

На правах рукописи

Чакветадзе Джулия Кобаевна

**Припоечные композиты на основе стекол
систем $PbO-B_2O_3$ и $R_2O-SnO-P_2O_5$
($R=Li, Na, K$)**

Специальность 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2019

Работа выполнена на кафедре химической технологии стекла и ситаллов
Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Сигаев Владимир Николаевич,
заведующий кафедрой химической технологии стекла
и ситаллов
Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева

Официальные оппоненты: доктор технических наук
Сысоев Валентин Константинович,
Начальник отдела 500
АО «НПО имени С.А. Лавочкина»

кандидат технических наук
Гулюкин Михаил Николаевич,
Начальник КТБ НПК-74
ОАО «Лыткаринский завод оптического стекла»

Ведущая организация: АО «НИТС им. В.Ф.Солинова»

Защита состоится «24» июня 2019 г. в _____ часов на заседании диссертационного
совета Д 212.204.12 при РХТУ им. Д. И. Менделеева (125047 г. Москва, Миусская
пл., д. 9) в конференц-зале.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре и
на сайте РХТУ им. Д.И. Менделеева (<http://diss.muctr.ru/author/1086/>).

Автореферат диссертации разослан _____ 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.204.12

Макаров Н.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Вакуумплотное соединение деталей требует применения легкоплавких стеклоприпоечных материалов, которые подразделяют на легкоплавкие стекла (ЛС), стеклоцементы и стеклокомпозиты.

Прочность соединения при использовании стеклообразных припоев существенно ниже, чем при применении стеклокристаллических и стеклокомпозиционных материалов. Возможности управляемого варьирования температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) при сохранении невысоких температур размягчения ограничены. ЛС с температурой стеклования (T_g) ниже 400°C обладают высокими значениями ТКЛР, зачастую не согласующимися с ТКЛР материалов (полупроводниковых устройств, изделий из металлов и сплавов, корпусов интегральных схем и др.), подлежащих соединению. Кристаллизующиеся стекла (стеклоцементы), особенно широко использовавшиеся при склейке экранов и конусов цветных кинескопов, не позволяют плавно варьировать ТКЛР, для них характерна слишком ранняя (по температуре) или интенсивная кристаллизация, затрудняющая надежное вакуумплотное соединение деталей.

Сочетание легкоплавкости, пониженных значений ТКЛР с возможностью его плавного варьирования стало возможным благодаря гетерогенным стеклокомпозициям, состоящим из ЛС в качестве матричной связки и наполнителя с низким или отрицательным значением ТКЛР.

Долгие годы в промышленности использовались и продолжают широко использоваться припоечные композиты на основе ЛС систем $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$. Главным недостатком этих стекол является высокое содержание оксида свинца, применение которого в настоящее время считается нежелательным в связи с ужесточением требований экологической безопасности. На страны ЕС распространяется действие директивы, ограничивающей применение токсичных компонентов, в том числе, свинца и его соединений, в изделиях электронной техники.

Сложность полного перехода от свинецсодержащих стеклокомпозитов к бессвинцовым обусловлена не только тем, что многие ЛС, T_g которых ниже $\sim 350^\circ\text{C}$, характеризуются низкой химической стойкостью, но и тем обстоятельством, что повышение химической стойкости этих стекол, как правило, приводит к существенному

повышению значений T_g и недопустимому повышению температуры спаивания деталей. О влиянии гранулометрического состава на процессы спаивания известно немного как для свинецсодержащих, так и бессвинцовых стекол. Не известно и то, можно ли, изменяя размеры частиц порошка наполнителя, управляемо влиять на ТКЛР композита и можно ли минимизировать содержание наполнителя при получении композитов со значениями ТКЛР $\sim 50 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ и ниже. Следует особо подчеркнуть, что в настоящее время совсем не очевидно, имеется ли техническая возможность полного перехода к «бессвинцовым технологиям» производства припоев, и поэтому вопрос использования тех или иных составов будет решаться конкретно для каждой группы материалов и изделий.

В связи с изложенным выше актуальными являются как модернизация технологии свинецсодержащих стеклокомпозиционных припоечных материалов, так и разработка их экологически-безопасных аналогов.

Цели работы.

1. Создание экологически-безопасных стеклокомпозитов, по совокупности свойств и по технологичности не уступающих классическим свинец-содержащим стеклоприпоям.
2. Модернизация технологии свинецсодержащих припоечных композитов за счет оптимизации гранулометрического состава входящих в них компонентов.

В задачи исследования входило:

1. Синтез стекол на основе системы $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$, обладающих комплексом физико-химических свойств, позволяющих получать высокопрочные спаи при пониженных (ниже 450°C) температурах.
2. Определение оптимальных концентраций наполнителя – титаната свинца – для получения согласованных спаев корундовой керамики. Установление зависимости значений ТКЛР стеклокомпозитов от гранулометрического состава наполнителя.
3. Поиск составов и разработка синтеза легкоплавких фосфатных стекол, обладающих аналогичными свинцово-боратым стеклам характеристиками. Выбор кристаллического наполнителя и выявление взаимосвязи концентрации и гранулометрического состава наполнителя и свойств стеклокомпозиций.
4. Апробирование и внедрение в промышленное производство интегральных схем модернизированной легкоплавкой стеклокомпозиции.

