

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

На правах рукописи

Чакветадзе Джулия Кобаевна

**Припоечные композиты на основе стекол систем
 $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ и $\text{R}_2\text{O-SnO-P}_2\text{O}_5$
($\text{R}=\text{Li, Na, K}$)**

05.17.11 «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов»

Диссертация на соискание ученой степени кандидата

технических наук

Научный руководитель:
д.х.н., профессор Сигаев В.Н.

Москва – 2019

Оглавление

	ВВЕДЕНИЕ	4
1	ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	10
1.1	Физико-химические свойства легкоплавких стекол	10
1.1.1	Свинцоводержащие боратные и боросиликатные стекла	11
1.1.2	Фосфатные стекла	18
1.1.3	Боратные стекла	37
1.1.4	Цинксодержащие стеклообразующие системы	40
1.1.5	Висмутсодержащие стекла	42
1.1.6	Прочие составы	44
1.2	Характеристики стеклокомпозиций	47
1.2.1	Виды и свойства наполнителей	55
1.3	Выводы из обзора литературы	61
2	МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	63
2.1	Варка и выработка стекол	63
2.2	Помол стекла	65
2.3	Методы исследования структуры и кристаллизационных свойств стекол	69
2.3.1	Дифференциально-термический анализ (ДТА)	69
2.3.2	Рентгенофазовый анализ (РФА)	70
2.3.3	Сканирующая электронная микроскопия	71
2.3.4	Оптическая спектроскопия	71
2.4	Методы исследования свойств стекол	71
2.4.1	Плотность	71
2.4.2	Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР)	72

2.4.3	Химическая стойкость	72
2.4.4	Объемное удельное электрическое сопротивление	73
2.4.5	Удельная поверхность	73
2.4.6	Растекаемость	74
2.4.7	Прочность соединения	75
3	РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ	76
3.1	Разработка свинецсодержащих припоечных стеклокомпозиций	76
3.1.1	Синтез и исследование физико-химических свойств ЛС системы $PbO-B_2O_3$	76
3.1.2	Подбор оптимальных условий синтеза наполнителя - титаната свинца	82
3.1.3	Расчет и изготовление стеклокомпозиций	85
3.1.4	Исследования свойств композиций на основе стекла ЛС-117 и титаната свинца	87
3.2	Создание экологически-безопасных композитов на основе легкоплавкого фосфатного стекла	92
3.2.1	Синтез и исследование физико-химических свойств легкоплавких стекол системы $R_2O-SnO-P_2O_5$	92
3.2.2	Синтез β -эвкриптита	98
3.2.3	Исследования свойств композиций на основе стекла P_{12} и β -эвкриптита	100
3.3	Причины зависимости ТКЛР и дисперсности наполнителей. Расчет упругих характеристик	103
	ВЫВОДЫ	107
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	109
	Приложение 1	120

ВВЕДЕНИЕ

Стеклоприпоечные материалы подразделяют на легкоплавкие стекла (ЛС), стеклоцементы (кристаллизующиеся стекла) и стеклокомпозиты.

Стеклоприпой позволяют осуществить вакуумплотный спай при низкой температуре, которая предотвращает окисление или деформацию деталей, находящихся в области спаивания [1]. По сравнению с органическими диэлектриками, ЛС выдерживают воздействие более высоких температур, термический коэффициент линейного расширения (ТКЛР) стекол меньше коэффициента расширения органических лаков и компаундов, что увеличивает надежность защиты полупроводниковых приборов в условиях резких перепадов температур [2]. В настоящее время легкоплавкие припоечные стекла и композиты исследуются применительно к различным конструкциям в оптоэлектронике, микроэлектронике, волоконной оптике, производстве элементов солнечных батарей и пр. [3-7].

Стеклообразные припои обладают рядом существенных недостатков. Прочность соединения при их использовании существенно ниже, чем при использовании стеклокристаллических и стеклокомпозиционных материалов. Даже незначительная неконтролируемая кристаллизация вызывает изменение значения ТКЛР, что затрудняет их практическое применение. Возможности управляемого варьирования ТКЛР при сохранении невысоких температур размягчения ограничены. ЛС с T_g ниже 400°C обладают высокими значениями ТКЛР, зачастую не согласующимися с ТКЛР материалов (полупроводниковых устройств, корпусов интегральных схем, кинескопов и др.), подлежащих соединению [8]. В связи с этим, в промышленности для соединения различных материалов зачастую используются стеклокристаллические и стеклокомпозиционные припои.

Повышенная прочность стеклокристаллического спаивания достигается не только благодаря согласованности значений ТКЛР спаиваемых материалов и стеклоцемента, но и за счет кристаллической фазы, которая образуется в процессе кристаллизации стекла. 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.

Решением этой проблемы и способом получения материалов, сочетающих легкоплавкость с пониженным ТКЛР, стало создание гетерогенных стеклокомпозиций, состоящих из ЛС в качестве матричной связки и наполнителя с низким или отрицательным значением ТКЛР [2, 8, 9].

Долгие годы в промышленности использовались и продолжают использоваться припоечные композиты на основе легкоплавких стекол систем $PbO-B_2O_3-ZnO$ и $PbO-B_2O_3$. Главным недостатком этих стекол является высокое содержание оксида свинца, применение которого в настоящее время считается крайне 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. [10].

Сложность полного перехода от свинецсодержащих стеклокомпозиций к бессвинцовым обусловлена не только тем, что многие ЛС, температура стеклования T_g которых ниже $\sim 350^\circ C$, 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 припоечных композиций на процессы спаивания известно немного как для свинецсодержащих, так и бессвинцовых стекол. Не известно и то, можно ли, изменяя размеры частиц порошка и наполнителя, управляемо влиять на ТКЛР композита, а также возможно ли минимизировать содержание наполнителя при получении композитов со значениями ТКЛР ниже $\sim 50 \cdot 10^{-7} K^{-1}$. 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 получения свинецсодержащих стеклокомпозиционных припоечных материалов, так и разработка их экологически-безопасных аналогов, обладающих сходными свойствами.

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 входили:

1. Синтез стекол на основе системы $PbO-B_2O_3$, обладающих комплексом физико-химических свойств, позволяющих получать высокопрочные спаи при пониженных (ниже $450^{\circ}C$) 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-боратным 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.

Объекты и методики исследований

Объектами исследования являются легкоплавкие припоечные композиции на основе стекол систем $PbO-B_2O_3$ и $R_2O-SnO-P_2O_5$. В качестве наполнителей

используются кристаллические титанат свинца (PbTiO_3) и β -эвкрипит ($\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$). Эти материалы были исследованы современными высокоточными методами дифференциально-термического анализа (Netzsch STA 449 F3 Jupiter), рентгенофазового анализа (ДРОН-3М), сканирующей электронной микроскопии (JEOL 1610LV), дилатометрии (Netzsch DIL 402 PC), оптической спектроскопии (UV-3600 Plus (Shimadzu)).

Научная новизна работы

1. Установлена взаимосвязь гранулометрического состава порошков наполнителей (титаната свинца и β -эвкрипитита) и свойств композиций (ТКЛР, растекаемости, прочности спая). Выявленные закономерности позволяют контролируемым образом варьировать свойства стеклокомпозитивов.
2. Впервые показано, что ТКЛР композиции существенно зависит не только от содержания наполнителя, но и от его дисперсности, и что для одного и того же состава композиции ТКЛР может изменяться на величину до $30\cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.
3. Впервые установлено, что в стеклах на основе системы $\text{R}_2\text{O}-\text{SnO}-\text{P}_2\text{O}_5$ (RSP), где $\text{R} = \text{Li}, \text{Na}$ 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».
4. Выявлено, что оптимизация содержания щелочей в RSP стеклах и использование полищелочного эффекта позволяет существенно повысить величину объемного удельного электрического сопротивления. Определены составы RSP стекол, которые по совокупности свойств являются альтернативой свинцово-боратым 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, такие как

значения ТКЛР, растекаемость, механическая прочность, 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.

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.

Апробация результатов

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 молодых ученых по химии и химической технологии (2015, 2016, 2017 гг.). Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России (грант 14.Z50.31.0009).

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.

1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Физико-химические свойства легкоплавких стекол

Деление стекол на легкоплавкие и тугоплавкие является довольно условным, к легкоплавким относят стекла, температура размягчения которых не превышает 600°C [1].

Пониженную температуру размягчения ЛС объясняют степенью экранирования катиона электронами или анионами [11, 12]. Степень экранирования иона зависит от степени его поляризуемости: чем она выше, тем ниже температура плавления. Стекла, содержащие катионы Zn^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , As^{3+} , Sb^{3+} , Tl^{1+} отличаются, как правило, пониженной температурой размягчения в связи со своей высокой поляризуемостью.

В целом, стекла с высоким значением ТКЛР имеют относительно низкую температуру размягчения и рабочих температур, в то время как стекла с низким значением ТКЛР имеют более высокие температуры размягчения.

