаждения была достаточно велика, вновь появились небольшие напряжения растяжения. Таким образом, режим отжига спаев такого вида, учитывая свойства керамики, необходимо подбирать так, чтобы в ходе всего процесса отжига напряжения были возможно меньше. Поэтому необходимо при температуре  $T_g$  выдержать спай в течение 4 час, после чего охлаждение можно проводить при нерегулируемом остывании печи.

### Глава XXX. ЗАКАЛКА СТЕКЛА

Из рис. 84 видно, что, если стеклянная пластинка испытывает действие изгибающей нагрузки, например  $6 \cdot 10^7$  н/м<sup>2</sup>, максимальные растягивающие напряжения на поверхности составят  $6 \cdot 10^7$  н/м<sup>2</sup>. Если при этом на пластинку действуют остаточные напряжения сжатия, составляющие  $4 \cdot 10^7$  н/м<sup>2</sup>, то нагрузка в  $10 \cdot 10^7$  н/м<sup>2</sup> вызовет растягивающие напряжения также  $6 \cdot 10^7$  н/м<sup>2</sup>. Таким образом, остаточные напряжения сжатия приводят к возрастанию прочности стекла. Закаленное стекло имеет в 6 раз более высокую прочность на растяжение, термостойкость при этом возрастает приблизительно в 4 раза, прочность при ударе — в 7 раз.

Закаленное стекло применяется в качестве жароупорного и как безопасное стекло для остекления автомобилей; оно служит также защитным стеклом в телевизорах. Глубокие царапины на поверхности или какие-либо другие повреждения приводят к тому, что от взрыва напряжения выравниваются и стекло разлетается на мелкие куски.

Закалка стеклянных деталей производится путем их равномерного нагрева до температуры трансформации

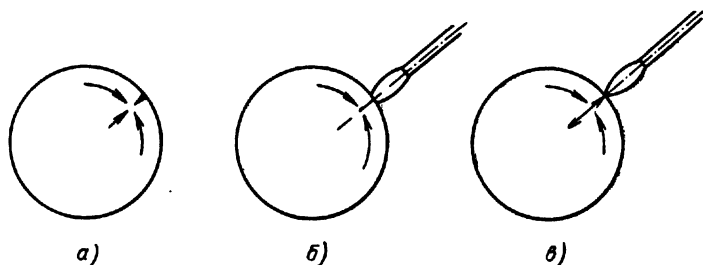


Рис. 94. Напряжения в закаленных ножках (вводы на рисунке не изображены):

*a* — знак остаточного напряжения в закаленной ножке; *б* — знак переходного напряжения при нагревании края ножки горелкой; *в* — знак переходного напряжения при нагревании отожженных ножек; при нагревании закаленной ножки снижаются значения радиальных напряжений (*б*), в то время как нагрев закаленной ножки приводит к возникновению растягивающих радиальных напряжений, которые часто вызывают разрушение ножки.

и затем резкого охлаждения в однородном потоке воздуха или путем погружения в различные жидкости.

Закаленные стекла до сих пор не применяются в спаях, хотя здесь можно было бы использовать их высокую термостойкость. Единственное исключение составляет применение тарельчатых ножек для миниатюрных электронных ламп, которые в обычных условиях после прессования тщательно отжигаются для снятия напряжений. Однако если после прессования на машине ножку снова нагреть и затем охладить направленным сверху потоком воздуха, то в ней возникают равномерно распределенные остаточные напряжения. Хорошо закаленная ножка выдерживает без разрушения нагрев кислородно-водородным пламенем (рис. 94). Правда, закаленные ножки требуют осторожного обращения, чтобы не повредить их поверхность.

## Раздел Д

### ПОВЕРХНОСТНАЯ ОБРАБОТКА СТЕКОЛ

В настоящем разделе рассматриваются вопросы очистки и промывки стеклянных деталей и нанесения на стекло покрытий. Для уменьшения поверхностного сопротивления на стекло наносят пленки, причем иногда необходимо, чтобы пленка была прозрачна, а иногда — чтобы она не пропускала видимого света. В отдельных случаях покрытия должны увеличивать поверхностное сопротивление подложек, на которые они наносятся, — стекла, ситаллов, глазурей, керамики и т. п.

#### Глава XXXI. ПРОМЫВКА СТЕКЛА

Промывка стекла проводится с целью устранения с его поверхности загрязнений, мешающих последующим операциям технологического процесса, а в некоторых случаях — с целью удаления со стекла покрытий, которые по разным причинам необходимо смыть, чтобы нанести снова, и, наконец, с целью очистки поверхности стекла для улучшения внешнего вида изделий.

Поскольку после очистки проводятся разнообразные технологические операции, требования к степени чистоты поверхности весьма различны, а следовательно, различны и способы очистки.

Вырабатываемые на стекольных заводах детали часто содержат на поверхности беловатый налет растворимых в воде щелочных соединений. При упаковке и хранении стекла часто загрязняются органическими соединениями, равномерно распределенным тонким жировым слоем и пылью. Через некоторое время после удаления пленка



загрязнений снова появляется на стекле. Эта пленка особенно быстро покрывает изделия, хранящиеся в заводских помещениях, где воздух, как правило, загрязнен эмульсией жиров. В наиболее сильной степени воздух загрязнен следами масел там, где работают масляные насосы. Такие загрязнения на поверхности стекол могут ухудшить вакуум при откачке вследствие выделения газов во время нагрева; некоторые типы загрязнений могут вызвать отравление оксидных катодов. Особенно вредны хлориды и сульфиды, а также люминесцентные вещества, которые, кроме того, реагируют с органическими примесями.

Наиболее высокие требования к чистоте поверхности предъявляются при изготовлении покрытий путем испарения в вакууме или катодного распыления. Даже ничтожные следы загрязнений иногда существенно снижают сцепление нанесенных покрытий со стеклом. Отдельные операции промывки влияют на свойства поверхности стекла. Так, промывка в хромовой смеси приводит к тому, что поверхность стекла длительное время выделяет в раствор ионы хрома. При промывке стекла кислотами с поверхности удаляются щелочи, что приводит к повышению химической стойкости стекла. Промывка щелочами увеличивает площадь поверхности стекла, так как нарушает ее целостность. По этим причинам в производстве электронных приборов технология промывки стекла должна быть жестко регламентирована. Например, силы сцепления со стеклом люминесцирующего слоя, полученного методом осаждения, более высоки при промывке стекла в кислотах, чем при промывке в щелочных растворах; при нанесении фоточувствительных слоев на чувствительность фотокатода оказывают влияние щелочные соединения, находящиеся на поверхности стекла.

Для некоторых целей бывает необходимо устранить с поверхности механические примеси, которые часто имеют размеры до нескольких микрон. Эта задача нелегка, так как некоторые примеси прочно удерживаются поверхностью, кроме того, дистиллированная и деионизованная вода также содержит много таких примесей, в чем можно убедиться наблюдением воды в затемненном помещении при боковом освещении. Наблюдаемый при этих условиях конус Тиндала доказывает наличие

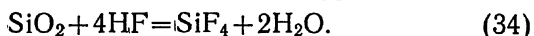
в воде примесных включений. Получение оптически чистой воды раньше было затруднительно; в настоящее время для этих целей применяются плотные ультрафильтры с большой скоростью фильтрации.

## § 49. Промывка стекла растворами кислот

Для обычных целей, т. е. для промывки баллонов электронных и осветительных ламп и стеклянных трубок для люминесцентных ламп, применяется промывка в разбавленной соляной или уксусной кислоте при концентрациях от 2 до 5%. Предпочтение следует отдать уксусной кислоте, так как она лучше испаряется, а ее соли разлагаются с образованием безвредных продуктов. После такой промывки стекло тщательно промывают водопроводной водой, а затем водой, не содержащей солей. Промывка только в водопроводной воде недостаточна, так как после сушки на стекле остаются пятна от солей, главным образом углекислых, сернокислых и хлористых солей кальция и магния, растворенных в воде и обуславливающих ее жесткость. Производство дистиллированной воды дорого, поэтому в настоящее время чаще применяется деионизованная вода, которая, кроме того, значительно чище. В кислоты рекомендуется вводить смачивающие добавки, которые способствуют удалению прилипших к поверхности стекла частиц.

### § 49а. Промывка стекла разбавленной плавиковой кислотой

Плавиковая кислота принадлежит к наиболее эффективным средствам промывки стекла, так как растворяет окись кремния; при этом все адсорбированные поверхностью стекла примеси легко удаляются. Растворение происходит согласно следующему уравнению:



Разбавленная плавиковая кислота (от 6 до 10%) применяется главным образом при промывке оболочек кинескопов, баллонов, передающих электронных ламп и баллонов других видов электронных ламп, где необходимо высокое поверхностное сопротивление. Разбавленная плавиковая кислота применяется и для очистки стекла,

частично испорченного длительным хранением во влажной среде. При травлении одновременно удаляются поверхностные слои, содержащие большие количества воды, которая во время и после откачки испаряется и снижает вакуум прибора (см. § 18).

При устраниении вредных покрытий с поверхности стекла концентрация плавиковой кислоты составляет 10—15%. Таким способом легко удаляются с поверхности стекла графитовые покрытия, полученные нанесением коллоидных суспензий графита в воде (например, аквадаг), серебряные, золотые или платиновые пленки, полученные из суспензий солей этих металлов в соответствующих растворителях, а также покрытия, содержащие низкоплавкие стекла, нанесенные методом вжигания, и металлические пленки, нанесенные на стекло методом испарения. Во всех этих случаях плавиковая кислота проникает сквозь пористые покрытия и подтравливает стекло, в результате чего покрытие отслаивается и его можно смыть водой. Наоборот, полупроводниковые слои, состоящие из четыреххлористого олова, можно удалить только после длительного воздействия плавиковой кислоты.

Помимо вредного влияния на организм человека\*, недостатком плавиковой кислоты заключается в том, что при использовании она быстро загрязняется нерастворимыми солями, в частности фторсиликатами кальция и бария, которые с трудом отфильтровываются и кристаллы которых осаждаются на поверхности стекла. Для их устранения в кислоту вводятся смачивающие добавки. При применении больших количеств плавиковой кислоты возникает проблема ее удаления из сточных вод. Кроме того, недостатком технической плавиковой кислоты является то, что она, как правило, загрязнена маслами. Частично от них можно избавиться фильтрацией через активированный уголь. Хорошие результаты дает применение плавиковой кислоты, получаемой путем азеотропной дистилляции 80%-ной плавиковой кислоты, которая лишена следов масла. Для такой дистилляции в со-

---

\* Вредное воздействие плавиковой кислоты на кожу, которое весьма болезненно и плохо залечивается, может быть надежно предотвращено промывкой пораженного места 2%-ным раствором полиэтиленполиамида в спирте. Однако этот раствор нельзя употреблять для промывки слизистых оболочек и глаз.

суд с 80%-ной плавиковой кислотой помещается меньший сосуд с дистиллированной водой, и оба сосуда плотно закрываются. Пары плавиковой кислоты растворяются в дистиллированной воде, так что через некоторое время образуется чистый водный раствор плавиковой кислоты. Такая кислота применяется в тех случаях, когда необходимо получить поверхность стекла особой чистоты.

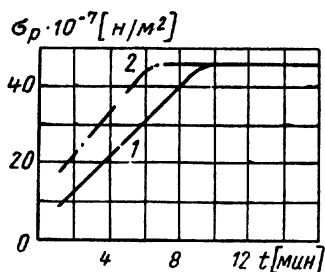


Рис. 95. Зависимость прочности стеклянных пластинок от длительности травления [55]: 1 — намеренно поврежденное стекло; 2 — исходное стекло.

да необходимо получить поверхность стекла особой чистоты.

Поверхностные слои стекла содержат дефекты, которые возрастают при приложении механической нагрузки и снижают прочность стекла. Если устранить эти дефекты, прочность стекла возрастает. Исследование этих явлений проводилось Китайгородским [55], который определял прочность стеклянных пластинок из обычного листового стекла толщиной от 2 до 3 мм после их травления

различной длительности в 20%-ной плавиковой кислоте. Часть образцов намеренно повреждалась нанесением двух определенной глубины царапин. Из рис. 95, где приведены результаты исследования, видно, что с возрастанием длительности воздействия плавиковой кислоты прочность стекла возрастает до величины  $45 \cdot 10^7$  н/м<sup>2</sup>, при которой поверхностные дефекты отсутствуют. Характер кривых возрастания прочности для исходного стекла и для стекла с искусственно нанесенными дефектами одинаков, но искусственно поврежденное стекло имеет меньшую начальную прочность и границы максимальной прочности достигает после более длительного травления в кислоте в связи с большой глубиной искусственно созданных дефектов.

## § 496. Промывка стекла в хромовой смеси

Эту смесь получают растворением двухромового калия или хромового ангидрида в концентрированной серной кислоте. Наилучший эффект очистки дает рас-

твор 50 г  $K_2Cr_2O_7$  в 50 мл дистиллированной воды с 1 000 мл концентрированной серной кислоты. Моющее действие этой смеси снижается очень медленно. При разбавлении водой эффективность применения хромовой смеси резко падает, но она может быть повышена путем нагрева. Хромовая смесь в связи с ее высокой стоимостью и трудностями применения используется только в специальных целях, например для промывки заготовок для фотоэлементов, инфракрасных преобразователей, передающих электроннолучевых трубок и т. п. Лучше всего оставлять детали в хромовой смеси на ночь, что гарантирует полное удаление всех органических загрязнений. Смесь необходимо заменить, как только она начнет приобретать зеленую окраску. Некоторые специалисты считают, что промывка в хромовой смеси оказывает неблагоприятное воздействие на качество наносимых на стекло фоточувствительных слоев.

## § 50. Очистка стекла водяным паром

Водяной пар относится к наиболее эффективным моющим средствам. Он применяется для промывки мелких стеклянных деталей, которые после предварительной очистки помещаются на проволочном сите над кипящей водой. Водяной пар конденсируется на поверхности стекла и хорошо ее очищает. Удобно применять для этой цели медицинские стерилизаторы.

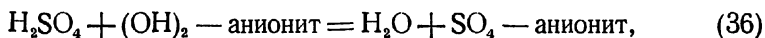
## § 51. Очистка стекла в тлеющем разряде

Этим методом с поверхности стекла устраняются последние следы органических примесей и влаги перед нанесением на стекло металлических или окисных покрытий испарением в вакууме или катодным распылением. Тлеющий разряд создается в вакууме порядка  $13,3 \text{ н/м}^2$  (0,1 торр), и стекло подвергается его воздействию в течение нескольких минут. После длительного действия разряда на стекле можно наблюдать тонкий слой углерода, возникший вследствие разложения органических веществ. По окончании такой очистки вакуум повышают и немедленно производят напыление пленки.

## § 52. Получение деионизованной воды

Дистиллированную воду очищают от посторонних примесей испарением и последующей конденсацией. Деионизованную воду очищают от примесей путем фильтрации исходной воды через ионообменники, обладающие свойством производить замену примесных ионов на ионы водорода и гидроксильные ионы. Обмен катионов на ионы  $H^+$  производит катионит, работающий в водородном цикле, анионы на ионы  $OH^-$  обмениваются анионитом, работающим в гидроксильном цикле. В настоящее время процесс деионизации разработан так, что позволяет получать дешевым способом большие количества деионизованной воды, которая по своим качествам близка к теоретической чистоте и сравнима с водой Кольрауша, получаемой двадцативосьмикратной дистилляцией в кварцевой аппаратуре. Такая чистота достигается получением деионизованной воды фильтрацией через катионитную и анионитную батареи и дополнительной фильтрацией через смешанный фильтр, состоящий из кислых катионитов и сильноосновных анионитов. Заключение фильтрацией через смешанный фильтр можно получить воду, удельная проводимость которой меньше чем  $0,1 \cdot 10^{-6} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  [56], в то время как теоретическая удельная проводимость равна  $0,0385 \cdot 10^{-6} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ .

Реакцию устранения примесных ионов можно выразить следующими уравнениями:

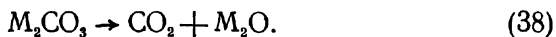
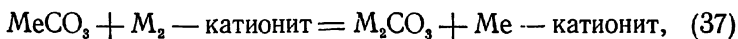


где  $Me$  — двухвалентный катион ( $Ca, Mg$ );

$[H_2 - \text{катионит}]$  — катионит в водородном цикле;  
 $[(OH)_2 - \text{анионит}]$  — анионит в гидроксильном цикле.

Таким образом полностью удаляются соли, обуславливающие постоянную жесткость воды. Углекислые соли щелочноземельных металлов, обуславливающие временную жесткость воды, после прохождения через катионит выделяют углекислый газ, который в среднеосновном анионите не улавливается. Однако в большинстве случаев наличие углекислого газа в воде не вызывает неблагоприятных явлений. Сверхчистую воду получают продуванием через нее воздуха или лучше азота, в резуль-

тате чего углекислота может быть устранена. Механизм устранения солей, вызывающих временную жесткость воды, можно представить следующим образом:



Когда в ионообменниках все связи заменены, катионит можно регенерировать кислотами, а анионит — щелочами согласно уравнениям



Выделяющиеся при этом соли промываются водой до тех пор, пока эта вода не будет иметь соответствующую проводимость.

Деионизованная вода, получаемая после прохождения через катионитную и анионитную колонны, содержит кроме углекислоты еще кремниевую кислоту и гидрат окиси железа. Оба соединения образуют с водой коллоидные растворы, а со временем выделяются из растворов и осаждаются на стенках резервуара в виде гелеобразного покрытия. В этих покрытиях часто разрастаются железистые бактерии. Пропусканием воды через смешанный фильтр удельная проводимость и содержание посторонних примесей в ней уменьшаются еще существеннее (табл. 23). Исходной в данном случае была питьевая

Таблица 23

**Чистота воды, полученной простой деионизацией и деионизацией через смешанный фильтр (вода из водопровода г. Рожнова)**

Способ получения воды	Удельная проводимость [ом <sup>-1</sup> .см <sup>-1</sup> .10 <sup>9</sup> ]	Содержание SiO <sub>2</sub> [мг/л]	Содержание Fe [мг/л]	Содержание CO <sub>2</sub> [мг/л]
Простая деионизация	2	7,35	0,016	20,4
Деионизация смешанным фильтром	<0,1	0,02	0,002	0,44
Исходная вода (водопровод г. Рожнова)		7,5	0,06	30 (весь CO <sub>2</sub> )

вода из водопровода г. Рожнова под Радгоштем, фильтрация производилась катионитом Церолит 225, анионитом Вофатит L150, а затем смесью Церолита 225 и Церолита FF.

Таким образом, для приготовления сверхчистой воды фильтрация смешанным фильтром имеет большое значение.

Свое название (англ. Mix bed) этот способ получил потому, что удаление минеральных примесей производится смесью катионита и анионита в одном фильтре. В сущности здесь осуществляется многократная деионизация, при которой каждое зерно катионита и анионита действует как малая деионизационная колонна. Таким путем получают воду высокой чистоты.

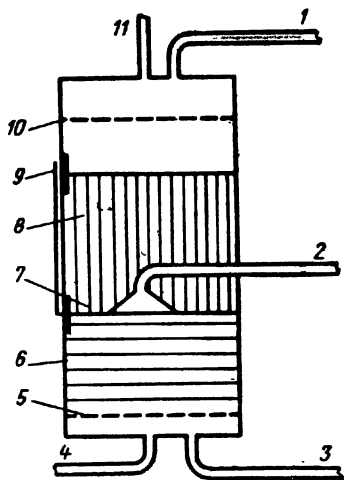


Рис. 96. Колонна для деионизации воды:

1 — приток исходной воды, регенерирующего NaOH, промывной воды для регенерации анионита, отток воды для разделения ионообменников; 2 — отток регенерирующих агентов, промывной воды; 3 — отток деионизированной воды, приток регенерирующей соляной кислоты HCl, приток промывной воды для регенерации катионита, приток воды для разделения ионообменников; 4 — подвод воздуха для аэрации; 5 — перфорированное дно; 6 — катионит (при разделении); 7 — промежуточная решетка; 8 — анионит (при разделении); 9 — смотровое окно; 10 — верхняя решетка; 11 — отвод воздуха.

Регенерация ионообменников в колонне со смешанным фильтром осуществляется после разделения их пропускаям потока воды, который отделяет анионит, имеющий меньшую плотность, от более тяжелого катионита. Потом каждый ионообменник извлекают из колонны, регенерируют, небольшими количествами перемешивают и снова засыпают в колонну. Ионообменники регене-

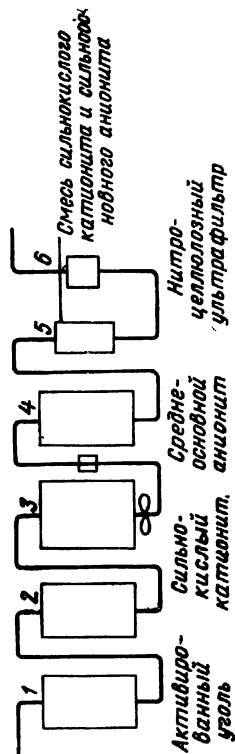
рируют непосредственно в больших колоннах; для этого потоком воды, направленным снизу, анионит увлекается вверх и регенерируется сверху 4%-ным раствором едкого натра; одновременно катионит регенерируется снизу 10%-ным раствором соляной кислоты. Отвод



Таблица 24

## Получение деионизованной воды высокой чистоты

Исходная вода	После фильтра (1)		После катионита (2)		После барботированья (3)		После анонига (4)		После смешанной фильтрации (5)		После ультрафильтра (6)	
	H <sub>2</sub> O		H <sub>2</sub> O		H <sub>2</sub> O		H <sub>2</sub> O		H <sub>2</sub> O		H <sub>2</sub> O	
Механические примеси размерами более 10 мкм	—		—		—		—		—		—	
Механические примеси размерами более 0,1 мкм	Механические примеси размерами более 0,1 мкм		Механические примеси размерами более 0,1 мкм		Механические примеси размерами более 0,1 мкм		Механические примеси размерами более 0,1 мкм		Механические примеси размерами более 0,1 мкм		—	
Cl <sub>2</sub>	—		—		—		—		—		—	
Ca <sup>+2</sup> , Mg <sup>+2</sup>	Ca <sup>+2</sup> , Mg <sup>+2</sup>		—		—		—		—		—	
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> , Cl <sup>-1</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> , Cl <sup>-1</sup>		SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> , Cl <sup>-1</sup>		SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> , Cl <sup>-1</sup>		—		—		—	
CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>		CO <sub>2</sub>		—		—		—		—	
Fe <sup>+2</sup>	Fe <sup>+2</sup>		Fe <sup>+2</sup>		Fe <sup>+3</sup>		Fe (OH) <sub>3</sub> , Fe <sup>+2</sup>		—		—	
SiO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	SiO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>		SiO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> , SiO <sub>2</sub>		SiO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> , SiO <sub>2</sub>		SiO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> , SiO <sub>2</sub>		—		—	



продуктов реакции производится с границы обоих ионообменников на уровнях, где размещены решетки. После регенерации и промывки водой катионит и анионит снова смешиваются путем барботирования воздухом. На рис. 96 схематически изображена колонна со смешанным фильтром. Воду высокой степени чистоты получают на установке, описанной в табл. 24, где приведены типичные примеси и последовательность, в которой они устраняются или изменяются по этапам процесса.

Деионизованная вода должна быть также очищена от механических примесей. Для многих целей необходима вода, не содержащая даже коллоидных частиц, т. е.

Таблица 25

**Размеры пор в нитроцеллюлозных ультрафильтрах  
завода Synthesia**

Обозначение ультрафильтра	Размеры пор [мкм]		
	средние	минимальные	максимальные
VUFS	0,25	0,1	0,3
HUFS	0,4	0,3	0,5
AUFS	0,85	0,6	0,9
RUFS	1,1	1,0	1,2
PUFS	2,0	1,0	3,0

обладающая оптической чистотой. Поэтому вода прежде всего подвергается фильтрации. Лучше всего применять активированный уголь\*, который помимо грубых примесей поглощает и хлор, содержащийся в питьевой воде. Деионизованная вода загрязнена продуктами истирания из ионообменников и коллоидной окисью железа. Эти примеси устраняются пропусканием воды через нитро-

\* Особенно хорошие результаты дает Hydradin S., который обладает благоприятным гранулометрическим составом, так что не создает большого сопротивления воде и не слишком подвержен истиранию. Вырабатывается в г. Богумин, Чехословакия.

целлюлозные ультрафильтры, имеющие чрезвычайно малые поры, большую скорость пропускания и не выделяющие посторонних частиц. Они вырабатываются на плотной текстильной основе, так что обладают большой прочностью и могут выдерживать давление воды в несколько атмосфер. В табл. 25 приведены размеры пор этих ультрафильтров, изготавливаемых на заводах в Пардубице, а на рис. 97 изображена схема установки

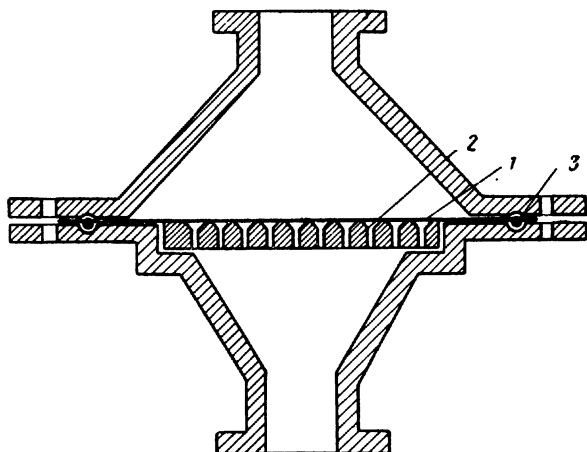


Рис. 97. Схема установки для фильтрации воды:

1 — силовое фильтрующее полотно, на котором размещен нитроцеллюлозный ультрафильтр, армированный тканью; 2 — перфорированная пластина из новодура; 3 — резиновое уплотнительное кольцо.

для фильтрации деионизованной воды; установка рассчитана на давление воды 4 ат.

Следует иметь в виду, что при длительном (до 30 суток) хранении деионизованной воды во фторопластовых и полиэтиленовых сосудах содержание Mg, Tu, Cu и Ca может увеличиваться на полпорядка или на целый порядок. Кроме того, вода иногда значительно загрязняется Al, Fe, Cr, Cu и Mg. Поэтому для особо чистых работ необходимо применять свежеприготовленную деионизованную воду.

При последующем хранении (более 30 суток) поступление примесей в воду из стенок посуды практически прекращается.

## Глава XXXII. СОЗДАНИЕ ПРОВОДЯЩИХ ПОКРЫТИЙ НА СТЕКЛЕ

В электронной промышленности широко практикуется нанесение электропроводящих покрытий на стекло. Такие покрытия необходимы для отвода электрического заряда с поверхности стекла или для обеспечения равномерного распределения заряда, для получения проводящего слоя при производстве сопротивлений, для изготовления фотокатодов и т. д. В индикаторах настройки покрытие на стекле должно быть прозрачным для видимого света. Что касается электропроводности, то в зависимости от назначения бывают необходимые слои с высокой проводимостью или, наоборот, с низкой проводимостью определенной величины. Существуют следующие методы нанесения покрытий на стекло:

- а) нанесение покрытий в вакууме; применяются способы испарения металлов в вакууме и катодного распыления;
- б) нанесение металлических покрытий на стекло из растворов путем восстановления металлов из солей;
- в) получение покрытий пульверизацией, погружением и нанесением кистью суспензий проводящих материалов с последующим выжиганием связки;
- г) получение полупроводниковых проводящих слоев термохимическим методом (нанесение солей олова на нагретое стекло);
- д) пульверизация расплавленного металла на стекло.

### § 53. Получение проводящих покрытий в вакууме

Покрытия получают двумя основными методами: катодным распылением в вакууме  $133 \cdot 10^{-2}$  н/м<sup>2</sup> ( $10^{-2}$  торр) и испарением расплавленных металлов в вы-

соком вакууме от  $133 \cdot 10^{-4}$  н/м<sup>2</sup> до  $133 \cdot 10^{-5}$  н/м<sup>2</sup> ( $10^{-4}$ — $10^{-5}$  торр). К этим методам близок метод получения проводящего слоя окиси вольфрама в вакууме  $133$  н/м<sup>2</sup> (1 торр). Старейшим является метод катодного распыления, который, однако, не нашел широкого практического применения; вместе с тем очень широко применяется нанесение металлических покрытий испарением металлов в высоком вакууме. Высокий вакуум необходим для увеличения среднего свободного пробега молекул, чтобы молекулы металлов попадали на поверхность стекла с большой скоростью и по возможности без столкновений. Наоборот, для испарения окиси вольфрама необходима лишь разреженная атмосфера, так как при разогреве спирали в вакууме  $133$  н/м<sup>2</sup> (1 торр) происходит химическая реакция вольфрама с кислородом, в результате которой образуются летучие окислы, осаждающиеся на стекле и образующие полупроводящую почти прозрачную пленку с слегка синеватым оттенком.

### § 53а. Катодное распыление металлов

При изучении разряда в разреженных газах было обнаружено, что материал катода распыляется и образует на стекле вакуумного колокола металлическую пленку. Это явление используется для металлизации поверхности стекла. Принцип метода состоит в том, что ионы газов соударяются с катодом, вызывая его локальный нагрев до высокой температуры, в результате чего материал катода испаряется. Процесс зависит от химического состава газов под колоколом. Между ионами газов и парами металлов часто происходят химические реакции. Поэтому в газах не должно быть следов кислорода. Окислы, возникающие даже в мельчайших количествах, ухудшают сцепление покрытия с подложкой. Скорость испарения обычно меньше, чем при испарении металлов в высоком вакууме, и связана с атомным весом газа. В азоте металлы распыляются быстрее, чем в водороде, в аргоне — в 6 раз быстрее, чем в водороде.

Установка для катодного распыления состоит из стеклянного колокола (рис. 98), который можно вакуумноплотно закрепить на плите. Уплотнение изготавлива-

ется из мягкой резины, иногда покрываемой силиконовым маслом. Применение минеральных масел не рекомендуется, так как под влиянием разряда такие масла разлагаются с возникновением сероватого налета на стекле; этот налет снижает сцепление покрытия со стеклом. Катод представляет собой пластинку диаметром около 50 мм, изготовленную из металла, который подлежит испарению, или имеющую гальваническое покрытие из этого металла.

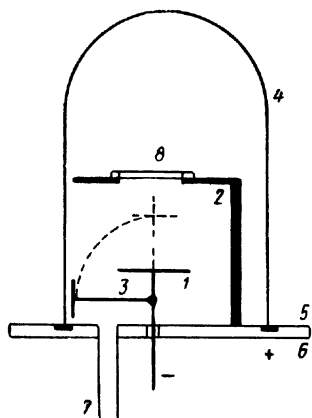


Рис. 98. Установка для катодного распыления [57]:

1 — катод; 2 — анод; 3 — экран; 4 — вакуумный колокол; 5 — уплотнение; 6 — опорная плита; 7 — вакуумпровод; 8 — металлируемая пластинка.

С обратной стороны катод защищен от напыления слюдяным диском. Анод отстоит от катода на расстоянии от 10 до 50 мм и снабжен отверстием для установки стеклянной пластинки. Между катодом и анодом можно поместить поворотный экран.