Научная новизна. Установлена взаимосвязь гранулометрического состава порошков наполнителей (титаната свинца и β -эвкриптита) и свойств композиций (ТКЛР, растекаемости, прочности спая). Выявленные закономерности позволяют контролируемым образом варьировать свойства стеклокомпозитов.

Впервые показано, что ТКЛР припоечной композиции существенно зависит не только от содержания наполнителя, но и от его дисперсности и что для одного и того же состава композиции ее ТКЛР может изменяться на величину до $30 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

Впервые установлено, что в композициях на основе стекол системы $\text{R}_2\text{O-SnO-P}_2\text{O}_5$ (RSP), где R = Li, Na и/или K, могут быть реализованы свойства (химическая стойкость, растекаемость, электрическое сопротивление, лекоплавкость и др.), не уступающие или превосходящие свойства классических композиций «свинцовоборатное стекло - титанат свинца».

Выявлено, что оптимизация содержания щелочей в RSP стеклах и использование полищелочного эффекта позволяет существенно повысить величину объемного удельного электрического сопротивления (ρ_v). Определены составы RSP стекол, которые по совокупности свойств являются альтернативой свинцово-боратным припоечным стеклам.

Практическая значимость. Разработана и запатентована стеклокомпозиция на основе стекла свинцовоборатной системы и кристаллического наполнителя – титаната свинца с оптимизированной дисперсностью, которая внедрена в производство корпусов интегральных схем в «НПО Автоматики» (г. Екатеринбург) ГК «Роскосмос». Установлено, что на технологические параметры стеклокомпозиций (ТКЛР, растекаемость, механическая прочность и др.) можно воздействовать путем изменения гранулометрии порошка наполнителя. Определены диапазоны значений удельных поверхностей компонентов, оптимальные для склейки керамических корпусов интегральных схем.

Впервые получены припоечные композиты на основе легкоплавкого фосфатного стекла, по основным свойствам не уступающие свинцовоборатным стеклокомпозициям.

Достоверность результатов

Совокупность современных методов исследования в сочетании с высокотехнологичным оборудованием, задействованным в работе, проведение испытаний на представительном количестве партий композиций и их апробирование в

производственных условиях в «НПО Автоматики» обеспечивают высокую надежность полученных данных. Результаты исследований обладают стабильной воспроизводимостью и укладываются в единую зависимость, подтверждая выводы, сформулированные автором.

Апробация работы. По материалам диссертации опубликовано 7 печатных работ, из них 2 статьи в журналах, рецензируемых ВАК, получен патент РФ на изобретение и подана заявка № 2018121530 от 13.06.2018 на получение патента РФ. Результаты исследования представлены на ежегодных научных конференциях Международного Конгресса по химии и химической технологии (2015, 2016, 2017 гг.). Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России (грант 14.Z50.31.0009).

Личный вклад автора. Автор непосредственно участвовал в планировании и проведении экспериментов, а также подготовке к публикации докладов, статей и патента. Интерпретация результатов исследований и формулировка выводов выполнена совместно с научным руководителем.

Структура и объем работы. Диссертационная работа изложена на 141 страницах и состоит из введения, трех глав, выводов, списка литературы, содержащего 123 наименования, приложения, включает в себя 30 таблиц и 36 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность диссертационной работы, указаны цели и задачи исследования, сформулирована научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В **первой главе** представлен обзор литературных данных о свойствах ЛС различных стеклообразующих систем. Подробно описаны наиболее широко применяемые и перспективные наполнители, а также представлены типичные составы существующих припоечных стеклокомпозиций и данные о их свойствах.

Во **второй главе** описан синтез стекол, помол компонентов композиций, а также методы исследования их структуры и физико-химических свойств.

Синтез образцов. Стекла системы $PbO-B_2O_3$ варили при температуре 900°C в корундовых тиглях по стандартной методике с последующей выработкой в воду.

Стекла системы RSP варили с использованием «жидкой шихты»: в ортофосфорную кислоту порционно добавлялась сухая часть шихты во избежание избыточного

пенообразования. Далее шихту переносили в разогретый корундовый тигель и варили при температуре 1100°C в течение 30 мин.