Основная задача припоечных стекол – обеспечение надежного вакуум-плотного спая при определенной температуре, значениях ТКЛР, растекаемости и других технологических параметров – реализуется для каждого конкретного материала и конструкции. Работами [13] и [14-16], которые были направлены на установление факторов, обуславливающих формирование прочной связи между металлами и стеклами, установлено, что сильное химическое связывание может быть получено между металлом и стеклом, только если условия таковы, что стекло на границе раздела может быть насыщено соответствующим оксидом металла подложки. Это может произойти путем растворения в стекле оксидного слоя, уже присутствующего на металле, или, альтернативно, подходящими окислительно-восстановительными (восстановительно-окисляющими) реакциями непосредственно между стеклом и подложкой. В идеальных условиях четко определенная переходная область может отсутствовать, и связь происходит через «монооксидный слой», где происходит очень быстрое включение атомного связывания между металлической подложкой и ковалентно-ионным стеклом. В

менее благоприятных условиях, когда на границе присутствует избыток оксида металла, может образоваться микроструктурно определенный обогащенный оксидом переходный слой. Склеивание затем происходит через этот слой оксида, и полученное уплотнение или покрытие будут сильнее, если оксидный слой хорошо связан с металлической подложкой [17].

В работе [18] исследовали механизм спаивания металлической фольги и стеклянной порошкообразной подложки. С помощью просвечивающего электронного микроскопа, картирования элементов, комбинационной и энергетической дисперсионной рентгеновской спектроскопии было установлено, что произошла перекрестная диффузия атомов/ионов от металла к стеклу и в обратном направлении.

1.1.1 Свинцоводержащие боратные и боросиликатные стекла

Долгое время оксиды свинца, бора и кремния являлись основой большинства промышленно производимых стекол. Оксид свинца, вследствие высокой поляризуемости свинца, способствует снижению температуры стеклования, существенному понижению вязкости расплава, но одновременно повышает ТКЛР стекла. Содержание оксида свинца в стеклах достигало до 95 масс.% [19]. Оксиды бора и кремния, в зависимости от соотношения способны существенно изменить температуру стеклования стекла, повышая или понижая ее, добавки оксидов алюминия и кремния увеличивают химическую устойчивость, в особенности при их совместном присутствии в стекле, но при этом также возрастает температура размягчения, а добавка B_2O_3 снижает химическую устойчивость стекла. Очевидно, что практически каждый компонент стеклоприпоя оказывает и положительное, и отрицательное влияние на итоговый перечень его свойств. Большинство исследователей пытались усовершенствовать составы стекол путем введения добавок, изменением соотношений основных компонентов или условий получения легкоплавких стекол, и этим объясняется тот значительный объем накопленного в настоящее время экспериментального материала по отношению к небольшому количеству стеклообразующих систем [1].

В различных публикациях исследуют стекла в системах $\text{PbO-ZnO-B}_2\text{O}_3$ с добавками SiO_2 и Al_2O_3 , $\text{SiO}_2\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$, $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-Ti}_2\text{O}_3$ с добавками V_2O_5 , Al_2O_3 , CeO_2 , CdO , TeO_2 , SiO_2 , $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-PbF}_2$ и проч. [17, 20].

Термический коэффициент линейного расширения свинецсодержащих стекол

Правильно подобранные значения ТКЛР соединяемого материала и припоечного стекла являются залогом прочности и долговечности получаемого соединения.

На ТКЛР стекол в твердом состоянии влияет прочность и количество связей между образующими стекло атомами и ионами в единице объема. При регулировании ТКЛР следует учитывать, что влияние отдельных оксидов на указанное свойство определяется структурой стекла, степенью ее связности, координационно-зарядным состоянием ионов в радикалах и соотношением мостиковых и немостиковых ионов кислорода.

В системе $\text{SiO}_2\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$ с увеличением содержания оксида бора и оксида свинца за счет SiO_2 наблюдается рост ТКЛР. Введение щелочных оксидов приводит к увеличению ТКЛР, причем наибольший рост наблюдается по мере увеличения ионного радиуса щелочного металла (Li - Na - K). По мере воздействия на ТКЛР в сторону его уменьшения, щелочноземельные металлы можно выстроить в следующий ряд: Be - Mg - Ca - Ba [8]. Двухзарядные ионы щелочноземельных металлов способствуют увеличению связности структурной сетки стекла и обладают более высокой энергией связи, чем ионы щелочных металлов. При введении в стекло многозарядных ионов типа Fe (III) , La , Ce , V , Al , Zr ТКЛР уменьшается. Увязывание в прочные координационные полиэдры слабо поляризованных атомов кислорода способствует связанности каркаса, что проявляется, в том числе, и как повышение ТКЛР [21]. Следует отметить, что в ряде случаев влияние на ТКЛР изменения соотношений основных компонентов или введения добавок не имеет линейного характера, и на зависимости ТКЛР от составов стекол могут наблюдаться максимумы или минимумы, как это было обнаружено в работах многих авторов [21-23]. Например, в [24] было изучено

стеклообразование в системе $\text{PbO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$, свойства полученных стекол и влияние изменения концентрации основных компонентов на ТКЛР стекол (рис. 1). Показано, что у стекол в системе $\text{PbO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ с увеличением содержания оксида бора за счет оксида кремния ТКЛР возрастает. При увеличении количества оксида свинца в стекле за счет оксида бора ТКЛР сначала уменьшается, а затем возрастает. При замене оксида свинца на оксид кремния коэффициент линейного расширения уменьшается.

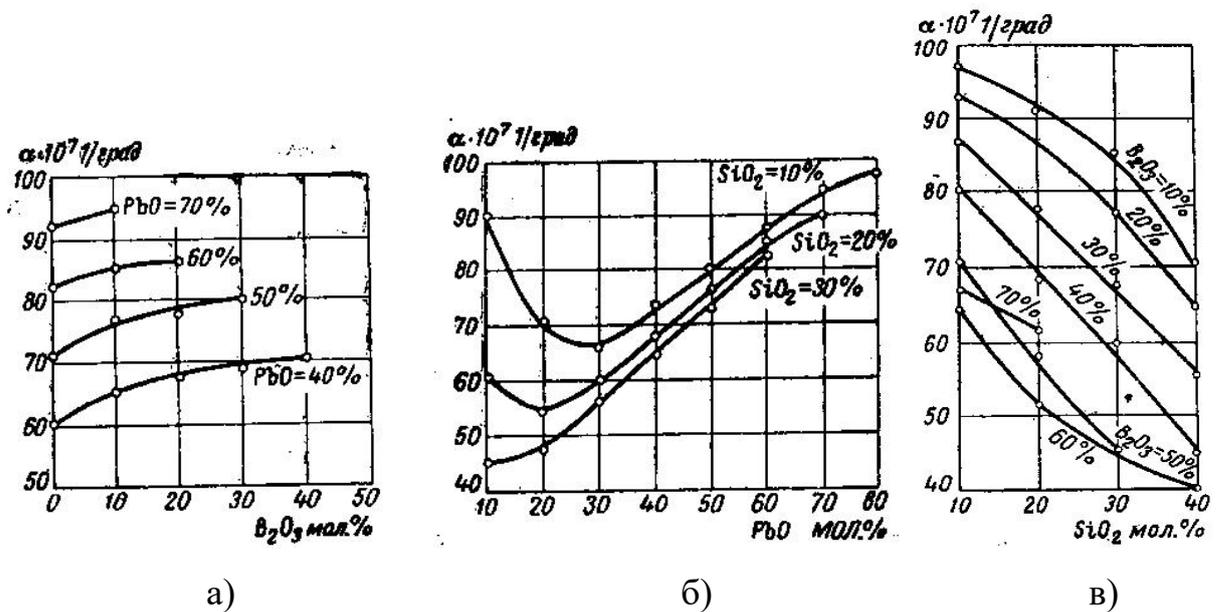


Рис. 1. Зависимость ТКЛР стекол от изменения содержания [24]:
а) B_2O_3 за счет SiO_2 ; б) PbO за счет B_2O_3 ; в) SiO_2 за счет PbO .

Резюмируя имеющиеся данные, можно сказать, что ТКЛР свинецсодержащих стекол в зависимости от состава и количества модификаторов может иметь различные значения и изменяться в широком диапазоне от 30 до $150 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

Температура размягчения свинецсодержащих стекол

Под температурой размягчения следует понимать дилатометрическую температуру размягчения, при которой вязкость стекла равна $10^{10} \text{ Па} \cdot \text{с}$.

В большинстве случаев температура размягчения и ТКЛР имеют обратную взаимосвязь: чем выше значение ТКЛР стекла, тем более оно легкоплавкое, и наоборот.

Для снижения температуры размягчения в состав стекол вводят ионы щелочных металлов ($\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$). Для многих составов стекол влияние на температуру стеклования изменения соотношений основных компонентов или введения добавок, так же, как и для ТКЛР, не имеет линейного характера. Так, наиболее легкоплавкие стекла в системе $\text{PbO}-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ образуются при высоком содержании оксида свинца, до 80 мол.% и оксида бора до 90 мол.% [25]. Но в последнем случае стекла глущатся из-за большой склонности к ликвации и, кроме того, являются химически нестойкими. При увеличении содержания оксида бора за счет оксида кремния температура размягчения уменьшается (рис. 2). С ростом концентрации оксида кремния за счет оксида свинца стекла становятся очень вязкими, температура их размягчения увеличивается. Замена оксида бора на оксид свинца приводит сначала к росту температуры размягчения, а затем к понижению [25].