Для получения хорошего сцепления материала подложки с металлом решающим фактором, как и для других методов напыления покрытий, является чистота поверхности подложки. Кроме методов, описанных

в гл. XXXI, жировой слой со стекла рекомендуется устранять обжиганием в водородном пламени или нагреванием стеклянной детали до высокой температуры в высоком вакууме при помощи нагревательных элементов, помещенных под стеклом, так что после очистки нет необходимости соприкосновения стекла с воздухом. Наиболее широко распространена очистка поверхности стекла от органических загрязнений в газовом разряде, который должен действовать около 3 мин при плотности тока, составляющей 150—200% плотности тока, применяемого во время распыления, и при давлении около  $4 \text{ н/м}^2$  ( $3 \cdot 10^{-2} \text{ торр}$ ). Вакуум устанавливается в пределах от  $133 \cdot 10^{-1}$  до  $133 \cdot 10^{-2} \text{ н/м}^2$  ( $10^{-1}$ — $10^{-2} \text{ торр}$ ), и поверхностные примеси с катода испаряются на защит-

ный экран, который вводится между катодом и анодом. Затем экран удаляется, и осуществляется напыление на стекло. Таким путем со стекла устраняются последние остатки загрязнений без приведения в соприкосновение с окружающей средой; кроме того, полностью очищается катод. Среди загрязнений помимо органических веществ могут быть следы примесей, осажденных в гальванических ваннах, если катод подвергался гальванической обработке.

Толщина распыленных слоев составляет от 0,01 мкм (прозрачные и полупрозрачные пленки) до 0,1 мкм (непрозрачные пленки). Пленки толщиной свыше 1 мкм в большинстве случаев самопроизвольно отслаиваются. Катодному распылению подвергаются только металлы, для которых затруднительно испарение в высоком вакууме. Хорошие результаты дает катодное распыление следующих металлов: Pt, Ir, Rh, Os и Mo.

Катодное распыление применяется главным образом при производстве высокоомных сопротивлений с небольшим температурным коэффициентом. Для этого на янтарную подложку наносится платина. Для получения высокоомных скользящих контактов производится распыление осмия. Кварцевые излучатели металлизуются золотом, рутением и платиной.

## § 536. Испарение материалов в вакууме [57]

Этот способ широко распространен в вакуумной электротехнике для изготовления пленочных схем, рефлекторов, зеркал и для получения декоративных покрытий при изготовлении украшений [58]. Испарение производится в вакууме от  $133 \cdot 10^{-4}$  до  $133 \cdot 10^{-5}$  н/м<sup>2</sup> ( $10^{-4}$ — $10^{-5}$  торр). Более низкий вакуум неблагоприятно отражается главным образом на уменьшении сцепления напыляемого металлического покрытия со стеклом. При применении для нагревания вольфрамовых спиралей происходит образование низших окислов вольфрама, которые, испаряясь, также ухудшают сцепление напыляемого слоя со стеклом. Испарением на нагретую поверхность стекла прочность покрытия может быть увеличена. Естественно, что разные металлы имеют разную степень сцепления со стеклом. Высокая чистота поверхности стекла так же важна, как и в случае катодного

распыления. Некоторые установки для испарения металлов в вакууме дополнены устройством, дающим возможность производить очистку стекла при помощи электрического разряда. Кроме того, стекло можно очищать электронной бомбардировкой, при которой катодом служит вольфрамовая спираль, а на аноде помещается стекло, которое предназначено для нанесения покрытия.

Установки для испарения металлов в принципе различны в зависимости от того, напыляют ли металл на поверхность стеклянного баллона или на стеклянные пластины. В первом случае вакуум создается непосредственно в баллоне, который вакуумплотно присоединен к откачному посту; во втором случае пластинки помещаются под колокол вакуумной установки.

Испарением можно получать покрытия почти из всех металлов. Испаряемые металлы должны иметь высокую степень чистоты; например, для алюминия хорошие результаты получаются при чистоте 99,99% \*. Чаще всего применяется алюминий, который дает прочные покрытия с высокой отражающей способностью, так что его используют для изготовления световых рефлекторов и зеркал. Температура испарения алюминия сравнительно низкая, хотя и значительно выше, чем температура плавления. Хром дает покрытия с еще большей механической прочностью, чем алюминий. Однако температура испарения хрома на 210° выше, чем у алюминия \*\*. Для определения пригодности металла к испарению приводится температура, при которой давление паров соответствующего металла составляет  $133 \cdot 10^{-2}$  н/м<sup>2</sup> ( $10^{-2}$  торр). Если эта температура ниже, чем температура плавления, металл испаряется без плавления.

Для испарения большей частью применяется электронагрев проволоки, которой придается форма спирали или корзиночки; в эту спираль помещается металл в виде отрезка проволоки или пластинки; иногда испарение производится из металлической лодочки; наконец, мож-

---

\* Загрязнения на алюминии устраняются кипячением в водном растворе едкого натра, после чего алюминий промывается водой, высушивается и хранится в ацетоне; прикасаться к нему руками после промывки нельзя.

\*\* Для повышения сцепления алюминиевого покрытия с подложкой алюминий часто испаряют на хромовое промежуточное покрытие, благодаря чему сцепление алюминиевого покрытия, а также покрытий из других металлов увеличивается.



но испарять металл из керамических тигельков, нагреваемых спиралью сопротивления. В качестве материала для спиралей применяется главным образом вольфрамовая проволока, а для лодочек — молибденовая фольга. Испаряемый металл не должен образовывать с материалом спирали или лодочки слишком хрупких сплавов. Наилучшие материалы для испарителей и наиболее удачные их формы приведены в табл. 26. Наиболее ча-

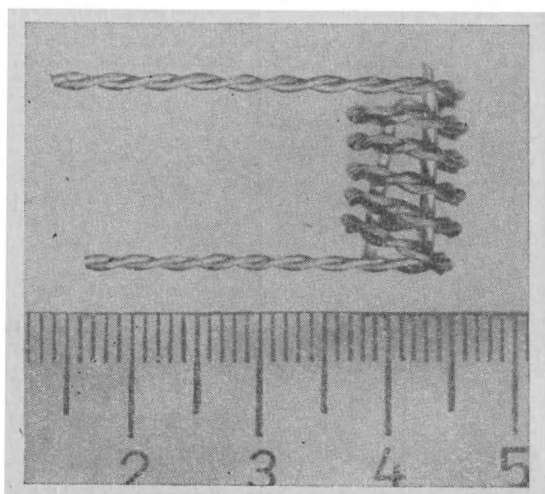


Рис. 99. Вольфрамовая спираль для напыления алюминия (испаряемая алюминиевая проволока вставлена в спираль).

сто применяемые вольфрамовые спирали должны быть изготовлены из проволоки, очищенной травлением от поверхностного слоя графита; при этом применяются проводники большой толщины и по возможности скрученные из двух или более проволок (рис. 99). В местах соприкосновения обеих проволок возникают щели, заполняемые расплавленным металлом, который под влиянием сил поверхностного натяжения и капиллярных сил равномерно разливаётся по спирали и не вытекает из нее. Спирали и испаряемые металлы должны быть химически очищены и подвергнуты обезгаживанию в вакуумной печи. Для предотвращения загрязнения их хранение должно осуществляться в емкостях с ацетоном.

**Свойства элементов и формы испарителей, применяемых для вакуумного напыления покрытий**

Материал	Температура плавления [°C]	Температура испарения [°C]	Форма испарителей
Cu	1083	1273	Лодочки или спирали из W, Mo, Nb, Ta Лодочки или спирали из W, Mo, Nb, Fe Лодочки или спирали из W, Mo
Ag	961	1047	
Au	1063	1465	
Li K Cs	185 63,6 28	514 207 153	(Получается путем разложения соединений)
Mg	651	443	Корзинки из W, Mo, Ta, Ni; корундовые тигли Лодочки или корзинки из W, Mo, Ta, Nb Корзинки из Ta, хромеля Лодочки из Fe, Ni, Mo (испаряется из сплавов)
Zn	419	343	
Cd	321	265	
Ba	710	627	
Al B	660 2300	996 1365	Спираль из W, Mo Корзинки из W
Si Ge	1410 950	1343 1251	Тигли из BeO Корзинки из W, Mo, тигли из Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Лодочки или корзинки из хромеля, W Лодочки или корзинки из хромеля, Fe, Ni
Sn	232	1189	
Pb	328	718	
As Sb	616 630	280 678	
Bi	271	698	Тигли из корунда Лодочки из Ta, W, тигли из корунда Лодочки из Ta, W, тигли из корунда
Ti Zr	1727 2127	1546 2001	Лодочки или корзинки из W, Ta Корзинки из W
V Nb Ta	1697 1950 2996	1888 2700 3070	Корзинки из W, Mo Спираль из W Проволока из Ta
Cr Mo W	1900 2622 3382	1205 2533 3309	Спираль из W Проволока из Mo Проволока из W

Материал	Температура плавления [°C]	Температура испарения [°C]	Форма испарителей
Mn	1244	980	Корзинки из W, Ta, Mo, Nb
Fe	1535	1447	Проволока или пластина из Fe Спирали из W, Nb Проволока или пластина из Ni
Co	1478	1649	
Ni	1455	1510	
Pt	1774	2090	Спирали из W Проволока из Rh при 1930°, графитовые тигли, корзинки из W
Rh	1967	2149	
Ce	787	1305	Корзинки из W

При испарении следует придерживаться следующего режима: после достижения необходимого вакуума, обычно от  $267$  до  $1200 \cdot 10^{-5}$  н/м<sup>2</sup> (от  $2$  до  $9 \cdot 10^{-5}$  торр) производится разогрев спирали до расплавления подлежащего испарению металла, при этом вакуум ухудшается вследствие выделения растворенных в металле газов. После возвращения вакуума к первоначальному значению температуру спирали повышают вплоть до испарения металла. Скорость испарения выбирается такой, чтобы вакуум не выходил за установленные пределы. Толщина напыленного слоя оценивается по весу испаренного металла (испаряемое количество металла предварительно взвешивается). Для кинескопов, где толщина покрытия должна быть строго ограничена узкими пределами, контроль толщины металла осуществляется изменением коэффициента  $Q$  при помощи  $Q$ -метра. Принцип этого метода заключается в том, что при приближении металлического предмета к катушке резонансной цепи потери возрастают, вследствие чего коэффициент  $Q$  уменьшается. Таким же образом при неизменном расстоянии от металлического предмета до катушки коэффициент  $Q$  цепи меняется с изменением толщины предмета. Величина изменения коэффициента  $Q$  является мерой толщины покрытия.

Из щелочных и щелочноземельных металлов на стекло наносят покрытия, которые могут играть роль фотокатода (Li, Na, Cs) или поглощают остаточные газы (Ba). Несмотря на то, что эти материалы можно испа-

рять в вакууме непосредственно, покрытия чаще всего получают из их сплавов или соединений, так как эти металлы нестабильны в воздухе. Например, пленка из цезия получается путем восстановления хромовокислого цезия титаном в соответствии с уравнением



Бариевое зеркало получается на стекле из сплава бария с алюминием (53% Ba, 47% Al), стабильного на воздухе, из которого при нагревании испаряется барий. Чтобы вместе с барием не испарялся алюминий, добавляется никель, образующий с алюминием сплав и таким образом препятствующий его испарению.

### § 53в. Испарение окиси вольфрама в вакууме

При вакууме  $133 \text{ н/м}^2$  (1 торр) раскаленная вольфрамовая спираль с поверхности окисляется, образуя низшие окислы вольфрама, которые осаждаются на стен-

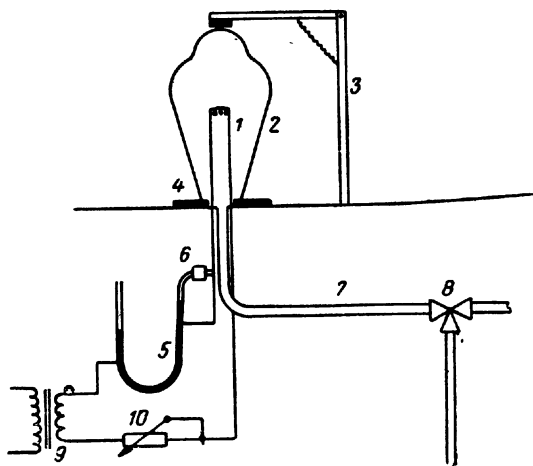


Рис. 100. Установка для нанесения покрытия из окиси вольфрама на баллоны ламп (часть установки не изображена):

1 — вольфрамовая спираль; 2 — баллон, предназначенный для металлизации; 3 — держатель баллона; 4 — резиновый уплотнительный вкладыш; 5 — ртутный манометр с токоподводами; 6 — резиновая муфта (её положение позволяет регулировать отклонение манометра и тем самым точно устанавливать допустимую степень вакуума); 7 — вакуумпровод; 8 — трехходовой кран; 9 — трансформатор; 10 — регулировочное сопротивление.

ках баллона в виде прозрачного покрытия с синеватым отливом. Механическая прочность этого покрытия весьма мала, однако сопротивление пленки вполне достаточно для равномерного распределения зарядов, возникающих при соударениях электронов со стеклом. На рис. 100 схематически изображена установка для нанесения окислов вольфрама на внутренние стенки баллонов электронных ламп. Достоинством этого способа является быстрота работы и то, что нанесенное покрытие не содержит такого количества газов, как покрытия, получаемые пульверизацией суспензии сажи, которые должны вследствие этого дополнительно подвергаться обезгаживанию в печи. Включение нагрева спирали производится автоматически ртутью манометра, как только вакуум достигнет требуемого уровня. Время нанесения покрытия составляет около 10 сек.

## **§ 54. Получение покрытий путем восстановления солей металлов**

Раньше этот способ применялся часто, в настоящее время его в значительной степени вытесняет вакуумный метод испарения серебра или золота. Метод основан на том, что раствор соли серебра, нанесенный на стекло, восстанавливается соответствующим реактивом, при этом серебро выделяется в виде блестящего покрытия. Большой частью применяют аммиачный раствор серебра, а восстанавливающие агенты в различных методиках различны. Серебряное покрытие имеет достаточно хорошее сцепление со стеклом. Со стороны, обращенной к стеклу, покрытие имеет зеркальный блеск, а с противоположной стороны — беловато-матовый цвет. Эта методика в электронике применяется главным образом для изготовления промежуточного слоя при получении фоточувствительных слоев, например в серебряноцезиевых фотозлементах.

Основное внимание необходимо уделить чистоте стекла и чистоте воды. Промывку стекла лучше всего производить в хромовой смеси, а после промывки следует хранить его в дистиллированной воде, чтобы предотвратить загрязнение органическими частицами и возникновение жировой пленки на поверхности. Бардин [59] ре-

комендует следующую методику промывки листового стекла перед нанесением покрытий:

а) погружение стекла на 5—10 *мин* в концентрированную азотную кислоту;

б) промывку профильтрованной водой;

в) погружение в 20%-ный раствор едкого натра;

г) промывку профильтрованной водой.

Перед нанесением серебряного покрытия поверхность стекла часто активируют солями олова. Обычно применяют сильно разбавленный раствор хлористого олова (от 0,05 до 0,1%), в который погружают промытое стекло, после чего его прополаскивают в дистиллированной воде. Следы  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  и ионов  $\text{Sn}^{+2}$ , адсорбированные на стекле, способствуют восстановлению ионов серебра  $\text{Ag}^{+1}$  и улучшают сцепление покрытия со стеклом. Вместо хлористого олова лучше применять раствор сернокислого олова в разбавленной серной кислоте. Раствор получают растворением 2,5 г  $\text{SnSO}_4$  в 27,5—32,5 *мл* десятипроцентной серной кислоты и доливают дистиллированной водой до 50 *мл*.

При применении необработанного стекла выбирается верхняя граница количества кислоты. Промытое стекло активируется погружением в раствор, приготовленный из 10 *мл* описанного выше раствора, дополненного до 1000 *мл* дистиллированной водой; потом производится промывка в дистиллированной воде, а вода смывается натуральной морской губкой. Ниже приведен один из многочисленных рецептов серебрения, который позволяет получать покрытия с хорошей адгезией.

8 г азотнокислого серебра растворяют в 100 *мл* дистиллированной воды и добавляют нашатырный спирт почти до полного растворения возникающего осадка. Раствор фильтруют и хранят в темноте. Перед применением к раствору добавляют 50 капель формальдегида, и в полученный раствор погружают стекло приблизительно на 15 *мин*.

Применяемая для промывки вода не должна содержать механических и органических примесей, которые могут вызывать преждевременное осаждение серебра из раствора. Поэтому до недавнего времени отдавалось предпочтение более дорогой дистиллированной воде перед деионизованной водой. В настоящее время созданы ионообменные смолы, обладающие большим сопротивле-

нием истиранию, и, кроме того, существуют ультрафильтры для хорошей фильтрации воды (§ 52), поэтому для этих целей можно рекомендовать применение деионизованной фильтрованной воды.

### **§ 55. Изготовление покрытий из суспензий путем пульверизации, погружения и нанесения кистью**

Такие покрытия на стекле получают из суспензий, проводящим компонентом которых является металл или соль металла, переходящая под влиянием нагрева в металл; иногда в состав суспензии входит графит. В виде исключения из водной суспензии наносится сажа; суспензия распыляется на внутреннюю поверхность баллонов электронных ламп для равномерного распределения зарядов на стекле. Электрическое сопротивление суспензии очень велико. Из-за большого содержания газов этот способ применяется весьма редко; покрытия на баллонах чаще всего делают из окислов вольфрама, которые не абсорбируют такого количества газов (§ 53в).

Составы и свойства металлизующих суспензий приведены в гл. XIX, коснемся еще различий между металлическими и графитовыми покрытиями. Основное различие заключается в стоимости: графитовые суспензии значительно дешевле. Проводимость металлических покрытий и их сцепление со стеклом также значительно выше графитовых. Однако для некоторых целей нужна меньшая проводимость, в этих случаях отдают предпочтение графитовой суспензии. Достоинствами графитовых покрытий являются большая работа выхода электронов и то, что эти покрытия поглощают световые лучи. Поэтому такие суспензии незаменимы в производстве аквидированных кинескопов.

Сырьем для графитовых суспензий является природный или искусственный графит. Природному графиту отдают предпочтение главным образом при применении графитовых суспензий для вытягивания вольфрамовых и молибденовых проволок. В этом случае в Чехословакии обычно используют цейлонский графит, содержащий менее 1,5% золы. Искусственный графит легче подвергается помолу и более чист, поэтому он применяется главным образом в суспензиях, предназначенных для

получения проводящих покрытий. Для помола на коллоидных мельницах к суспензии добавляются защитные коллоиды (танин, сульфитцеллюлоза, агар-агар и другие, в основном, органические вещества). В качестве

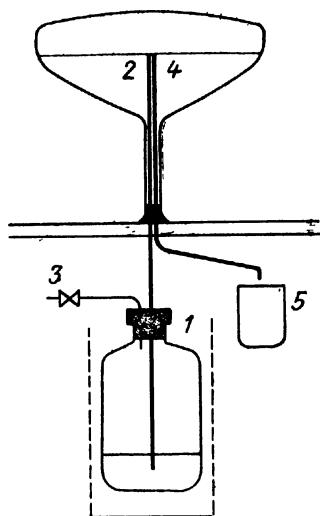


Рис. 101. Установка для нанесения графитовых покрытий на внутренние стенки неметаллизированных кинескопов.

При помощи сжатого воздуха, подаваемого по воздухопроводу 3, уровень суспензии графита смещается, суспензия начинает вытекать по трубке 2 и заполняет оболочку. Графитизирование заканчивается, когда суспензия появляется в сосуде 5.

1 — бутылка с графитовой суспензией снабжена резиновой пробкой и защитным колпаком; 2 — трубка для подачи суспензии; 3 — подача сжатого воздуха через вентиль; 4 — трубка для выравнивания избыточного давления и отвода излишков суспензии; 5 — сосуд для сбора суспензии.

пептизатора вводится аммиак. Суспензия содержит от 18 до 22% графита; она весьма стабильна и допускает разбавление дистиллированной водой в любых соотношениях. После длительного отстаивания на дне осаждается твердая фракция, которая, однако, перемешиванием может быть снова переведена в суспензию. В противовес этому замораживание или добавление электролитов приводит к необратимому выпадению хлопьевидного осадка.

Несмотря на то, что суспензия после высыхания воды уже обладает хорошим сцеплением с материалом подложки, для работы в вакууме покрытие необходимо нагреть по крайней мере до температуры 450° С, чтобы выжечь коллоидные связи. Недостаточно удаленные органические связи являются постоянным источником газов.

Для повышения сцепления высушенных и вожатых графитовых покрытий и для предотвращения отслаивания частиц графита, особенно под действием электрических полей, к суспензии добавляют раствор силиката калия. Можно добавить до 25% раствора силиката



калия с плотностью  $28^{\circ}\text{Be}$ . Однако такую суспензию нельзя производить в избытке, про запас, так как в связи с образованием углекислого калия из содержащегося в воздухе углекислого газа стабильность суспензии падает. Максимальный срок годности такой суспензии — около недели.

Суспензия наносится кисточкой; маленькие электронные лампы можно обрабатывать окунанием в суспензию, на внутренние поверхности неметаллизированных кинескопов суспензия наносится при помощи сжатого воздуха (рис. 101), а на внешнюю поверхность кинескопов — пульверизацией. Поскольку в этом случае следует избегать истирания поверхности и вместе с тем загрязнения руками при манипуляциях с кинескопами, для этой цели часто изготавливают безводную суспензию, содержащую в качестве основы раствор нитроцеллюлозы в амилацетате.

Суспензия с выжженной связкой легко удаляется со стекла плавиковой кислотой, которая проникает сквозь покрытие и подтравливает стекло, так что графитовое покрытие отслаивается. Трудности возникают в основном в производстве электроннолучевых трубок в связи с тем, что пластинки графитового покрытия имеют большую адгезию к стеклу, что затрудняет их отмывку: Определенное улучшение достигается применением смачивающих добавок, однако в целом проблема тщательной промывки баллонов кинескопов, снабженных графитовым покрытием, до сих пор не решена окончательно.

Графитовые суспензии доступны по ценам и предлагаются под названиями аквадаг, гидроколаг, ваграс и др.

## **§ 56. Получение проводящих покрытий термохимическими методами (нанесением солей олова на нагретое стекло [60, 61, 62])**

Этими методами изготавливаются проводящие покрытия на стекле, прозрачные для видимого света и имеющие электрическое сопротивление  $1\text{ ом}$  и выше. Покрытия обладают хорошими механическими и химическими свойствами. Метод основан на том, что на стекло, нагретое до температуры, близкой к температуре трансформации, наносится пульверизацией раствор хлорного олова или стекло обдувается парами хлористого олова.

В обоих случаях на стекле образуется двуокись олова, обладающая полупроводниковыми свойствами. Сопротивление пленки уменьшается с повышением температуры стекла. Минимальная температура, при которой образуется пленка, равна 340°С. Если при пульверизации применяется кислород вместо воздуха, то сопротивление пленки уменьшается; азот приводит к образованию пленок с сопротивлением порядка несколько килоомов. Существенное уменьшение сопротивления пленки достигается добавлением в раствор хлорного олова хлористой сурьмы, которая одновременно повышает прозрачность пленки и действует благоприятно на стабильность электрического сопротивления. Удельное сопротивление пленок, полученных из чистой двуокиси олова, в результате нагрева и произвольного охлаждения изменяется на 70%, а при добавлении в раствор 6% хлористой сурьмы изменения составляют только 2%. Сурьма, по-видимому, вызывает донорную проводимость покрытия. Таким же образом действуют добавки фтора, в то время как индий и цинк приводят к повышению сопротивления. Так, сопротивления покрытий, полученных из раствора с добавлением примесных ионов, при 20° составляют [ом]:

—SnCl <sub>4</sub> +NH <sub>4</sub> F	8,8,
—SnCl <sub>4</sub> +SbCl <sub>3</sub>	12,7,
—SnCl <sub>4</sub> (без добавок)	57,
—SnCl <sub>4</sub> +InCl <sub>3</sub>	90,
—SnCl <sub>4</sub> +ZnCl <sub>2</sub>	1050.

Пленки имеют отрицательный температурный коэффициент сопротивления при сопротивлениях свыше 40 ом; при более низких сопротивлениях температурный коэффициент сопротивления положителен.

Перед нанесением пленок стекло промывается в смеси хромовой и серной кислот или в разбавленной плавиковой кислоте с добавлением смачивающих агентов. Поскольку стекло с пленкой нельзя спаивать, необходимо те части стекла, которые предназначены для изготовления спая, покрыть защитным слоем коллоидного графита или суспензией окиси алюминия в органических жидкостях (применяются также суспензии для нанесения изолирующих покрытий на нити накала катодов электронных ламп). После нанесения пленок эти защитные слои удаляются. Раствор хлорного олова наносится на

нагретое стекло пульверизацией из стеклянного пульверизатора, а пары хлористого олова получаются нагреванием соли до температуры около  $200^{\circ}\text{C}$  и при помощи сжатого воздуха или кислорода распыляются на нагретое

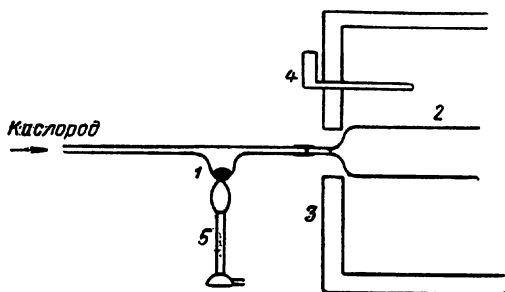


Рис. 102. Установка для нанесения проводящих покрытий при помощи  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ :

1 — бункер с  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; 2 — обрабатываемое стекло; 3 — печь; 4 — термoeлемент; 5 — горелка.



Рис. 103. Установка для нанесения окиснооловянных покрытий на баллоны измерительных электронных ламп.

Рабочее место слева: нанесение защитного покрытия на края баллонов; рабочее место справа: пульверизация раствора хлористого олова на баллоны установленные в печи. Схема установки приведена на рис. 104.

гое стекло (рис. 102). Температура стекла должна быть неизменной, иначе пленка приобретает радужный налет.

Для изготовления бесцветных проводящих покрытий рекомендуется следующий рецепт: к 60 мл дистиллированной воды добавляют 12 мл концентрированной соляной кислоты, затем малыми порциями к раствору добавляют 45 мл  $\text{SnCl}_4$ , к нагретой смеси добавляют 1 г  $\text{SbCl}_3$ ; после растворения и охлаждения смесь фильтруют через фильтр  $G_2$ . На рис. 103 изображены установки для нанесения покрытий на баллоны электронных индикаторов. Схема установки изображена на рис. 104. Длительность нанесения следует точно соблюдать. Из

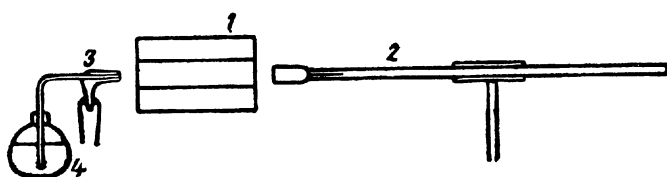


Рис. 104. Схема установки для нанесения окиснооловянных покрытий на стекло:

1 — нагревательная печь; 2 — держатель баллона; 3 — распылительный пистолет; 4 — сосуд с хлористым оловом.

Т а б л и ц а 27

**Влияние длительности пульверизации раствора хлорного олова на величину поверхностного сопротивления [62]**

Время [сек]	Удельное поверхностное сопротивление [ом·см]
2	12 000
3	6 000
4	1 000
5	800
6	600
7	400
8	350
9	250
10	220

табл. 27 видно, как меняется сопротивление пленки в зависимости от длительности пульверизации.

Полученную пленку со стекла удалить нельзя. На нее не действуют ни соляная кислота, ни даже горячая концентрированная азотная кислота. Разбавленная плавиковая кислота начинает действовать лишь через несколько дней.

В случае, когда к пленке необходимо подвести напряжение, можно применить контакты из вожженного серебра, которое наносится после изготовления проводящего покрытия. Окиснооловянная пленка прозрачна для видимой области света, но поглощает инфракрасное излучение и, кроме того, действует как экран для токов высокой частоты.

### **Глава XXXIII. ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ СТЕКЛА ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ**

Поверхностное сопротивление стекол зависит не только от химического состава стекла, но и от состояния его поверхности. Поверхностное сопротивление стекла значительно уменьшает влажность воздуха, особенно тогда, когда на поверхности стекла есть соли (в частности, углекислые и сернокислые соли щелочных металлов). При технологических обработках на поверхности стекла часто образуются проводящие покрытия, их могут создавать металлические формы при прессовании стекла, олово, мышьяк или сурьма, восстановленные в пламени во время формования стекла, а главным образом проводящие слои могут возникать при испарении металлов во время откачки системы электродов в электронных лампах, разрядных трубках и кинескопах. Поверхностное сопротивление стекла снижается от загрязнения поверхности различными реактивами, использованными при предшествующих химических операциях.

В связи с этим большое значение имеет промывка стекла, при которой с его поверхности удаляются следы солей. Свинцовое зеркало или покрытия из осветляющих окислов, возникшие при стеклодувных операциях, легко устраняются нагреванием в окислительном пламе-

ни. Если это невозможно, зеркала удаляются разбавленной азотной или плавиковой кислотой. Серьезной проблемой являются токи утечки, обусловленные напылением на стекло металлов во время откачки. Их стремятся избежать конструктивными изменениями, например экранированием контактов и расположением вводов с таким расчетом, чтобы путь токов утечки увеличился.

В передающих электронных лампах часто происходит окисление напыленных слоев в связи с впуском воздуха при повышении давления в лампе до  $533 \text{ н/м}^2$  (4 *torr*) и их последующими нагревом и откачкой. Возникновение таких покрытий можно предотвратить травлением стекла в матирующих растворах (растворы фторидов) или нанесением на стекло покрытий из суспензий, в связи с чем сильно увеличивается площадь поверхности стекла, при этом локализуется возможность образования проводящих путей токов утечки.

В случае прессованных ножек электронных ламп на стекло кистью наносится обычная эмиссионная суспензия, применяемая при изготовлении оксидированных катодов. Такая суспензия имеет хорошее сцепление со стеклом. Рекомендуется также применять суспензию окиси магния в спирте. При производстве электроннолучевых трубок для осциллографов обычно применяют покрытия окиси хрома; окись хрома наносится на стекло кистью из суспензии, которую получают путем помола  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ч. д. а. в шаровой мельнице с нитроцеллюлозной связкой, изготовленной растворением высокоазотной нитроцеллюлозы в бутилацетате.

В баллонах кинескопов поверхность стекла сильно загрязняется следами кремнекислого калия, применяемого при нанесении покрытий на экран. Эта пленка с трудом удаляется водой, так как содержит коагуляторы. При термических обработках возникает покрытие, прочно сцепленное со стеклом и значительно повышающее его поверхностную проводимость. Часто непосредственно перед запаиванием баллона такие пленки необходимо удалять путем механической обработки с применением шлифовальных порошков (например  $\text{CeO}_2$ ).

Неблагоприятное влияние влаги на поверхностное сопротивление стекла можно предотвратить нанесением пленок из органических смол или гидрофобизацией стекла, о чем подробно сообщается в следующем параграфе.