Методы исследования. Дифференциально-термический анализ (ДТА) образцов в виде монолита и порошка осуществляли на высокотемпературном термоанализаторе Netzsch STA 449 F3 Jupiter при скорости нагрева 10 К/мин. Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на дифрактометре ДРОН-3 (линия Cu K α , Ni фильтр) в интервале углов $2\theta=10-60^\circ$ при скорости движения детектора от 1/4 до 1 град./мин. Кристаллические фазы идентифицировали с использованием электронного каталога дифрактограмм JCPDS. Плотность стекол определяли методом гидростатического взвешивания. Измерения ТКЛР стекол и припоечных стеклокомпозиций проводили с использованием прецизионного дилатометра марки Netzsch DIL 402 PC. Спектры поглощения стекол записывали с помощью спектрофотометра UV-3600 Plus (Shimadzu) в оптической и УФ областях. Морфологию поверхности изучали при помощи сканирующего электронного микроскопа JEOL 1610LV. Химическую стойкость определяли согласно ГОСТ 10134.9-82. Измерения объемного удельного электрического сопротивления осуществляли с использованием тераомметра Е6-13А при температурах до 200°C. Значения удельных поверхностей порошков измеряли на приборе ПСХ-11 SP. Ситовой анализ проводили при помощи ситового анализатора Retsch AS 200. Растекаемость определяли по соотношению площадей спрессованной таблетки до и после термообработки при температуре спаивания. Оценка прочности соединения осуществлялась сотрудниками «НПО Автоматики» по авторской методике. Фиксировалось усилие, необходимое для отрыва коварового стержня, впаянного на поверхность квадрата стеклокомпозита тест-платы при температуре (450 \pm 10)°C.

В третьей главе представлены результаты исследований и их анализ.

Первая часть главы посвящена разработке свинецсодержащих припоечных композитов. В качестве основы было выбрано свинцовооборотное легкоплавкое стекло (ЛС-117) состава (мол.%): PbO–60,9; B₂O₃–31,7; SiO₂–3,0; Al₂O₃–1,4; ZnO–3,0, обладающее следующими характеристиками: T_g 310°C, температура начала деформации T_{н.д.} 330°C, ТКЛР 117·10⁻⁷ К⁻¹, растекаемость 240%, потери по массе при кипячении 3,45%, ρ_v 9,93·10¹¹ Ом·м, плотность ρ 6330 кг/м³.

Для достижения согласованного спая с корундовой керамикой, из которой изготавливаются корпуса интегральных схем, требуется снизить значения ТКЛР ЛС до примерно $66 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. В связи с этим, необходимо введение наполнителя, обладающего низким или отрицательным значением ТКЛР. Кроме того, целесообразно выбирать материал, обладающий сходным с матричным стеклом значением плотности, для получения гомогенной смеси композита. Для этой цели хорошо подходит титанат свинца (ТС), характеризующийся значением ТКЛР (в интервале 20-300°C) $\sim 2 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, которое уходит в область отрицательных значений ($\sim -35 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$) в точке сегнетоэлектрического фазового перехода (490°C), и плотностью 7300 кг/м^3 .

ТС получали методом твердофазного синтеза, в качестве исходных реагентов использовался свинцовый глет PbO и диоксид титана TiO_2 , которые были смешаны в соотношениях 50:50, 51:49, 52:48 и 53:47 мол. %. Режимы термообработки варьировались от 700 до 900°C. Согласно данным РФА, практически однофазный ТС был получен после термообработки при 830°C в течение 48 ч при соотношении компонентов 51:49 мол.% $\text{PbO}:\text{TiO}_2$. Помол ЛС и ТС проводили в планетарных мельницах, в качестве мелющих тел использовали агатовые шары.

Теоретически рассчитанные по формуле Кингери и экспериментально полученные значения ТКЛР опытных составов стеклокомпозиций, различающихся по удельной поверхности ($S_{\text{уд}}$) ТС, представлены на рис. 1.

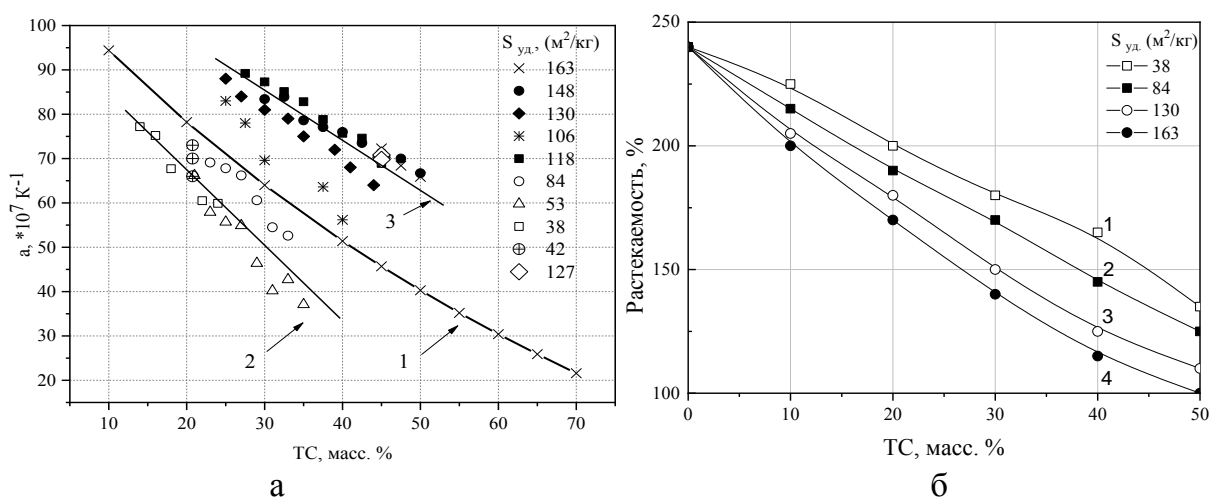


Рис. 1. Расчетные (сплошные линии) и экспериментальные значения ТКЛР (а) и растекаемости (б) стеклокомпозиций с различным значением $S_{\text{уд}}$ ТС