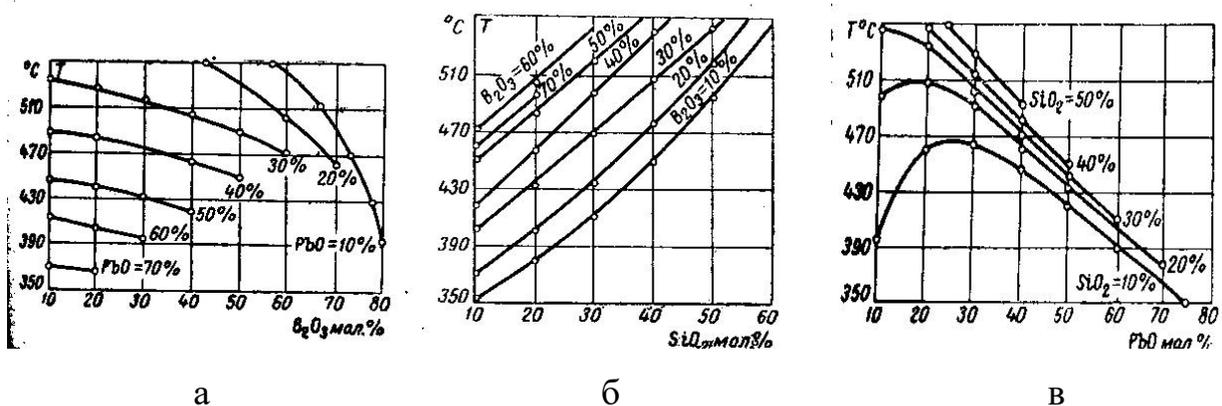


Рис. 2. Зависимость T_g стекол от изменения содержания: а – B_2O_3 за счет SiO_2 ; б – SiO_2 за счет PbO ; в – PbO за счет B_2O_3 [25]

Рядом работ показано, что увеличение содержания оксидов бора [26, 27] и щелочных металлов приводит к снижению T_g , а повышение содержания оксида

кремния и алюминия – к увеличению, вместе с тем повышая химическую стойкость стекла [23].

Химическая стойкость свинецсодержащих стекол

Химическую устойчивость стекол определяют по отношению к действию разных реагентов: воды, влажной атмосферы, кислот – веществ, имеющих $\text{pH} \leq 7$ (кроме плавиковой и фосфорной кислот) и щелочей с $\text{pH} > 7$. Для припоечных стекол наиболее важным критерием является химическая стойкость по отношению к воде.

В зависимости от количества потерь массы при кипячении в дистиллированной воде в течение 1 часа [28] стекла подразделяют на несколько гидролитических классов: 1 класс – не изменяемые водой стекла (потери 0-0,11%), 2 класс – устойчивые стекла (0,11 – 0,2%), 3 класс – твердые аппаратные стекла (0,2 – 0,87) и др.

Свинецсодержащие стекла зачастую относятся к 1 и 2 гидролитическому классу. Наиболее высокой химической стойкостью обладают свинцовосиликатные стекла составов (масс.%) $\text{PbO} - 65-76$, $\text{B}_2\text{O}_3 - 6-10$, $\text{SiO}_2 - 8-14$, $\text{TiO}_2 - 1-3$, $\text{CdO} - 1-4$, $\text{ZnO} - 2-4$ с $\text{TKLP} 80-85 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ и $T_g 400^\circ\text{C}$ [29] и $\text{PbO} - 79-85$, $\text{B}_2\text{O}_3 - 4-6,5$, $\text{SiO}_2 - 8-12$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - 0,5-2$, $\text{MnO} - 0,5-4,5$, $\text{P}_2\text{O}_5 - 0,3-1$ с $\text{TKLP} 80 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, $T_g 310^\circ\text{C}$ и химической стойкостью по 1 гидролитическому классу (потери 0,02 %) [30]. Для этих стекол наблюдается редкое сочетание высокой химической устойчивости с низкими температурами размягчения ($300-315^\circ\text{C}$), их составы и свойства приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Составы легкоплавких стекол, масс.% [30]

Компоненты № состава	1	2	3	4	5	6
PbO	79,7	82,0	82,8	80,0	81,0	84,5
B ₂ O ₃	5,3	6,5	4,0	5,8	4,5	4,0
SiO ₂	12,0	8,0	10,0	9,2	11,0	8,4
Al ₂ O ₃	0,5	1,5	2,0	0,7	1,0	2,0

Mn ₂ O ₃	1,5	1,0	0,7	4,0	1,7	0,5
P ₂ O ₅	1,0	1,0	0,5	0,5	0,8	0,6

Таблица 2

Физико-химические свойства стекол по данным [30]

Физико-химические свойства	1	2	3	4	5	6
Температура размягчения, °С	314	305	306	310	308	300
ТКЛР, *10 ⁻⁷ , К ⁻¹	85	88	89	89	87	93
Диэлектрическая проницаемость	6,5	7,0	6,8	7,9	8,3	9,3
Хим. стойкость к воде, мг/дм ²	0,02	0,03	0,02	0,03	0,02	0,035
Хим. стойкость к 0,1 НСl, мг/дм ²	4,7	5,2	4,8	5,5	5,6	6,1

На химическую стойкость доминирующее влияние оказывает состав стекла, вид модификаторов и их содержание. Так, например, свинцовоборосиликатные стекла менее химически устойчивы, чем свинцовосиликатные, устойчивость свинецсодержащих стекол снижается по мере увеличения содержания в стекле оксидов бора, фосфора, щелочных, и, в меньшей степени, щелочноземельных металлов. Введение в состав стекла оксидов алюминия, циркония, цинка, вольфрама и, в особенности, фторидов бария, лантана, свинца и др. способствует повышению химической стойкости стекол. Совместное введение 0,5-4 масс. % оксида меди и 5-12 масс.% фторида свинца в свинцовоборосиликатное стекло [2], значительно повышает химическую устойчивость, снижая при этом температуру стеклования стекла. Одновременные добавки оксидов ванадия и фосфора понижают химическую устойчивость свинецсодержащих стекол настолько, что при их значительном (выше 40%) содержании такие стекла полностью растворяются даже в холодной воде [31]. Свинцовоцинкоборатное стекло с добавлением 1 мол. % GeO₂ сочетает в себе высокую химическую стойкость с низкой температурой спаивания (~ 400°С) [32].

Электрические свойства свинецсодержащих стекол

Практическое применение того или иного стекла зачастую зависит от того, какими электрическими свойствами оно обладает. В зависимости от состава и

температуры стекла могут быть диэлектриками, полупроводниками и проводниками.

Электропроводность характеризует способность материала проводить электрический ток под действием электрического поля. Мерой электропроводности является удельная объемная электропроводность, которая связана с удельным объемным электросопротивлением следующим соотношением:

$$\rho_v = R(S/l), \quad (1)$$

где R – сопротивление, S – площадь поперечного сечения, l – длина слоя [8].

Известно, что носителями тока в оксидных стеклах являются катионы щелочных и щелочно-земельных металлов. Высокое электросопротивление стекол обусловлено низкой подвижностью катионов. Повышение температуры сопровождается снижением вязкости, повышением подвижности носителей тока, в результате чего электросопротивление может понизиться на несколько порядков.

Удельное объемное электрическое сопротивление понижается при увеличении концентрации щелочных компонентов. Введение в состав стекла малоподвижных двухзарядных ионов, например, Ca^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} которые займут структурные пустоты, сделав их недоступными для миграции щелочных ионов, входящих в состав стекла, положительно скажется на электросопротивлении [33].

Свинецсодержащие стекла являются диэлектриками [1]. Стекла в системах $\text{PbO}-\text{V}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ и $\text{PbO}-\text{V}_2\text{O}_3-\text{AlPO}_4$ имеют удельные объемные сопротивления $4,6 \cdot 10^{11}$ - $5,6 \cdot 10^{14}$ Ом·м и даже $>10^{16}$ Ом·м, причем, для свинцовофосфатных стекол с увеличением содержания P_2O_5 за счет V_2O_3 или PbO удельное объемное сопротивление уменьшается [1].

Следует упомянуть двух- и трехщелочной эффект, также известный, как полищелочной эффект, заключающийся в том, что при одновременном присутствии в составе нескольких типов катионов щелочных металлов электропроводность стекол резко снижается по сравнению с электропроводностью стекол соответствующих бинарных систем. Суть явления заключается в том, что разнородные атомы щелочных элементов заполняют различные координационные

полости в структурной сетке, компактность упакованной сетки растет, снижается число свободных полостей и подвижность катионов [8].