## § 57. Гидрофобизация стекла [63]

Поверхностное сопротивление стекла уменьшается во влажной среде (рис. 105). Если поверхность стекла обработать силиконовыми соединениями, снижение сопротивления существенно сокращается. При этом

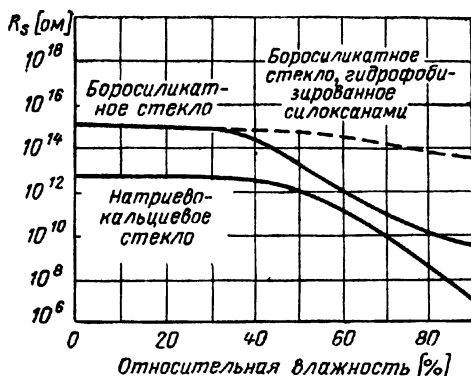
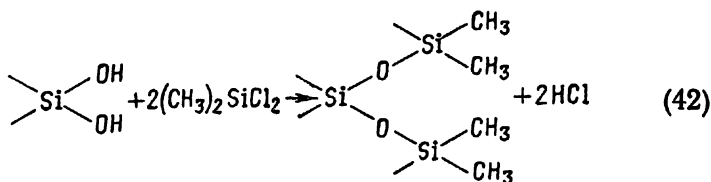


Рис. 105. Зависимость поверхностного сопротивления стекла от относительной влажности воздуха.

на поверхности стекла образуются гидрофобные алкиловые группы, ориентированные в направлении от стекла. При воздействии на поверхность стекла, адсорбированного гидроксильные группы, гидрофобизирующими веществами, гидроксильные группы замещаются силосановыми группами с образованием HCl. Этот процесс осуществляется по схеме



Поверхность стекла перед гидрофобизацией должна быть тщательно обезжирена и содержать только адсорбированную влагу. Учитывая требования, предъявляемые к стабильности гидрофобных пленок при повышенных температурах, гидрофобизацию производят метил-

хлорсиланами, которые при нагреве разлагаются, или силиконовыми маслами, которые выдерживают температуры выше 400° С. Адсорбированная водяная пленка возникает на стекле, которое определенное время находится под действием влаги воздуха. Только что выработанное стекло гидрофобизировать не следует.

Метилхлорсиланы наносятся в небольших количествах, лучше всего погружением в 1—5%-ный раствор соответствующего силана в четыреххлористом углероде, бензоле или другом растворителе с последующей сушкой при 150° С. Обычно применяется азеотропная смесь триметилхлорсилана и тетрахлорсилана с температурой кипения 54,7° С, которая оказывает лучшее гидрофобизирующее действие, чем чистые реактивы, или 1%-ный раствор диметилхлорсилана в толуоле\*.

При работе с большим количеством стеклянных деталей их обрабатывают парами метилхлорсилана, увлекаемыми воздухом, который пропускается через метилхлорсилан, в гидрофобизирующих камерах в течение нескольких минут. Иногда применяют способ, при котором определенное количество метилхлорсилана капают на нагретую до 150° С пластинку; при этом воздух насыщается парами, которые равномерно распределяются в объеме аэрозольной смеси при помощи вентилятора. После окончания процесса камера продувается и детали извлекаются из нее. Стекло гидрофобизируется силиконовыми маслами простым протиранием поверхности салфеткой, смоченной маслом или раствором силиконового лака, иногда применяются водные эмульсии метилсиликоновых масел. Растворы имеют концентрацию от 0,5 до 5%. Обработанные таким образом детали с целью отверждения подвергаются прогреву в печи при 300° С в течение примерно 30 мин. Достоинством этого способа является высокая степень гигиены при дальнейших операциях обработки деталей. Этот способ применяется главным образом там, где пары соляной кислоты были бы вредны (спаи металлов со стеклом) и где гидрофобное покрытие должно быть стабильным до 400° С.

Гидрофобные пленки невидимы и очень стабильны. Они смываются только спиртовым раствором едкого

---

\* В Чехословакии производится химическим объединением Synthezia, завод Колин.



натра. Покрытия разрушаются концентрированными серной и фосфорной кислотами. Степень гидрофобизации оценивается по углу смачивания, который образует капля воды на стекле.

В результате гидрофобизации уменьшаются токи утечки в электронных лампах высокого напряжения и в измерительных электронных лампах. Стекло, предназначенное для длительного хранения, также снабжается гидрофобным покрытием, которое способствует замедлению процесса «помутнения» стекла.

Покрытия из кремнийорганических соединений не препятствуют спаиванию стекол. Однако в местах спаивания покрытие, естественно, исчезает, так что в случае необходимости гидрофобизацию производят заново. Гидрофобизация стекол повышает надежность электронных устройств в сложных климатических условиях.

## Раздел Ё

### СПЕЦИАЛЬНЫЕ СТЕКЛА

В настоящем разделе описаны применяемые в электронике стекла, которые обладают некоторыми свойствами, сильно отличающимися их от обычных стекол, или в которых изменение свойств достигается необычными в стеклоделии методами; рассматриваются также стекла, которым нужная форма придается специальными приемами.

Сюда в первую очередь относятся кварцевые стекла, имеющие исключительные термические свойства, а тангенс угла диэлектрических потерь которых при  $20^{\circ}\text{C}$  на частоте  $1\text{ Мгц}$  составляет всего лишь  $0,1 \cdot 10^{-4}$ . Кварцевые стекла обладают также повышенным светопропусканием по сравнению с обычными стеклами и в настоящее время могут вырабатываться без пороков.

Большое распространение получили спекаемые стекла, которые еще несколько лет назад применялись главным образом при лабораторном изготовлении ножек и сжатых спаев. Теперь они выпускаются в миллионных сериях для полупроводниковых элементов. Детали, вырабатываемые по стеклопорошковой технологии, могут весить десятки килограммов. При спекании применяются значительно более низкие температуры, чем при формировании стекла отливкой или стеклодувными методами, поэтому спеканием можно получать изделия сложной формы и из кварцевого стекла. Соответствующим смешиванием стеклянных порошков можно добиться требуемых свойств.

В этот раздел включены также стеклокристаллические материалы и стеклокристаллические цементы, обладающие высокой механической прочностью и термостой-

костью. Для стеклокристаллических цементов характерно и то, что полученные с их помощью соединения надежно выдерживают нагрев почти до той температуры, при которой они были изготовлены.

В новейших отраслях электроники, например в микромодульной технике, применяются светочувствительные стекла. Плоские изделия заданной формы получают из них облучением ультрафиолетовыми лучами через соответствующий шаблон, проявлением при высокой температуре и последующим вытравливанием облученной части. Этот способ позволяет организовать, например, мелкосерийное изготовление микромодульных плат или плат для изготовления плоских схем.

Совокупность низкоплавких стеклоприпоев, разработанных в настоящее время, дает возможность взаимно спаивать мягкие и твердые стекла.

Стекла с поверхностной проводимостью на вид так же прозрачны, как и необработанные стекла, однако проводящие покрытия поглощают инфракрасное излучение, служат для экранирования электромагнитных волн, а при пропускании через них тока являются источником тепловых излучений для нагрева с определенной длиной волны. В связи с тем, что можно получать покрытия с различными сопротивлениями, такие стекла применяются для производства точных и высокостабильных сопротивлений.

#### **Глава XXXIV. КВАРЦЕВЫЕ СТЕКЛА (ПРОЗРАЧНОЕ КВАРЦЕВОЕ СТЕКЛО; КВАРЦЕВОЕ СТЕКЛО, ВЫРАБАТЫВАЕМОЕ ИЗ КВАРЦИТОВ; КВАРЦЕВОЕ СТЕКЛО, ВЫРАБАТЫВАЕМОЕ ИЗ ИСКУССТВЕННОГО КРЕМНЕЗЕМА)**

Кварцевые стекла получают плавлением окиси кремния и в электронике в настоящее время играют большую роль. Преимуществами кварцевого стекла являются стабильность его свойств в нагретом состоянии, высокая термостойкость, весьма высокое электрическое сопротивление, слабо зависящее от температуры,

исключительные диэлектрические свойства, химическая устойчивость по отношению к многим реагентам, хорошие оптические свойства и, наконец, устойчивость к действию проникающей радиации. Его недостатками являются высокая проникаемость для гелия и для других газов и высокая температура обработки.

1. Термические свойства кварцевого стекла обусловлены тем, что оно не содержит разрыхляющих структуру флюсов. В силу тех же причин его кривая вязкости смещена в сторону более высоких температур. Этим также объясняется стабильность свойств кварцевого стекла при высоких температурах. Однако его рабочая температура ограничена постепенным образованием кристаллической фазы, так что хотя кварцевое стекло может быть на короткое время нагрето до  $1300^{\circ}\text{C}$ , при длительной эксплуатации температура не должна превышать  $1000^{\circ}\text{C}$ , поскольку уже при  $1200^{\circ}\text{C}$  в условиях продолжительной обработки достаточно отчетливо заметна кристаллизация. При кристаллизации стекло постепенно мутнеет и приобретает молочный цвет. Этого явления нельзя предотвратить, однако необходимо иметь в виду, что кристаллизация начинается в тех местах, которые оказываются обогащенными солями щелочных и щелочноземельных металлов, поэтому перед нагреванием необходимо очистить стекло и избегать прикосновения к нему пальцами, так как соли, содержащиеся в следах потных рук, могут явиться катализаторами кристаллизации. Кварцевое стекло лучше всего очищать ватой, смоченной в спирте. В настоящее время вырабатываются кварцевые стекла с пониженным количеством щелочных соединений, которые более устойчивы к кристаллизации (например, стекло Пурсил 453, изготовляемое французской фирмой Quartz—Silice). Частично закристаллизованное кварцевое стекло выдерживает длительную эксплуатацию, если его температура не снижается ниже  $275^{\circ}\text{C}$ , так как при этой температуре происходит изменение кристаллической модификации, сопровождаемое резким изменением коэффициента расширения ( $\beta$ -кристобалит— $\alpha$ -кристобалит). Беловатый налет, возникающий иногда на кварцевом стекле при выдувании, безвреден: он представляет собой сконденсированные пары  $\text{SiO}_2$ .

При конструировании установок из очень чистого кварцевого стекла, которые эксплуатируются при высоких

температурах, следует проявлять осторожность и избегать загрязнений горячих частей стекла. Поэтому при монтаже деталей необходимо по возможности выбирать для прикосновений те участки стекла, которые в последующей эксплуатации слабее нагреваются. Если это невозможно, то необходимо подбирать соответствующие материалы, которые приходят в прямое соприкосновение со стеклом. Для этого пригоден графит максимально возмож-

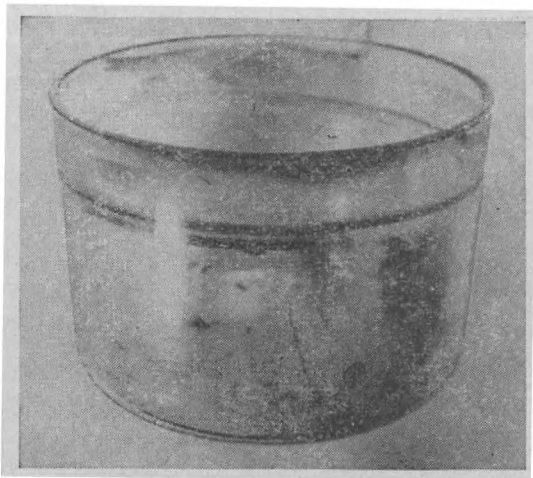


Рис. 106. Тигель из прозрачного кварцевого стекла после выращивания монокристалла кремния; для нагрева был применен графит с содержанием золы менее 10 частей на миллион, в том числе содержание ионов кальция составляет 0,1 части на миллион.

ной чистоты, особенно для изготовления монокристаллов кремния по методу Чохральского, при котором тигель из кварцевого стекла устанавливается в подвергающемся нагреву графитовом кожухе, и для изготовления сплавов металлов.

Графит с большим содержанием щелочных и щелочноземельных металлов способствует быстрой кристаллизации тиглей, так как эти вещества хорошо диффундируют в стекло. На рис. 106 и 107 представлены снимки тиглей из прозрачного кварцевого стекла одного сорта, в которых выращивались монокристаллы кремния

при определенных и одинаковых условиях. В первом случае был применен графит «полупроводниковой чистоты» (марка ЕК 506, изготовитель — фирма Ringsdorf-Werke, ФРГ), в другом — обычный графит. Из рисунков ясно, какое влияние оказали примеси, содержащиеся в графите, на кристаллизацию тиглей.

Из сказанного следует, что необходимо уделять особое внимание выбору инструмента при формовании

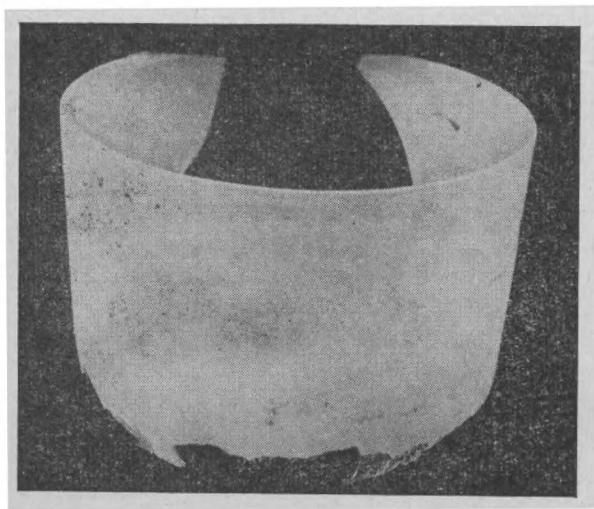


Рис. 107. Тигель из прозрачного кварцевого стекла после выращивания монокристалла кремния; для нагрева был применен графит с содержанием золы 0,5%, в том числе содержание кальция Са составляло 120 частей на миллион.

кварцевого стекла, при котором часто применяют графитовые приспособления неопределенного происхождения без выяснения степени чистоты. Такие приспособления могут значительно ухудшить качество изделий из кварца. О важности использования чистого графита свидетельствует тот факт, что высококачественные кварцевые трубки вытягиваются из графитовых тиглей с очень низким содержанием золы.

2. Высокая термостойкость кварцевого стекла обусловлена низким значением его коэффициента термиче-

ского расширения ( $\alpha_{20-300^\circ\text{C}} = 5,6 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ). Это обстоятельство, однако, вызывает трудности при получении спаев кварцевых стекол с металлами или с другими стеклами (гл. XVI). Непрозрачное кварцевое стекло имеет такой же коэффициент термического расширения, как и прозрачное кварцевое стекло, поэтому эти два вида стекол можно спаивать друг с другом. Нередко, например, производят впаивание прозрачных окошек в непрозрачное кварцевое стекло в химических приборах. Стекло с содержанием 96% кремнезема (Викор) имеет более высокий коэффициент расширения.

3. Стабильность электрического сопротивления кварцевого стекла в широком интервале температур можно объяснить его составом. Наличие примесей приводит к снижению сопротивления кварцевого стекла. Более высокое электрическое сопротивление имеет только алюмосиликатное стекло (табл. 1).

4. Угол диэлектрических потерь для кварцевого стекла, как и для других стекол, тесно связан с содержанием примесей в их составах. Поэтому  $\text{tg } \delta$  непрозрачного кварцевого стекла при частоте 1 Мгц и 20°С равен

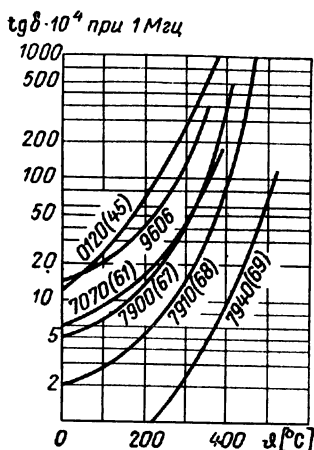


Рис. 108. Зависимость  $\text{tg } \delta$  при частоте 1 Мгц от температуры для кварцевых стекол № 7900, 7910 и 7940 (для сравнения приведены кривые для боросиликатного стекла № 7070 с низкими потерями, для пирокерама № 9606 и для свинцового стекла № 0120(45) с 30% PbO).

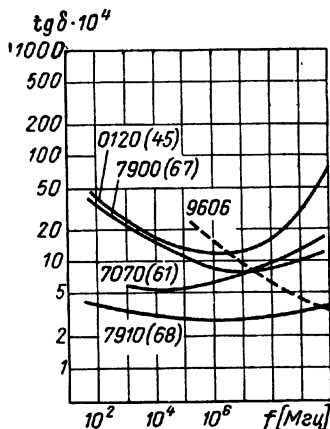


Рис. 109. Зависимость  $\text{tg } \delta$  от частоты для стекол с низкими потерями.

$5 \div 15 \cdot 10^{-4}$ , стекла Викор  $2 \div 5 \cdot 10^{-4}$ , а кварцевого стекла из искусственного кремнезема  $0,1 \cdot 10^{-4}$ . Зависимость угла диэлектрических потерь от температуры для кварцевого стекла по сравнению с другими стеклами приведена на рис. 108. Кварцевые стекла отличаются также слабо выраженными изменениями угла потерь при изменении частоты (рис. 109).

5. Посуда из кварцевых стекол применяется для специальных химических процессов, так как кварцевые стекла устойчивы ко всем кислотам, кроме плавиковой и фосфорной. Наоборот, кварцевое стекло слабо устойчиво к щелочным реактивам. В табл. 28 приведены ве-

Таблица 28

**Растворимость прозрачного и непрозрачного кварцевых стекол в щелочных растворах**

Наименование реагента	Концентрация [%]	Температура реакции [°C]	Растворимость кварцевого стекла [мг/см <sup>3</sup> ]	Время [час]
NH <sub>4</sub> OH	10	20	0,019	100
NaOH	1	20	0,031	100
NaOH	10	18	0,0095	100
KOH	1	20	0,019	100
KOH	30	18	0,027	100
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5	18	0,0015	100
NaOH	5	100	1,50	10
NaOH	8	100	1,21	10
KOH	10,2	100	1,13	10
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	10	100	0,37	10

личины растворимости кварцевого стекла в щелочных растворах. Получение полупроводниковых материалов стало возможным именно благодаря кварцевому стеклу. Для работ с кремнием и германием (выращивание монокристаллов по методу Чохральского, зональная очистка) необходимо также кварцевое стекло с пониженным содержанием посторонних примесей. Кремний плавится в тиглях из кварцевого стекла при  $1410^{\circ}\text{C}$ . При этом возникает опасность диффузионного засорения кремния примесными ионами, содержащимися в стекле.



6. В электронике используется и высокая, по сравнению с обычными стеклами, прозрачность кварцевого стекла к инфракрасным и особенно к ультрафиолетовым лучам. На рис. 110 представлены кривые светопропускания для кварцевых стекол, вырабатываемых фирмой

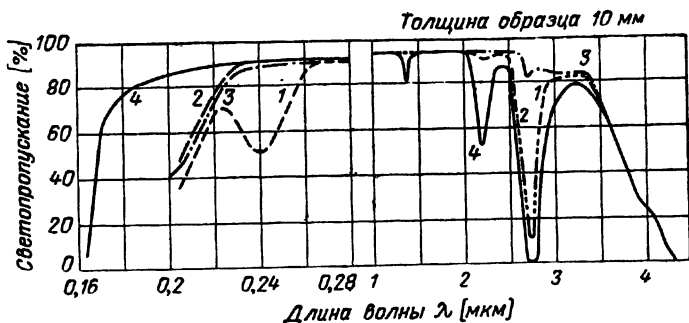


Рис. 110. Кривые светопропускания в ультрафиолетовой и инфракрасной областях для кварцевых стекол, выпускаемых фирмой Heraeus.

Heraeus Quarzschmelze Hanau, ФРГ (Herasil, Homosil, Ultrasil, Infrasil и Suprasil). В инфракрасной области наблюдаются две полосы поглощения при 2,74 и 2,4 мкм, которые обусловлены наличием в стекле воды. Эти полосы поглощения наиболее резко выражены для стекла Suprasil (состав приведен в табл. 29) и слабее всего —

Таблица 29

Содержание примесей в кварцевом стекле, вырабатываемом фирмой Heraeus из искусственного SiO<sub>2</sub>, по сравнению с обычным кварцевым стеклом [64]

Элемент	Suprasil [частей на миллион]	Кварцевое стекло [частей на миллион]
Fe	<0,2	<1
Cu	0,004	0,07
B	0,01—0,1	0,1—0,2
Sb	0,1	
U	—	0,0003—0,0006
H <sub>2</sub> O	1 200—1 300	300—500

для стекла Infrasil. Для упомянутого выше стекла Пурсил 453 также характерна слабо выраженная полоса поглощения.

Прозрачность кварцевого стекла используется при изготовлении ртутнокварцевых ламп, служащих для медицинских целей, для стерилизации и для активизации свечения люминофоров и люминесцентных ламп. Стекла, прозрачные в инфракрасной области, применяются в производстве инфракрасных нагревателей, инфракрасных фотоэлементов и инфракрасных преобразователей изображения. Кварцевые стекла с подавленной полосой поглощения в инфракрасной области применяются в виде откачанных труб также в производстве полупроводниковых материалов для зональной очистки кремния сверхвысокой чистоты для полупроводниковых элементов. Температура трубы из кварцевого стекла должна быть возможно ниже во избежание испарения даже ничтожных количеств примесей [64].

7. Кварцевое стекло по сравнению с другими стеклами значительно более устойчиво к радиоактивному излучению. Только при  $1,4 \cdot 10^{10}$  *p* появляется едва заметная синеватая окраска, сопровождаемая потерей прозрачности в ультрафиолетовой области. Кварцевое стекло также весьма устойчиво к электронной бомбардировке.

**Виды кварцевых стекол.** В зависимости от вида используемого кремнезема кварцевые стекла можно разделить на следующие группы:

а) непрозрачное кварцевое стекло (в качестве сырья используется чистый кварцевый песок);

б) прозрачное кварцевое стекло (в качестве сырья используется горный хрусталь, кварциты или жильный кварц);

в) кварцевое стекло из искусственного  $\text{SiO}_2$  (в качестве сырья используется аморфный кремнезем, получаемый химическим путем, максимально свободный от посторонних примесей).

Непрозрачное кварцевое стекло выглядит молочно-мутным, так как содержит в себе большое количество пузырьков и капилляров. Благодаря высокой термостойкости оно используется для изготовления химической аппаратуры, печей, сушилок и т. п. Невысокая механическая прочность в данном случае не является недостат-

**Диэлектрические свойства кварцевых стекол  
фирмы Corning G. W.**

Вид стекла	96%-ное кварцевое стекло	96%-ное кварцевое стекло с пониженными диэлектрическими потерями	Кварцевое стекло из искусственного SiO <sub>2</sub>
Номер стекла	7900 (67)	7910	7940 (69)
Логарифм удельного электрического сопротивления $\log \rho$ при 250° С при 350° С	9,7 8,1	11,2 9,2	11,8 10,2
Удельная диэлектрическая проницаемость $\epsilon$ при 1 Мгц и 25° С	3,8	3,8	3,8
Тангенс угла потерь $\operatorname{tg} \delta$ при 1 Мгц и 25° С 350° С 500° С	$5 \cdot 10^{-4}$ $100 \cdot 10^{-4}$ $\sim 4\,000 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$ $30 \cdot 10^{-4}$ $170 \cdot 10^{-4}$	$0,1 \cdot 10^{-4}$ $5 \cdot 10^{-4}$ $70 \cdot 10^{-4}$
Коэффициент потерь $\epsilon \cdot \operatorname{tg} \delta$ при 1 Мгц и 25° С	$19 \cdot 10^{-4}$	$7,6 \cdot 10^{-4}$	$0,38 \cdot 10^{-4}$

ком, так как из этого стекла вырабатываются главным образом толстостенные детали. Оно значительно дешевле, чем прозрачное кварцевое стекло.

Прозрачное кварцевое стекло применяется обычно в электронике. Для оптических целей оно выпускается без пузырей и свилей. Подавляющее большинство этих стекол вырабатывается из природного сырья. Химическая чистота стекла в значительной степени определяется качеством сырья.

Кварцевое стекло, получаемое из искусственного кремнезема, имеет исключительно высокие диэлектрические свойства, высокое электрическое сопротивление и высокую прозрачность в ультрафиолетовой области. Это стекло имеет наименьший коэффициент диэлектрических потерь из всех известных нам материалов. Его высокая химическая чистота используется при получении полупроводниковых материалов. Окись кремния в большинстве случаев получается из четыреххлористого кремния.

Большое значение при получении кремния для полупроводниковых элементов имеет низкое содержание в нем бора. Фирма Corning G. W. вырабатывает кварцевое стекло из искусственного кремнезема под названием Fused Silica № 7940 (69) с высокими диэлектрическими свойствами (табл. 30), изделия сложной формы

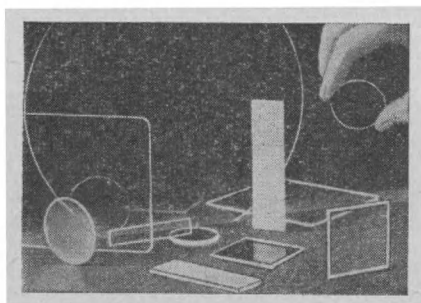


Рис. 111. Пластинки из прозрачного кварцевого стекла № 7940, вырабатываемые фирмой Corning G. W., предназначенные для защиты солнечных батарей в искусственных спутниках.

изготавливаются из стеклопорошков прессованием и их последующим спеканием под названием Multiform Fused Silica № 7940 М. Стекло для полупроводниковой техники отличается тем, что у него полностью отсутствует полоса поглощения в инфракрасной области (№ 7943). На рис. 111 приведены снимки оптически бездефектных пластин из кварцевого стекла № 7940.

### Глава XXXV. СТЕКЛО С СОДЕРЖАНИЕМ $\text{SiO}_2$ СВЫШЕ 96% (ВИКОР) [65]

Стекло Викор по своим свойствам близко к прозрачному кварцевому стеклу. В связи с наличием в его составе некоторого количества других окислов кривая вязкости значительно смещена в сторону более низких температур, что создает удобства при обработке его на огне. Это стекло можно спаивать кислородно-газовым пламенем, в то время как кварцевое стекло способно к спаиванию только в кислородно-водородном пламени,

Электрические свойства стекла Викор несколько хуже, чем свойства кварцевого стекла (табл. 30). Благодаря большей простоте обработки на горелке при производстве специальных передающих электронных ламп стеклу Викор отдается предпочтение перед кварцевым стеклом. Названия стекол — Викор (Vycor), а также Vycor Brand — являются коммерческими названиями фирмы Corning G. W., где они были разработаны.

Производство стекол Викор основано на том, что стекло, состоящее из 75%  $\text{SiO}_2$ , 20%  $\text{B}_2\text{O}_3$  и 5% окислов щелочных металлов, при длительной термической обработке в области температур, близких к температуре размягчения, ликвидирует на две фазы, одна из которых растворяется в кислотах. В результате растворения одной фазы образуется тонкопористый каркас  $\text{SiO}_2$ , который при нагревании до температуры около  $1000^\circ\text{C}$  спекается, образуя прозрачное кварцевое стекло, содержащее около 3% окиси бора и следы щелочных окислов. Выщелачивание производится в 3N горячей соляной кислоте или 5N серной кислоте. В течение приблизительно 8 час выщелачивается стекло толщиной в 1 мм. Одновременно при кислотной обработке из стекла удаляются и следы других нежелательных окислов, например  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . В связи с тем, что на поверхности стекла при испарении других окислов в процессе отжига образуется пленка с большим содержанием  $\text{SiO}_2$ , препятствующая проникновению кислот внутрь стекла, необходимо сначала протравить стекло в плавиковой кислоте и только потом — в остальных кислотах. Разбухание стекла при выщелачивании ограничивают добавлением в травильный раствор хлористого калия или хлористого аммония.

При изготовлении стекла Викор с пониженными диэлектрическими потерями (№ 7910) промывка после выщелачивания должна проводиться в воде, тщательно очищенной от примесей, особенно от остатков коллоидного железа; при дальнейших обработках необходимо максимально избегать загрязнений. Нагрев стекла Викор перед спеканием производят в восстановительной атмосфере, которая обеспечивает восстановление отличающейся сильным поглощением ультрафиолетовых лучей структурной группы  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Достоинством описанного способа получения кварцевого стекла является то, что из исходного стекла можно формовать детали

обычными стекольными методами; при этом исходное стекло варится в обычных стекловаренных печах при температуре около  $1400^{\circ}\text{C}$ , в то время как для получения кварцевого стекла необходима температура варки около  $1700^{\circ}\text{C}$ . Недостатком этого способа является то, что при спекании происходит значительное изменение формы изделия; кроме того, максимальная толщина изделий составляет около 3 мм.

Пористый полупродукт может быть использован как фильтрующий материал для жидкостей и газов, а порошок из него можно обрабатывать методами, обычными для изготовления стеклопорошковых изделий. Этот способ позволяет изготавливать предметы точной формы любых толщин и размеров. Изделия, однако, оказываются непрозрачными.

## Глава XXXVI. СТЕКЛА, ПОЛУЧАЕМЫЕ СПЕКАНИЕМ ПОРОШКОВ

Окончательная форма изделий из спеченных стекол получается в результате нагревания стеклянного порошка до температуры, при которой отдельные зерна взаимно остекловываются. В зависимости от выбранной температуры спекания получают пористые или вакуумплотные детали. В первом случае стекло пронизано тончайшими капиллярами, во втором случае эти капилляры закрываются, образуя мелкие поры, придающие спеченному стеклу характерный вид и свойства, отличающие его от исходного стекла. Температура спекания стеклопорошков значительно ниже, чем температура формования стекла отливкой или выдуванием. Например, барийлитиевое стекло (10), применяемое для производства баллонов кинескопов, имеет температуру формования  $1010^{\circ}\text{C}$  (вязкость при этом равна  $10^4$  пуаз), а температуру спекания  $660^{\circ}\text{C}$ . Как будет показано в гл. XXXVII, температура спекания может быть еще снижена.

Под спеченными стеклами в широком смысле подразумеваются стекла, которые перед применением были измельчены в порошок и которым спеканием придана определенная форма. В зависимости от температуры спекания стекла делятся на пористые и вакуумплотные. Вакуумплотные стекла получают спеканием либо при

верхней температуре остекловывания, либо при еще более высокой температуре. В этом случае пузырьки из стекла исчезают. Классификация спеченных стекол видна из табл. 31.

Таблица 31  
Классификация стекол, получаемых спеканием



Среди пористых порошковых стекол, полученных спеканием, находят применение фритты для фильтрации растворов или газов. Пенообразные стекла (пеностекла) вырабатываются спеканием порошков с добавлением пенообразующих веществ, которые вызывают в размягченном стекле образование многочисленных пузырей, в большей или меньшей степени закрытых. Плотность пеностекла значительно ниже, чем плотность воды. Пеностекло широко применяется в строительстве, где используют его низкую теплопроводность и способность к эффективной звукоизоляции. Фирма Corning G. W. вырабатывает пеностекло с сотообразной структурой пузырей, имеющих удлиненную форму. Этот материал выпускается под названием Сегсог и подобно ситаллам вырабатывается в закристаллизованном виде. Поскольку он выдерживает длительный прогрев при  $1100^{\circ}\text{C}$  и имеет низкий отрицательный коэффициент термического расширения ( $\alpha_{25-300^{\circ}\text{C}} = -2 \cdot 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ), его применяют

в качестве эффективного носителя катализаторов (рис. 112).