Расчетная кривая 1 (рис. 1а), полученная без учета значения $S_{уд}$ ТС, показывает, сколь велики отклонения по ТКЛР в зависимости от этого параметра: ниже нее расположена кривая 2, характеризующая зависимость ТКЛР от массового содержания ТС, имеющего значения $S_{уд} \sim 40 \text{ м}^2/\text{кг}$; выше нее – кривая 3, характеризующая зависимость ТКЛР от массового содержания ТС, имеющего значения $S_{уд} 130 \text{ м}^2/\text{кг}$. Кривые 2 и 3 построены по методу наименьших квадратов без учета точек, выходящих за пределы тройной погрешности.

На рис. 1а (кривая 2) видно, что при использовании порошка наполнителя с низким значением $S_{уд}$ ($53 \text{ м}^2/\text{кг}$) удается снизить ТКЛР до менее чем $40 \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$ при низком содержании ТС в композиции, что положительно сказывается на ее растекаемости (рис. 1б). Однако использование крупных фракций уменьшает механическую прочность получаемого спая, так как в композиции оказывается повышенное количество структурных несовершенств, и вероятность получения прочного вакуумплотного соединения уменьшается. Так, прочность на отрыв стеклокомпозиции состава 21ТС ($S_{уд}=38 \text{ м}^2/\text{кг}$) – 79ЛС составила порядка $8,5 \text{ МПа}$, тогда как для составов, содержащих более тонкодисперсный порошок ТС, она увеличивается до 22 МПа . Кроме того, при использовании крупного порошка наполнителя ($S_{уд} \sim$ до $80 \text{ м}^2/\text{кг}$) свойства стеклоприпоя не являются стабильными, отсутствует воспроизводимость значения ТКЛР различных серий стеклокомпозиций одинаковых гранулометрического и химического составов. На рис. 1а можно увидеть результаты измерений ТКЛР трех образцов стеклокомпозиций, в каждом из которых содержится 20,75 масс. % ТС с $S_{уд} = 42 \text{ м}^2/\text{кг}$. В данном случае вариации значений ТКЛР составили до $5 \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$.

При использовании более тонкодисперсных порошков ТС (кривая 3 на рис. 1а) ТКЛР получаемых стеклокомпозиций имеют более высокие значения в выбранном диапазоне составов – от $55 \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$, и для достижения заданной величины ТКЛР требуются большее количество наполнителя. Однако с повышением содержания ТС уменьшается растекаемость композиций и поэтому, применяя более тонкие фракции порошка ТС, необходимо достигать компромисса со значением растекаемости (не ниже 120%).

Резюмируя описанные выше результаты, следует отметить, что рекомендованное для использования значение $S_{уд}$ ТС находится в диапазоне $110\text{-}180 \text{ м}^2/\text{кг}$. Синтезированные при

использовании ТС с указанными значениями $S_{уд}$ стеклокомпозиции отличаются стабильностью ТКЛР от серии к серии и повышением прочности спая. В качестве примера на рис. 1а представлены результаты измерений ТКЛР серии образцов одинакового количественного (45ТС, 55ЛС) и гранулометрического ($S_{уд}(ТС) = 127 \text{ м}^2/\text{кг}$) составов. Вариации в полученных значениях составили $\sim 0,3-0,5 \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$. Прочность на отрыв соединения ковар – стеклокомпозиция для данного случая составила около 20 МПа. Вариация только гранулометрии ТС в рамках указанного диапазона 110-180 $\text{м}^2/\text{кг}$ позволяет добиваться различия в значениях ТКЛР порядка $15 \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$.

Вторая часть главы посвящена экспериментам по разработке экологически-безопасных стеклокомполитов, которые по совокупности свойств и по технологичности не уступали бы свинецсодержащим стеклоприпоям.

Наибольшей легкоплавкостью отличаются стекла, содержащие оксид фосфора, однако они, как правило, обладают неудовлетворительной химической стойкостью по отношению к воде. Для достижения компромисса по этим характеристикам был взят один из наиболее легкоплавких составов, известных из литературы, и модифицирован введением оксида алюминия. Составы и свойства исследуемых стекол RSP системы представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1. Составы исследуемых ЛС на основе системы RSP, мол. %.

№	P ₂ O ₅	SnO	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	SrO	Al ₂ O ₃ (сверх 100%)
P	55	21	21	1	1	1	-
P ₁	55	21	21	1	1	1	1
P ₂	55	21	21	1	1	1	2
P ₃ *	55	21	21	1	1	1	3
P ₄	55	21	21	1	1	1	4
P ₅	55	21	21	1	1	1	5

Как видно из табл. 2, все изученные стекла, если их сравнивать с припоечным стеклом ЛС-117, имеют более высокие значения ТКЛР, они существенно более легкоплавки (за исключением состава P₅, содержащего 5 мол.% Al₂O₃). Составы P-P₃

обладают значительно более высокой растекаемостью, а значит – более перспективны для использования при низких температурах спаивания, что имеет принципиальное значение для применений в микроэлектронике. Наиболее перспективным представляется состав P₃, который к тому же обладает более высокой химической стойкостью по сравнению с ЛС-117. Единственным его недостатком является пониженное электрическое сопротивление.

