

Легкоплавкие стеклокомпозиционные материалы для спаивания с различными металлами и сплавами

В. Голеус, Ц. Димитров, А. Носенко, А. Амелина, Ю. Гордеев

Low-melting glass composite materials for soldering with different metals and alloys: Low-melting materials on the base of the glasses in the system $PbO-B_2O_3-ZnO-SiO_2$ had been investigated. An original technology for production of alkali-free crystalline filler, provides the introduction in the composition based glass for soldering agreed with titanium and "kovar". Chosen additives to prevent recovery of lead oxide during heating the paste on the basis of these compositions.

Key words: low-melting glass, sealing with metal, thermal expansion, density, glass formation, crystallization ability, composition on the base of glass crystalline filler.

ВВЕДЕНИЕ

Легкоплавкие стекла на основе свинцовоборатной системы (в частности, в системе $PbO-B_2O_3-ZnO-SiO_2$ достаточно хорошо изучены [1-3], однако до сих пор существует ряд нерешенных технологических вопросов: эффективное предотвращение восстановления ионов двухвалентного свинца до металла при вжигании паст на основе таких стекол на органическом связующем, понижение теплового расширения (ТКЛР) материалов за счет введения кристаллических наполнителей с низкими значениями ТКЛР без ухудшения их диэлектрических свойств и др.

Целью данной работы было решение вышеперечисленных вопросов.

ИЗЛОЖЕНИЕ

На основе многочисленных априорных данных относительно свойств стекол в системе $PbO-B_2O_3-ZnO-SiO_2$ для исследования было выбрано сечение указанной системы с содержанием PbO в количестве 55 мол.%. Для составления шихт стекол использовали свинцовый сурик, окись цинка, борную кислоту (все материалы технической чистоты) и тонкомолотый кварцевый песок. Все стекла варили в количестве 50 г в платиновом тигле в силитовой печи при температуре 900-950°C в течение 30 мин. Готовые расплавы отливали в металлические формы в виде образцов для определения свойств. Образцы отжигали в муфельной печи при температуре 270°C (охлаждение вместе с печью).

Область расплавов, образующих при вышеприведенных условиях визуально однородные и прозрачные стекла представлена рис. 1.

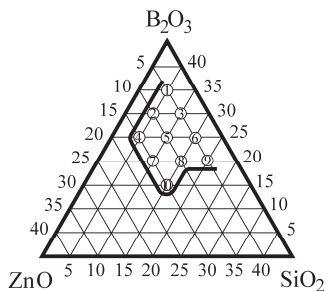


Рис. 1. Область стеклообразования в сечении системы $PbO-B_2O_3-ZnO-SiO_2$ с содержанием PbO 55 мол.%.

Для всех стекол определяли плотность, ТКЛР, температуру начала размягчения и удельное объемное сопротивление при 200°C. Представлены Составы стекол и результаты определения их свойств представлены в табл.1.

Таблица 1. Химические составы исследованных стекол и их свойства

№ п/п	Химический состав стекла				Свойства стекла			
	Мол. %				Плотность, $d, \text{г/см}^3$	ТКЛР, $\alpha \cdot 10^7, 1/\text{град}$	$t_{н.р.}, ^\circ\text{C}$	$\lg \rho_v, \text{ом} \cdot \text{см} (200^\circ\text{C})$
	PbO	B ₂ O ₃	ZnO	SiO ₂				
1	55	35	5	5	6,18	92	300	10,00
2	55	30	10	5	6,35	87	310	9,76
3	55	25	15	5	6,49	80	320	9,63
4	55	30	5	10	6,27	98,5	290	10,38
5	55	25	10	10	6,35	90	310	9,61
6	55	20	15	10	6,39	84	315	9,27
7	55	25	5	15	6,03	99	295	9,81
8	55	20	10	15	6,12	98	310	9,20
9	55	15	15	15	6,49	90,4	315	9,58
X ^x	65	5	20	10	6,08	82,7	315	8,13

X^x – указанный состав стекла, лежащий вне указанного сечения системы, приведен для того, чтобы была возможность проводить обработку экспериментальных данных при помощи метода множественной корреляции.