Вакуумплотные стекла, спекаемые при температуре, значительно превышающей верхнюю температуру остекловывания зерен стеклопорошка, под влиянием сильного снижения вязкости теряют большинство закрытых пор и поэтому вновь приобретают свойства исходного стекла. Размол в порошок производят для того, чтобы получить тонкие покрытия из этого стекла на металлах или на других стеклах распылением или погружением в суспензию порошкообразного стекла в соответствующих разбавителях.

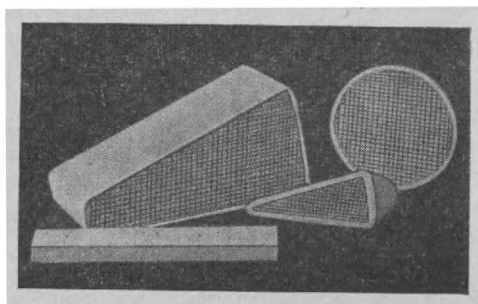


Рис. 112. Заготовки из пеностекла с сотообразной структурой марки Церкор (Cercor, Corning G. W.).

В электронике наибольшее значение имеют стекла, спекаемые при верхней температуре остекловывания, в результате чего получают вакуумплотные детали, которые, однако, содержат много закрытых пор.

Степень отклонения свойств спеченного стекла от свойств исходного стекла зависит от количества и размеров пор. Таким образом, свойства спеченных стекол можно менять как изменением объема закрытой пористости, так и смешиванием порошков стекол с различными свойствами. При этом образуются смешанные спеченные стекла, которые в зависимости от вида порошков могут быть типа стекло—стекло, стекло—керамика, стекло—металл и стекло—слюда [66].

Объем закрытой пористости может быть увеличен применением тонкозернистого порошка. На рис. 113 представлена зависимость пористости от размера зерен для



некоторых чехословацких стекол, применяемых для спаивания. Благодаря наличию закрытых пор диэлектрические свойства спеченных стекол обычно улучшаются по сравнению с исходным стеклом. С возрастанием пористости удельное сопротивление значительно увеличивается (рис. 114), а диэлектрическая проницаемость, так же как и  $\text{tg } \delta$ , обычно снижается. Весьма резко выражены изменения теплопроводности, которая для стекла со сниженной только на 15% плотностью, составляет 75% от теплопроводности исходного стекла. Большое значение имеет то, что спеченное стекло выдерживает при спаивании более сильные различия в коэффициентах расширения и имеет более высокую термостойкость. Наоборот, механическая прочность спеченного стекла по сравнению с исходным стеклом снижается; уменьшается и прочность на электрический пробой, что объясняется ионизацией газов, содержащихся в его порах. Недостатком спеченного стекла является то, что с уменьшением размеров зерна повышается его склонность к кристаллизации, поэтому, когда условия эксплуатации способны вызвать кристаллизацию, применяются стекла, имеющие низкую склонность к кристаллизации.

Свойства спеченных стекол можно менять путем смешивания порошков с различными свойствами и различной зернистостью. При спекании мягких стекол часто имеет место деформация изделий. До какой-то степени это явление можно предотвратить, добавляя в основную композицию порошка твердое стекло и проводя спекание при температурах, соответствующих температуре

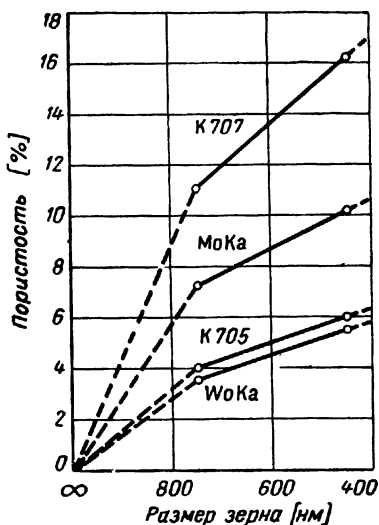


Рис. 113. Содержание пор  $P$  в спеченном стекле в зависимости от размеров зерен порошка [67].

спекания мягкого стекла. Такое сочетание приемлемо и при получении спаев, в которых нежелательна излишняя деформация предварительно прессованных изделий. Правильно выбранная температура спаивания с металлом компонента из мягкого стекла гарантирует хорошее смачивание, а каркас из твердого стекла обеспечивает

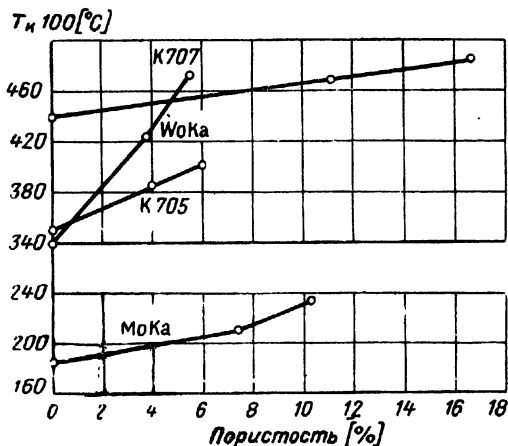


Рис. 114. Зависимость  $T_k - 100$  от содержания пор для стекол, получаемых спеканием порошков [67].

сохранение формы. Путем смешивания порошков можно также получить необходимое значение коэффициента термического расширения и добиться требуемых значений электрических свойств. Было найдено [68], что боль-

#### Свойства смешанных спеченных стекол (барийлитиевое (10))

Состав стекла	Температура остекловывания [°C]	Линейная усадка [%]	Коэффициент термического расширения $\alpha_{20-300}^{\circ\text{C}}$ [°C <sup>-1</sup> ]	
			измерено	вычислено
Барийлитиевое (I)	660	18,0	$95,1 \cdot 10^{-7}$	—
75% I + 25% II	720	20,8	$85,2 \cdot 10^{-7}$	$83,4 \cdot 10^{-7}$
50% I + 50% II	790	21,3	$74,0 \cdot 10^{-7}$	$71,6 \cdot 10^{-7}$
25% I + 75% II	800	20,3	$63,9 \cdot 10^{-7}$	$65,99 \cdot 10^{-7}$
KS50 (II)	800	17,3	$58,1 \cdot 10^{-7}$	—

шинство свойств меняется линейно; таким образом, их можно рассчитывать по формуле

$$V = \frac{aV_1 + (100 - a)V_2}{100}, \quad (43)$$

где  $V$  — свойство смешанного стекла;

$V_1$  — свойство первого исходного стекла;

$V_2$  — свойство второго исходного стекла;

$a$  — содержание в смеси первого исходного стекла в весовых процентах.

Коэффициент термического расширения по этой формуле можно вычислить с точностью  $\pm 2-4 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ , температуру трансформации — с точностью  $\pm 10-15^\circ\text{C}$ , объемный вес — с точностью  $\pm 0,01-0,02$ , тангенс угла диэлектрических потерь — с точностью  $\pm 5 \cdot 10^{-4}$ , а расчетные значения  $T_K-100$  часто значительно превышают данные, полученные измерениями.

Неблагоприятной особенностью использования смешанных стекол является склонность некоторых смесей к кристаллизации, несмотря на то, что отдельные компоненты, входящие в состав смеси, устойчивы к ней. В табл. 32 приведены свойства стекол, получаемых спеканием смеси порошков барийлитиевого стекла (10) и стекла KS50 (5) в различных соотношениях друг с другом (приводятся результаты расчетов и измерений).

Спеченные стекла типа стекло—металл при увеличении содержания металла приобретают некоторые свой-

Таблица 32  
обозначено цифрой I, стекло KS50 (5) — цифрой II [68]

$T_g$ [°C]		$T_K-100$ [°C]		tg $\delta$ при 1 Мгц и 20° С	
измерено	вычислено	измерено	вычислено	измерено	вычислено
450	—	307	—	$20 \cdot 10^{-4}$	—
475	486	287	281	$31 \cdot 10^{-4}$	$35 \cdot 10^{-4}$
526	522	281	255	$38 \cdot 10^{-4}$	$50 \cdot 10^{-4}$
570	558	253	253	$50 \cdot 10^{-4}$	$65 \cdot 10^{-4}$
595	—	203	—	$80 \cdot 10^{-4}$	—

ства металлов, например электропроводность, сохраняя, однако, и основные свойства стекол, в частности возможность спайвания с другими стеклами (о спеченном материале системы кварцевое стекло — молибден см. § 38).

## Глава XXXVII. СТЕКЛА, ПОЛУЧАЕМЫЕ ПО СТЕКЛОПОРОШКОВОЙ ТЕХНОЛОГИИ (МЕТОД МУЛЬТИФОРМ)

В то время как спеченные стекла получают в нагретой до высокой температуры форме, куда свободно, без связки, насыпается стеклянный порошок, стеклопорошковые стекла изготавливают несколько иначе: стеклянные порошки смешиваются с органической связкой; прессованием на прессах или другим способом из них формуется детали, которые затем устанавливаются в печь и после выжигания связок нагреваются до температуры остекловывания. Стеклопорошковые изделия, учитывая метод их формования, вырабатывают из более тонких порошков, поэтому они почти абсолютно белые по сравнению со спеченными стеклами, которые могут вырабатываться из порошков с размерами зерен 0,8 мм и более. Для изготовления мелких деталей применяют только прессование, для крупных деталей — технологию изготовления керамических изделий.

Достоинством описываемого процесса является то, что по сравнению с получаемыми прямым спеканием стеклами температура спекания стеклопорошковых изделий несколько снижена, поскольку в результате прессования достигается более тесный контакт между тонкими частицами спекаемого стекла. Другое преимущество состоит в том, что такой способ позволяет производить миниатюрные изделия сложной формы с очень точным соблюдением размеров, а также предметы весом в несколько десятков килограммов, которые трудно формовать обычными методами. Поэтому при подборе специальных стекол нет необходимости вводить ограничения, связанные с условиями формования

изделий из стекломассы, так как стеклопорошковый метод позволяет формовать стекла и с очень крутой кривой вязкости. Важным фактором является и экономичность такой технологии, так как можно использовать стекла почти без отходов; могут использоваться и бракованные заготовки, полученные другими способами. Так, из бракованных изделий из стекла Викор изготавливается порошок, который подвергается дальнейшему травлению в кислотах; в результате может быть получен более чистый продукт, чем исходное стекло; этим достигается улучшение его свойств. Кварцевое стекло, полученное по стеклопорошковой технологии, непрозрачно.

Как и при изготовлении спеченных стекол без связи, при описываемом стеклопорошковом методе можно взаимно смешивать различные порошки или добавлять к стеклу дополнительные, в том числе красящие, окислы, которые вызывают окраску стекла или придают ему иные свойства, например способность смачивать поверхность металлов.

Фирма Corning G. W. для стеклопорошковой технологии применяет следующие стекла, обладающие склонностью к кристаллизации: кварцевое стекло № 7940(69), стекло № 7900(67), стекло с низкими диэлектрическими потерями № 7070(61), коваровое стекло № 7052(59), высокосвинцовое стекло № 7570(63), стекло для кинескопов телевизоров № 9010(74) и свинцовое стекло № 0120(45). Из чехословацких стекол для стеклопорошковой технологии пригодны стекла PN(6), PN50(7), свинцовое (8), KS50(5), K707(2), WoKa(3), MoKa(5) и барийлитиевое (10).

Методом стеклопорошковой технологии можно обрабатывать и стеклокристаллические материалы.

## Глава XXXVIII. СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ (СИТАЛЛЫ) [69, 70]

Эти материалы получают путем принудительной кристаллизации стекол; их относят к разделу стекол, поскольку они варятся и формируются, как обычные стекла. После придания изделию заданной формы его подвергают дальнейшим обработкам, приводящим

к микрокристаллизации с соответствующим изменением свойств. Готовые изделия напоминают керамику, откуда и произошло американское название этих стекол — пирокерам (Pyroceram). Разработанные в Чехословакии стекла этого типа носят общее название кристон (Kriston), а в СССР — ситаллы.

Способ получения этих материалов основан на том, что обработка стекол по соответствующим тепловым режимам вызывает их спонтанную кристаллизацию. Первичные зародыши кристаллизации возникают в ситаллизирующемся стекле либо в результате ультрафиолетового облучения (светочувствительные стекла), либо под влиянием специальных добавок, являющихся катализаторами кристаллизации. В результате сплошной микрокристаллизации материалы приобретают белый цвет, придающий им вид фарфора. Наиболее часто в качестве катализатора кристаллизации используется двуокись титана  $TiO_2$ .

В массовой продукции фирмы Corning G. W. два вида таких составов обозначены № 9606 и 9608. Ситалл № 9606 синтезирован в системе  $SiO_2-Al_2O_3-MgO$ , а № 9608 — в системе  $SiO_2-Al_2O_3-Li_2O$ . Нуклеация в обоих составах вызывается присутствием  $TiO_2$ .

Таблица 33

**Физические свойства одного из стеклокристаллических материалов по сравнению с исходным стеклом**

Свойства	Исходное стекло	Закристаллизованное стекло (светочувствительное)
Объемный вес	2,335	2,393
Коэффициент термического расширения $\alpha_{0-300^\circ C}$ [ $^\circ C^{-1}$ ]	$83 \cdot 10^{-7}$	$100 \cdot 10^{-7}$
Тангенс угла диэлектрических потерь $tg \delta$		
при 60 гц	$53 \cdot 10^{-2}$	$53 \cdot 10^{-4}$
при 1 Мгц	$150 \cdot 10^{-4}$	$27 \cdot 10^{-4}$
Диэлектрическая проницаемость		
при 60 гц	9,75	5,5
при 1 Мгц	6,9	5,2

Диэлектрические свойства ситалла Corning № 9606 в сравнении с диэлектрическими свойствами стекла Corning № 7070 (61) с низкими потерями

Температура	20° C		300° C		500° C	
	9606	7070	9606	7070	9606	7070
Номер ситалла или стекла	9606	7070	9606	7070	9606	7070
Диэлектрические свойства при частоте 10 <sup>10</sup> гц:						
$\epsilon$	5,58	4,00	5,60	4,30	8,80	—
$\text{tg } \delta$	15 · 10 <sup>-4</sup>	6 · 10 <sup>-4</sup>	154 · 10 <sup>-4</sup>	50 · 10 <sup>-4</sup>	~4 000 · 10 <sup>-4</sup>	—
$\epsilon \cdot \text{tg } \delta$	0,008	0,002	0,090	0,020	3,600	—
Диэлектрические свойства при частоте 10 <sup>10</sup> гц:						
$\epsilon$	5,45	4,00	5,51	4,02	5,53	4,08
$\text{tg } \delta$	3,3 · 10 <sup>-4</sup>	19 · 10 <sup>-4</sup>	7,5 · 10 <sup>-4</sup>	30 · 10 <sup>-4</sup>	15,2 · 10 <sup>-4</sup>	70 · 10 <sup>-4</sup>
$\epsilon \cdot \text{tg } \delta$	0,002	0,008	0,004	0,120	0,008	0,029

В процессе кристаллизации происходят существенные изменения физических свойств материала по сравнению с исходным стеклом (табл. 33). Сильно возрастают прочность, твердость, износоустойчивость, существенно повышается вязкость, которая не соответствует кривым вязкости стекол, значительно возрастает устойчивость при высоких температурах. Кристаллическая решетка препятствует перемещению ионов, поэтому улучшаются также и диэлектрические свойства. В табл. 34 приведены диэлектрические свойства ситалла Corning № 9606 в сравнении с диэлектрическими свойствами стекла Corning № 7070 с низкими потерями. У некоторых типов ситаллов отношение прочности к плотности составляет 86,05, т. е. значительно выше, чем для алюминия (14,3) и для нержавеющей стали (10,1). С изменением объемного веса после кристаллизации меняется и объем материала приблизительно на 1%. Эти свойства стеклокристаллических материалов позволяют применять их для изготовления конусов головок управляемых снарядов, где размещаются наводящие устройства. Стеклокристаллические материалы производятся в самых различных формах и находят применение благодаря прочности, твердости и термостойкости. В Европе до недавнего времени эти материалы использовала французская фирма Sovirel, изготавливая из них кухонную и столовую посуду.

### Глава XXXIX. СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СТЕКЛА (ФОТОФОРМ, ФОТОСИТАЛЛ)

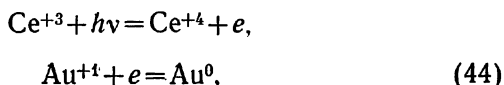
Эти стекла, как и ситалловые, были разработаны Стуки, который обнаружил, что закристаллизовавшиеся стекла значительно быстрее растворяются в плавиковой кислоте, чем исходные стекла.

Согласно патенту Стуки (1957 г.) светочувствительные кристаллизующиеся стекла состоят в большинстве случаев из  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , причем отношение процентного содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  к  $\text{Li}_2\text{O}$  должно быть более 1,7. Катализаторами кристаллизации являются фоточувствительные элементы (Au, Ag, Cu, Pt, Pd), которые в виде солей добавляются в шихту. Кроме



того, стекло в качестве сенсibilизатора, поглощающего ультрафиолетовые лучи, должно содержать окись церия.

Фоточувствительная реакция протекает по схеме



где  $h$  — постоянная Планка,  
 $\nu$  — частота излучения.

В результате ультрафиолетового облучения при температуре около  $550^\circ\text{C}$  по всему объему стекла возникают коллоидные частицы фоточувствительного золота, которые коагулируют и образуют кристаллические зародыши, на этих зародышах выделяется кристаллическая фаза — микрокристаллы метасиликата лития  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ . Затем температуру повышают приблизительно на  $50^\circ\text{C}$  и выдерживают стекло при этой температуре довольно долго, чтобы образовалось возможно большее число микрокристаллов. Эти микрокристаллы предотвратят деформацию стекла во время конечной термообработки. При этом происходит окончательная кристаллизация материала с фазовым переходом метасиликата лития в дисиликат лития  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ .

Конечная кристаллизация проводится при высокой температуре. Стекловидная фаза остается в небольших количествах. Облучение наиболее эффективно при длинах волн  $300\text{—}350 \cdot 10^{-10}$  м, его источником могут служить дуговая или ртутная лампа.

Открытие повышенной скорости растворения облученной и закристаллизованной частей стекла по сравнению с необлученной и незакристаллизованной позволило путем облучения светочувствительных стекол ультрафиолетовым светом через маски осуществлять изготовление плоских изделий почти любой формы; после кристаллизации облученная часть удаляется травлением (фотоформ). Отношение скоростей травления облученной и необлученной частей составляет около 15:1. Соответствующим подбором формы шаблона и времени травления можно изготовить стеклянную деталь с вытравленными углублениями или отверстиями, а также изготовить из одной пластины — несколько мелких деталей.

Такой способ позволяет создавать изделия с достаточно точным соблюдением формы. Однако при вытравливании отверстий ширина их сужается в направлении вглубь, так как с поверхности начинается растворяться и незакристаллизованное стекло. Считая, что соотношение скоростей травления закристаллизованных и незакристаллизованных участков составляет 15:1, стенки отверстия в направлении оси освещающего пучка сближаются на конце в таком же отношении. Если

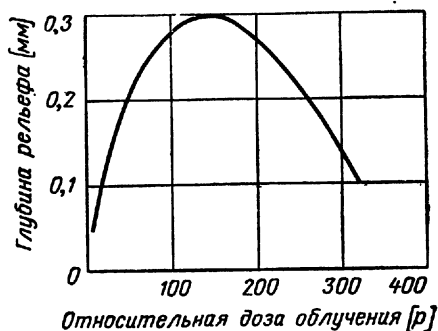


Рис. 115. Зависимость глубины рельефа в стекле, содержащем светочувствительное серебро, от относительной дозы облучения ультрафиолетовыми лучами [71].

необходимо получать сквозные отверстия, облучение следует проводить с обеих сторон; при этом ширина отверстия минимальна в середине. Из фотоформа получают сетки, имеющие более 80 000 отверстий на квадратный сантиметр.

Отклонения размеров отверстий, возникающие в основном при вторичной кристаллизации, в значительной степени можно ограничить компенсацией формы негатива, применяемого при экспозиции. Фирма *Corning G. W.* вырабатывает пластинки из фотоформа с максимальными размерами  $30 \times 45$  см при толщине от 1 до 6 мм. Скорость травления возрастает с возрастанием длительности облучения. Фандерлик [71] обнаружил, что после определенной длительности облучения растворимость после проявления кристаллизацией (соляризацией) снижается (рис. 115). Это явление можно объяснить тем, что металлические зародыши кристаллизации, возникающие в результате

фотореакции, при коагуляции во время термообработки должны достигнуть определенных размеров, которые могут обеспечить начало кристаллизации. С возрастанием длительности облучения растет число зародышей, а вместе с тем повышается степень кристаллизации силикатной фазы. При определенной концентрации фоточувствительного металла, по-видимому, существует граница дозы облучения, выше которой возникает такое количество зародышей, что они не могут вырасти до

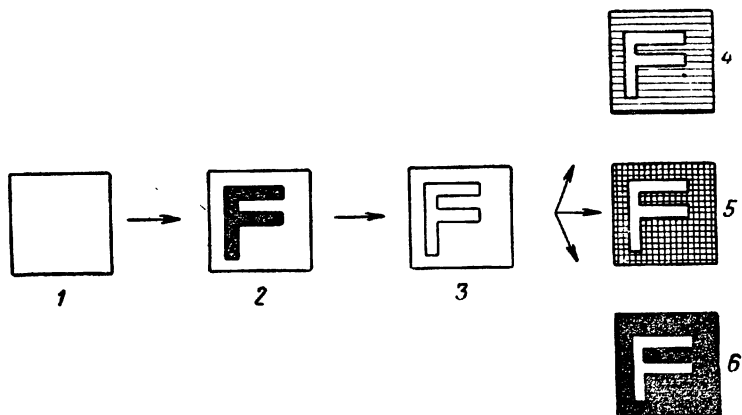


Рис. 116. Последовательность процессов травления изображения и получения фотоситалла:

1 — прозрачное стекло; 2 — стекло после экспозиции и проявления; 3 — стекло после травления; 4, 5 — частичная (предварительная) кристаллизация; 6 — фотоситалл.

размеров, обеспечивающих кристаллизацию на них силикатов.

Если светочувствительное стекло после травления снова облучить и подвергнуть термообработке, то оно закристаллизуется. Таким путем можно значительно улучшить некоторые свойства стекла. Такой материал в СССР получил название фотоситалла. В зависимости от термообработки можно получить те или иные закристаллизованные стекла. При меньшей степени кристаллизации преобладает окраска, обусловленная присутствием фоточувствительного металла, так что с повышением температуры получают коричневая, черная и, наконец, молочно-белая окраски. При этом меняются и физические свойства материала (табл. 35).

Последовательность обработки фотоформа представлена на рис. 116, где 1 обозначено прозрачное фотоформное стекло, 2 — стекло после экспозиции и проявления изображения, 3 — стекло после вытравливания изображения (В), 4,5 — фотоформ С,Е и 6 — фотоситалл F (буквенные обозначения относятся к табл. 35).

Таблица 35

Свойства фоточувствительных стекол

Вид стекла	Фотоформ			Фотоситалл
	В	С	Е	Ф
Коэффициент термического расширения $\alpha_{20-100^\circ\text{C}}$ [ $^\circ\text{C}^{-1}$ ]	$83 \cdot 10^{-7}$	$86 \cdot 10^{-7}$	$86 \cdot 10^{-7}$	$104 \cdot 10^{-7}$
Нижняя температура отжига [ $^\circ\text{C}$ ]	422	586	586	600
Верхняя температура отжига [ $^\circ\text{C}$ ]	452	634	634	650
Объемный вес	2,36	2,37	2,37	2,37
Удельное сопротивление при $25^\circ\text{C}$ [ом·см]	$5 \cdot 10^{12}$	$6 \cdot 10^{15}$	$6 \cdot 10^{15}$	$6 \cdot 10^{15}$
Тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ при 1 Мгц и $25^\circ\text{C}$ и $200^\circ\text{C}$	$50 \cdot 10^{-4}$ $130 \cdot 10^{-4}$	$30 \cdot 10^{-4}$ $210 \cdot 10^{-4}$	$30 \cdot 10^{-4}$ $210 \cdot 10^{-4}$	$60 \cdot 10^{-4}$ $140 \cdot 10^{-4}$
Диэлектрическая проницаемость $\epsilon$ при 1 Мгц и $25^\circ\text{C}$	6,5	5,7	5,7	5,6
Коэффициент потерь $\epsilon \cdot \text{tg } \delta$	0,033	0,017	0,017	0,034

## § 58. Стекла, чувствительные к $\gamma$ -лучам [72]

Эти специальные стекла применяются для измерения  $\gamma$ -излучений. После облучения  $\gamma$ -лучами стекла сами становятся вторичными источниками излучения (после

бсвещения ультрафиолетовым светом). Интенсивность люминесценции прямо пропорциональна дозе  $\gamma$ -облучения, поэтому стекла могут быть использованы в качестве измерительной детали дозиметра. Они чувствительны к излучению от 5 до 1 000 р.

## Глава XL. СТЕКЛОПРИПОИ (НИЗКОПЛАВКИЕ СТЕКЛА) [73, 74]

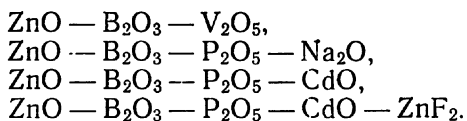
Стеклоприпои представляют собой легкоплавкие стекла с малой вязкостью и низким значением поверхностного натяжения при температурах спаивания от 400 до 600°С. Они применяются в стеколделии для украшения и для изготовления оттисков с печатей и значков, но наиболее широко — в технике изготовления спаев. Здесь используется в первую очередь тот факт, что при помощи стеклоприпоев стекла можно соединять при значительно более низких температурах, чем при прямом их спаивании (это не относится к некоторым чувствительным деталям системы электродов, которые впаиваются в стеклянную оболочку). Достоинством применения стеклоприпоев является также то, что при правильном их подборе не происходит деформации соединяемых стекол. В настоящее время существует большое количество стеклоприпоев с коэффициентами термического расширения от 40 до  $120 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , так что с их помощью можно спаивать практически любые стекла. Для многокомпонентных стеклоприпоев характерна устойчивость к воздействию влаги. Однако необходимо иметь в виду, что напряжения в спаях даже при малых различиях в коэффициентах термического расширения припоев и спаиваемых стекол оказываются выше, чем при прямом спаивании, так как слой припоя очень тонок и взаимного смешивания стекол, как при обычном прямом спаивании, не происходит.

Для предотвращения деформации спаиваемых мест необходимо, чтобы спаивание осуществлялось при температурах, при которых деформация деталей невозможна. Стекло не деформируется при вязкости  $10^{13}$  пуаз, смачивание происходит при вязкостях от  $10^4$  до  $10^6$  пуаз. Таким образом, если спаивают свинцовое стекло, то вязкость  $10^{13}$  пуаз достигается при температу-

ре около  $420^{\circ}\text{C}$ . При этой же температуре стеклоприпой должен иметь вязкость около  $10^5$  пуаз. Температура  $420^{\circ}\text{C}$  может считаться температурой спаивания для мягких стекол; для твердых стекол температура спаивания должна быть на  $100\text{--}150^{\circ}\text{C}$  выше.

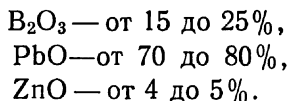
Стеклоприпой в основном относится к системе  $\text{B}_2\text{O}_3\text{—PbO}$ , которая является стеклообразующей в широком интервале составов. Однако поскольку влагостойкость таких стекол чрезвычайно низка, необходимо вводить в их состав окись цинка  $\text{ZnO}$ . Припои системы  $\text{B}_2\text{O}_3\text{—PbO—ZnO}$  уже находят техническое применение. Путем изменения их состава можно получать необходимые значения коэффициентов термического расширения. Склонность к кристаллизации подавляется добавлением кремнезема, и стеклоприпои, синтезированные в системе  $\text{B}_2\text{O}_3\text{—PbO—ZnO—SiO}_2$ , наиболее широко распространены в технике.

Для некоторых целей добавление окиси свинца может оказывать отрицательное влияние, особенно при необходимости проводить спаивание в восстановительной атмосфере. В этом случае необходимо использовать припой, не содержащий свинца, так как восстановленный свинец нарушает прочность соединения и обуславливает возникновение проводимости. В этих случаях применяются припои следующих систем:



Температура спаивания для этих припоев несколько более высока, поэтому они пригодны только для спаивания твердых стекол.

Мах [75] исследовал стеклоприпой для системы  $\text{B}_2\text{O}_3\text{—PbO—ZnO}$  со следующим содержанием компонентов:



Коэффициенты термического расширения этих припоев меняются в пределах от  $84$  до  $103 \cdot 10^{-7} \text{C}^{-1}$ . Эта область перекрывает область коэффициентов термиче-

ского расширения мягких стекол, применяемых в спаях, поэтому Мах рекомендует производить точное регулирование коэффициента расширения путем изменения содержания окиси свинца PbO в соответствии с диаграммой, изображенной на рис. 117. Пользуясь этой диаграммой, можно точно установить коэффициент термического расширения стеклоприпоя, что наиболее важно для получения спаев.

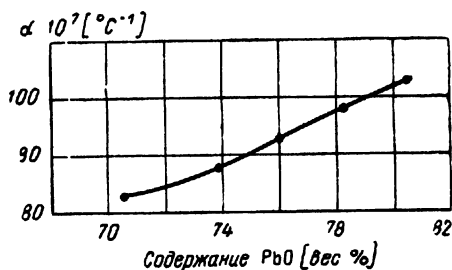


Рис. 117. Зависимость коэффициента термического расширения стеклоприпоев от содержания окиси свинца PbO [75].

Кривая справедлива для стекол системы  $\text{V}_2\text{O}_5\text{—PbO—ZnO}$  с содержанием компонентов, приведенным в тексте.

Технология получения стеклоприпоев несложна. Припой варят в платиновых тиглях в электрических печах. Пригодны и корундовые тигли, менее пригодны тигли, которые выделяют в определенных количествах окись кремния, и серебряные тигли, способствующие образованию устойчивой окраски припоя. Варка происходит при температуре около  $1000^{\circ}\text{C}$ ; после осветления стекломасса выливается в холодную воду и образовавшееся желтое стекло подвергается помолу в фарфоровых или лучше корундовых мельницах со спиртом. Порошок после фильтрации и сушки обладает сильной гигроскопичностью, поэтому его хранят в сосудах со шлифованными пробками. Спаивающая паста готовится на воде, на глицерине или на растворе нитроцеллюлозы в амилацетате.

## § 59. Стеклокристаллические цементы

Стеклокристаллические цементы относятся к категории стеклокристаллических материалов, кристал-

лизующихся при нагреве до определенной температуры без предварительного облучения. В то время как для обычных стеклоприпоев возникновение кристаллической фазы нежелательно, в стеклокристаллических цементах кристаллизация осуществляется намеренно. Основным преимуществом их является то, что после кристаллизации существенно повышается температура размягчения припоя при повторных нагревах, так что после спаивания можно нагревать изделие почти до той же температуры, при которой спай был изготовлен. В связи с этим после спаивания стеклянных деталей можно успешно откачивать полученное изделие и производить другие термические операции. Это свойство стеклокристаллических цементав особенно широко используется в производстве кинескопов для цветного телевидения, где на экран наносится сложный люминофор, затем на экране монтируется маска и только потом экранная часть кинескопа

Таблица 36

Свойства стеклокристаллических цементав фирмы  
Corning G. W. [76]

Номер стекла	7574	7575, 7572
Коэффициент термического расширения $\alpha_{0-300^{\circ}\text{C}}$ [ $^{\circ}\text{C}^{-1}$ ]	40—50·10 <sup>-7</sup>	80—110·10 <sup>-7</sup>
Объемный вес	5,3	6,5
Температура спаивания [ $^{\circ}\text{C}$ ]	750	440
Максимальная температура эксплуатации [ $^{\circ}\text{C}$ ]	650	400
Логарифм удельного сопротивления $\log \rho$ при 250 $^{\circ}\text{C}$ при 350 $^{\circ}\text{C}$	13,7 11,6	8,5 7,0
Диэлектрическая проницаемость $\epsilon$ при 25 $^{\circ}\text{C}$ и 1 кГц	6,1	21
Тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ при 25 $^{\circ}\text{C}$ и 1 кГц	20·10 <sup>-4</sup>	10·10 <sup>-4</sup>



скопа спаивается с конусом при помощи стеклокристаллического цемента.