1.1.2 Фосфатные стекла

В основе сетки стеклообразного оксида фосфора лежит тетраэдрическая стеклообразующая группа. Поскольку фосфор пятивалентен, образуются односвязанные атомы кислорода, соединенные с фосфором двойной связью, где остальные 3 атома кислорода являются мостиковыми. Структурная сетка стеклообразного оксида фосфора легко разрушается, что обуславливает легкоплавкость фосфатных стекол, а также их низкую химическую стойкость.

В составах, где соотношение $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5 < 1$, существует трехмерная решетка тетраэдров PO_4 , поэтому стеклообразование протекает легко [1]. В [34] исследовались водные растворы щелочнофосфатных стекол с соотношением $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5 > 1$ и было установлено, что такие стекла состоят из линейных полимеров, размер которых зависит от отношения $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$.

Фосфорный ангидрид самостоятельно образует стекла, но он растворим и летуч, хотя улучшения химической стойкости может быть достигнуто добавлением, например, MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , V_2O_5 и проч., это обычно происходит за счет повышения температуры размягчения [17]. Известны многочисленные попытки синтеза бессвинцовых фосфорсодержащих стекол, обладающих высокой химической устойчивостью при сохранении легкоплавкости. Были исследованы стекла в системе $\text{R}_2\text{O}-\text{PbO}(\text{Bi}_2\text{O}_3)-\text{P}_2\text{O}_5$, где $\text{R}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}, \text{Rb}_2\text{O}, \text{Cs}_2\text{O}$ [1]. Области стеклообразования бессвинцовых составов стекол представлены на рис. 3. Максимальное содержание Bi_2O_3 в стеклах достигало 25 мол.%, при более высоких концентрациях этого оксида стекла кристаллизуются. По мере увеличения атомного веса щелочного металла область стеклообразования в стеклах расширяется. Это, по-видимому, связано с ослаблением связи катиона R^+ с кислородом, вследствие чего последний легче переходит в каркас стекла. При этом возрастает легкоплавкость стекла и падает его химическая устойчивость. Если стекла системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ негигроскопичны и устойчивы на воздухе, то в

системе $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ стекла мутнеют и покрываются влажной пленкой при хранении.

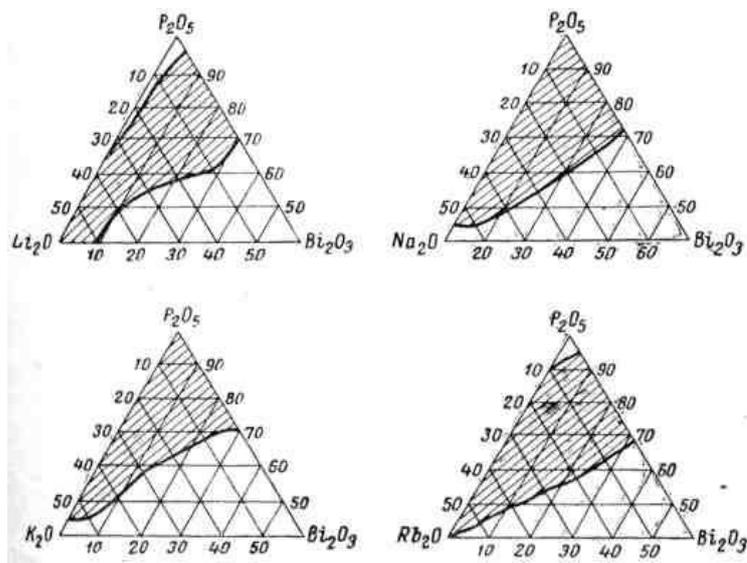


Рис. 3. Области стеклообразования в системах $\text{R}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$, мол.% [1].

Бинарная система $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ получила лишь незначительное внимание из-за ограниченного диапазона витрификации, что, авторы [35] связывают с легкой кристаллизацией высокоплавкого BiPO_4 .

В [36] исследовалось влияние оксида висмута на структуру бинарных фосфатных стекол на примере стекла $40\text{Fe}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5$. Было обнаружено, что замена части Fe^{3+} на Bi^{3+} не приводит к значительным изменениям структуры: фосфатные группы в основном присутствуют в виде пирофосфатных звеньев, и как Fe^{3+} , так и Bi^{3+} присутствуют в виде гексакоординированных октаэдрических единиц.

В [37] отмечалось положительное влияние Bi_2O_3 на химическую стойкость фосфатных стекол. Разработанное на основе $\text{ZnO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ системы стекло с 5 мол. % Bi_2O_3 отличалось крайне высокими химической ($3,2 \cdot 10^{-8}$ г/см²/мин) и термической стойкостью, но высокой T_g (431°C), ограничивающей возможности использования стекла для низкотемпературной герметизации электроники. Состав был рекомендован авторами для нейтрализации радиоактивных отходов. В [38] изучали влияние введения до 9 мол. % Bi_2O_3 на химическую стойкость, термические и прочностные свойства стекол состава $60\text{V}_2\text{O}_5-25\text{P}_2\text{O}_5-15\text{TeO}_2$. Было

обнаружено, что по мере возрастания концентрации Bi_2O_3 Р-О-Р связи заменялись более прочными Р-О-Ві, в связи с чем водостойкость T_g и прочность стекол возросли. Прочность сцепления достигла 10,1 МПа, T_g – 313°C, а скорость растворения стекла при нахождении в дистиллированной воде при температуре 90°C в течение 48 часов снизилась с $1,8 \cdot 10^{-5}$ до $0,56 \cdot 10^{-5}$ г/см²/мин.

Сочетание высокой химической стойкости с низкой температурой стеклования (450-500°C) характерно для метафосфатов, которые оказались незаменимы для разработки легкоплавких фосфатных стекол. Так, метафосфат свинца ($\text{PbO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$) обладает высокой химической стойкостью, его потери при кипячении в воде составляют 0,1%, что позволяет отнести стекло к 1 гидролитическому классу. Кроме того, он обладает хорошей растекаемостью при низкой температуре. Из бессвинцовых метафосфатов стекло, состоящее из $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ и $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ в равных долях, имеет температуру размягчения 450°C и потери при кипячении в воде 0,4 % (3 гидролитический класс) [1].

В [39] изучены стекла, в которых содержание SnO варьировалось от 0 до 70 мол.%, а содержание P_2O_5 от 20 до 50 мол. %. В состав $60\text{SnO}-40\text{P}_2\text{O}_5$ поочередно вводили MnO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Ga_2O_3 и Sb_2O_3 . Установлено, что добавки Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Ga_2O_3 и Sb_2O_3 способствуют повышению химической стойкости стекла по отношению к воде, но при этом существенно увеличивают температуру стеклования. Обнаружено, что только введение MnO позволяет получить устойчивое по отношению к воде стекло с низким значением T_g . Такие стекла обладают низкими для фосфатных стекол значениями ТКЛР $100-130 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ и T_g 290-350°C. Оценка химической стойкости по отношению к воде определялась следующим образом: стекло, измельченное до размера частиц не более 5 мкм, помещали в горячую воду на 5 суток, по прошествии которых измеряли потери массы. Авторами патента проведена оценка влияния каждого из компонентов-добавок на химическую стойкость стекол (табл. 3).

Таблица 3

Влияние компонентов-добавок на химическую стойкость стекол состава $60\text{SnO}-40\text{P}_2\text{O}_5$ [39]

Компоненты - добавки	Изменение веса через 5 суток, %
Стекло состава $60\text{SnO}-40\text{P}_2\text{O}_5$	22,8
+5Li ₂ O	20,0
+5MgO	17,4
+5WO ₃	13,1
+5MnO	3,4
+5CoO	11,1
+5NiO	14,1
+5ZnO	18,7
+5Al ₂ O ₃	2,2
+5 Fe ₂ O ₃	2,1
+5Ga ₂ O ₃	2,7
+5Sb ₂ O ₃	7,3

Фосфатносиликатные стекла, обладающие подобными свойствами были получены при высоком содержании оксида олова [33]. Стекла составов (мол. %) 30-80 SnO, 5,5-20 SiO₂ и 10-50 P₂O₅ содержат по крайней мере один из стабилизирующих компонентов: 3-25 ZnO, 0-4,9 В₂O₃, 0-5 Al₂O₃, 0-10 WO₃, 0-10 MoO₃, 0-10 Nb₂O₅, 0-10 TiO₂, 0-10 ZrO₂, 0-15 R₂O (где R – Li, Na, и/ли K, Cs), 0-5 CuO, 0-5 MnO, 0-10 RO (где R – Mg, Ca, Sr и/ли Ba), общее количество которых может достигать 40%. Составы этих стекол представлены в табл. 4.