Таблица 2. Свойства ЛС на основе системы RSP

№	T _g , °C	T _{н.д.} , °C	$\alpha \cdot 10^7$, K ⁻¹	Растекаемость, %	Потери по массе, %	$\rho_v(200^\circ\text{C})$, Ом·м
P	239	265	154	342	8,50	$1,47 \cdot 10^7$
P ₁	251	279	146	365	4,55	$2,95 \cdot 10^8$
P ₂	259	286	142	328	2,68	$6,7 \cdot 10^8$
P ₃	269	292	139	324	0,96	$2,6 \cdot 10^9$
P ₄	280	307	133	199	0,46	$1,7 \cdot 10^{10}$
P ₅	310	337	129	169	0,23	$4,5 \cdot 10^{10}$

Для увеличения ρ_v традиционно рекомендуется вводить в состав крупные, малоподвижные ионы металлов, такие как Pb²⁺, Ca²⁺, Ba²⁺, препятствующие миграции щелочных катионов, однако их добавление также существенно скажется и на T_g ЛС. Во избежание негативного влияния на температурные характеристики, в состав стекла вводить двухзарядные катионы нецелесообразно. В силикатных системах корректировать электроизоляционные характеристики можно с помощью полищелочного эффекта. Для припоечных стекол его эффективность в целях повышения ρ_v ранее не исследовалась. В связи с этим, нами был сварен ряд стекол, в которых варьировалось количество щелочных катионов в составе стекла при постоянстве их суммарного содержания. Составы и свойства стекол, соответствующие этому эксперименту, имеют наименования P₆ – P₁₂ и представлены в табл. 3 и 4.

Таблица 3. Составы ЛС на основе системы RSP (мол. %) при различных соотношениях Li/Na/K.

№	P ₂ O ₅	SnO	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	SrO	Al ₂ O ₃
P ₆	53	21	22	-	-	1	3
P ₇	53	21	-	22	-	1	3
P ₈	53	21	-	-	22	1	3
P ₉	53	21	-	11	11	1	3
P ₁₀	53	21	11	11	-	1	3
P ₁₁	53	21	11	-	11	1	3
P ₁₂	53	21	7,3	7,3	7,3	1	3

Таблица 4. Свойства ЛС на основе системы RSP при различных соотношениях Li/Na/K.

№	T _г , °С	T _{н.д.} , °С	$\alpha \cdot 10^7$, K ⁻¹	Растекаемость, %	Потери по массе, %	ρ_v (200°С), Ом·м
P ₆	278	307	138	324	0,40	$2,1 \cdot 10^7$
P ₇	263	293	163	331	1,50	$3,8 \cdot 10^7$
P ₈	243	276	195	335	1,20	$4,2 \cdot 10^7$
P ₉	240	274	177	256	1,0	$2,7 \cdot 10^9$
P ₁₀	263	291	160	289	0,25	$6,63 \cdot 10^8$
P ₁₁	255	291	155	240	0,70	$1,47 \cdot 10^8$
P ₁₂	247	282	171	324	0,32	$3,35 \cdot 10^{11}$

По данным таблицы 4 отчетливо видно, что состав P₁₂ отличается повышенным значением ρ_v и высокой химической стойкостью по отношению к воде при сохранении легкоплавкости. Различия в величине ρ_v по сравнению с составами, содержащими только один вид щелочи, достигают 4 порядков.

На рис. 2 приведена диаграмма зависимости ρ_v RSP стекол и ЛС-117 при 200°С, а также ρ_v стекол P₁₂ и ЛС-117 при различных температурах.