Такие соединения весьма прочны, обладают вакуумной плотностью и хорошими диэлектрическими свойствами. Большая прочность спая допускает большие различия в коэффициентах термического расширения, чем при работе с обычными стеклоприпоями. Стеклокристаллические цементы можно использовать для изготовления спаев стекло—стекло, стекло—металл, стекло—керамика и керамика — керамика.

Фирма Corning G. W. [76] выпускает стеклокристаллические цементы для спаивания мягких и твердых стекол под общим названием Rugosegam Brand Cements с коэффициентами термического расширения  $89 \cdot 10^{-1}$  (№ 7575),  $95 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  (№ 7572) и  $45 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  (№ 7574). Свойства этих материалов приведены в табл. 36. Составы стеклокристаллических цементов, выпускаемых этой фирмой, следующие [%]:

PbO — от 75 до 82,  
B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — от 6,5 до 12,  
ZnO — от 7 до 14,  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — от 0 до 3,  
SiO<sub>2</sub> — от 1,5 до 3,  
BaO — от 0 до 4,

щелочных окислов — от 0 до 1.

## Глава XLI. МИКРОПОРИСТЫЕ СТЕКЛА, СТЕКЛЯННЫЕ ГЕТТЕРЫ [77]

Диэлектрические характеристики полупроводниковых элементов и их изменения при эксплуатации связаны с поверхностными свойствами полупроводниковых кристаллов. Изменения на поверхности зависят от химических и физических процессов. Они могут быть обусловлены главным образом воздействием воды. Присутствие воды непосредственно меняет поверхностные свойства и каталитически действует на химические реакции на поверхности. Некоторые параметры полупроводниковых элементов весьма чувствительны к присутствию воды. Большое содержание воды недопустимо, так как повышает подвижность ионов на поверхности,

однако абсолютно сухая атмосфера в корпусе элемента сильно снижает коэффициент усиления тока. Различные полупроводниковые элементы требуют различного давления водяных паров. Требуемое давление паров может быть достигнуто различными веществами, имеющими способность связывать или освобождать воду. Для этого применяются окись бора, окись алюминия и соли,

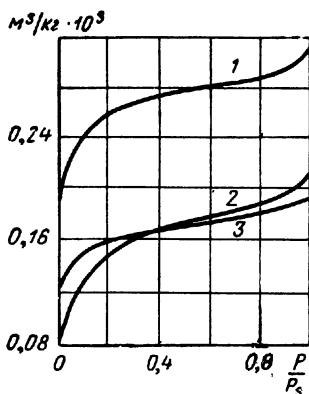


Рис. 118. Изотермы паров воды на молекулярных ситах и микропористом стекле [77]:

- 1 — молекулярное сито Линде 4А;  
2 — молекулярное сито Линде 3А;  
3 — микропористое стекло.

образующие окислы. Для транзисторов, требующих очень малых давлений паров, используются окись бария и молекулярные сита. Микропористые стекла имеют свойства, подобные свойствам часто применяемых молекулярных сит, однако некоторыми свойствами они превосходят молекулярные сита. Такие стекла называются стеклянными геттерами. Первым микропористым стеклом был полупродукт, получаемый в производстве стекла Викор (гл. XXXV). Выщелачивание приводит к образованию в стекле сети каналов, диаметр которых около  $10^{-9}$  м; объем пор составляет приблизительно 30%, так что материал имеет большую внутреннюю поверхность. Он применяется в качестве носителей катализаторов, в качестве мембран для диафрагм и ультрафильтров для фильтрации жидкостей и газов. Было обнаружено, что размер и распределение пор можно регулировать путем изменения химического состава исходного стекла, режимов термической обработки перед выщелачиванием и составов травильных растворов. Таким образом, для различных материалов можно получить селективные сорбенты. Для микропористых стекол, применяемых в качестве стеклянных геттеров, прежде всего важны их сорбционные свойства по отношению к воде. На рис. 118 представлены изотермы паров воды на стеклянных геттерах в сравнении с изотермами молекулярных сит Линде 4А

и Линде 3А. Преимущество стеклянных геттеров состоит главным образом в том, что им можно придавать любую форму, позволяющую легко размещать их в корпусах транзисторов. Геттеры могут быть изготовлены в форме волокон, из которых в дальнейшем получают стеклобумагу или стеклокартон, или в форме дисков с отверстиями в середине и с расположенными по кругу выступами

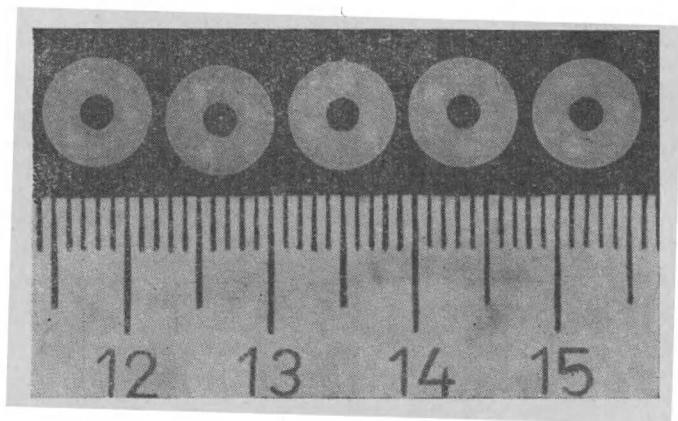


Рис. 119. Стеклянные геттеры для транзисторов.

пами для облегчения сорбции с обеих сторон (рис. 119). Из стеклобумаги вырезают кольца, которые легко устанавливаются в корпусе.

## Глава XLII. СТЕКЛА С ПРОВОДЯЩИМИ ПOKPЫТИЯМИ

Электропроводящие покрытия на стекле получают путем пульверизации некоторых солей олова на стекло, нагретое до температуры, лежащей в интервале трансформации (§ 56). При этом образуется двуокись олова, прочно сцепленная с поверхностью стекла; это покрытие придает стеклу некоторые дополнительные свойства.

При соблюдении определенного режима нанесения такие покрытия на стекле нельзя наблюдать невооруженным глазом. В видимой области света покрытия прозрачны, но поглощают инфракрасные лучи. На

рис. 120 приведены кривые светопропускания и отражения в видимой и инфракрасной областях для стекла с проводящим покрытием.

При пропускании тока стекло с проводящим покрытием нагревается, при этом при температуре  $600^{\circ}\text{К}$  оно является источником излучений с длиной волны  $5\text{ мкм}$ . Для нагревания деталей это весьма благоприятно, так как большинство материалов в этой области поглощает около  $90\%$  лучей, в то время как инфракрасная лампа

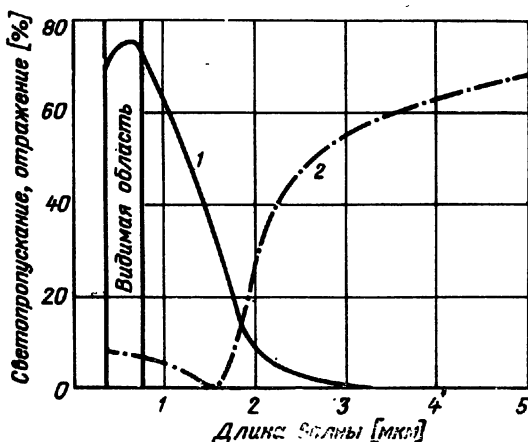


Рис. 120. Светопропускание (1) и отражение (2) стеклянной пластинки с проводящим покрытием в видимой и инфракрасной областях спектра; толщина пластинки  $15\text{ мм}$ .

при  $2500^{\circ}\text{К}$  испускает лучи с длиной волны приблизительно  $1,2\text{ мкм}$ , которые поглощаются значительно слабее (белое тело поглощает около  $30\%$  лучей с такой длиной волны).

Заземленное стекло с поверхностной проводимостью непрозрачно и для внешних электромагнитных полей. При заземлении стеклянной оболочки прибора достигается полное экранирование.

Перечисленные свойства можно с выгодой использовать. Так, способность пропускания в видимой области спектра и отсутствие пропускания в инфракрасной области используются для защиты от вредных излучений в металлургии, стекловарении и везде, где осуществляются технологические процессы, связанные с выде-

лением больших количеств тепла. Если поверхностно-проводящие пластины сдвоить (или использовать три пластины), то можно избежать светопропускания и в близкой инфракрасной области, как следует из кривых, приведенных на рис. 121. Для сравнения на рисунке представлены графики светопропускания для обычно натриевокальциевого оконного и для теплопоглощающего стекол. Поверхностно-проводящие стекла можно получать с градуированными сопротивлениями в пред-

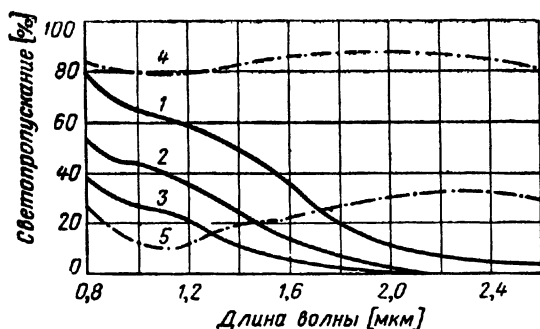


Рис. 121. Светопропускание одной (1), двух (2) и трех (3) стеклянных пластинок с проводящими покрытиями в инфракрасной области (для сравнения приведены кривые светопропускания для натриевокальциевого (4) и теплопоглощающего (5) стекол).

лах от нескольких ом до нескольких килоом на  $1 \text{ см}^2$ . Соответствующим образом припаянные контакты позволяют подводить к покрытию электрический ток, так что вся стеклянная деталь становится источником теплового излучения.

Этот способ пригоден для эффективной сушки или нагрева различных материалов. Достоинством этого способа помимо уже упоминавшейся длины волны излучения является то, что нагревательные панели могут применяться в весьма агрессивных средах и что нагревать жидкости можно путем пропускания тока через проводящие покрытия, нанесенные на стенки стеклянного сосуда. Нагревательные панели из стекла с токопроводящими покрытиями применяются также для остекления самолетов, что предотвращает запотевание и обледенение стекол.

Электропроводящие покрытия на стекле применяются также при производстве электронных ламп, рентгеновских трубок, квантовых генераторов, камер бетатронов и во всех других случаях, где скапливающиеся на стекле заряды могли бы нарушить работу прибора или установки. На пластинки с проводящими покрытиями можно наносить электрофорезную люминесцентную пленку, так как большинство люминофоров отличается большой катафорезной способностью. Поскольку проводимость покрытия может быть отградуирована, такие покрытия находят применение при производстве точных стеклянных сопротивлений.

## Раздел Ж

# СТЕКЛА В ЭЛЕКТРОННЫХ ПРИБОРАХ

## Глава XLIII. СТЕКЛА ДЛЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ЛАМП

Одним из критериев при выборе сорта стекла, пригодного для определенного типа электронных ламп, является термостойкость. Стекло в электронных лампах нагревается теплом раскаленного катода. Источником нагрева в электронных лампах являются и остальные электроды, нагреваемые главным образом вследствие попадания на них потока электронов. В батарейных электронных лампах освобождающаяся тепловая энергия ничтожна; зато в некоторых передающих лампах с вольфрамовым катодом тепловая энергия, возникающая при бомбардировке анода электронами, так велика, что анод приходится конструировать в виде внешнего медного анода с водяным или воздушным охлаждением.

Баллоны электронных ламп, в которых температура поверхности не достигает  $180^{\circ}\text{C}$ , вырабатываются из мягких стекол, остальные баллоны — из твердых стекол. Баллоны большинства приемно-усилительных ламп изготавливаются из мягких стекол. Эти баллоны вырабатываются большими сериями на автоматах (рис. 122), поскольку к стеклозаготовкам предъявляются жесткие требования по допускам на размеры. Ручное производство баллонов в настоящее время почти оставлено; трубчатые заготовки баллонов и прессованных ножек вырабатываются из вытягиваемых машинным способом трубок. Вместе с тем баллоны передающих электронных ламп пока еще в значительной мере изготавливаются вручную.

В производстве оболочек для электроннолучевых трубок к заготовкам из стекла предъявляются весьма высокие

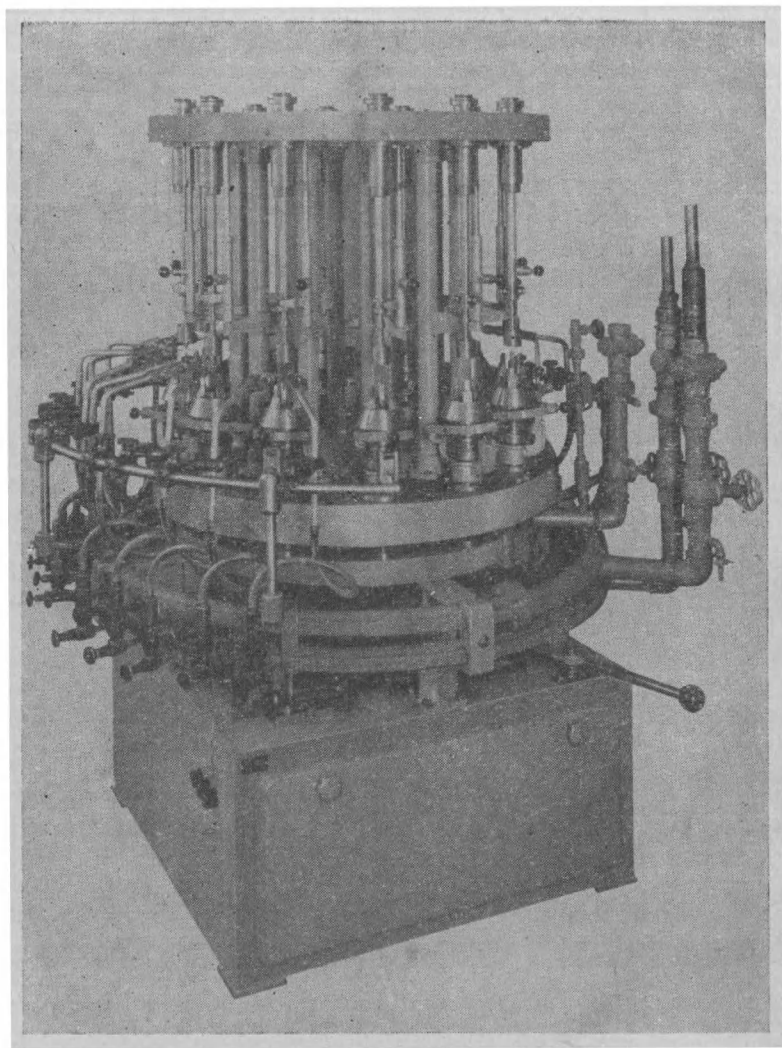


Рис. 122. Карусельный станок для спаивания пожек с баллонами электронных ламп (фирма TESLA-Рожнов, завод Elstroj).



требований. Все кинескопы для телевизоров без исключения изготавливаются со стеклооболочками, выработанными механизированным способом. Эти оболочки относятся к наиболее сложным изделиям стекольной промышленности. Наоборот, электроннолучевые трубки для осциллографов в большинстве случаев получают выдуванием вручную. Рентгеновские трубки производятся из твердых стекол с учетом необходимой высокой термостойкости; принимая во внимание возможность возникновения на стекле электрических зарядов, для их изготовления не следует применять стекла с большими изменениями значений электрического сопротивления в зависимости от температуры. В Чехословакии для производства рентгеновских трубок применяется молибденовое стекло МоКа (5), фирма Sovierel для этой цели применяет специальное молибденовое стекло S 750 01 (36).

## § 60. Стекла для приемных и передающих электронных ламп [78]

В приемных электронных лампах, вырабатываемых на автоматах из мягких стекол, ножки ламп, через которые проходят вводы, изготавливаются из свинцового стекла (8, 26, 37, 45). Это стекло отличается хорошими диэлектрическими свойствами; температура, при которой производится спаивание изготовленных из него деталей, значительно ниже, чем у других, бессвинцовых, стекол. Поэтому свинцовое стекло применяется и при изготовлении баллонов многих видов электронных ламп. Свинцовое стекло имеет достаточно пологую кривую вязкости и, следовательно, хорошо формуется. Оно прекрасно смачивает металлы, поэтому используется как материал для остекловывания платинита при спаивании его с другими стеклами. Свинцовое стекло может также с успехом применяться для спаивания со спеченными стеклами. Однако при его варке обычно встречаются с трудностями, связанными с большой химической активностью стекло-массы по отношению к огнеупорам, в которых варится стекло, и с тем, что камни, отрывающиеся от стенок горшка, имея меньшую плотность ( $h \approx 2,5$ ), чем стекломасса ( $h \approx 3,0$ ), всплывают на ее поверхность и попадают в набор при формировании.

Кроме ножек и прессованных изделий из свинцового стекла производятся трубочки для остекловывания платинита и феррохрома, тубусы для кинескопов и штенгели. Штенгели из свинцового стекла часто спаиваются с баллонами из бессвинцовых стекол, так как при их отпайке выделяется меньше газов. Коэффициент термического расширения свинцового стекла, вырабатываемого в Чехословакии, равен  $94 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , так что оно пригодно не только для спаивания с платинитом и платиной, но и с вводами из феррохрома при диаметрах до 1,5 мм. Для больших деталей из феррохрома, несомненно, более пригодно стекло, специально предназначенное для спаивания с феррохромом [15].

Баллоны электронных ламп, получаемые выдуванием, вырабатываются из магневокальциевого стекла (13, 27, 44), баллоны миниатюрных электронных ламп — из трубчатого стекла (12, 28, 55).

Баллоны из свинцовых стекол применяются в лампах прямого накаливания с оксидными катодами, так как свинцовые стекла имеют сравнительно низкую температуру спаивания, поэтому нет опасности повреждения специального оксидного катода и его отравления выделяющимися при спаивании газами.

Для изготовления баллонов обычно применяют стекло с более высокими значениями коэффициента термического расширения, чем у материалов ножек (§ 47). Ко всем этим стеклам предъявляется требование минимального содержания галогенов, которые отравляют оксидные катоды.

Для электронных ламп, испытывающих значительные тепловые нагрузки, применяются твердые стекла, главным образом боросиликатные, имеющие коэффициент термического расширения  $50 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  для спаивания с молибденом или коваром или  $40 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  для спаивания с вольфрамом. В Чехословакии для спаивания с молибденом выпускается стекло MoKa (5), а для спаивания с коваром — коваровое стекло (4), которое можно спаивать и с молибденом. Фирма Sovirel для спаивания с молибденом и коваром вырабатывает стекло S 747 01 (35), отличающееся тем, что оно совсем не содержит галогенов. Оно вырабатывается, так же как оптическое стекло, под маркой S 801 51 (35).

Для изготовления баллонов электронных ламп с повышенной рабочей температурой используются алюмосиликатные стекла (18, 48, 49), которые можно спаивать с вольфрамом и которые выдерживают постоянную температуру эксплуатации  $670^{\circ}\text{C}$ ; для этих целей применяются и кварцевые стекла, длительно выдерживающие рабочую температуру до  $1000^{\circ}\text{C}$ . Алюмосиликатные стекла имеют  $T_k - 100$  еще более высокий, чем у кварцевых стекол, которые, правда, имеют наименьший коэффициент потерь. Алюмосиликатные стекла отличаются также хорошими вакуумными свойствами (гл. V). При изготовлении высоковольтных электронных ламп стекло не должно содержать значительного количества пузырей, поскольку они существенно снижают прочность оболочки лампы на высоковольтный пробой из-за различия диэлектрических проницаемостей газов, замкнутых в пузырьках, и стекла. В силу указанных причин в этих случаях спеченные стекла не применяются.

## § 61. Стекла для оболочек кинескопов [79]

Абсолютное большинство выпускаемых промышленностью кинескопов составляют кинескопы для телевизоров. Раньше изготовление оболочек производилось выдуванием, но после введения в производство оболочек с прямоугольными экранами возникла необходимость изготавливать экран и конус раздельно. К изготовленному конусу затем припаивается тубус. В Чехословакии экраны и конусы оболочек телевизионных кинескопов изготавливаются прессованием; в СССР и Франции изготовление конусов осуществляется методом центробежного формования.

В Чехословакии оболочки раньше изготавливались из свинцового стекла (8), а в настоящее время — из баритового стекла (11). Фирма Corning G. W. ввела в производство барийлитиевое стекло (74), имеющее хорошие технологические и эксплуатационные свойства. С некоторыми видоизменениями это стекло применяется для изготовления оболочек телевизионных кинескопов во всем мире: во Франции фирмой Sovirel (38), в СССР (31), в Голландии фирмой Philips, в ФРГ фирмой Schott Mainz, в Японии фирмой Meiwa и т. д. Аналогичное стекло вырабатывается и в Чехословакии (10).

Учитывая высокие напряжения, действующие между электродами в кинескопе (от 16 до 22 кВ), тубусы вырабатывают из свинцового стекла (8). В связи с большими толщинами стекла в экранах кинескопа отжиг этих деталей производится очень медленно, а коэффициенты термического расширения стекол, из которых изготовлены экран, конус и тубус, должны быть одинаковы (см. § 47).

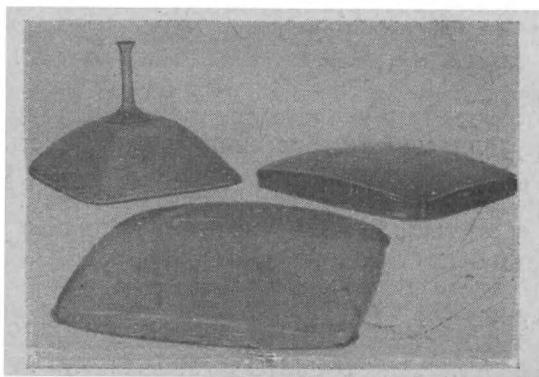


Рис. 123. Экран, конус с приваренным тубусом из свинцового стекла с анодным вводом и защитное стекло для кинескопов с диагональю, равной 59 см, и углом отклонения 110°.

Качество высокобариевого стекла значительно возросло в связи с тем, что в последнее время его контрастность была существенно повышена, так что светопропускание стекла экрана теперь составляет около 51%. Повышение контрастности стекла привело к повышению контрастности изображения, что позволяет теперь смотреть телевизионные передачи даже в помещении, освещенном солнцем. В 1964 г. фирма Sovirel понизила светопропускание стекол, из которых вырабатываются экраны, до 45%. Контрастность телевизионного изображения при этом увеличилась в еще большей степени.

В современных кинескопах экраны имеют длину диагоналей 63 см (25"), 59 см (23"), некоторые — 47 см (19") при углах отклонения луча 110 и 114°. В таких кинескопах экран имеет форму прямоугольника с закругленными углами. На рис. 123 изображены детали кинескопа с диагональю 59 см в комплекте с защитным стеклом.

Изготовление деталей таких кинескопов, как об этом говорилось выше, относится к сложнейшим областям стекольного производства; их вырабатывают только на тяжелых автоматических прессах, которые производятся лишь несколькими машиностроительными заводами мира. В Чехословакии технология прессования отработана

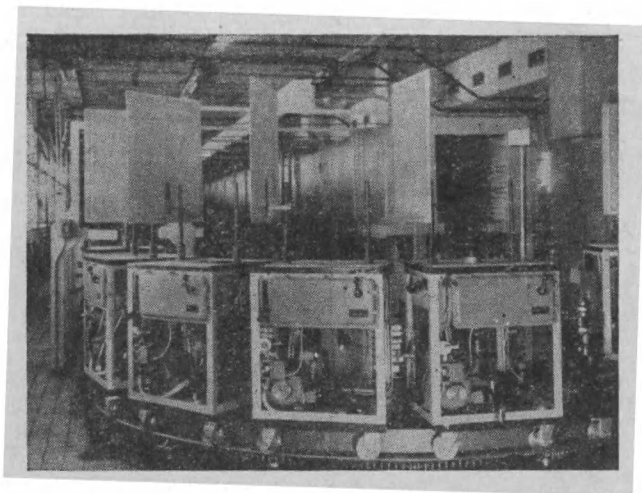


Рис. 124. Конвейер для откачки кинескопов (фирма TESLA-Рожнов).

до такой степени, что и конусы кинескопов вырабатываются также прессованием. Сваривание экранов с конусами в связи с большой толщиной стекла и значительной длиной шва является сложной операцией. Она обычно проводится на станках при комбинированном нагреве газовым пламенем (смесь пропан-бутана с кислородом) и электронагревом. Длина шва в кинескопе с диагональю 59 см составляет около 1 700 мм. Для изготовления анодного ввода, впаиваемого в конус, применяется феррихром (5), имеющий коэффициент термического расширения, настолько близкий к коэффициенту термического расширения стекла, что напряжения в спае обычно ничтожно малы во всем интервале температур от 20 до 450° С.

После спаивания в процессе дальнейшей обработки оболочка подвергается неоднократным тепловым нагрузкам. В результате отжига напряжение снижается до 20\*

120  $\mu\text{м}$ ; затем оболочка снова нагревается до 410° С. При этом закрепляется силикатная связка и выжигается акрилатовая пленка, на которую в вакууме был напылен тонкий слой алюминиевого покрытия. После этого в тубус вваривается система электродов, размещенных на

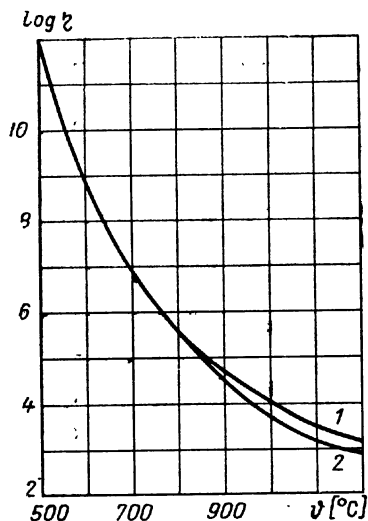


Рис. 125. Кривые зависимости вязкости от температуры для баритового и магневокальциевого стекла:

1 — баритовое стекло (11); 2 — магневокальциевое стекло (13).

прессованной ножке, и на откачном конвейере производится - откачка оболочки с одновременным нагревом до 400° С (рис. 124). Оболочка кинескопа должна выдерживать все эти операции и, кроме того, быть рассчитана на длительное воздействие избыточного атмосферного давления во время эксплуатации. Из технологических соображений нагревание и охлаждение оболочки в процессе изготовления кинескопа желательно производить как можно быстрее, в то же время откачанный кинескоп должен быть взрывобезопасен, так как разрушение оболочки кинескопа выводит телевизор из строя и может быть опасно для телезрителей. Во избежание взрыва оболочки нельзя допускать существования напряжений в оболочке и, кроме того, следует исключить возможность образования даже трещин, которые при термических обработках могут увеличиться и вызвать разрушение кинескопа. Такие трещины могут возникнуть при шлифовке и полировке экранов. Известно, что возникшие при шлифовке трещины уже нельзя устранить полировкой. Снижение прочности, как видно из табл. 6, в ряде случаев оказывается тесно связанным с размером зерен шлифовальных порошков.

В ходе всего процесса производства оболочек кине-

скопов необходимо тщательно соблюдать чистоту производства. Стекло не должно быть поцарапано, так как царапины на полированном экране являются видимыми дефектами и уменьшают прочность стекла.

Осциллографические электроннолучевые трубки изготавливаются из оболочек, получаемых прессованием или выдуванием. Для оболочек, получаемых выдуванием, в Чехословакии используется баритовое стекло (11), которое, по сравнению с магниевокальциевым стеклом (13), применяемым для изготовления баллонов осветительных и электронных ламп, имеет некоторые преимущества. Помимо улучшенных диэлектрических свойств, баритовое стекло отличается более благоприятным характером кривой вязкости в области рабочих температур, что облегчает процесс его выдувания (рис. 125).

## § 62. Защита кинескопов от взрыва

Под взрывом кинескопа подразумевается его внезапное разрушение, вызванное внешним воздействием (видимым или невидимым). Разрушение сопровождается сильным звуковым эффектом и разбросом осколков во все стороны. Хотя взрывы оболочек в телевизорах происходят довольно редко, они недопустимы, так как при взрыве кинескопов телевизор полностью выходит из строя. Во избежание травмирования телезрителей, при конструировании телевизоров предусматриваются специальные меры. Однако к травмам может привести взрыв оболочек и в процессе производства кинескопов. Это заставляет во время изготовления кинескопов принимать соответствующие предохранительные меры.

До настоящего времени не существует надежного метода отбраковки, который позволил бы отсортировать кинескопы, способные к самопроизвольному взрыву, поэтому необходимо оберегать кинескоп от любых механических воздействий. Пассивной защитой являются меры по охране телезрителя от действия осколков, активной защитой — производство взрывобезопасных кинескопов. Второй вариант, несомненно, лучше, так как помимо преимуществ, о которых будет сказано ниже, упрощает рабочие операции с кинескопами, их транспортирование и упаковку.

## § 62а. Принципы возникновения взрыва

Кинескоп вакуумируется до остаточного давления около  $133,3 \cdot 10^{-6}$  н/м<sup>2</sup> ( $10^{-6}$  торр). Для кинескопа с диагональю экрана 59 см общая нагрузка атмосферного воздуха на всю его поверхность составляет около  $5,5 \cdot 10^4$  н ( $\sim 5,5$  т). В тех случаях, когда под влиянием внешнего воздействия прочность стенки оболочки кинескопа нарушается, возникает взрыв. Иногда взрыв может произойти и без внешнего воздействия, т. е. самопроизвольно. Из практики известно, что такой взрыв более опасен; сильнее выражен, как правило, и звуковой эффект.

Путем скоростной киносъемки можно получить достаточно информацию о ходе процесса разрушения. Сначала образуется сеть трещин, захватывающая конус и экран; это продолжается несколько миллисекунд. Осколки стекла с краев экрана вылетают вперед, середина экрана втягивается внутрь оболочки, а осколки конуса разлетаются наружу. Часть осколков тормозится при взаимных столкновениях, часть после столкновений приобретает вращательное движение; вращающиеся осколки особенно опасны. Весь процесс длится около 40 мсек. Непосредственно перед взрывом кинескоп вдоль оси несколько сжимается, а в углах экрана слегка расширяется.

В настоящее время взрыв кинескопа в принципе может быть предотвращен соответствующими конструктивными мерами, упрочняющими экран кинескопа настолько, что удар по нему не вызывает взрыва; при этом даже разбитый экран не разлетается. Используемый прием аналогичен принципам, применяемым при изготовлении многослойных стекол — триплексов (два стекла, склеенные органической пленкой). Этот способ эффективен только для кинескопов, уже установленных в телевизорах, удар по конусной части и в таком кинескопе может вызвать взрыв, хотя и более слабый. Другой способ более надежно исключает возможность взрыва, он основан на том, что места экрана, испытывающие действие растягивающих напряжений, затягиваются металлическим бандажом. Оба варианта конструкции приведены на рис. 126.