Таблица 4

Состав и свойства стекол по данным [33]

Компоненты, мол.%	1	2	3	4
SnO	41,9	47,9	44,9	44,9
SiO ₂	6,9	6,9	7,0	7,0
P ₂ O ₅	30,2	30,0	34,2	34,2
ZnO	10,0	10,0	10,9	10,9

B ₂ O ₃	1,0	-	-	-
Другие	Li ₂ O	Cs ₂ O	CuO	MnO
	10	5,2	3,0	3,0
Температура плавления, °С	800	750	800	800
Атмосфера плавления, °С	N ₂	N ₂	воздух	воздух
Температура прокатки, °С	460	460	460	460
T _g , °С	255	259	267	250
ТКЛР, ·10 ⁷ , K ⁻¹	130	125	116	119

Следует отметить, что методика определения химической стойкости не была описана авторами, но все рассмотренные стекла были отнесены к 1 гидролитическому классу.

В [41] химическую стойкость фосфатного стекла повышали добавками нитрида кремния. В зависимости от концентрации нитрида кремния исследователям удалось уменьшить потери массы при нахождении во влажных средах в течение 120 часов с 60 до 3 масс. %.

ТКЛР фосфатных стекол

Многие фосфатные стекла обладают высокими значениями ТКЛР, достигающими величин $\sim (160-200) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. Эта особенность фосфатных стекол широко используется при создании припоечных материалов для различных металлов и сплавов, требующих высокого значения ТКЛР, например, бронзы, алюминия, меди [8].

В [42] выявили, что в щелочных фосфатных стеклах с возрастанием соотношения R₂O/P₂O₅ значения ТКЛР понижаются (табл. 5)

Таблица 5

Состав и свойства щелочных фосфатных стекол [42]

Состав	ТКЛР, $\alpha \cdot 10^7, \text{ K}^{-1}$	T _{н.д.} , °С
NaPO ₃	289	270
Фосфат натрия (11:9)	287	270
Фосфат натрия (9:7)	223	-
Смесь щелочного фосфата (6:4)	215	220

На рис. 4 представлены кривые ТКЛР фосфатного стекла в сравнении с некоторыми другими стеклами.

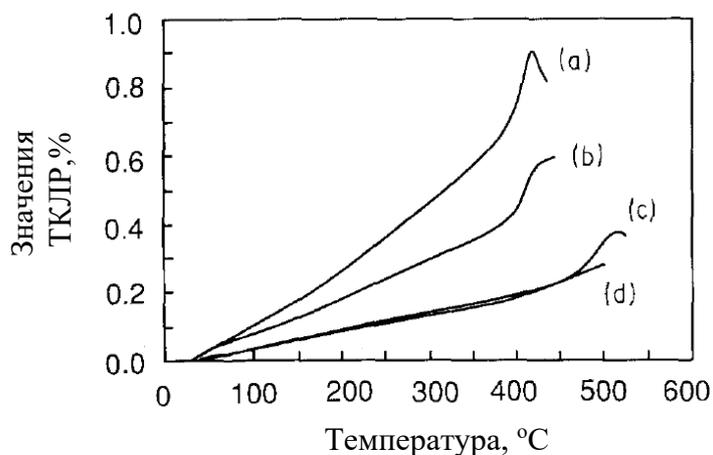


Рис. 4. Типичные кривые ТКЛР для ряда стекол: (а) фосфатное стекло (состав не уточнен) [43]; (b) литиевоцинксиликатное стекло (состав AZS6) [44]; (c) свинцовоалюмоборосиликатное стекло (состав BS8) [45]; (d) боросиликатное стекло (состав BST) [46]. [17]

Данные по значениям ТКЛР для ряда фосфатных стекол приведены в табл. 6, а их составы – в табл. 7.

Таблица 6

Свойства некоторых фосфатных стекол [17]

№	Температура размягчения, °C	ТКЛР, $\alpha \cdot 10^7, K^{-1}$	Температурный диапазон, °C	Источник
P1	212	347	100-250	37
P2	221	300	100-250	37
P3	266	268	100-250	37
P4	317	260	100-250	36
P5	303	256	100-250	36
P6	313	240	100-250	36
P7	350	220	100-250	36
P8	374	200	100-250	36
P9	310	171	100-200	30
P10	255	153	100-200	30
P11	345	132	100-200	30

P12	325	121	100-200	30
P13	450	116	20-400	12
P14	330	116	100-200	30
P15	305	110	20-200	12
P16	460	96	20-400	12
P17	540	71	20-400	12
P18	475	70	20-400	12
P19	500	64	20-400	12

Таблица 7

Составы фосфатных стекол, мол.% [17]

№	Na ₂ O	K ₂ O	BaO	ZnO	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	PbO	Другие
P1	25	25						50		
P2	35	15						50		
P3	15							50		35Ag ₂ O
P4		38				3		56		3Fe ₂ O ₃
P5		38						56		6Fe ₂ O ₃
P6		34				8		58		
P7		34				4		58		4Fe ₂ O ₃
P8		30				10		60		
P9								50	50	
P10								58,8	41,2	
P11				20				40	40	
P12				20				50	30	
P13			26,47		9,72	6,63		57,18		
P14			8,11	30,57				61,32		
P15				30				50	20	
P16			15,78	29,74		11,87		42,61		
P17						26,84		32,88		40,28CuO
P18				40,42	7,87	5,38		46,33		
P19			2,82	42,48		4,77	8,08	41,85		

Снижение значений ТКЛР и рост температуры размягчения происходит при повышении содержания ZnO, снижении концентрации R₂O и введении Al₂O₃. Авторами не приведена оценка химической стойкости исследуемых составов.

В настоящее время перспективной является стеклообразующая система SnO–ZnO–P₂O₅ [47], содержащая, в том числе модификаторы и стабилизирующие оксиды общим количеством до 40%. Эти стекла первоначально были исследованы с целью нахождения потенциальной альтернативы традиционно применяющимся высокосвинцовым стеклоприпоям. В настоящее время данные материалы уже используются для получения диэлектрических слоев на плазменных экранах большой площади. Было обнаружено, что некоторые свойства этих стекол близки к стеклоприпоям системы PbO–ZnO–B₂O₃–SiO₂ широко используемым в промышленности. Так, например, близки их вязкостные характеристики, T_g таких стекол не превышает 450-500°C, а значения ТКЛР изменяются в диапазоне от 60 до 70·10⁻⁷ K⁻¹, найден аналогично действующий для обоих стекол катализатор кристаллизации. В ряде случаев, в зависимости от соотношения SnO/ZnO авторам [47], удалось получить легкоплавкие стекла с T_g = 275-350°C и выдающимися результатами испытаний их химической стойкости – для ряда составов потери массы стекла после кипячения в воде в течение десятков часов не превышали значений 0,1-0,2%.

На сегодняшний день имеется большое количество патентов, авторы которых пытаются получить легкоплавкие стеклоприпои с заданным комплексом свойств в цинкборофосфатной системе.

Например, в [48] были исследованы стекла составов 25-50 мол. % P₂O₅ + SnO и ZnO, где молярное отношение SnO:ZnO варьировалось от 1:1 до 5:1. В стекле присутствовали модифицирующие добавки: (0-5) SiO₂, (0-20) B₂O₃, (0-5) Al₂O₃ и ZrO₂, общим количеством не превышающие 20 мол. %. Полученные стекла имели значение ТКЛР около 100·10⁻⁷ K⁻¹ и позволяли осуществлять спаивание материалов при температуре 450 °C. В [49] исследовались аналогичные составы (мол. %): 25-50 P₂O₅, 30-70 SnO, 0-15 ZnO, в которых соотношение SnO:ZnO превышало 5:1, а суммарное содержание стабилизирующих оксидов было не более 25% (0-25 Li₂O,

0-25 Na₂O или K₂O, до 20 B₂O₃, до 5 Al₂O₃, SiO₂ и WO₃). Полученные стекла имели значения ТКЛР $120-140 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, которые понижали добавками кордиерита, литийалюмосиликатной керамики и пирофосфата, имеющего в составе катионы Mg²⁺ или Co²⁺. Добавки SiO₂, Al₂O₃ способствовали снижению кристаллизационной способности стекол и повышению их химической стойкости по отношению к воде. Исследовались существенно усложненные составы стекол, содержащие значительное количество модификаторов: 30-80 SnO, 5-60 B₂O₃, 5-24 P₂O₅, 0-25 ZnO (масс.%), в качестве стабилизирующих компонентов одновременно были использованы Al₂O₃, SiO₂, WO₃, MoO₃, Nb₂O₅, TiO₂, ZrO₂, R₂O, CuO, MnO, R'O, где R – Li, Na, K, Cs, и R' – Mg, Ca, Sr, Ba. Общее количество стабилизирующих компонентов для ряда составов достигало 40% [50]. Некоторые составы полученных стекол и их свойства представлены в табл. 8. Варку шихты производили при температурах от 800 до 1000°C в течение 1-2 часов в атмосфере азота. Расплав выливали на вращающиеся водоохлаждаемые стальные ролики и получали тонкие хлопья стекла, которые после измельчали в шаровых мельницах до размера частиц стекла не более 10 мкм.