В результате математической обработки экспериментальных данных при помощи ЭВМ получены линейные модели (1-4), хорошо описывающие взаимосвязь свойств стекол с их химическим составом:

$$\alpha \cdot 10^7 = 0,296 \cdot \text{PbO} + 0,54 \cdot \text{ZnO} + 1,71 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 + 2,65 \cdot \text{SiO}_2 \quad (R = 0,978; \Delta\alpha \cdot 10^7 = \pm 1,3 \text{ 1/K}) \quad (1)$$

$$d = 0,059 \cdot \text{PbO} + 0,096 \cdot \text{ZnO} + 0,063 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 + 0,051 \cdot \text{SiO}_2 \quad (R = 0,938; \Delta d = \pm 0,0552 / \text{см}^3) \quad (2)$$

$$t_{н.р.} = 3,726 \cdot \text{PbO} + 4,032 \cdot \text{ZnO} + 1,865 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 + 1,532 \cdot \text{SiO}_2 \quad (R = 0,949; \Delta t_{н.р.} = \pm 29^\circ\text{C}) \quad (3)$$

$$\lg \rho_v = 0,022 \cdot \text{PbO} + 0,015 \cdot \text{ZnO} + 0,207 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 + 0,18 \cdot \text{SiO}_2 \quad (R = 0,931; \Delta \lg \rho_v = \pm 0,21 \text{ ом} \cdot \text{см}) \quad (4)$$

Методом ДТА установлено кристаллизационная способность синтезированных стекол. На рисунке 2 представлены термограммы стекол 7 и 8, наименее склонных к кристаллизации:

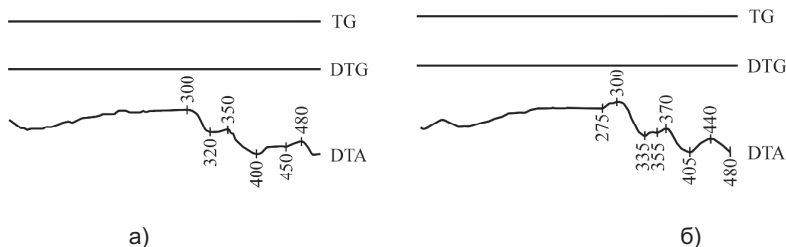


Рис.2. Термограммы стекол 7 (а) и 8 (б) (рисунок 1, таблица 1)

Судя по сложности формы эндоэффектов указанные стекла характеризуются исключительно неоднородной структурой микроликвационного характера, что тем не менее не сказывается на их кристаллизационной способности. Стекла полностью растекаются при температуре ~ 450°C.

Исследовано влияние окисляющих добавок TiO₂, SnO₂, CeO₂, Sb₂O₅ на процессы восстановления ионов Pb²⁺ до металла за счет реакций самоокисления-самовосстановления (5) и восстановления органической связкой (6) в процессе жигания пасты:



Установлено, что использование в качестве окисляющей добавки только Sb₂O₅ в количестве 3 мас. % полностью предотвращает восстановление окиси свинца в составе стекол до металла и вспучивание образующихся пленок покрытий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Специально для использования в качестве наполнителя композиционных материалов была разработана оригинальная технология получения кристаллического алюмобората бария, характеризующегося отрицательным значением ТКЛР и одновременно не содержащим щелочных катионов. Технология характеризуется простотой и базируется на принципе реакционного формирования структуры (РФС), предложенном Ходаковской Р.Я. [4-5]. При введении указанной добавки в состав композиционных смесей на основе стекол 7 (8) в количествах 10-20 мас. % удается понизить ТКЛР материалов до (80-60)·10⁻⁷/К. Это позволяет получать согласованные спаи и покрытия с материалами, имеющими соответствующие значения ТКЛР (например, с титаном или «коваром»). Отсутствие в составе материалов щелочных катионов не ухудшает их диэлектрические свойства (lgρ_v при 200°C составляет 9,5-10 ом·см). Цвет получаемых покрытий и сплав – светло-желтый.

ЛИТЕРАТУРА:

- [1] Павлушкин Н.М., Журавлев А.К. Легкоплавкие стекла. – М.: Энергия, 1970. – 145 с.
- [2] Любимов М.Л. Спаи металла со стеклом. – М.: Энергия. Сер. Электронное материаловедение, 1968. – 279 с.
- [3] Роус Б. Стекло в электронике. – М.: Советское радио, 1969. – 355 с.
- [4] Ходаковская Р. Стеклокристаллические материалы и покрытия с реакционно формируемой структурой, Стекло и керамика. – 1989. №6. - С.36-39.
- [5] Носенко А.В. Склокерамічні матеріали з реакційно формуємою структурою. - Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук. – Дніпропетровськ, 2012. – 36 с

Для контактов:

Проф. д.т.н. Голеус Виктор Иванович, кафедра химической технологии керамики и стекла ГВУЗ Украинский химико-технологический университет, г. Днепропетровск, Украина, тел (+380562) 47-38-96, holvic@gmail.ru.

Проф. д.т.н. Носенко Александр Васильевич, кафедра химической технологии керамики и стекла ГВУЗ Украинский химико-технологический университет, г. Днепропетровск, Украина, alexnosenko@mail.ru.

Доклад был рецензирован