Взрыв кинескопа может быть вызван ударами по экрану или конусу или резким изменением температуры



кинескопа. Обычно кинескоп выдерживает уменьшение температуры до  $80^{\circ}$ , однако в оболочке могут возникать локальные изменения температур. Удары, приходящиеся на тубус или штенгель, большей частью к взрывам не приводят.

К самопроизвольному разрушению более склонны кинескопы, оболочки которых не были достаточно отожжены, или оболочки, поверхность которых механически

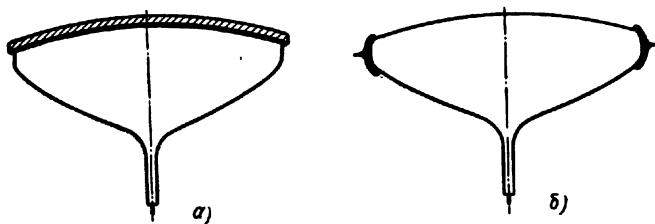


Рис. 126. Основные типы взрывобезопасных кинескопов:

*а* — кинескоп с приклеенным к экрану защитным стеклом; *б* — кинескоп с упрочненным местом соединения экрана и конуса (бандажная рамка).

повреждена и содержит поверхностные трещины. Известно, что одноразовое нагружение оболочки обычно выдерживают, однако повторяющееся приложение нагрузки может вызвать разрушение оболочки. Кинескопы обычно выдерживают избыточное давление, равное  $3 \text{ ат}$ ; если же на шве имеется видимый невооруженным глазом скол, то часто уже после третьего повышения давления до  $3 \text{ ат}$  в барокамере оболочка разрушается.

Известно, что прочность стекла, работающего на растяжение, уменьшается, если стекло длительное время находится под воздействием влажной среды. Это обусловлено тем, что всегда имеющиеся в стекле микротрещины при одновременном воздействии напряжений и влаги воздуха углубляются. К увеличению размеров трещин приводят и циклические изменения температуры. Поэтому чаще всего взрывы оболочек телевизионных кинескопов происходят ближе к утру, когда наиболее низка температура окружающего пространства [80]. В откачанных оболочках напряжениям растяжения подвержены участки на границе экрана и конуса. Эти переходные напряжения вызваны воздействием атмосферного давления. В связи с этим при испытании оптимальных форм оболочек на воздействие перепада давлений или при раз-

личных экспериментах, касающихся прочности оболочек, поверхность стекла намеренно повреждается, чаще всего шлифовальной шкуркой с размером зерен 150 мкм.

## § 626. Взрывобезопасные кинескопы

Фирма Sylvania (США) разработала конструкцию кинескопа, в котором защитное стекло соответствующей формы приклеено непосредственно к экрану

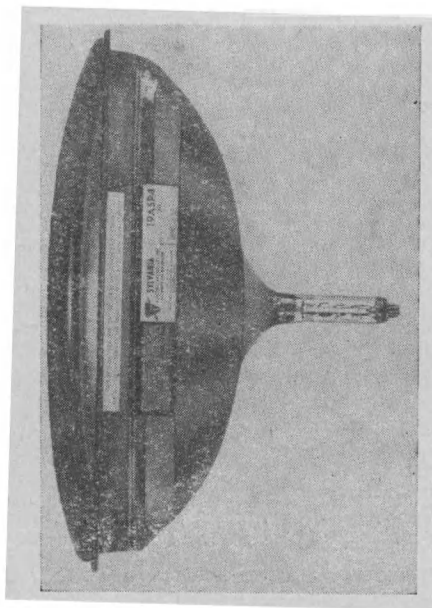


Рис. 127. Кинескоп 19ASP4 фирмы Sylvania (с диагональю экрана 48 см) с приклеенным защитным стеклом.

при помощи прозрачных смол (twin paneltube, laminated tube, bonded — shield, рис. 127). Образованная таким способом трехслойная система обладает большой прочностью. Защитное стекло изготавливается прессованием или соответствующим изгибанием листового стекла (рис. 123) и имеет дымчатую окраску для повышения контраста изображения. По его углам расположены ушки для облегчения монтажа кинескопа в телевизоре. Преимущество такого кинескопа состоит в улучшении изображения, так как в данном случае отсутствуют отражения света на границе воздух — стекло, а смолы обладают таким же показателем преломления, что

и стекло экрана оболочки (рис. 128). Другим достоинством такого кинескопа является то, что экран не может запылиться; в классических же конструкциях телевизоров экран время от времени необходимо очищать от пыли, что в большинстве случаев нельзя сделать без частичного демонтажирования прибора. Частицы пыли и дыма быстро оседают на экране под влиянием электроста-

тических зарядов. Само собой разумеется, что в новейших кинескопах изображение имеет большую яркость и контрастность, а при правильной установке телевизора — и больший угол наблюдения, чем в случае кинескопов с защитным стеклом.

Кинескопы, снабженные защитными стеклами конструкции фирмы Sylvania, обладают повышенной взрывобезопасностью. Они выдерживают и сильные удары по экрану; растрескивание защитного стекла не приводит к взрыву. При резких изменениях температуры защитное

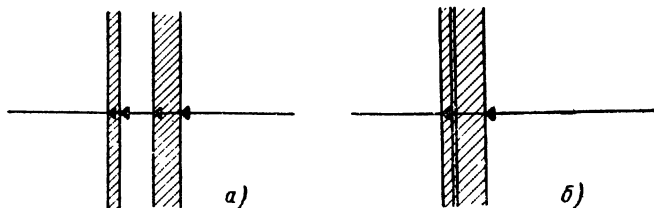


Рис. 128. Отражение света в кинескопах с защитным стеклом в телевизоре (а) и с наклеенным защитным стеклом (б):

а — между защитным стеклом и кинескопом — воздушная прослойка (topo-panel); б — между защитным стеклом и кинескопом расположен слой смолы с теми же оптическими свойствами (twinpanel).

стекло может разрушиться, но это также не вызовет разрушения оболочки (рис. 129). Наоборот, удары по конусу могут привести к взрыву оболочки, поэтому для кинескопа, еще не установленного в телевизоре, необходимы предохранительные меры для обеспечения безопасности при проведении рабочих операций с ним. Производство таких кинескопов весьма сложно; при склеивании пакета стекол смолами не должно быть пузырей, которые могли бы нарушить качество изображения. Большие трудности возникают при выработке самих предохранительных стекол. В Европе такие кинескопы выпускает итальянская фирма Raytheon — Palermo, защитные стекла ввозятся из США.

Другим типом взрывобезопасной оболочки, достаточно устойчивой к разрушению — самопроизвольному или под влиянием внешнего воздействия, является система, выпускаемая фирмой Philips под маркой P (Preformausführung), фирмой Sovirel — под маркой Solidex, а фирмой Owens Illinois Glass Company — под названием Kimcode (Kimble Method for Controlled Devacuations).

Швы упрочняются укреплением на напряженных участках оболочки металлической бандажной рамки при помощи специальной замазки. Упрочнением оболочки по периметру экрана достигается ограничение деформации растяжения стекла вблизи углов экрана, чем, следовательно, и предотвращается ее разрушение, кроме того, предотвращается распространение сети трещин, которые тоже могут явиться причиной взрыва. Во многих случаях принимаются меры для защиты конуса, состоящие в нанесении на него слоистого пластика или в экранировании его металлическим кожухом.

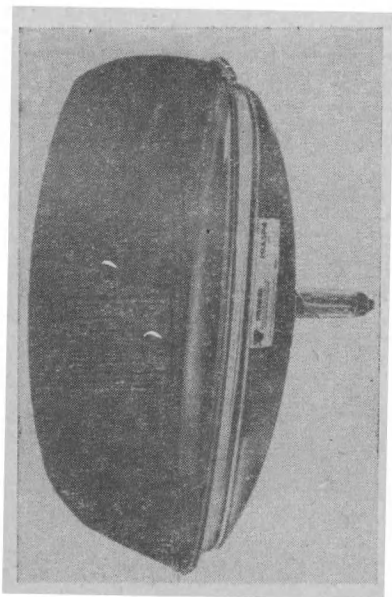


Рис. 129. Кинескоп 19ASP4 фирмы Sylvania (США) с приклеенным защитным стеклом.

В результате искусственно созданных тепловых ударов разрушилось только защитное стекло.

Такие предохранительные меры приводят к тому, что оболочка не взрывается самопроизвольно и взрыв ее не может быть вызван искусственно. При ударе об экран металлическим шаром стекло растрескивается без взрыва. Звук, вызванный ударом, по силе не превышает звука, сопровождающего разрушение неоткачанной оболочки. Осколки в большинстве случаев не разлетаются (рис. 130). Кинескоп не взрывается даже при резких сменах температур; взрыва не произойдет, если даже кислородно-газовым пламенем в экране выплавить отверстие. Взрыв не может быть вызван и стрельбой по экрану. Отсюда следует, что такие кинескопы устойчивы даже к намеренно вызываемому взрыву.

Можно полагать, что они устойчивы и к самопроизвольным взрывам, хотя трудно это доказать какими бы

то ни было испытаниями, которые должны имитировать самопроизвольный взрыв.

Согласно западногерманской нормали VDE 0868/7.63 [82] самопроизвольный взрыв имитируется тем, что на край экрана наносятся при помощи алмаза царапины, а затем этот участок обливается жидким воздухом, пока трещина не углубится настолько, что давление внутри кинескопа станет равным наружному давлению воздуха. При таких испытаниях осколки, имеющие вес более 0,1 г, не должны разлетаться далее установленной плоскости.

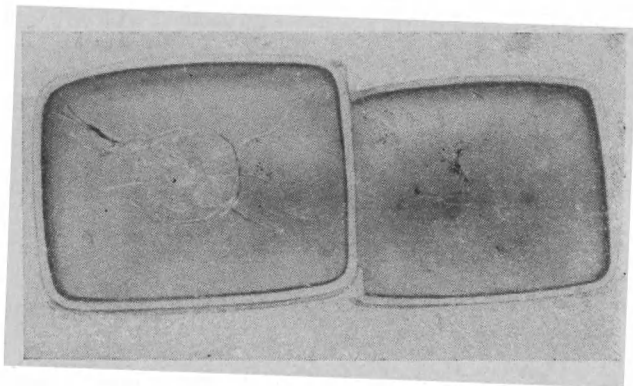


Рис. 130. Откатанная оболочка, снабженная в местах, где действуют растягивающие напряжения, металлической бандажной рамкой (справа); та же оболочка после удара по экрану (слева).

При других испытаниях к нанесенной алмазом царапине прикладывают расплавленный на конце стеклянный штабик, в результате чего стекло растрескивается. Взрыв также не должен произойти.

Наконец, третий вид испытаний возможности возникновения взрыва состоит в нанесении удара с малой энергией. Для этого в месте спая просверливают бандаж и делают углубление в стекле. Разрушение вызывают стальным штоком, который закругленным концом вставляют в подготовленное отверстие, а по противоположному концу ударяют молотком или падающим грузом. Возникающие при этом трещины не должны привести к взрыву.

Конструкции взрывобезопасных оболочек, выпускаемых различными изготовителями, не отличаются существенно

друг от друга. Так, кинескоп фирмы Valvo A59-11W [83], который является новейшим типом Р-кинескопа, имеет на критической части оболочки защитный стальной бандаж с ушками по углам, приклеенный к стеклу при помощи смолы (рис. 131). Конус защищен стеклотканью, которая также приклеивается смолой к стеклу. Фирма Sovirel разработала взрывобезопасные кинескопы Solidex трех вариантов. Solidex I имеет защиту в виде двух металлических деталей, одна из которых захватывает

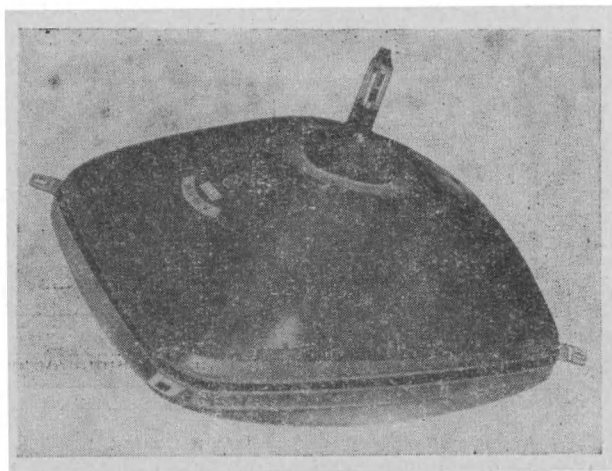


Рис. 131. Кинескоп А59-11W марки Valvo (диагональ 59 см) с бандажной рамкой и защитой из стеклопластика в конусной части.

часть конуса. Solidex II аналогичен кинескопу Р и, наконец, Solidex III имеет только одно защитное кольцо, конус же не защищен. Система Kimcode является аналогией системы кинескопов Solidex II или Р.

Оболочки кинескопов с защищающими от взрыва бандажами должны вырабатываться из стекла с более высоким светопоглощением, чем для обычных кинескопов, так как они не снабжаются защитным стеклом дымчатой окраски и не обеспечивают нужного контраста изображения.

Из сказанного следует, что взрывобезопасные оболочки с упрочняющими бандажами, надеваемыми в критических местах оболочки, устойчивы к взрывам. Поэтому

му нет необходимости при монтаже и транспортировке таких кинескопов принимать какие-либо защитные меры, которые требуются для кинескопов, снабженных защитными стеклами. Изображение у телевизоров с банджированными кинескопами оказывается более ярким, с кинескопа легко удаляется пыль; появляется возможность конструировать телевизоры с выдвинутыми экранами, сокращается и глубина телевизора.

### **§ 63. Стекла для кинескопов цветного телевидения**

Требования к стеклам для оболочек кинескопов цветных телевизоров отличаются от тех требований, которые предъявляются к стеклам для оболочек кинескопов черно-белого телевидения. Эти повышенные требования диктуются иной технологией спаивания экрана с конусом, которое осуществляется только после нанесения люминофора и монтажа маски или сетки. Спаивание производится при помощи стеклокристаллических цементов (глава XL). При спаивании не должны меняться размеры спаиваемых деталей, поэтому стекла, из которых изготовлены экраны, конусы и тубусы оболочек для кинескопов цветного телевидения, должны обладать более высокой вязкостью, большим модулем упругости и более высоким коэффициентом Пуассона. Кинескопы масочного типа имеют, кроме того, более высокое ускоряющее напряжение. Вследствие этого при попадании пучка быстрых электронов на металлическую маску возникает вредное рентгеновское излучение, которое должно быть поглощено стеклом оболочки. Во избежание потемнения под воздействием рентгеновского излучения стекло экранов кинескопов цветного телевидения обладает повышенной устойчивостью к этому виду излучения.

Помимо возрастающих требований к физическим свойствам стекол значительно более жесткими становятся допуски на размеры; так, для экрана кинескопа масочного типа максимально допустимое отклонение размеров внутренней части экрана от идеального шарового сегмента не должно превышать 0,1 мм. Более строги и требования к соосности тубуса и конуса. Поверхности, предназначенные для спаивания, должны быть тщательно отшлифованы и отполированы.

В кинескопах хроматронного типа люминофор наносится на плоскую стеклянную пластинку, которая вместе с сеткой устанавливается в оболочке. Экран должен быть отполирован во избежание искажения изображения.

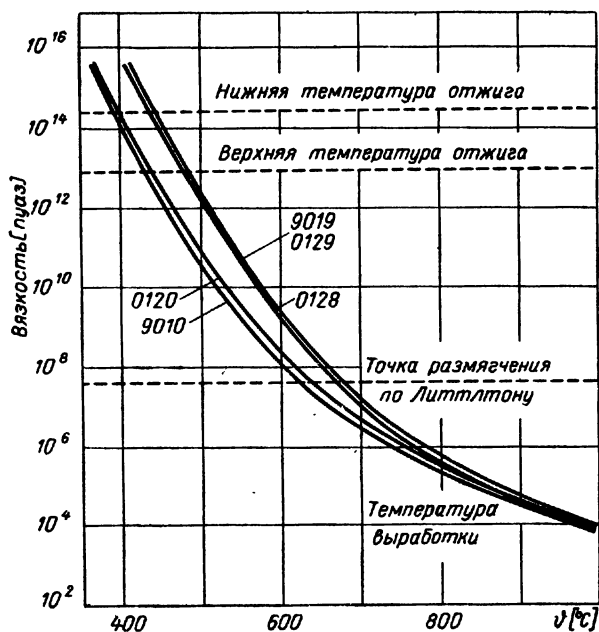


Рис. 132. Графики зависимости вязкости от температуры для стекол, предназначенных для кинескопов цветного телевидения (стекла № 9019, 0129 и 0128). Для сравнения приведены соответствующие кривые вязкости стекол для кинескопов черно-белого телевидения.

Фирма Corning G. W. [80] для кинескопов цветного телевидения масочного типа вырабатывает стекло для экранов, которое не меняет окраски при длительном воздействии рентгеновского облучения (стекло № 9019 (75)). Для конусов производится стекло № 0129, поглощающее рентгеновские лучи (47), а для тубусов — стекло № 0128 (46). При нагревании до высоких температур эти стекла меньше меняются в размерах по сравнению со стеклами, используемыми для кинескопов черно-белого телевидения, поскольку кривые вязкости у них смещены к более высоким температурам; они имеют и



более высокий модуль упругости и больший коэффициент Пуассона.

То, что для кинескопов цветного телевидения необходимо применять три стекла, отличающихся от стекол для оболочек черно-белого телевидения, значительно усложняет их производство.

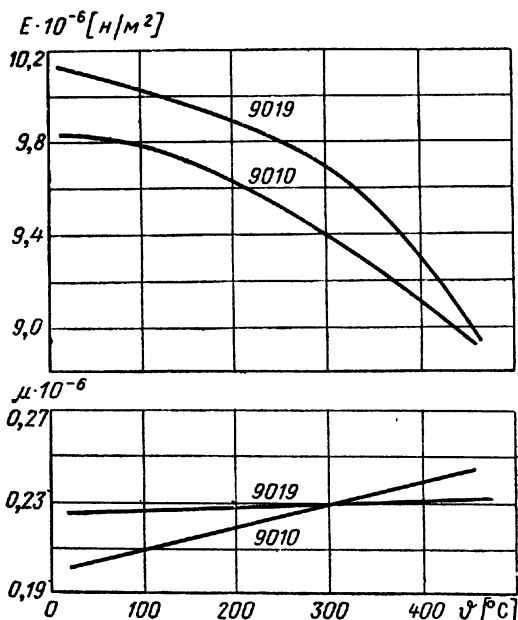


Рис. 133. На верхнем графике — модуль упругости ( $E$ ) в зависимости от температуры стекол для экранов кинескопов цветного (№ 9019) и черно-белого (№ 9010) телевидения. На нижнем графике — коэффициент Пуассона для тех же стекол.

Кривые вязкости всех трех стекол приведены на рис. 132; для сравнения там же даны кривые вязкости для барийлитиевого стекла № 9010 (74), применяемого для оболочек кинескопов черно-белого телевидения, и стекла № 0120 (45), применяемого для тубусов этих кинескопов. На рис. 133 представлена зависимость модуля упругости и коэффициента Пуассона от температуры для стекла № 9019 (75) и аналогичная зависимость для стекла № 9010 (74), из которого вырабатывают оболочки кинескопов для черно-белого телевидения.

## Глава XLIV. СТЕКЛА ДЛЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ [84]

Стекло в полупроводниковых элементах по сравнению со стеклом в электронных лампах играет несколько иную роль. В то время как в электронных лампах стекло образует вакуумплотную оболочку, через которую проходят изолированные друг от друга вводы, чем обеспечивается возможность работы лампы (все явления происходят в вакууме или в специально созданной разряженной атмосфере нескольких газов), для полупроводниковых элементов вакуум не требуется. Может показаться, что стекло в этом случае выполняет только роль изолятора. Однако это не так, поскольку полупроводниковый элемент должен быть для сохранения стабильности его свойств загерметизирован. В связи с этим спай стекла с металлом и здесь должны быть вакуумплотными, как и спай для вакуумных приборов; допустимое натекание газов сквозь герметизирующие пленки стекла должно быть не более  $133,3 \cdot 10^{-9} \text{ н} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{л} \cdot \text{сек}^{-1}$  ( $10^{-9} \text{ торр} \cdot \text{л} \cdot \text{сек}^{-2}$ ).

Оболочки для транзисторов изготавливаются в большинстве случаев из металлов, главным образом из-за малой теплопроводности стекла. Металлический корпус вакуумплотно припаивается к обойме ножки. Тепловая энергия должна эффективно отводиться от места соединения, поскольку электрические свойства полупроводниковых приборов сильно зависят от температуры.

Высокие требования к вакуумплотным соединениям ножек транзисторов объясняются их малыми размерами. Расстояние между взаимно изолированными металлическими деталями часто не превышает 0,5 мм. Требование высокой термостойкости приборов вызывает необходимость применения в конструкциях транзисторов твердых стекол, а в качестве металла для вводов — кобальта. Производство таких ножек стало возможным благодаря развитию стеклопорошковой технологии, которая позволяет изготавливать прессованные изделия с допусками  $\pm 0,05 \text{ мм}$  (см. § 43).

В мощных транзисторах применяются вводы, впайвание которых в большинстве случаев осуществляется

при помощи оловянных припоев (гл. XIX). Большая термостойкость, характерная для прямого сжатого спая металлического ввода с медью, достигается применением специального стекла для спаивания с медью (§ 33). Еще более высокую термостойкость имеет прямой сжатый спай со сталью.

В полупроводниковых фотодиодах стекло представляет собой оболочку оптической системы, в которой световые лучи концентрируются при помощи миниатюрной

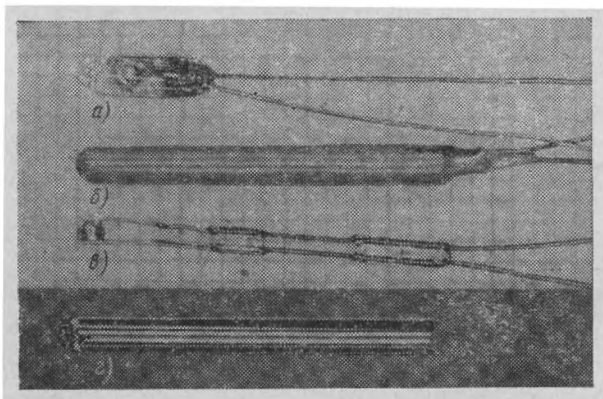


Рис. 134. Германиевый фотодиод 10PN40 TESLA, внутренняя часть которого припаяна к наружной трубке низкоплавким стеклом: а — фотодиод меньшего размера; б — готовый фотодиод; в — внутренняя система; з — наружная трубка.

линзы, расположенной в верхней части корпуса над переходом. На рис. 134 внизу изображена стеклянная трубочка с линзой в верхней части; над ней представлена система электродов, которая устанавливается в трубке при помощи стеклоприпоев, еще выше приведена фотография готового фотодиода и, наконец, наверху — фотография такого же диода, но меньшего размера. Для наглядности детали сфотографированы на подложке из миллиметровой бумаги. Большую роль играет стекло при изготовлении миниатюрных точечных диодов, где применение стеклянных трубок с жесткими допусками на размеры обеспечивает полную автоматизацию этого производства. Трубка, образующая корпус диода, выра-

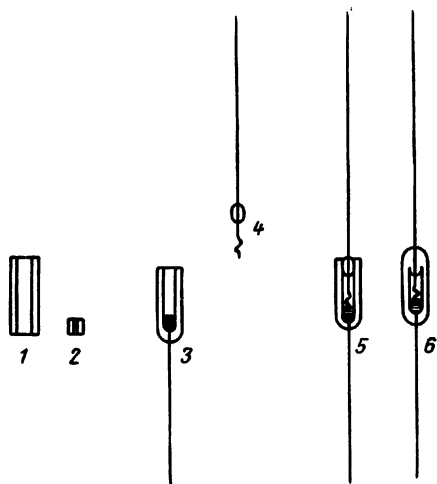


Рис. 135. Технологическая последовательность производства стеклянного миниатюрного точечного диода:

1 — стеклянная трубочка; 2 — бусинка из целлюлозного или стеклопорошкового стекла; 3 — трубочка с впаянным вводом из платинита и с припаянной пластинкой из германия; 4 — платинитовый ввод с бусинкой с приваренным острием из вольфрама; 5 — обе детали в смонтированном виде; 6 — готовый диод.

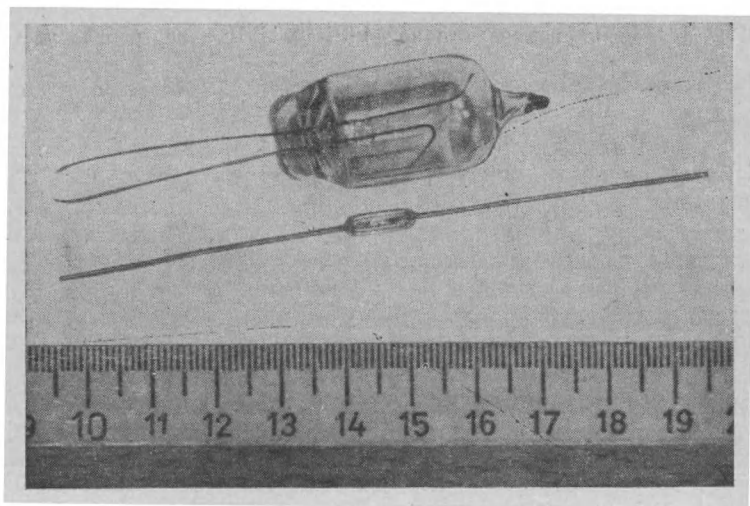


Рис. 136. Термисторы 13NR01 и 12NR10 (завод им. 1-й пятилетки, Шумберг, ЧССР).

батовается из свинцового стекла (8,37), которое спаивается с платинитом и имеет следующие размеры (приводятся с допусками) [мм]:

— внешний диаметр	$2,41 \pm 0,05$ ;
— внутренний диаметр	$1,52 \pm 0,05$ ;
— длина трубки	$7,00 \pm 0,08$ .

Кроме этих трубок применяются и стеклянные бусинки для остекловывания платинитового ввода, к которому припаивается вольфрамовое острие. Бусинки вырабатываются либо из прозрачного, либо из спеченного окрашенного стекла, чем достигается длительное и наглядное обозначение полярности изготовленного диода. Размеры бусинки с допусками следующие [мм]:

	Основной размер	Допуски	
		для прозрачного стекла	для спеченного стекла
Внешний диаметр	1,32	$\pm 0,05$	$\pm 0,08$
Внутренний диаметр	0,58	$\pm 0,05$	$\pm 0,08$
Длина бусинки	1,57	$\pm 0,08$	$\pm 0,13$

Жесткие допуски на размеры позволяют для спаивания применять электронагрев, который по сравнению с нагревом газовым пламенем выгоден тем, что не приводит к образованию нежелательных в производстве продуктов сгорания. При изготовлении диода сначала в стеклянную трубочку впаивается первый платинитовый электрод, после чего внутренняя поверхность трубочки счищается. К впаиваемому в трубочку концу платинитовой проволоки при помощи оловянного припоя припаивается пластинка германия. Затем ко второму платинитовому вводу с приваренным вольфрамовым острием припаивается стеклянная бусинка; подготовленные части спаиваются электронагревом после электрической стабилизации (рис. 135). Свинцовое стекло применяется и для герметизации термисторов (рис. 136).

## Глава XLV. СТЕКЛА ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ДЕТАЛЕЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СХЕМ

К установочным деталям кроме активных элементов (электронных ламп, полупроводниковых элементов) относятся и пассивные элементы, а именно сопротивлений и конденсаторы.

Стекла в этих деталях применяются либо в качестве подложек для покрытий, обеспечивающих работу данного элемента схемы, либо в качестве герметизирующих покрытий и припоев. В некоторых новых видах деталей стекло используется в качестве активного элемента, например в стеклянных конденсаторах, в которых оно выполняет роль диэлектрика.

При изготовлении деталей схем используются следующие свойства стекол:

- 1) высокое электрическое сопротивление;
- 2) малый коэффициент диэлектрических потерь (для сопротивлений и катушек индуктивности), низкий тангенс угла диэлектрических потерь (для конденсаторов);
- 3) малая диэлектрическая проницаемость (для сопротивлений и катушек индуктивности); высокая диэлектрическая проницаемость (для конденсаторов);
- 4) отсутствие гигроскопичности, исключаящее изменение параметров влагозащищенных стеклом установочных деталей;
- 5) устойчивость к химическим воздействиям (не происходит выделения и осаждения продуктов коррозии на других элементах схемы);
- 6) низкие значения коэффициентов термического расширения и в связи с этим ничтожные изменения параметров и размеров установочных деталей при термических циклах, а для конденсаторов — незначительные изменения коэффициента диэлектрических потерь в зависимости от температуры;
- 7) высокая электрическая прочность;
- 8) способность выдерживать более высокие температуры по сравнению с органическими материалами.

Большое значение имеет и герметизация корпусов элементов схем. Если герметизацию нельзя производить при высокой температуре, во избежание повреждения элементов, такие элементы впаивают в стеклянные трубочки, а вывод изготавливают из спаивающегося с дан-

ным стеклом металла. В остальных случаях применяются вводы, состоящие из стеклянной трубочки, снабженной металлическим кольцом, которое при помощи оловянного припоя спаивается с металлическим корпусом, и металлического стержня, впаянного в стекло. Внутренний стержень служит проводником для подвода тока; если внутренний проводник представляет собой трубочку, то сквозь него протягивают проволочку для токопровода; впайвание производится оловянным припоем. Металлические детали облуживают расплавленным оловом, а для более сложных климатических условий перед облуживанием их покрывают медью и никелем.

Промышленность выпускает стеклянные вводы двух основных видов: со сжатыми спаями (по окружности такой ввод имеет стальное кольцо) или с согласованными спаями. Вводы со сжатыми спаями производятся из спеченных стекол (см. § 32 и 43) и предназначены, главным образом, для небольших токов. Вводы с согласованными спаями в Чехословакии вырабатываются из сплава FeNi и стекла PN(6).

Они сконструированы так, чтобы длина отрезка металлической проволоки, проходящей в стекле, была как можно больше (рис. 137). Спай осуществляется автоматически высокочастотным нагревом. Прочность на высоковольтный пробой во влажной среде может быть увеличена гидрофобизацией поверхности стекла (§ 57). Для повышения надежности в настоящее время производится герметизация реле,

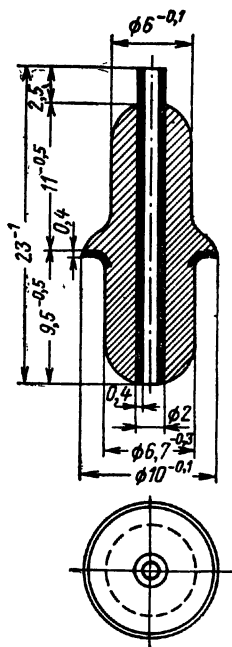


Рис. 137. Стандартная стеклянная заготовка для впайвания ввода: марка ZBS-20 70/185—1/1-20SX, пробивное напряжение 14 кВ, максимальная нагрузка 16 а (стеклянный завод Железный Брод).

трансформаторов, фильтров и других деталей вводами соответствующей конструкции.