Авторы установили, что оптимальное содержание SnO находится в диапазоне от 40 до 65 масс. %. Его присутствие в составе ведет к снижению температуры плавления стекла, а при концентрации оксида олова менее 30 масс.% стекло становится слишком вязким и тугоплавким. Оксиды бора и фосфора являются стеклообразователями, при их содержании менее 5 масс.% стекло не образуется. Оптимальное количество оксида бора – 10-40 масс. %, оксида фосфора – 10-23 масс. %. Более высокие концентрации этих оксидов делают стекло нестабильным и малоустойчивым по отношению к воде. Оксид цинка способствует стеклообразованию, повышает химическую устойчивость стекла и снижает ТКЛР. Оптимальное количество оксида цинка – до 15 масс.%.

Состав в мол.% и свойства цинксодержащих стекол [50]

Состав образцов	1	2	3	4
SnO	49,6	49,6	50,0	51,0
B ₂ O ₃	11,9	11,9	25,0	29,0
P ₂ O ₅	20,2	20,2	20,0	17,0
ZnO	10,0	10,0	-	-
Al ₂ O ₃	-	3,0	-	-
Модификатор	8,3WO ₃	5,3MoO ₃	5,0TiO ₂	3,0ZrO ₂
B ₂ O ₃ /P ₂ O ₅	0,59	0,59	1,25	1,71
Температура плавления, °С	1000	1000	1000	900
Атмосфера плавления, °С	N ₂	воздух	N ₂	N ₂
Температура прокатки, °С	500	500	480	480
Атмосфера прокатки, °С	N ₂	N ₂	N ₂	N ₂
T _g , °С	355	352	358	360
ТКЛР, ·10 ⁻⁷ К ⁻¹	101	103	98	97

Влияние стабилизирующих добавок, как и для свинецсодержащих стекол, зачастую противоречиво, и в ряде случаев негативное влияние одной добавки компенсируется введением новой. Например, ZnO повышает стабильность стекла и снижает ТКЛР, Al₂O₃, SiO₂, WO₃ и MoO₃ до 10 масс. %, повышают химическую стойкость и снижают ТКЛР, но превышение содержания этих компонентов свыше 10 масс. %, приводит к экстремальному росту вязкости стекла. Содержание Nb₂O₅, TiO₂, ZrO₂ и RO (R – Ca, Mg, Ba) более 10 масс. % снижает температуру стеклования, но одновременно приводит к повышению кристаллизационной способности стекла. Добавки F₂ снижают температуру стеклования стекла, способствуют повышению химической устойчивости большинства стекол, однако при несоблюдении требуемых условий варки (недостаток кислорода) или

превышении концентрации фторидов в шихте при последующей термообработке, возможно образование оксифторидов, что может привести к разрушению спая [50].

В системе $\text{SnO-xV}_2\text{O}_3-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5$, увеличение содержания V_2O_3 в диапазоне 0-25 мол. % приводило к росту химической стойкости, T_g и $T_{\text{н.д.}}$ и понижению ТКЛР стекол [51].

В последнее время активно изучают легкоплавкие стекла, в состав которых входит оксид сурьмы. Получены стекла составов $(60-x)\text{ZnO-xSb}_2\text{O}_3-40\text{P}_2\text{O}_5$, для которых показана возможность плавного изменения свойств при увеличении содержания оксида сурьмы до 30 мол. % и одновременном изменении соотношения оксидов цинка и фосфора. [52, 53]. Для ряда таких стекол температура стеклования T_g была снижена с 550 до 400°C, а ТКЛР варьировался от 80 до $110 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

Температура размягчения фосфатных стекол

При изучении борофосфатных стекол, содержащих Na_2O , Al_2O_3 , P_2O_5 , V_2O_3 было установлено, что температура размягчения стекол с добавками TiO_2 или CaO до 11 мол. % находится в пределах 525-575°C. При введении TiO_2 вместо Na_2O температура размягчения остается почти постоянной, а стекла с добавкой CaO имеют более высокую температуру размягчения, которая составляет 575°C для стекла с высоким содержанием CaO (11 мол. %) и невысоким содержанием Na_2O (14 мол. %) [1].

Из табл. 6 и 7, приведенных в предыдущем разделе, видно, что введение Al_2O_3 и ZnO за счет оксидов щелочных металлов повышает температуру размягчения до 540°C.

В системе $\text{ZnO-Na}_2\text{O-SO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ постепенное замещение P_2O_5 на SO_3 до соотношения образующих сетку ионов $\text{PO}_4^{3-}:\text{SO}_4^{2-}$ около 2:1 приводит к снижению температур размягчения и стеклования [54].

В [55] были изучены свойства натрийалюмофосфатных стекол. В табл. 9 приведены исследуемые составы, подразделенные на 4 серии.

Плотность стекла в помещении (ρ) измеряли по методу Архимеда, используя керосин в качестве погружной жидкости. Проанализированы по меньшей мере два

образца каждого стекла без пузырьков и сообщается средняя плотность. Показатель преломления стекла (n) измеряли с использованием метода линии Бекке.

Химическую стойкость ряда стекол определяли по потере веса образцов, подвергнутых воздействию дистиллированной воды при 70°C. Образцы с известным весом были отполированы, а затем очищены в ацетоне и метаноле. Образцы суспендировали в тефлоновых контейнерах, содержащих 100 мл дистиллированной воды, и выдерживали при 70°C в течение 3 дней. Испытывали два образца каждой композиции, а среднюю скорость растворения, нормированную на площадь поверхности образца и время коррозии, рассчитывали по весу, потерянному в конце испытания.

Таблица 9

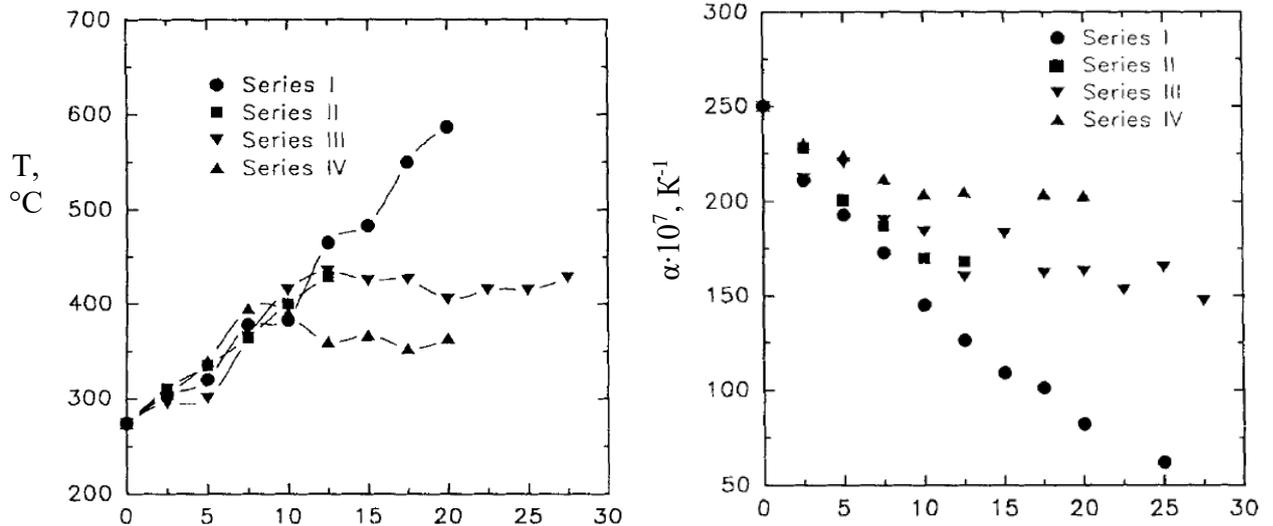
Состав и некоторые свойства NAP стекол [55]

Стекло	Состав, мол. %			Свойства				
	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	T _g , °C	α , ·10 ⁷ , K ⁻¹	ρ , г/см ³	n	Lg CP*
Серия I: $xAl(PO_3)_3 \cdot (1-x)NaPO_3$								
50-0-50	50.4	0.0	49.6	274	250	2.511	1.482	- 2.0
45-2,5-52,5	46.9	2.7	50.4	305	211	2.529	1.487	нм
40-5-55	38.3	5.1	56.7	320	193	нм	нм	- 5.0
35-7,5-57,5	36.3	7.6	56.1	378	173	2.560	1.497	- 6.2
30-10-60	29.6	10.6	59.8	383	145	2.551	1.503	- 6.9
25-12,5-62,5	24.8	13.6	61.6	465	126	2.584	1.508	-7.1
20-15-65	20.0	16.0	64.0	483	109	2.592	1.512	- 7.3
15-17,5-67,5	15.8	18.5	65.7	550	101	2.599	1.517	- 7.5
10-20-70	10.6	22.7	66.7	590	86	2.608	1.521	-7.3
0-25-75	0.0	31.9	68.1	755	61	2.575	1.520	нм
Серия II: $xAlPO_4 \cdot (1-x)NaPO_3$								
50-0-50	50.4	0.0	49.6	274	250	2.511	1.482	- 2.0
47,5-2,5-50	48.7	3.8	47.5	310	228	2.560	1.491	нм
45-5-50	45.3	6.6	48.1	335	201	2.593	1.498	- 5.4
42,5-7,5-50	44.4	7.5	47.5	365	187	2.604	1.499	- 6.3
40-10-50	41.7	10.1	48.2	400	170	2.640	1.505	- 6.7
37,5-12,5-50	39.0	12.6	48.1	429	168	2.652	1.510	нм
Серия III: $xAl_2O_3 \cdot (1-x)NaPO_3$								
50-0-50	50.4	0.0	49.6	274	250	2.511	1.482	-2.0
48,8-2,4-48,8	50.7	2.5	46.9	295	212	2.547	1.486	нм
47,5-5-47,5	48.3	5.1	46.5	300	220	2.559	1.493	- 3.0
46,3-7,4-46,3	46.8	7.6	45.6	365	190	2.616	1.497	-5.1
45-10-45	46.4	10.0	43.6	415	189	2.641	1.503	- 6.0