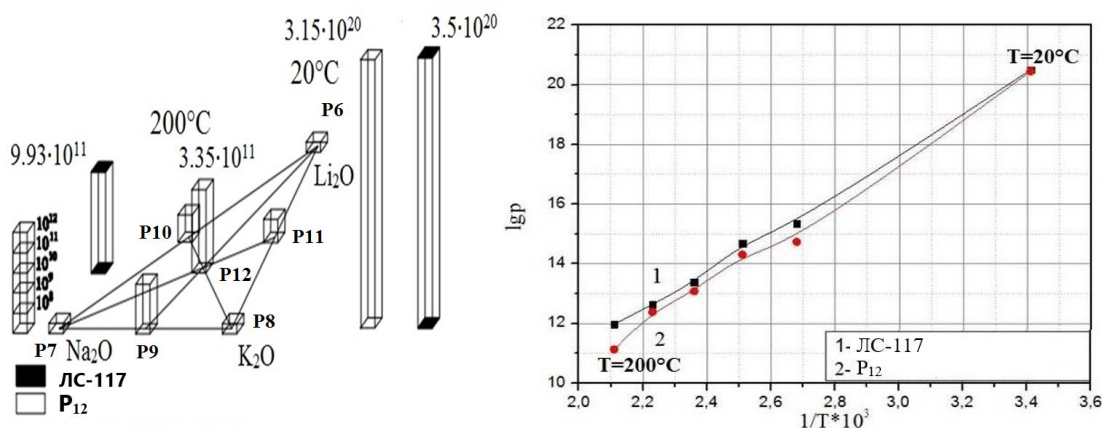


Рис. 2. Значения ρ_v исследуемых стекол

График, демонстрирующий ход кривых $\lg \rho_v$ в зависимости от температуры, показывает, насколько малы различия этого параметра у стекол ЛС-117 и P₁₂. Поэтому в качестве легкоплавкой стеклоосновы бесвинцовых композиций целесообразно использовать состав P₁₂.

Стекло P₁₂ обладает значительно более высоким ТКЛР по сравнению с ЛС-117, что ограничивает выбор наполнителя материалами, имеющими отрицательное значение ТКЛР. Принимая во внимание плотность стекла, составляющую 2850 кг/м³, нами выбран β -эвкрипит, характеризующийся существенно отрицательным значением ТКЛР (20-300°C) - $86 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ при плотности 2660 кг/м³. β -эвкрипит был получен в две стадии: сначала осуществлялась варка стекла состава Li₂O–25; Al₂O₃–25; SiO₂–50 мол. %, а затем – термообработка полученного стекла при 700°C в течение 60 мин.

На рис. 3 представлены результаты измерения значений ТКЛР и растекаемости стеклокомпозиций на основе стекла P₁₂ с различным содержанием и дисперсностью наполнителя.

Кривая 1 (рис. 3а), построенная с помощью МНК, характеризует зависимость ТКЛР от массового содержания β -эвкрипита, имеющего значения $S_{уд} \sim 90 \text{ м}^2/\text{кг}$; выше нее расположена кривая 2, характеризующая зависимость ТКЛР от массового содержания β -эвкрипита, имеющего значения $S_{уд} \sim 300 \text{ м}^2/\text{кг}$. Незначительные отклонения находятся в пределах погрешности измерений.

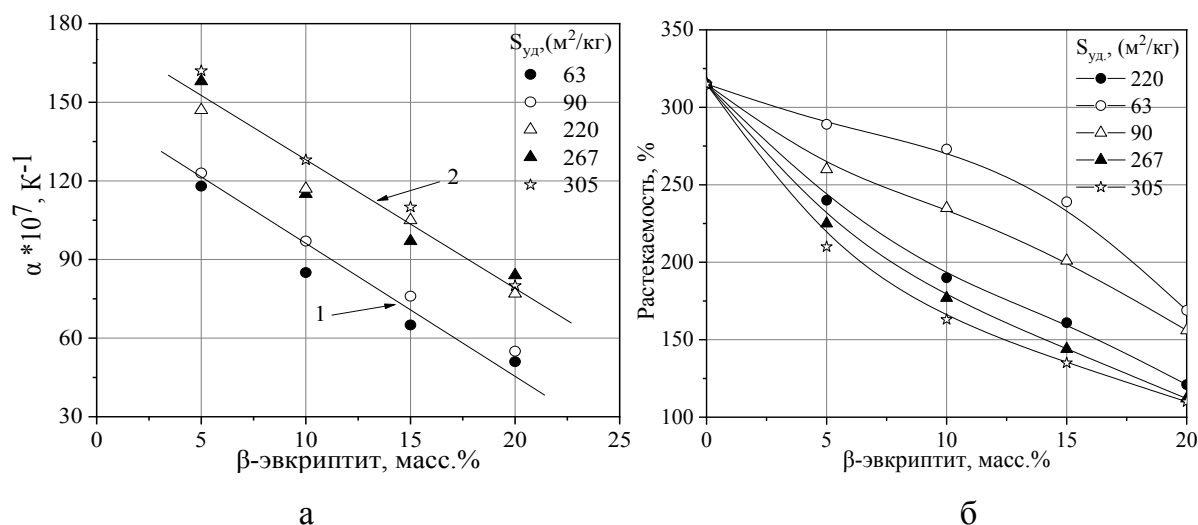
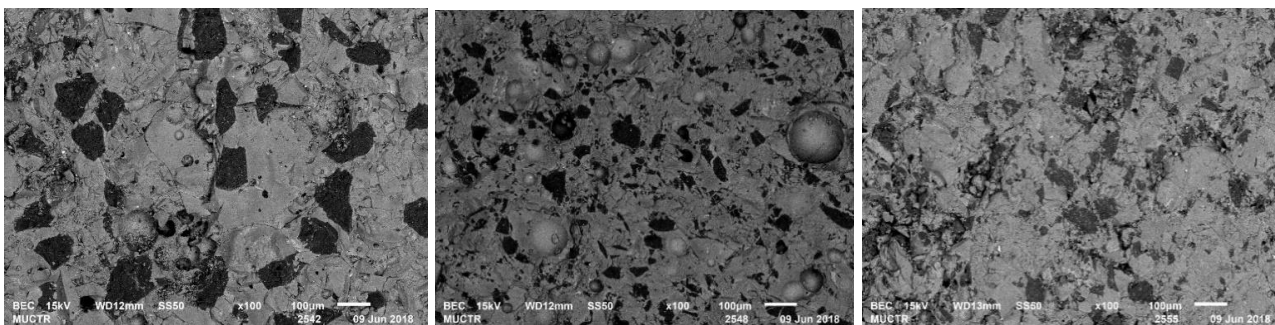