## § 64. Стекла для сопротивлений и конденсаторов [85]

При производстве сопротивлений стекло применяется главным образом в качестве подложки для нанесения окисных покрытий, преимущественно двуокиси олова. Окисные покрытия отличаются высокой стабильностью электрических свойств, незначительным изменением сопротивления при изменении температуры или напряжения, механической прочностью, а также термической устойчивостью. Они способны выдерживать относительно низкие и высокие температуры. Такие сопротивления в настоящее время широко применяются в радиоприемниках и телевизорах. Их хорошие высокочастотные свойства определяются очень тонкой проводящей окисной пленкой на поверхности стекла. В качестве подложки применяются стекла с высоким электрическим сопротивлением.

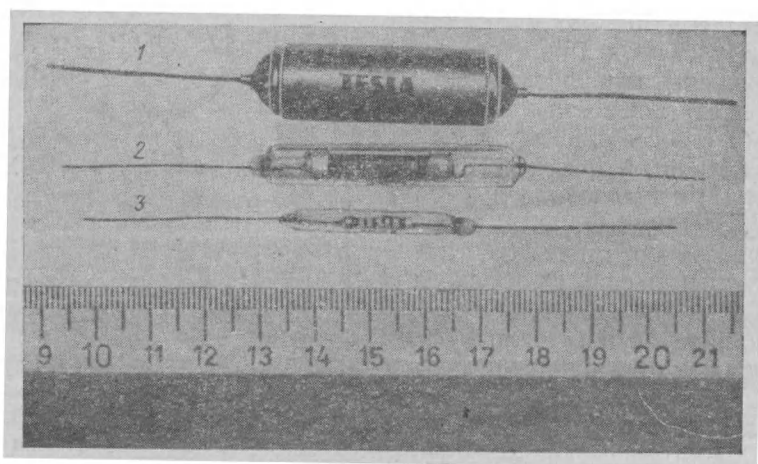


Рис. 138. Способы герметизации деталей:

1 — конденсатор TESLA WK 72339, герметизированный впаянными вводами;  
2, 3 — стабильные сопротивления, герметизированные путем запайки в стеклянные трубки (завод TESLA Lanskroun).



Стекла применяются и в сопротивлениях старых типов. Проволочные сопротивления, остеклованные сопротивления и особенно сопротивления с металлическими или графитовыми покрытиями для обеспечения стабильности в неблагоприятных климатических условиях герметизируются в стеклянных корпусах (рис. 138). Сопротивления с графитовыми покрытиями в Чехословакии изготавливают на стеклянных трубках вместо обычно применяемой в этом случае керамики.

При изготовлении сопротивлений для микромодульной техники покрытия наносят непосредственно на керамические или стеклянные платы. Аналогично покрытия наносят на платы плоских схем. Методом нанесения двуокиси олова можно получать не только гибкие миниатюрные сопротивления на стеклянных волокнах, но и сопротивления, применяемые в аппаратуре для связи с искусственными спутниками (рис. 139).

Стеклянные сопротивления удовлетворяют требованиям, связанным со сложными климатическими условиями, и надежны в интервале температур от  $-55$  до  $+200^{\circ}\text{C}$ .

Конденсаторы со стеклянными диэлектриками также характеризуются высокой надежностью. Их достоинства определяются хорошими диэлектрическими свойствами соответствующих стекол. Производство таких конденсаторов может быть полностью автоматизировано. Фирма Corning G. W. вырабатывает стеклянные конденсаторы из высокосвинцового стекла № 8871 (73) с высокими диэлектрическими свойствами, в том числе низким значением тангенса угла диэлектрических потерь ( $50 \cdot 10^{-4}$  при  $20^{\circ}\text{C}$  и частоте  $1 \text{ Мгц}$ ). Стекло вытягивается в виде «бесконечной» фольги толщиной около  $0,025 \text{ мм}$ . Эту фольгу режут на пластинки, отбирают участки, лишен-

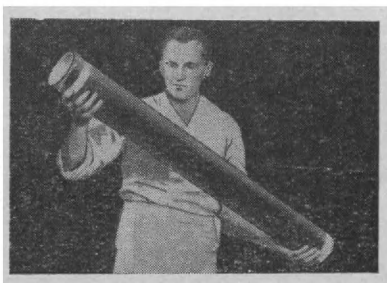


Рис. 139. Стеклянное сопротивление длиной  $144 \text{ см}$  и диаметром  $12 \text{ см}$ , применяемое в системе связи при американских космических испытаниях серии Меркурий (фирма Corning G. W.).

ные пузырей и других дефектов, и затем, чередуя стеклянную фольгу с алюминиевой, составляют пакеты, которые спекают в конвейерной печи. При этом образуются компактные блоки, которые применяются для изготовления всех видов стеклянных конденсаторов. В некоторых типах конденсаторов для токоподвода применяют проволоку; в других случаях — внешние алюминиевые обкладки конденсатора. В специальных конструкциях на поверхность конденсатора для герметизации наносится стеклянное покрытие. Тем же способом вырабатываются и миниатюрные конденсаторы. Емкость конденсатора со стеклянным диэлектриком составляет от 0,5 до 150 000 *пкф*, а рабочее напряжение — до 6 000 *в*. Рабочий интервал температур — от  $-55$  до  $+125^{\circ}\text{C}$ .

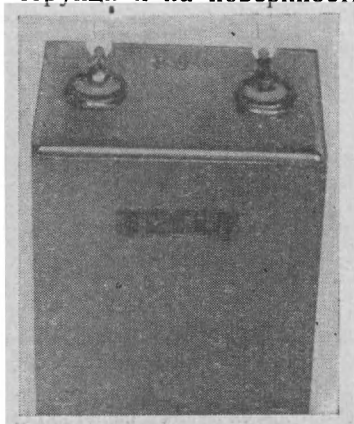


Рис. 140. Конденсатор в коже-  
хе с вводами в виде сжатого  
спая (завод TESLA Lanskroun).

В конденсаторах настройки применяются стекла в виде трубок определенных размеров с жесткими допусками; на поверхность трубки наносится проводящее покрытие, а внутри нее находится металлический шарик. Емкость конденсатора меняется с изменением положения этого шарика. У стеклянной трубки должен быть точно откалиброван внутренний диаметр.

Стекла применяются также для изготовления изолированных вводов в герметизированных конденсаторах. На рис. 140 изображен конденсатор фирмы TESLA в кожехе, где вводы изготовлены по технологии изготовления сжатых спаев.

## § 65. Стекла для пьезокристаллов

Пьезокристаллами обычно называются кварцевые кристаллы, представляющие собой изготовленные из кварца резонаторы, укрепленные на держателе и вмон-

тированные в соответствующие корпуса. Вводы, впаянные в держатель, должны быть взаимно изолированы, а после спаивания держатель и корпус — вакуумплотно или герметически соединены. Этим требованиям удовлетворяет стекло, вакуумплотно спаянное с металлами. В пьезокристаллах, работающих на низких частотах, применяются такие же конструкции, как и в электронных лампах; система электродов заменена кварцевым шлифом, укрепленным на ножке. Баллон спаявается с нож-

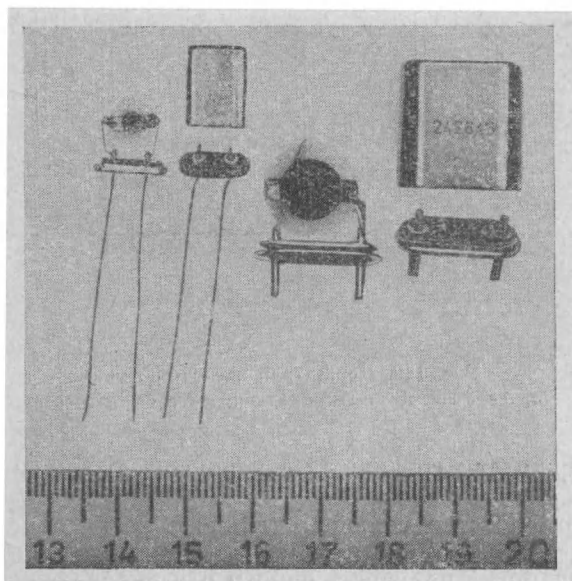


Рис. 141. Пьезокристаллы на держателях со сжатым спаем.

кой способом, принятым при производстве электронных ламп, и откачивается через штенгель. Детали, в которые впаяются вводы, изготавливаются из свинцового стекла (8), а баллоны — из стекол (12) или (13). Пьезокристаллы, работающие на частотах от 500 гц, монтируются на специальных держателях овальной формы по способу сжатого или согласованного спая (рис. 141, 142). На рис. 142 схематически изображены оба варианта держателей. Согласованные спай получают большей частью с коваром, а сжатые спай — со сталью, внутри которой

проходит проводник из сплава FeNi. Фирма Electrovac поставляет для пьезокристаллов, рассчитанных на высокие частоты, к которым предъявляются повышенные требования на длительную стабильность резонансной частоты, специальные цельностеклянные держатели.

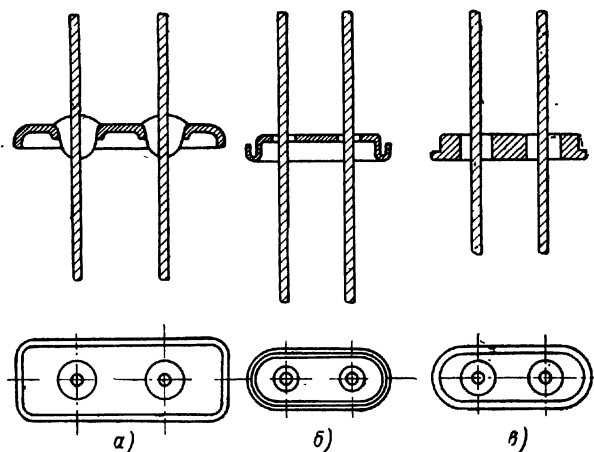


Рис. 142. Держатели пьезокристаллов:  
а, б — с согласованными спаями; в — с сжатым спаем.

Эти держатели соединяют с корпусом путем спаивания [86].

Преимущество цельностеклянного корпуса перед металлическим состоит в том, что он не выделяет газов, которые могут нарушить работу пьезокристалла.

## § 66. Стекла для микромодульных плат и плоских схем [87]

Микромодули представляют собой функциональную часть схемы, которую можно применять в различных устройствах, где необходимы малые размеры. Основную часть микромодуля составляют керамические платы, на которых печатают, напыляют или просто монтируют активные и пассивные элементы. Затем платы собираются в виде блоков и соединяются коммутирующими проводниками; блоки заливаются органическими

смолами. Печатанием и напылением наносятся в основном сопротивления, а конденсаторы, транзисторы и диоды вставляются в отверстия в платах. В США применяются платы размерами  $8 \times 8$  мм, а в ГДР — прямоугольные платы размерами  $10 \times 15$  мм. Достоинство микромодулей состоит в том, что они обеспечивают воз-

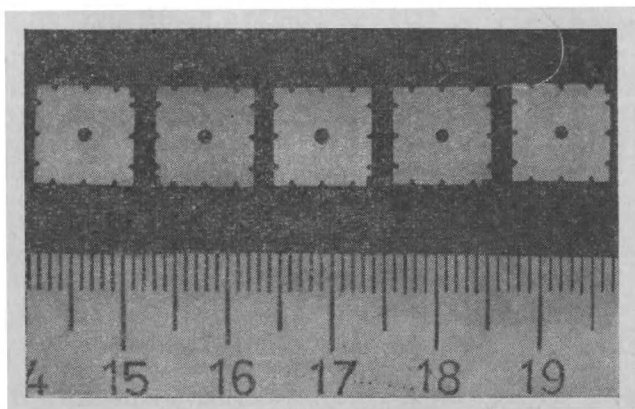


Рис. 143. Микромодульные платы из светочувствительного стекла.

можность миниатюризации сложных приборов и автоматизации производства.

Фирма *Corning G. W.* заменяет керамические микромодульные платы, производство которых весьма сложно, платами из фотоситалла (гл. XXXIX). Преимущество состоит в более простом методе получения больших количеств таких плат.

Пластины из светочувствительного стекла через шаблон облучаются ультрафиолетовым светом, проявляются термообработкой, а затем травятся в разбавленной плавиковой кислоте; при этом пластина распадается на несколько плат, которые вторичной термообработкой кристаллизуются окончательно (рис. 143). Подобный принцип может быть применен для изготовления плоских схем. В последнее время во всем мире отказываются от применения микромодулей, которые заменяют в основном интегральными твердыми схемами.

Плоские схемы применяются главным образом в прикладной электронике при производстве радиоприемни-

ков и телевизоров, а также других приборов. Они существенно упрощают монтаж, который сводится к установке активных и пассивных элементов на плате, снабженной проводящими дорожками, и к пропаиванию

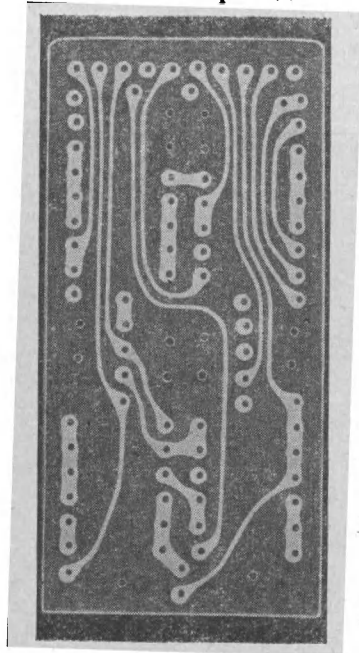


Рис. 144. Плоская схема из светочувствительного стекла (Corning G. W.).

необходимых соединений. Платы плоских схем вырабатываются из органических материалов, на которые наклеивается медная фольга с фоточувствительным слоем. После экспозиции и удаления неосвещенных участков лака медная фольга обнажается и может быть вытравлена в кислоте.

Фирма Corning G. W. заменяет плоские схемы из органических материалов плоскими схемами из фотоситаллов (рис. 144). Данные о способах получения поверхностных проводящих покрытий в литературе отсутствуют. Можно полагать, что сначала травлением после соответствующей экспозиции и проявления на стекле создают необходимый рельеф, который покрывают металлизующей суспензией, впоследствии подвергаемой

жиганию. На платах из фотоситалла могут быть изготовлены сопротивления непосредственным нанесением окислов металлов.

## Глава XLVI. СТЕКЛА ДЛЯ ЛАЗЕРОВ — КВАНТОВЫХ ГЕНЕРАТОРОВ СВЕТА [88, 89]

Из трех применяемых видов лазеров коснемся лишь лазеров, в которых стекло играет роль активной среды, где происходит инверсия и стимулируется эмиссия когерентного излучения. Лазер в твердой фазе пред-

ставляет собой резонансную полость, большей частью в виде штабика кругового сечения с отражательными плоскостями, тщательно отшлифованными и отполированными. Пость помещается вблизи разрядного устройства, чаще всего в сосуде Дюара с жидким кислородом, так как оптимальных характеристик можно достигнуть лишь при низких температурах.

Полости изготавливаются из кристаллов с активаторами или из других материалов. Для этой цели применяются кристаллы рубина с хромом в качестве активатора, вольфрамат кальция с активатором в виде неодима и фторид кальция с диспрозием. Эти кристаллы отличаются в основном значениями порогового напряжения, которое должно быть возможно ниже. Получение совершенных кристаллов весьма затруднительно в связи с высокими температурами плавления тех соединений, из которых они вырабатываются, и сложностью уникальных установок для их выращивания. В полученных кристаллах необходим неизменный показатель преломления по всему объему и безукоризненная оптическая чистота.

Стекла с активаторами, применяемые для изготовления полостей вместо кристаллов, имеют ряд преимуществ по сравнению с ними. Можно получать стекла с хорошими оптическими свойствами и однородностью по показателю преломления; стекла отличаются высокой химической стойкостью. Их можно получать в виде больших блоков, но можно вытягивать из них волокна для применения в лазерах с волоконной оптикой. Стекла легко подвергаются шлифовке и полировке. Ширину полосы испускаемого излучения можно менять путем изменения состава стекла. Недостатками стекол в данном случае являются их низкая термостойкость и малая механическая прочность. В качестве активатора применяется окись неодима. Наибольшую пороговую мощность можно получить при содержании  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  около 3%. Стекло с этим активатором имеет большую пороговую мощность, чем кристалл вольфрамата кальция, активированный неодимом.

## РАЗДЕЛ 3

### СВОЙСТВА СТЕКОЛ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В ЭЛЕКТРОННОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

#### Свойства чехословацких

№ пп.	Название стекла	$T_g$ [°C]	Нижняя температура отжига [°C]	Верхняя температура отжига [°C]	Коэффициент термического расширения $\alpha_{20-300^\circ\text{C}}$
1	Симакс (Simax)	520	470	530	$32 \cdot 10^{-7}$
2	LL (K707)	470	455	515	$32 \cdot 10^{-7}$
3	WoKa	485	455	495	$40 \cdot 10^{-7}$
4	Коваровое	460	445	495	$40 \cdot 10^{-7}$
5	МоКа*	550	505	565	$50 \cdot 10^{-7}$
6	PN	530	495	545	$82 \cdot 10^{-7}$
7	PN-50	530	495	545	$85 \cdot 10^{-7}$
8	Свинцовое	415	395	430	$94 \cdot 10^{-7}$
9	KS-95	520	410	530	$95 \cdot 10^{-7}$
10	Барийлитиевое	440	415	450	$94 \cdot 10^{-7}$
11	Баритовое	460	442	473	$96 \cdot 10^{-7}$
12	Унигост (Unihost)	490	470	500	$98 \cdot 10^{-7}$
13	Магневокальциевое	500	465	515	$98 \cdot 10^{-7}$
14	Fe-стекло	385	375	400	$125 \cdot 10^{-7}$
15	Fe-Cr-стекло	415	405	430	$100 \cdot 10^{-7}$

\* Заменяется стеклом KS-50 с подобными свойствами.



Таблица 37

## Технических стекол

Объемный вес	Диэлектрические свойства				
	$T_k - 100$ [°C]	$\log \rho$ при 250° C	$\log \rho$ при 350° C	$\epsilon$	$\operatorname{tg} \delta$ при 1 МГц и 20° C
2,23	250	8,0	6,57	4,6	$40 \cdot 10^{-4}$
2,16	410	10,81	8,87	4,0	$7 \cdot 10^{-4}$
2,33	330	9,36	7,70	4,7	$35 \cdot 10^{-4}$
2,22	310	9,08	7,59	5,1	$35 \cdot 10^{-4}$
2,33	210	7,30	5,90	6,9	$70 \cdot 10^{-4}$
2,61	170	6,54	5,23	—	$100 \cdot 10^{-4}$
2,61	170	6,54	5,23	—	$100 \cdot 10^{-4}$
3,01	343	10,11	7,86	—	$15 \cdot 10^{-4}$
2,50					
2,59	290	8,9	7,0	6,3	$20 \cdot 10^{-4}$
2,60	230	4,5	1,3	—	$40 \cdot 10^{-4}$
2,49	160	6,54	5,23	—	$100 \cdot 10^{-4}$
2,52	148	6,04	4,74	—	$87 \cdot 10^{-4}$
3,16	320	9,68	7,39	—	$8 \cdot 10^{-4}$
3,25	330	9,87	7,62	—	$14 \cdot 10^{-4}$

Составы чехословацких технических стекол

№ пп.	Название стекла	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO	ZnO	CaO	MgO	BaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Li <sub>2</sub> O	F
1	Смакх (Smaкх)	80	11,9	2,9	—	—	0,3	—	—	4,6	0,3	—	—
2	LL (K707)	72,8	22,4	1,1	—	—	0,8	—	—	1,5	1,2	0,2	—
3	WoKa	70,0	17,0	2,4	5,0	—	1,0	—	—	1,7	2,9	—	—
4	Коваровое	66,2	20,0	5,6	—	—	0,6	—	—	3,4	4,0	—	—
5	MoKa*	75,0	10,0	5,0	—	—	1,5	—	—	7,0	1,5	—	—
6	N	67,0	2,0	3,0	—	8,0	6,5	—	—	13,5	—	—	—
7	PN—50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8	Свинцовое	56,0	—	0,6	28,1	—	—	—	—	3,8	10,1	—	—
9	KS-95	69,6	2,8	4,0	—	—	6,9	—	—	9,0	7,7	—	—
10	Барийлитиевое	67,5	—	5,0	—	—	—	—	12,0	7,0	7,0	0,6	0,9
11	Баритовое	70,0	1,0	0,7	—	—	3,8	—	3,8	11,5	7,2	—	—
12	Унггост (Unggost)	68,6	—	3,9	—	—	5,5	2,9	—	17,8	1,9	—	—
13	Магневокальциевое	70,2	—	1,5	—	—	4,4	3,1	2,1	18,7	—	—	—
14	Fe-стекло	46,3	—	0,6	30,9	—	3,2	—	—	3,7	14,3	—	1,5
15	Fe-Cr-стекло	53,7	—	0,6	28,7	—	0,5	—	3,7	5,1	7,7	—	—

\* Заменяется стеклом KS-50 с подобными свойствами. (Прим. ред.)

## Свойства стекол, применяемых в электронной промышленности СССР

№ пп.	Название стекла	Нижняя температура отжига [°C]	Верхняя температура отжига [°C]	Температура размягчения [°C]	Коэффициент термического расширения $\alpha_{20-300}^{\circ\text{C}}$ [°C <sup>-1</sup> ]	Диэлектрические свойства	
						$T_k-100$ [°C]	$\text{tg } \delta$ при 6 МГц и 20° С
17	3С-9	—	490	575	35,5·10 <sup>-7</sup>	369	29·10 <sup>-4</sup>
18	№ 40	580	750	806	37,5·10 <sup>-7</sup>	400	45·10 <sup>-4</sup>
19	№ 17	410	540	640	39,5·10 <sup>-7</sup>	350	22·10 <sup>-4</sup>
20	№ 46	420	555	590	47·10 <sup>-7</sup>	250	57·10 <sup>-4</sup>
21	3С-8	360	500	555	48·10 <sup>-7</sup>	300	32·10 <sup>-4</sup>
22	3С-5К	410	535	575	49·10 <sup>-7</sup>	285	40·10 <sup>-4</sup>
23	3С-5Na	410	540	580	49·10 <sup>-7</sup>	200	85·10 <sup>-4</sup>
24	№ 35	440	555	590	54·10 <sup>-7</sup>	198	63·10 <sup>-4</sup>
25	№ 36	425	545	610	82·10 <sup>-7</sup>	230	62·10 <sup>-4</sup>
26	№ 12	360	450	490	88·10 <sup>-7</sup>	325	20·10 <sup>-4</sup>
27	№ 2	410	520	550	89·10 <sup>-7</sup>	140	80·10 <sup>-4</sup>
28	БД-1	400	505	550	90·10 <sup>-7</sup>	210	45·10 <sup>-4</sup>
29	№ 28	410	530	580	89·10 <sup>-7</sup>	200	46·10 <sup>-4</sup>
30	88-13	405	515	580	89·10 <sup>-7</sup>	240	—
31	713	340	430	520	88·10 <sup>-7</sup>	293	—

\* Приведенные свойства стекол соответствуют их номинальному составу. Выработываемые стекла имеют свойства, отвечающие установленным допускам. Значения коэффициентов термического расширения платиновых стекол в настоящее время уточняются. (П.Ф.И. ред.)

Номинальные составы стекол, применяемых в электронной промышленности СССР

№ пп.	Название стекла	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO	ZnO	CaO	MgO	BaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Li <sub>2</sub> O	F
17	3С-9	68,8	26,5	—	—	—	—	—	—	2,44	0,5	—	—
18	№40	57,7	—	25,0	—	—	7,0	0,8	—	—	2,0	—	—
19	№17	73,0	16,5	—	6,0	—	—	—	—	3,0	1,5	—	—
20	№46	68,5	17,2	2,5	—	5,0	—	—	—	6,8	—	—	—
21	3С-8	66,5	23,0	3,0	—	—	—	—	—	3,7	3,8	—	—
22	3С-5К	66,9	20,3	3,5	—	—	—	—	—	3,9	5,4	—	—
23	3С-5Na	67,5	20,3	3,5	—	—	—	—	—	8,7	—	—	—
24	№ 35	63,0	24,9	1,5	—	—	—	—	—	9,1	1,5	—	—
25	№ 36	71,5	—	1,8	—	—	14,0	—	—	11,5	1,2	—	—
26	№ 12	55,3	—	1,7	30,0	—	—	—	—	3,8	9,2	—	—
27	№ 2	71,9	—	—	—	—	5,5	3,5	2,0	16,1	1,0	—	—
28	БД-1	69,5	—	—	—	—	5,5	3,5	5	12,5	4	—	—
29	№ 23	69,6	2,8	4,0	—	—	6,9	—	—	9,0	7,7	—	—
30	88-13	69,5	2,0	—	—	—	5,5	3,5	2,0	11,0	6,5	—	—
31	713	67,5	—	5,0	—	—	—	—	12,0	7,0	7,0	0,6	0,9

Таблица 41  
Свойства французских стекол, выпускаемых фирмой Sovirel, Vagneau sur Loing для электроники

№ сп.	Название стекла	Нижняя температура отжига [°C]	Верхняя температура отжига [°C]	Температура размяг- чения по Литтону [°C]	Коэффициент термического расширения % <sup>20-300</sup> °C [°C <sup>-1</sup> ]	Объемный вес	Показатель преломле- ния	Диэлектрические свойства				
								T <sub>f</sub> - 100 [°C]	log p при 250° C	log p при 350° C	tg δ	
											при 1 Мец и 20° C	
32	S732 01 (Pyrex)	515	555	820	32·10 <sup>-7</sup>	2,23	1,474	260	8,1	6,6	4,56	49·10 <sup>-4</sup>
33	S740 01 (B 40)	508	544	774	39·10 <sup>-7</sup>	2,26	1,478	320	9,0	7,6	4,86	26·10 <sup>-4</sup>
34	S801 40 (B 40 опти- ческое)	460	500	705	46·10 <sup>-7</sup>	2,27	1,480	410	10,4	8,7	4,66	13·10 <sup>-4</sup>
35	S747 01 (7056) S801 51 (7056 оп- тическое)	467	505	712	49·10 <sup>-7</sup>	2,28	1,487	390	10,2	8,3	5,72	27·10 <sup>-4</sup>
36	S750 01 (MO)	460	503	695	46·10 <sup>-7</sup>	2,27	1,474	275	8,5	6,8	4,79	35·10 <sup>-4</sup>
37	S190 01 (G12)	400	436	626	89·10 <sup>-7</sup>	3,05	1,564	350	10,1	8,1	6,65	12·10 <sup>-4</sup>
38	S990 11 (для теле- визоров)	412	450	650	89·10 <sup>-7</sup>	2,59	1,507	295	8,9	7,0	6,26	21·10 <sup>-4</sup>
39	S191 11 (NB1) S805 91*	444	482	662	95·10 <sup>-7</sup>	2,70	1,523	312	9,2	7,3	—	—
40	S095 11 (УТС 1)	485	522	703	91·10 <sup>-7</sup>	2,53	1,522	260	8,1	6,8	—	—
41	S100 01 (153)	—	401	479	123·10 <sup>-7</sup>	3,14	1,577	342	9,9	7,8	—	—
42	S764 03	444	474	707	46·10 <sup>-7</sup>	2,22	1,477	394	10,7	8,7	4,74	15·10 <sup>-4</sup>

\* Оптическое, устойчивое к соляризации.