43,8-12,5-43,8	44.8	12.4	42.6	435	160	2.657	1.506	- 6.8
42,5-15-42,5	43.7	14.7	41.6	425	183	2.659	1,506	- 7.4
41,3-17,5-41,3	40.2	18.2	41.6	426	162	2.648	1.506	нм
40-20-40	40.4	18.9	40.6	405	163	2.617	1.501	- 7.2
38,8-22,5-38,8	37.5	24.2	38.4	415	153	2.579	1.497	нм
37,5-25-37,5	36.9	26.0	39.6	415	165	2.574	1.497	нм
36,3-27,5-36,3	36.7	27.3	36.0	428	147	2.567	1.497	нм
<i>Серия IV: $x\text{NaAlO}_2 \cdot (1-x)\text{NaPO}_3$</i>								
50-0-50	50.4	0.0	49.6	274	250	2.511	1.482	- 2.0
50-2,5-47,5	51.2	2.7	46.1	305	230	2.552	1.489	нм
50-5-45	50.4	5.5	44.1	340	224	2.599	1.495	-3.1
50-7,5-42,5	50.6	8.4	41.0	395	212	2.635	1.499	-4.3
50-10-40	49.6	11.2	39.2	390	204	2.615	1.497	-4.0
50-12,5-37,5	51.1	12.7	36.3	360	205	2.589	1.492	нм
50-15-35	50.5	14.8	34.7	367	нм	2.554	1.486	нм
50-17,5-32,5	50.6	18.2	31.4	353	204	2.542	1.485	нм
50-20-30	51.3	19.1	29.6	395	203	2.537	1.488	- 5.2

*СР – скорость растворения, нм – не измерено

Некоторые свойства натриевых алюмофосфатных стекол в зависимости от количества Al_2O_3 , содержащегося для каждой серии, показаны на рис. 5. В сериях I и II увеличение содержания оксида алюминия приводит к систематическому увеличению T_g и уменьшению значений ТКЛР. T_g для бинарного алюмофосфата, полученного как конечный состав серии I (анализируемая композиция: $31,9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 68,1\text{P}_2\text{O}_5$), составляет 755°C (табл. 9), что делает такие композиции потенциально полезными для высокотемпературного соединения материалов с более высокими значениями ТКЛР ($>60 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$). В сериях III и IV T_g увеличивается, а значения ТКЛР уменьшаются с увеличением содержания Al_2O_3 до 12,5 и 7,5 мол.%, соответственно. Дальнейшее введение Al_2O_3 мало влияет на T_g и значения ТКЛР. Для составов с высоким содержанием оксида алюминия, T_g стекол серии III становится около 420°C , ТКЛР $-150 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$, для серии IV T_g остается $\sim 360^\circ\text{C}$, а ТКЛР $-205 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$.

Рис. 5. T_g и ТКЛР серии NAP стекол [55]

Химическая стойкость фосфатных стекол

Зачастую фосфатные стекла, обладающие низкой температурой размягчения, отличаются также низкой химической стойкостью. Известны многочисленные попытки повышения химической стойкости стекол путем введения оксида алюминия, но такие манипуляции ведут к существенному повышению температуры размягчения, что ограничивает использование стекла в качестве низкотемпературного припоя. В [56] была предпринята попытка достигнуть компромисса между этими двумя характеристиками. Исследования были проведены на стеклах с различным содержанием Al_2O_3 . Результаты приведены в табл. 10 и 11.

Таблица 10

Состав стекол, мол.% [56]

Состав	Прекурсор	1	2	3	4	5	6	7
P_2O_5	$P_2O_5, Na_3PO_4, K_3PO_4, Li_3PO_4, AlPO_4$	37	35	35	34	33,94	33	31,58
Na_2O	Na_3PO_4	8	8	8	8	7,81	8	8,42
K_2O	K_3PO_4	5	5	5	8	7,81	7	5,26
Li_2O	Li_3PO_4	7	7	7	4	3,91	4	7,37
BaO	BaO для №5, $BaCO_3$ для остальных	8	8	10	11	13,45	13	10,53
CaO	$CaCO_3$	14	14	14	14	13,45	13	14,74

ZnO	ZnCO ₃	14,5	14	14	14	13,45	13	14,74
SnO	SnO	0	0,5	0,5	1	0	1	0,53
Al ₂ O ₃	AlPO ₄	0,5	0,5	0,5	1	0,43	2	0,53
B ₂ O ₃	H ₃ BO ₃	1,5	1,5	1,5	0,5	1,39	1,5	1,58
Sb ₂ O ₃	Sb ₂ O ₃	4,5	4,5	4,5	4,5	4,38	4,5	4,74
O/P		3,53	3,53	3,61	3,65	3,66	3,76	3,80

Таблица 11

Характеристики стекол [56]

Стекло	Твердость по Виккерсу, кгс/мм ²	T _g , °C	Хим. стойкость (потери по весу), мг/(см ² · сутки)
LHG8	470±33	498	0,5±0,39
№4	410±8	401	1,4±0,21
№6	420±5	374	1,9±0,05
443	325±5	432	2,1±0,37
№3	390±6	380	2,1±0,04
№5	375±4	393	2,4±0,83
№2	395±14	371	3,7±0,29
№1	395±12	370	4,2±1,00

Твердость была измерена на 10 отполированных образцах с помощью индентера Виккерса для получения средних величин для каждого из составов.

Химическая стойкость по отношению к воде измерялась для каждого расплава на двух образцах, которые очищали ацетоном, высушивали при 50°C, взвешивали на весах, после чего помещали в дистиллированную воду, подогретую до температуры 50°C на 30 минут. Химическая стойкость оценивалась как потери массы, соотнесенные к единице поверхности в единицу времени. Составы LHG8 и 443 были выбраны в качестве реферных точек для оценки результатов: первый обладает высокой химической стойкостью, но также высокой T_g, а второй – относительно низкими величинами химической стойкости и T_g. Было изучено влияние оксида олова, выраженное через образцы 1, 2, 4 и 5. Составы стекол 1 и 2 отличаются только содержанием оксида олова, а 4 и 5, несмотря на некоторые

корректировки, имеют почти одинаковое соотношение P/O, содержание оксида фосфора и R_2O_3 (Al_2O_3 , B_2O_3 , Sb_2O_3). Было выявлено, что SnO повышает химическую стойкость стекол, не оказывая заметного влияния на T_g .

По данным [47] область стеклообразования оловоцинкфосфатных стекол показана на рис. 6, а составы исследуемых стекол в табл. 12.

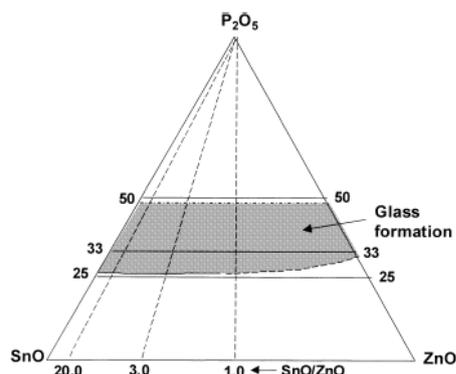


Рис. 6. Область стеклообразования в системе SnO–ZnO–P₂O₅ [47].

Таблица 12

Составы исследуемых стекол в системе SnO–ZnO–P₂O₅ [47].

	SZP - 1	SZP - 2	SZP - 3	SZP - 4	PZB - 1	PZB - 2
P ₂ O ₅	28,5	28,5	28,5	34,0	-	-
PbO	-	-	-	-	50,5	48,3
SnO	63,6	64,5	62,7	59,5	-	-
ZnO	6,4	6,5	6,3	-	24,0	19,1
BaO	-	-	-	24,0	1,9	-
Al ₂ O ₃	0,5	0,5	0,5	1,9	-	1,4
B ₂ O ₃	1,0	-	1,0	-	18,1	17,6
SiO ₂	-	-	-	18,1	5,5	9,6
ZrO ₂	-	-	-	5,5	-	4,0

Химическую устойчивость стекол изучали методом длительной выдержки брикетов стекол в дистиллированной воде при температуре 90°C. На рис. 7 показаны зависимость потерь масс стекол (табл. 12) и зависимость значений температурного

коэффициента расширения от отношения SnO/ZnO при постоянном содержании 33 мол. % P₂O₅.