Рис. 3. Экспериментальные значения ТКЛР (а) и растекаемости (б) стеклокомпозиций на основе стекла Р₁₂ в зависимости от содержания и величины $S_{уд}$ β -эвкриптита

Дисперсность β -эвкриптита, как и в случае с ТС, оказывает значительное влияние на итоговые значения ТКЛР стеклокомпозиций. Порошки с меньшим значением $S_{уд}$ снижают ТКЛР более эффективно, разница между композициями одинакового состава, отличающимися только дисперсностью наполнителя, достигает $45 \cdot 10^{-7} K^{-1}$. На рис. 3б видно, что влияние дисперсности β -эвкриптита на растекаемость сохраняет сходный со свинецсодержащими стеклокомпозициями с ТС характер. Тонкодисперсные порошки наполнителя сильнее снижают значения растекаемости. При этом, если при применении ТС, уровень растекаемости достигал неприемлемо низкого значения при содержании ТС порядка 50 масс.%, то стеклокомпозиции с тонкодисперсными порошками β -эвкриптита (рис. 3б, кривые, соответствующие $S_{уд}$ 267, 305 м²/кг) при концентрации 20 масс.% уже достигают критически низкого значения растекаемости, сохраняя при этом ТКЛР $\sim 80 \cdot 10^{-7} K^{-1}$ (рис. 3а, кривая 2). В связи с этим, для достижения требуемого уровня ТКЛР при сохранении достаточной растекаемости, следует использовать порошки β -эвкриптита с $S_{уд}$ $\sim 90 - 220$ м²/кг.

Для исключения вероятности частичного взаимодействия расплава стекла и наполнителя в момент спаивания, образцы стеклокомпозиций были исследованы при помощи СЭМ (рис. 4).



а

б

в

Рис. 4. СЭМ-микрофотографии спеченных образцов композиций на основе стекла P₁₂ и β-эвкриптита с различным значением S_{уд} последнего: 63 (а), 220 (б) и 305 м²/кг (в)

На рис. 4 серая матрица представляет собой легкоплавкое стекло, а темные вкрапления – распределенную кристаллическую фазу. Частицы β-эвкриптита различного размера имеют неправильные формы с резкими краями, что подтверждает инертность наполнителя к расплаву стекла вне зависимости от величины его частиц. Это также подкрепляется многочисленными рентгенограммами, демонстрирующими присутствие кристаллической фазы наполнителя в образцах термообработанных стеклокомпозиций в неизменном виде.

Таким образом, в двух стеклообразующих системах независимо от типа наполнителя реализуется одна и та же, и весьма сильная, зависимость ТКЛР композитов от дисперсности кристаллического наполнителя.

При приложении к кристаллической частице механического напряжения, она, прежде чем разрушиться, проходит стадии упругой (по закону Гука $P = \varepsilon \cdot E$, где P – напряжение, ε – относительное удлинение, E – коэффициент пропорциональности Юнга, модуль упругости), а затем пластической деформации..

ТКЛР, модуль Юнга и коэффициент Пуассона (выраженный коэффициентом всестороннего сжатия k) в случае композитов связаны между собой соотношением Кингери, которое применительно к разрабатываемых композитам имеет вид:

$$\alpha = \frac{\alpha_{лс} \cdot k_{лс} \frac{F_{лс}}{\rho_{лс}} + \alpha_{н} \cdot k_{н} \frac{F_{н}}{\rho_{н}}}{k_{лс} \frac{F_{лс}}{\rho_{лс}} + k_{н} \frac{F_{н}}{\rho_{н}}},$$

где индекс «лс» означает характеристики, присущие легкоплавким стеклам ЛС-117 или Р₁₂, а «н» – наполнителям ТС и β-эвкриптиту. Решая это уравнение относительно k_n , получаем:

$$k_n = \frac{k_{лс} \frac{F_{лс}(\alpha_{лс} - \alpha)}{\rho_{лс}}}{\alpha - \alpha_n} \cdot \frac{\rho_n}{F_n}$$

Предложенная формула позволяет оценивать упругие характеристики наполнителей разной степени измельчения, используя экспериментальные данные о величинах ТКЛР стеклокомпозиций.

Коэффициенты всестороннего сжатия ($k_{ср}$), рассчитанные для разных значений $S_{уд}$ наполнителей, представлены в табл. 5.