### Составы французских стекол, выпускаемых фирмой

№ пп.	Название стекла	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO	ZnO
32	S732 01 (Pyrex)	80,2	12,9	2,2	—	—
33	S740 01 (B 40)	75,6	15,3	2,22	—	—
	S801 40 (B 40 оптическое)					
34	S744 02 (MO 2A)	69,65	20,7	0,4	2	1,5
35	S747 01 (7056)	67,6	19	3,6	—	—
	S801 51 (7056 оптическое)					
36	S750 01 (MO)	66,85	22,25	2,3	0,2	—
37	S190 01 (G12)	56,3	—	1,35	27,8	—
38	S990 11 (для телевизоров)	67,2	—	4,75	—	—
39	S191 11 (NB1)	61,8	3,8	2,5	—	—
	S805 01*					
40	S095 11 (UTC 1)	69,9	0,8	0,7	—	—
41	S100 01 (153)	45	—	—	30	—
42	S764 03	68,5	21,4	2,3	0,1	—

\* Оптическое, устойчивое к поляризации

Таблица 42

Sovirel, Bagneau sur Loing для электронной промышленности

CaO	MgO	BaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
—	—	—	3,5	1,15	0,05		
0,5	0,25	—	4,08	1,72	0,03		
—	—	—	2,8	4,7	0,06		
—	—	—	0,4	8,4	—	Li <sub>2</sub> O 0,9	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,03
—	—	—	7,6	—	—		
—	—	—	4,6	9,2	0,05	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,15	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,36
—	—	12,2	6,8	7,2	—	Li <sub>2</sub> O 0,6	F 1,0
—	—	13,6	7,6	8,7	—	F 0,9	CeO <sub>2</sub> 1,1
8,9	1	2	11,7	4,8	—	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,2	
3,6	—	—	6	14	—		
—	—	—	2,8	4,4	—		

### Свойства американских стекол, выпускаемых фирмой

№ пп.	Марка	Название стекла	Основное применение стекла	Вяз	
				Нижняя температура отжига [°C]	Верхняя температура отжига [°C]
43	0010	Натриевокалиево-свинцовое	Трубки для электронных ламп и ламп накаливания	395	435
44	0080	Натриевокальциевое	Баллоны ламп накаливания	470	510
45	0120	Натриевокалиево-свинцовое	Трубки для электронных ламп и ламп накаливания	395	435
46	0128	Свинцовобариевое	Тубусы кинескопов цветного телевидения	443	486
47	0129	Свинцовое, поглощающее рентгеновское излучение	Конусы кинескопов цветного телевидения	450	490
48	1720	Алюмосиликатное	Баллоны игнитронов	670	715
49	1723	Алюмосиликатное	Баллоны ламп накаливания	670	710
50	1990	Натриевокалиево-свинцовое	Спай со сталью	330	360
51	2405	Боросиликатное	Обычное применение	500	530
52	2475	Натриевоцинковое	Неоновые лампы	440	480
53	3320	Боросиликатное	Спай с коваром	500	540
54	6720	Натриевоцинковое	Обычное	510	550
55	6750	Натриевобариевое	Для осветительных целей	445	485
56	6810	Натриевоцинковое	Для осветительных целей	490	530
57	7040	Боросиликатное	Спай с коваром	450	490
58	7050	Боросиликатное	Серийное изготовление спаев	460	500
59	7052	Боросиликатное	Спай с коваром	435	480
60	7056	Боросиликатное	Спай с коваром	470	510
61	7070	Боросиликатное	Низкие диэлектрические потери	455	495
62	7250	Боросиликатное		490	540



## Corning Glass Works для электронной промышленности

кость	Температура размягчения по Литтл-тону [°C]	Коэффициент термического расширения $\alpha_{20-300^{\circ}\text{C}}$ [°C <sup>-1</sup> ]	Объемный вес	Показатель преломления	Диэлектрические свойства			
					log $\rho$ при 250° C	log $\rho$ при 350° C	при 1 Мц и 20° C	
							$\epsilon$	tg $\delta$
625	93·10 <sup>-7</sup>	2,86	1,539	8,9	7,0	6,7	16·10 <sup>-4</sup>	
695	92·10 <sup>-7</sup>	2,47	1,512	6,4	5,1	7,2	90·10 <sup>-4</sup>	
630	89·10 <sup>-7</sup>	3,05	1,560	10,1	8,0	6,7	12·10 <sup>-4</sup>	
680	95·10 <sup>-7</sup>	2,84	—	10,3	8,1	7,1	18·10 <sup>-4</sup>	
674	98,5·10 <sup>-7</sup>	2,79	—	9,0	7,1	7,3	19·10 <sup>-4</sup>	
915	42·10 <sup>-7</sup>	2,52	1,530	11,4	9,5	7,2	38·10 <sup>-4</sup>	
910	46·10 <sup>-7</sup>	2,64	1,547	13,5	11,3	7,4	16·10 <sup>-4</sup>	
500	124·10 <sup>-7</sup>	3,47	—	10,1	7,7	8,3	4·10 <sup>-4</sup>	
770	43·10 <sup>-7</sup>	2,50	1,507	—	—	—	—	
690	93·10 <sup>-7</sup>	2,59	1,511	7,8	6,2	—	—	
780	40·10 <sup>-7</sup>	2,27	1,481	8,6	7,1	4,9	30·10 <sup>-4</sup>	
775	80·10 <sup>-7</sup>	2,58	1,507	—	—	—	—	
670	88·10 <sup>-7</sup>	2,59	1,513	—	—	—	—	
770	69·10 <sup>-7</sup>	2,65	1,508	—	—	—	—	
700	48·10 <sup>-7</sup>	2,24	1,480	9,6	7,8	4,8	20·10 <sup>-4</sup>	
705	46·10 <sup>-7</sup>	2,24	1,479	8,8	7,2	4,9	33·10 <sup>-4</sup>	
710	46·10 <sup>-7</sup>	2,28	1,484	9,2	7,4	4,9	26·10 <sup>-4</sup>	
720	51·10 <sup>-7</sup>	2,29	1,487	10,2	8,3	5,7	27·10 <sup>-4</sup>	
—	32·10 <sup>-7</sup>	2,13	1,469	11,2	9,1	4,1	6·10 <sup>-4</sup>	
780	36·10 <sup>-7</sup>	2,24	1,475	8,2	6,7	4,7	27·10 <sup>-4</sup>	

№ пп.	Марка	Название стекла	Основное применение стекла	Вяз	
				Нижняя температура отжига [°C]	Верхняя температура отжига [°C]
63	7570	Высоковинцовое	Припой	340	365
64	7720	Боросиликатное	Спаи с вольфрамом	485	525
65	7740	Боросиликатное	Обычное	515	565
66	7760	Боросиликатное	Обычное	480	525
67	7900	С 96% SiO <sub>2</sub>	Для высоких температур	820	910
68	7910	С 96% SiO <sub>2</sub>	Для высоких температур	820	910
69	7940	Прозрачное кварцевое из искусственного SiO <sub>2</sub>	Для ультразвуковых цепей	990	1050
70	8160	Натриевокалиево-свинцовое	Баллоны ламп	395	435
71	8161	Свинцовокалиевое	Баллоны ламп	400	435
72	8363	Высоковинцовое	Защитное против излучений	300	315
73	8871	Свинцовокалиевое	Конденсаторы	350	385
74	9010	Натриевокалиево-бариевое	Оболочки кинескопов	405	445
75	9019	Не темнеющее под действием рентгеновского излучения	Экраны кинескопов цветного телевидения	450	490
76	9700	Боросиликатное	Прозрачное для ультрафиолетовых лучей	520	565
77	9741	Боросиликатное	Прозрачное для ультрафиолетовых лучей	410	450

Продолжение табл. 43

кость		Коэффициент термического расширения $\alpha_{20-300}^{\circ\text{C}}$ [ $^{\circ}\text{C}^{-1}$ ]	Объемный вес	Показатель пре- ломления	Диэлектрические свойства			
Темпера- тура раз- мягчения по Литтл- тону [ $^{\circ}\text{C}$ ]	$\log \rho$ при 250 $^{\circ}\text{C}$				$\log \rho$ при 350 $^{\circ}\text{C}$	•	tg $\delta$	
							при 1 Мц и 20 $^{\circ}\text{C}$	
440	$84 \cdot 10^{-7}$	5,42	—	10,6	8,7	15	$22 \cdot 10^{-4}$	
755	$36 \cdot 10^{-7}$	2,35	1,487	8,8	7,2	4,7	$27 \cdot 10^{-4}$	
820	$33 \cdot 10^{-7}$	2,23	1,474	8,1	6,6	5,1	$50 \cdot 10^{-4}$	
780	$34 \cdot 10^{-7}$	2,23	1,473	9,4	7,7	4,5	$18 \cdot 10^{-4}$	
1500	$8 \cdot 10^{-7}$	2,18	1,458	9,7	8,1	3,8	$5 \cdot 10^{-4}$	
1500	$8 \cdot 10^{-7}$	2,18	1,458	9,7	8,1	3,8	$2 \cdot 10^{-4}$	
1580	$5,5 \cdot 10^{-7}$	2,20	1,459	11,8	10,2	3,8	$0,1 \cdot 10^{-4}$	
630	$91 \cdot 10^{-7}$	2,98	1,553	10,6	8,4	7,0	$9 \cdot 10^{-4}$	
600	$90 \cdot 10^{-7}$	4,00	1,659	12,0	9,9	8,3	$6 \cdot 10^{-4}$	
380	$104 \cdot 10^{-7}$	6,22	1,97	9,2	7,5	17,0	$19 \cdot 10^{-4}$	
525	$102 \cdot 10^{-7}$	3,84	—	11,1	8,8	8,4	$5 \cdot 10^{-4}$	
650	$89 \cdot 10^{-7}$	2,64	1,507	8,9	7,0	6,3	$17 \cdot 10^{-4}$	
680	$98,5 \cdot 10^{-7}$	2,59	—	9,4	7,2	—	—	
805	$37 \cdot 10^{-7}$	2,26	1,478	8,0	6,5	—	—	
705	$39 \cdot 10^{-7}$	2,16	1,468	9,4	7,6	—	—	

## ЛИТЕРАТУРА

### Раздел А. Свойства технических стекол

1. Espe, W. *Technologia hmôt vákuovej techniky II. dil.* Bratislava, Vydavateľstvo SAV 1960:792 s.
2. Beran, M., Volf M. Převod součinitele tepelné roztažnosti na různý teplotní rozsah. «Silikáty», 2, 1958: 272—279.
3. Fanderlík, M. *Vady skla.* Praha, SNTL 1963: 340 s.
4. Ondráček, M. Průzkum spolehlivosti a reprodukovatelnosti Sharpovy zkoušky. «Silikáty», 8, 1964: 93—114.
5. Инденбом В. Л. Определение коэффициента расширения стекла методом двойной нити. «Стекло и керамика», 1955, т. 12, № 4, стр. 9.
6. Копытов Л. Н. Понижение прочности стекла при механическом повреждении его поверхности. «Стекло и керамика», 1963, т. 20, № 3, стр. 8—10.
7. Mach, O., Müller, L. Měření Youngova modulu pružnosti rezonancí vzorku při příčném kmitání. «Silikáty», 2, 1958: 356—361.
8. Schill, F., Pitro, V. Vyluhovatelná boritokřemičitá skla. «Sklář a keramik», 13, 1963: 259—261.
9. Smelt, J. Das Glas in modernen Lampen und Radoröhren. «Philips Technische Rundschau», 2, 1937: 87—93.
10. GSN 77 0531. Stanovení odolnosti skla proti vodě. Říjen 1961.
11. Dällenbach, W. Glas-Metall-Verschmelzung für ein Alkalidampf enthaltendes elektrisches Entladungsgeläß — BRD Auslegeschrift № 1034204.
12. Stanworth, J. *Physical Properties of Glass.* Oxford, At the Clarendon Press 1950.
13. Dushman, S. *Scientific Foundation of Vacuum Technique.* New York, John Wiley and Sons, London, Chapman and Hall, Limited 1949: 882 s.
14. Garbe, S., Christians, K. Zur Gasabgabe von Gläsern. «Vakuum-Technik», 11, 1962: 9—16.
15. Volf, M. Voda jako sklářská surovina. «Sklář a keramik», 13, 1963: 202—207; 235—238.
16. ČSN 70 0020. *Vady skla a skleněných výrobků.* Říjen 1957.
17. Ondráček, M., Mach, O. Přístroj na zjišťování šlír a jiných skrytých vad ve skleněných předmětech. «Silikáty», 2, 1958: 272—279.

### Раздел Б. Основы спаивания стекол друг с другом и с другими материалами

18. Trébuchon, G., Kieffer, J. L'aspect physique de la soudabilité verre — métal dans l'industrie électroniques. «Annales de Radioélectricité», 5, 1950: 125—150; 243—258.

19. Ondráček, M., Kvarda, F. Vznik pnurí v nehomogenním skleněném předmětu a průběh jeho závislosti na teplotě. Srovnání teoreticky očekávaného průběhu s průběhem experimentálně zjištěným. «Silikáty», 3, 1959: 297—320.
20. Partridge, J. Glass-to-Metall Seals. Sheffield 1949, в русском переводе «Спаи стекла с металлом», Москва, Изд-во «Советское радио», 1951, 312 стр.
21. Fanderlik, M., Přidal, O., Trenz, F. Sklářské praktikum. Praha, Průmyslové vydavatelství 1951: 272 s., 6 příl.
22. Adam, H. Fortschritte an vakuumdichten Druck-Glas-Einschmelzungen. «Vakuum-Technik», 10, 1961: 65—73.
23. Adam, M., Espe, W. Schwarz-Verkampfung. Tlakové zátavy skla. Princip, výroba, technické použití. «Slaboproudý obzor», 16, 1955: 208—215.
24. Любимов М. Спаи металла со стеклом: М.—Л. Госэнергоиздат, 1957, 206 стр., 2 прил.
25. Zincke, A. Technologie der Glasverschmelzungen. Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft Geest u. Portig K. G. 1961: 198 s.

#### Р а з д е л В. Технология спаивания стекол друг с другом и с другими материалами

26. Chandra, M. N. Ein neues Verfahren für eine vakuumdichte Glas-Aluminium-Verbindung. «Vakuum-Technik», 11, 1962: 123—124.
27. Bleuze, J. Dussaussoy, M. P. Les Techniques des scellements par polioptique. «Le Vide», 7, 1952: 1182—1190.
28. Stetter, W. Elektronenröhre für sehr kurze Wellen. BRD. Auslegungsschrift № 1034280.
29. Dussaussoy, P., Grivot, M. Verfahren zur Herstellung von beständigen Dichtungsverbindungen an stumpf aneinanderliegenden Bauteilen von luftdichten Kolben. BRD. Pat. № 1026002.
30. Chaffotte, R., Nanchino, P. Verfahren zur Herstellung luftdichter Gefäße für Elektronenröhren od. degl. BRD. Pat. № 1026003.
31. Kratochvíl, V. Výroba elektronek a zářivek. Praha, SNTL 1955: 280 s.
32. Kohl, B. Materials Technology for Electron Tubes. New York, Reinhold Publishing Corp. (1951). В русском переводе «Технология материалов для электровакуумных приборов», М.—Л. Госэнергоиздат, 1957; 448 стр.
33. Fikes, L. Jednoduchá skelná vákuová priechodka. — «Strejnovelektrotechnický časopis», 9, 1958; 139—143.
34. Piaskowy, S. Verfahren zur Herstellung einer vakuumdichten Verbindung von Glas mit Metall. — BRD Pat. spis № 905651.
35. Espe, W. Technologie hmot vakuovej techniky I. Bratislava, Vydavateľstvo SAV 1957: 704 s.
36. Kovohutě, G. Klimenta, n. p., Rokycany. Slitiny pro zátavy do tvrdých a měkkých skel, 1963.
37. Société métallurgique d'Imphy (France). Einschmelzlegierungen Dilver P<sub>0</sub> — Dilver P<sub>1</sub>. 12 s.
38. Düsing, W. Eine neue chromfreie, veredelbare Eisen-Nickel-Einschmelz-Legierung für den Bau von Mikrowellenröhren. «Telefunken-Zeitung», 34, 1961: 264—269.

39. Espe, W. Kovar, užitečný materiál pro vakuovou techniku a stavbu přístrojů. Praha, SNTL 1953: 72 s.
40. Düsing, W. Einschmelzleiter mit veredelten Oberfläche für Mikrowellenröhren. «Telefunken-Zeitung», 30, 1957: 64—68.
41. Espe, W. Ferritické chromželezo pro zátavy do skla ve vakuové technice, Praha, SNTL 1953: 40 s.
42. Adam, H. Vakuumdichte Molybden-Glas-Verschmelzung. «Vakuum-Technik», 8, 1959: 50—62.
43. Pequignot, M., Verna, M. L'utilisation des scelements a la silice dans la fabrication des tubes spéciaux a multiples traversées de courant «Le Vide», 14, 1959: 180—186.
44. Kling, A. J. Stromdurchführungen durch Wände aus Glas oder Quarz — BRD. Pat. № 907808.
45. Monch, G. Neues und Bewährtes aus der Hochvakuumtechnik. Halle (Salle), VEB Wilhelm Knapp Verlag 1959: 1000 s.
46. Herbst, J. Glastechnische Praxis. Leipzig, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1962: 154 s.
47. Espe, W. Glimmer als Werkstoff der Hochvakuumtechnik. «Vakuum-Technik», 8, 1959: 15—19; 67—75.
48. Meunier, R., Bonpas, M. Anschmelzung von dünnen Glimmerfenstern an Glasröhren für Zählröhre mittels Glaslot. «Le Vide», 8, 1953: 1342—1343.
49. Fries, P. P. Verfahren zum Zusammenkitten von Ober- und Unterteilen des Zweiteiligen Gehäuses von Elektronenröhren. — BRD Auslegeschrift № 1032413.

#### Раздел Г. Напряжения в стекле, отжиг стекол и спаев

50. Schill, F. Chlazení skla. Praha, SNTL 1955: 141 s.
51. Pavlinec, M. Zistovanie napätia v skle. «Jemná mechanika a optika», 8, 1963: 20—26.
52. ČSN 70 0534. Kontrola vychlazení sklářských výrobků polarimetrem. Říjen 1964.
53. Novotný, V. Kontrola pnutí ve skle s ohledem na přípravovou normu ČSN 70 0534. «Sklář a keramik», 13, 1963: 274—276.
54. Ondráček, M., Kvarda, F. Přístroj pro fotoelastometrické měření pnutí ve skleněných vzorcích za vyšších teplot, pro měření fotoelastické konstanty skla a její teplotní závislosti. «Silikáty», 2, 1958: 301—321.

#### Раздел Д. Поверхностная обработка стекол

55. Китайгородский И. И., Копытов Л. Н. Об упрочнении листового стекла травлением, «Стекло и керамика», 1963, т. 20, № 4, стр. 4—8.
56. Fährnrich, V. Kadlec, V., Procházká J. Demineralizace směsnou vrstvou. «Energetika», 4, 1959: 180—186.
57. Ross, O. Über die Herstellung dünner Schichten durch thermische Verdampfung anorganischer Stoffe in Hochvakuum. «Vakuum-Technik», 8, 1959: 1—11.
58. Tesař, M. Využití vakuového nanášení tenkých vrstev v průmyslu užitého skla a bižuterie «Sklář a keramik», 8, 1958: 228—234.

59. Бардин А. Технология оптического стекла, специальная обработка оптических деталей. Госстройиздат, 1953, 160 стр.
60. Horst, L. Der Einfluss der Temperatur auf die Leitfähigkeit von  $\text{SnO}_2$  Schichten. «Silikattechnik», 14, 1963: 172—175.
61. Воробьева О. А. Окиснометаллические покрытия на стекле с равномерно переменными сопротивлениями, «Стекло и керамика», 1963, т. 20, № 8, стр. 13—15.
62. Ladman, R., Reichel, T. Průhledné vodivé vrstvy na skle. «Slaboprůdý obzor», 18, 1957: 195—197.
63. Schneider, K. Hydrofobizace plochého skla. «Sklář a keramik», 8, 1958: 293—297.

#### Раздел Е. Специальные стекла

64. Richter, E. Die Verwendung von hochreinem Quarzglas in der Halbleitertechnik. 60 Jahre Quarzglas 25 Jahre Hochvakuumtechnik. Heraeus Hanau. — BRD. s. 178—185.
65. Bergan, M. Sklo s obsahem kyslíčnicku křemičitého nad 96% — výrobky a použití. «Sklář a keramik», 8, 1958: 100 s.
66. Petruš, Z. Spékaná skla. Informativní přehled SVUS Hradec Králové, 6, 1963, č. 2.
67. Espe, W., Slosiar, J. Über vakuumdichtes Sinterglas. «Vakuum-Technik», 8, 1959: 209—214.
68. Petruš, Z. Směsná spékaná skla. «Sklář a keramik», 13, 1963: 284—285.
69. Nebřenský, I., Voldán, J. Nové hmoty vyráběné krystalizací skla. Informativní přehled SVUS Hradec Králové, 4, 1961: č. 1.
70. Karwowska, V. Synteza tworzyw szklano-krystalicznych o podwyższonej twardości z zastosowaniem metali szlachetnych jako nukleatorów w procesie krystalizacji heterogenicznej. «Szkló i Ceramika», 14, 1963: 188—189.
71. Fanderlik, M. Solarizace fotoplastických skel. «Silikáty», 7, 1963: 46—50.
72. Shand, E. Glass Engineering Handbook. New York, Toronto, London, McGraw-Hill Book Company, Inc., 1958: 484 s.
73. Broukal, J. Skelné pájky. Informativní přehled SVUS Hradec Králové, 5, 1962, č. 2.
74. Čáp, M. Vakuové spájení slidy se sklem 16 III skleněnou pájkou. «Silikáty», 2, 1958: 249—259.
75. Mach, O. Souvislost mezi složením a součinitelem teplotní roztažnosti u borito-olovnatých nízkotavitelných skelných pájek. «Silikáty», 2, 1958: 269—272.
76. Corning Glass Works (Corning). Pyroceram Brand Cements. 1962: 6 s.
77. Pítro, V., Schill, F. Mikroporézní skla. Informativní přehled SVUS Hradec Králové, 7, 1964, č. 4.

#### Раздел Ж. Стекла в электронных приборах

78. Slesinger, J. Elektrotechnologie I. Praha, SNTL 1962: 240 s.
79. Rous, B. Sklo pro televizní obrazovky. «Sklář a keramik», 14, 1964: 135—139.
80. TV Glass, Corning G. W. TV Bulb Sales Dept.
81. Blood, W. R. Protection Against Cathode Ray Tube Implosions in Televisions Receivers. «Glass», November 1963: 515—525.

82. VDE 0868/7-63. Bestimmungen für implosionssichere Bildröhren. BRD. Verband Deutscher Elektrotechniker, Juli 1963: 4 s.
83. Lammers, H. H. Die Fernsehbildröhre A 59—11 W.—«Funkschau», 1963; 134.
84. Herbert, J. Quelques nouvelles applications du verre a l'électronique. «Le Vide», 15, 1960: 268—285.
85. Davis, J. Glass in Modern Electronics. «Electronics and Communications», August, 1962.
86. Electrovas (Wien). Glasdurchführungen.
87. Corning Glass Works (Corning). Glass in the Design the Electrical Products. B-88. 8 s.
88. Pátek, K. Lasery, kvantové generátory světla. Praha, SNTL, SVTL. 1964: 172 s.
89. Paladino, A. E. Preparation of Crystal and Glass Laser Materials. «SCP Solid State Technology», July 1964: 20—24.

**Раздел 3. Таблицы свойств стекол, применяемых  
в электронной промышленности**

90. Volf, M. Vlastnosti československých technických skel. Praha, SNTL 1960: 84 s.
91. Kvarda, F., Mach, O. Přehled vlastností zátavových skel v tabulkách a diagramech. «Sklář a keramik», 8, 1958: 165—169.
92. Иорич А., Кацман И., Птицын С. Основы технологии производства электровакуумных приборов. Госэнергоиздат, 1961, 516 стр.
93. Sovirel (Bagneau sur Loing). Verres spéciaux pour l'électronique.
94. Corning Glass Works (Corning). Engineering with Glass. № 62-19567: 32 s.



## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие к русскому переводу . . . . .	5
От автора . . . . .	7
Введение . . . . .	9

### Раздел А

#### СВОЙСТВА ТЕХНИЧЕСКИХ СТЕКОЛ

Глава I. Термические свойства стекол . . . . .	15
§ 1. Термическое расширение стекол . . . . .	15
§ 2. Температура трансформации . . . . .	20
§ 3. Термостойкость стекол . . . . .	21
§ 4. Зависимость вязкости от температуры . . . . .	24
Глава II. Механические свойства стекол . . . . .	28
§ 5. Плотность . . . . .	28
§ 6. Прочность стекла при растяжении . . . . .	29
§ 7. Прочность стекла при изгибе . . . . .	32
§ 8. Прочность стекла при сжатии . . . . .	33
§ 9. Прочность стекла при ударе . . . . .	33
§ 10. Модуль упругости при растяжении . . . . .	34
§ 11. Коэффициент Пуассона . . . . .	34
Глава III. Электрические свойства стекол . . . . .	34
§ 12. Удельное объемное сопротивление и поверхностное сопротивление стекол . . . . .	35
§ 13. Угол диэлектрических потерь и диэлектрическая проницаемость стекол . . . . .	40
Глава IV. Химические свойства стекол . . . . .	43
§ 14. Влагостойкость . . . . .	44
§ 15. Устойчивость к воздействию паров щелочных металлов . . . . .	46
Глава V. Вакуумные свойства стекол . . . . .	47
§ 16. Газопроницаемость стекол . . . . .	48
§ 17. Газы, связанные в структуре стекла . . . . .	50
§ 18. Газы, адсорбированные на поверхности стекол . . . . .	52
§ 19. Обезгаживание стекла . . . . .	54

Глава VI. Видимые пороки стеклянных заготовок . . . . .	55
§ 20. Пузыри в стекле . . . . .	56
§ 21. Камни в стекле . . . . .	60
§ 22. Включения железа . . . . .	61
§ 23. Свили . . . . .	61
§ 24. Трещины и посечки . . . . .	62
§ 25. Морщины . . . . .	62
§ 26. Складки и следы ножниц . . . . .	62
§ 27. Контроль стекла на видимые пороки . . . . .	63

## *Раздел Б*

### ОСНОВЫ СОЕДИНЕНИЯ СТЕКОЛ ДРУГ С ДРУГОМ И С ДРУГИМИ МАТЕРИАЛАМИ

Глава VII. Виды спаев . . . . .	69
Глава VIII. Возникновение напряжений, обусловленных различием коэффициентов термического расширения в сложных стеклянных изделиях . . . . .	72
§ 28. Напряжения вдоль границ спая металл—стекло . . . . .	76
§ 29. Напряжения вдоль границы спая стекло—стекло . . . . .	79
Глава IX. Напряжения в бусиновых спаях, вызванные различием коэффициентов термического расширения . . . . .	81
Глава X. Напряжения в окошечном спае, вызванные различием коэффициентов термического расширения . . . . .	86
Глава XI. Ножевидные (рантовые) и дисковые спаи . . . . .	90
Глава XII. Адгезия стекла к металлу . . . . .	96
Глава XIII. Оптимальные соотношения коэффициентов термического расширения в спаях стекло—металл . . . . .	104

## *Раздел В*

### ТЕХНОЛОГИЯ СПАИВАНИЯ СТЕКОЛ ДРУГ С ДРУГОМ И С ИНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

Глава XIV. Спаивание стекол друг с другом . . . . .	110
§ 30. Спаивание стекол методом молекулярной диффузии . . . . .	111
Глава XV. Спаивание стекол с металлами . . . . .	113
§ 31. Обработка металлов перед спаиванием . . . . .	115
§ 32. Изготовление спаев стекла со сталью . . . . .	117
§ 33. Спаивание стекол с медью и платинитом . . . . .	123
§ 34. Спаивание стекол с платиной . . . . .	131
§ 35. Спаивание стекол со сплавами железа . . . . .	132
§ 35а. Поверхностная обработка сплавов железа . . . . .	140
§ 36. Спаивание стекол с вольфрамом и молибденом . . . . .	145

Глава XVI. Спаивание кварцевого стекла со стеклами и металлами . . . . .	152
§ 37. Изготовление спаев с кварцевым стеклом при помощи металлической фольги (ленточные спаи) . . . . .	154
§ 38. Изготовление спаев с кварцевым стеклом при помощи переходных стекол . . . . .	158
Глава XVII. Спаивание стекол с керамикой . . . . .	161
Глава XVIII. Соединение стекол со слюдой . . . . .	163
Глава XIX. Соединение стекол с металлами при помощи металлических припоев . . . . .	166
Глава XX. Соединение стекол при помощи замазоч . . . . .	170
§ 39. Соединение при помощи органических замазоч . . . . .	171
§ 40. Соединение при помощи неорганических замазоч или стеклоприпоев . . . . .	172
Глава XXI. Спаивание стекол, получаемых спеканием . . . . .	175
§ 41. Производство изделий спеканием стеклопорошков . . . . .	175
§ 42. Изготовление сжатых спаев из стекол, получаемых спеканием . . . . .	179
§ 43. Изготовление миниатюрных ножек и вводов . . . . .	180
Глава XXII. Источники тепловой энергии при спаивании . . . . .	184
§ 44. Спаивание стекол в пламени горелки . . . . .	184
§ 45. Применение электрического тока при спаивании . . . . .	190

## *Раздел Г*

### НАПРЯЖЕНИЯ В СТЕКЛЕ, ОТЖИГ СТЕКОЛ И СПАЕВ

Глава XXIII. Переходные напряжения . . . . .	197
Глава XXIV. Остаточные напряжения . . . . .	199
Глава XXV. Напряжения, зависящие от различия коэффициентов термического расширения . . . . .	202
Глава XXVI. Выбор температурных режимов отжига стекол . . . . .	203
Глава XXVII. Кривые отжига спаев . . . . .	212
§ 46. Отжиг спаев стекло—металл . . . . .	212
§ 46а. Влияние скорости охлаждения на величину напряжений, вызванных различием коэффициентов расширения . . . . .	216
§ 46б. Влияние температуры отжига на величину напряжений, вызванных различием коэффициентов термического расширения . . . . .	218
§ 47. Отжиг спаев стекло—стекло . . . . .	219
§ 48. Отжиг спаев стекло—керамика . . . . .	222
Глава XXVIII. Определение напряжений в стекле . . . . .	223
Глава XXIX. Определение оптимальных режимов отжига спаев путем измерения зависимости напряжений от температуры . . . . .	226
Глава XXX. Закалка стекла . . . . .	228

## Раздел Д

### ПОВЕРХНОСТНАЯ ОБРАБОТКА СТЕКОЛ

Глава XXXI. Промывка стекла . . . . .	230
§ 49. Промывка стекла растворами кислот . . . . .	232
§ 49а. Промывка стекла разбавленной плавиковой кислотой . . . . .	232
§ 49б. Промывка стекла в хромовой смеси . . . . .	234
§ 50. Очистка стекла водяным паром . . . . .	235
§ 51. Очистка стекла в тлеющем разряде . . . . .	235
§ 52. Получение деионизованной воды . . . . .	236
Глава XXXII. Создание проводящих покрытий на стекле . . . . .	242
§ 53. Получение проводящих покрытий в вакууме . . . . .	242
§ 53а. Катодное распыление металлов . . . . .	243
§ 53б. Испарение материалов в вакууме . . . . .	245
§ 53в. Испарение окиси вольфрама в вакууме . . . . .	250
§ 54. Получение покрытий путем восстановления солей металлов . . . . .	251
§ 55. Изготовление покрытий из суспензий путем пульверизации, погружения и нанесения кистью . . . . .	253
§ 56. Получение проводящих покрытий термохимическими методами (нанесением солей олова на нагретое стекло [60, 61, 62]) . . . . .	255
Глава XXXIII. Обработка поверхности стекла для повышения поверхностного сопротивления . . . . .	259
§ 57. Гидрофобизация стекла . . . . .	261

## Раздел Е

### СПЕЦИАЛЬНЫЕ СТЕКЛА

Глава XXXIV. Кварцевые стекла (прозрачное кварцевое стекло; кварцевое стекло, вырабатываемое из кварцитов; кварцевое стекло, вырабатываемое из искусственного кремнезема) . . . . .	265
Глава XXXV. Стекло с содержанием $\text{SiO}_2$ свыше 96% (викор)	274
Глава XXXVI. Стекла, получаемые спеканием порошков . . . . .	276
Глава XXXVII. Стекла, получаемые по стеклопорошковой технологии (метод мультiform) . . . . .	282
Глава XXXVIII. Стеклокристаллические материалы (ситаллы) . . . . .	283
Глава XXXIX. Светочувствительные стекла (фотоформ, фотоситалл) . . . . .	286
§ 58. Стекла, чувствительные к $\gamma$ -лучам . . . . .	290
Глава XL. Стеклоприпой (низкоплавкие стекла) . . . . .	291
§ 59. Стеклокристаллические цементы . . . . .	293
Глава XLI. Микропористые стекла, стеклянные геттеры . . . . .	295
Глава XLII. Стекла с проводящими покрытиями . . . . .	297

## Раздел Ж

### СТЕКЛА В ЭЛЕКТРОННЫХ ПРИБОРАХ

Глава XLIII. Стекла для электронных ламп . . . . .	301
§ 60. Стекла для приемных и передающих электронных ламп . . . . .	303
§ 61. Стекла для оболочек кинескопов . . . . .	305
§ 62. Защита кинескопов от взрыва . . . . .	309
§ 62а. Принципы возникновения взрыва . . . . .	310
§ 62б. Взрывобезопасные кинескопы . . . . .	312
§ 63. Стекла для кинескопов цветного телевидения . . . . .	317
Глава XLIV. Стекла для полупроводниковых элементов . . . . .	320
Глава XLV. Стекла для изготовления деталей электрических схем . . . . .	324
§ 64. Стекла для сопротивлений и конденсаторов . . . . .	326
§ 65. Стекла для пьезокристаллов . . . . .	328
§ 66. Стекла для микромодульных плат и плоских схем . . . . .	330
Глава XLVI. Стекла для лазеров — квантовых генераторов света . . . . .	332

## Раздел З

### СВОЙСТВА СТЕКОЛ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В ЭЛЕКТРОННОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Литература . . . . .	346
----------------------	-----

**БЕДРЖИХ РОУС**

**СТЕКЛО  
В ЭЛЕКТРОНИКЕ**

**Научный редактор СТЕПАНОВ Г. А.**

**Редактор Е. М. Кучерявенко  
Художественный редактор В. Т. Сидоренко  
Технический редактор А. А. Белоус  
Корректоры Н. М. Кухтяева, Н. М. Белякова**

Сдано в набор 18/XI-38 г.

Формат 84×108<sup>1</sup>/<sub>32</sub>

Объем 18,69 усл. п. л.

Тираж 7000 экз.

Подписано в печать 4/IV-69 г.

Бумага машиномелованная

уч. изд. л. 17,99

Зак. 1581

Издательство „Советское радио“, Москва, Главпочтамт, п/я 693.

Московская типография № 10 Главполиграфпрома  
Комитета по печати при Совете Министров СССР.

Шлюзовая наб., 10.

Цена 1р. 46 к.



1 р. 46 к.

« СОВЕТСКОЕ РАДИО »