Таблица 5. Значения $k_{ср}$ порошков ТС и β-эвкриптита для различных величин $S_{уд}$

$S_{уд}$ ТС, м ² /кг	53	84	106	130	148
$k_{ср}$ ТС ± σ	0,304±0,06	0,192±0,03	0,066±0,00	0,064±0,00	0,069±0,01
$S_{уд}$ β-эвкриптита,	63	90	220	267	305
$k_{ср}$ β-эвкриптита ± σ	0,407±0,10	0,351±0,08	0,207±0,03	0,189±0,11	0,155±0,10

Из таблицы следует, что в той области размеров частиц наполнителей, которая актуальна для использования в припоечных стеклокомпозициях, упругие константы наполнителей существенно зависят от степени их измельчения. По мере увеличения $S_{уд}$ наблюдается существенное (в несколько раз) уменьшение k , что хорошо объясняет обнаруженную нами высокую эффективность грубодисперсных порошков наполнителей.

ВЫВОДЫ

1. Разработана методика получения легкоплавких припоечных стеклокомпозиций на основе свинцовоборатных легкоплавких стекол (ЛС) и титаната свинца (ТС), учитывающая влияние дисперсности ТС на ТКЛР и другие свойства припоя. Разработанная стеклокомпозиция внедрена в «НПО Автоматики» для низкотемпературного вакуумплотного соединения корундовых корпусов интегральных схем, применяющихся в системах управления ракет. Установлены оптимальные

концентрации (40-45 масс. % ТС) и величины $S_{уд.}$ компонентов стеклокомпозиции (ТС $S_{уд.}$ 110-180 м²/кг, ЛС – 250-270 м²/кг).

2. Разработано легкоплавкое стекло на основе системы $R_2O-SnO-P_2O_5$, где R = Li, Na и K, отвечающее современным требованиям экологической безопасности и пригодное для замещения свинцовоборатных стекол в припоечных стеклокомпозитах.
3. Установлены оптимальные концентрации компонентов – ЛС RSP системы (80-85 масс. %) и β -эвкриптита (15-20 масс. %) – позволяющие получить стеклокомпозиты с ТКЛР $65-70 \cdot 10^{-7} K^{-1}$ для вакуумплотного низкотемпературного спаивания изделий из алюмооксидной керамики при температуре ниже 420°C.
4. Установлено, что значением ТКЛР стеклокомпозиции как в системе $PbO-B_2O_3$, так и в системе $R_2O-SnO-P_2O_5$, можно управлять не только концентрацией наполнителя, но и варьируя его дисперсность, что позволяет минимизировать содержание наполнителя при конструировании композиции с заданным значением ТКЛР.
5. Впервые для легкоплавких припоечных стекол на основе RSP системы наблюдался полищелочной эффект, позволивший за счет оптимизации соотношений щелочей повысить объемное электрическое сопротивление ρ_v стекла на 4 порядка и достичь величин, характерных для свинцовоборатных стекол.

Список публикаций по теме диссертации.

1. **Чакветадзе Д.К.**, Спиридонов Ю.А., Наумова К.В., Сигаев В.Н. Легкоплавкие стеклокомпозиции для вакуумплотного низкотемпературного спаивания изделий в широком интервале значений ТКЛР // Сборник научных трудов «Успехи в химии и химической технологии». 2015.Т. XXIX.№ 7. С. 84-86.
2. Шакирова Э.М., **Чакветадзе Д.К.**, Спиридонов Ю.А., Сигаев В.Н. Фосфатные стекла для припоечных композиций // Сборник научных трудов «Успехи в химии и химической технологии». 2016.Т. XXX.№ 7. С.127-129.
3. Смаль К.В., Спиридонов Ю.А., **Чакветадзе Д.К.** Исследование влияния технологических параметров и режимов на синтез β -эвкриптита // Сборник научных трудов «Успехи в химии и химической технологии». 2016.Т. XXX.№ 7. С. 107-109.

4. **Чакветадзе Д.К.**, Спиридонов Ю.А., Савинков В.И., Сигаев В.Н. Способ получения легкоплавкой стеклокомпозиции. Патент РФ №2614844. Заявл. 04.04.2016; опубл. 29.03.2017. Бюл. №10. 10 с.
5. **Чакветадзе Д.К.**, Спиридонов Ю.А., Савинков В.И., Карпов Е.Н., Зинина Э.М., Сигаев В.Н. Влияние гранулометрического состава титаната свинца на ТКЛР легкоплавких стеклокомпозиционных материалов для вакуумплотного низкотемпературного спаивания изделий из корунда // *Стекло и керамика*. 2017. №5. С.34-37.
6. Зинина Э.М., **Чакветадзе Д.К.**, Спиридонов Ю.А., Сигаев В.Н. Исследование влияния Al_2O_3 на технологические свойства легкоплавких стекол системы $Li_2O-SnO-P_2O_5$ // Сборник научных трудов «Успехи в химии и химической технологии». 2017. Т. XXXI. С.31-33.
7. **Чакветадзе Д.К.**, Зинина Э.М., Спиридонов Ю.А., Сигаев В.Н. Физико-химические свойства легкоплавких фосфатных стекол в зависимости от содержания оксида олова // *Стекло и керамика*. 2019. №1. С.3-7.

Заказ №

Объем п.л.

Тираж 100 экз.

Издательский центр РХТУ им. Д.И. Менделеева