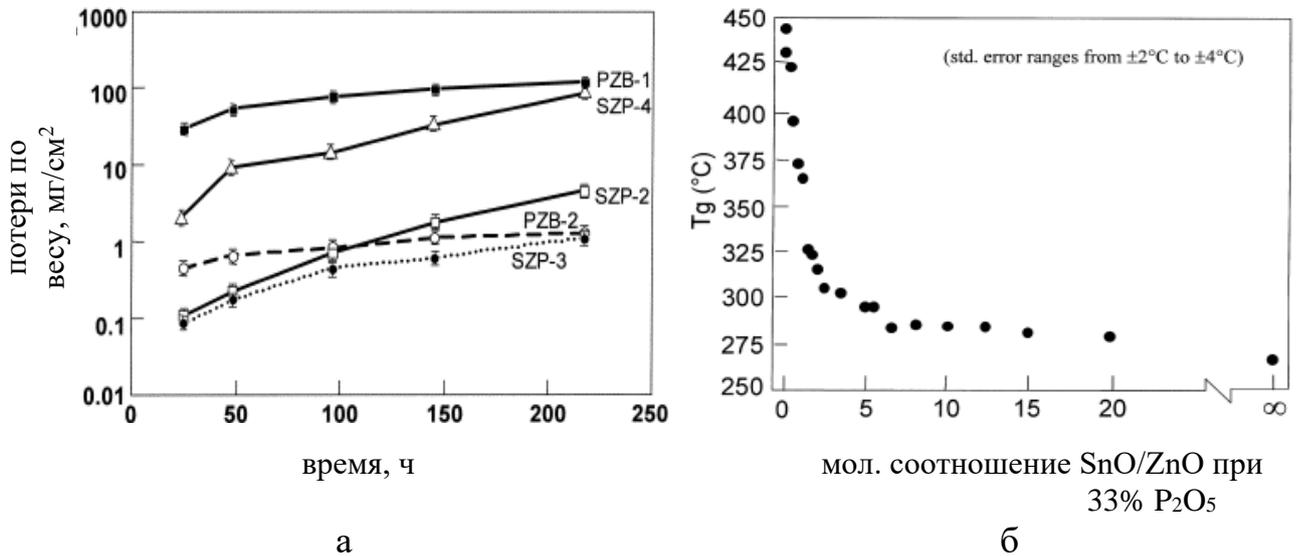


Рис. 7. Свойства стекол SnO–ZnO–P₂O₅ [47]: а – зависимость потерь масс стекол в воде; б – зависимость значений ТКЛР от отношения SnO/ZnO при постоянном содержании P₂O₅ в 33 мол. %

Химическая стойкость по отношению к воде возрастает при добавлении Fe₂O₃ в MoO₃-V₂O₅-P₂O₅ стекло. Трехвалентные ионы железа могут вступать в фосфатную цепь и образовывать связь Fe-O-P вместо двойной связи P = O, тем самым увеличивая водостойкость стекол. Многие составы стекла в системе MoO₃-V₂O₅-P₂O₅-Fe₂O₃ имеют значения ТКЛР 60-110·10⁻⁷ K⁻¹ и скорость растворения в деионизированной воде при 90°C равную 8,0·10⁻⁹ г·см⁻²·мин⁻¹ [57].

Последние исследования показывают, что получение сурьмяно-фосфатных стекол с высокой химической стойкостью по отношению к воде возможно посредством как изменения соотношения основных компонентов, так и введением в состав стекла высоковалентных оксидов металлов, таких как Fe₂O₃, Al₂O₃ и т.д., что, в свою очередь, приводит к росту температуры стеклования. Получены стекла с ТКЛР 75-120·10⁻⁷ K⁻¹ и T_g 380-420°C, причем снижение температуры размягчения происходило одновременно с ростом содержания Sb₂O₃ при замещении оксида цинка оксидом сурьмы [52, 53].

Теоретически, стекла, содержащие Sb_2O_3 , должны иметь низкие температуры стеклования, поскольку Sb^{+3} имеет неподеленную пару электронов [58]. В [59] авторами были синтезированы Sb_2O_3 -содержащие стекла $\text{V}_2\text{O}_5\text{--P}_2\text{O}_5$ с пониженной T_g и повышенной влагостойкостью. В [60] было установлено, что внедрение Sb_2O_3 в борофосфатную сетку стекол $50\text{ZnO--}10\text{B}_2\text{O}_3\text{--}40\text{P}_2\text{O}_5$ модифицировало их структуру и снизило значения T_g .

Известно, что слабая химическая устойчивость к воде фосфатных стекол обусловлена разрушением и растворением в воде цепочек фосфата [61]. Как участник структурной сетки стекла Sb^{+3} обеспечивает более прочные поперечные связи между тетраэдрами фосфатов. Сцепление высокорастворимых P--O_{NB} при помощи Sb^{+3} и замена легко гидратируемых фосфатных цепочек устойчивыми к коррозии связями P--O--Sb , несомненно, повышает устойчивость образцов стекла. Таким образом, стекло с бóльшим содержанием Sb_2O_3 отличается лучшей устойчивостью к воде.

Механизм устойчивости к коррозии связей P--O--Sb заключается в следующем: Sb^{+3} обладает большей поляризующей силой (\approx валентность/радиус, валентность=+3, радиус=0,89А) [62], что вызывает оттягивание кислорода и снижение на нем отрицательного заряда. В результате этого снижается его притяжение к ионам H^+ молекул воды H_2O [56]. В свою очередь, неподеленная пара электронов Sb^{+3} , расположенная на вершине пирамиды Sb_2O_3 , притягивает положительные ионы H^+ молекул воды, что сдерживает атаку этими ионами связей P--O в P--O--Sb .

Весьма интересна зависимость водостойкости от молярного отношения O/P . Оптимальное отношение O/P (наиболее высокая водостойкость) по данным настоящей работы характерна для стекла состава $10\text{ZnO--}40\text{Sb}_2\text{O}_3\text{--}50\text{P}_2\text{O}_5$ составляет 3,80. Тем не менее, согласно предварительному теоретическому анализу механизма и кинетики растворения фосфатных стекол оптимальное отношение близко к 3,50, что соответствует структуре Q^1 , где два тетраэдра PO_4 соединяются вместе и образуют группы пиррофосфата (P_2O_7). Расхождение заключается в том, что Sb_2O_3 участвует в структурной сетке стекла и оттягивает часть ионов кислорода

для образования пирамид SbO_3 , что ведет к изменению структурной сетки стекла. Водостойкость групп $\text{PO}_4\text{-SbO}_3$ выше, чем $\text{PO}_4\text{-PO}_4$, а именно групп P_2O_7 .

Электрические свойства фосфатных стекол

Стекла в системах $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ и $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-AlPO}_4$ имеют высокие величины удельных объемных электросопротивлений, как уже упоминалось ранее в работе. Они колеблются в пределах $4,6 \cdot 10^{11}$ - $5,6 \cdot 10^{14}$ Ом·м и даже могут достигать 10^{16} Ом·м, в зависимости от состава. Однако, по мере увеличения содержания P_2O_5 за счет B_2O_3 или PbO удельное объемное сопротивление уменьшается, особенно у стекол с меньшим содержанием PbO [1]. Замена SiO_2 на SO_3 мало изменяет удельное объемное электросопротивление ($\rho_v = 2,5 \cdot 10^{13}$ - $1,43 \cdot 10^{16}$ Ом·м).

По величине объемного удельного электросопротивления ($10^7\text{-}10^{10}$ Ом·м) стекла в системе $\text{P}_2\text{O}_5\text{-PbO-Bi}_2\text{O}_3$ относятся к полупроводникам [1]. От известных полупроводниковых стекол (ванадиевых и залькогенидных) они отличаются хорошими выработочными свойствами. Стекла в системе $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ имеют такое же удельное электросопротивление, как и стекла предыдущей системы, но по химической устойчивости они значительно уступают свинцовофосфатным стеклам.

В системе $\text{V}_2\text{O}_5\text{-CdO-P}_2\text{O}_5$ электросопротивление стекол принимает значения от 10^3 до 10^{10} Ом·м. С увеличением содержания V_2O_5 или отношения $\text{V}_2\text{O}_5/\text{P}_2\text{O}_5$ электропроводность стекол возрастает. Повышение проводимости может быть объяснено переходом V^{4+} в V^{5+} [1]. Ванадийсодержащие стекла с одним из следующих метафосфатов металла: KPO_3 , $\text{Ba(PO}_3)_2$, $\text{Pb(PO}_3)_2$, LiPO_3 , NaPO_3 имеют очень низкое электросопротивление (от $0,1 \cdot 10^3$ до $6,26 \cdot 10^3$ Ом·м). Удельное объемное сопротивление стекол в системах $\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5\text{-PbO}$ и $\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5\text{-WO}_3$ при комнатной температуре не превышает $10^{7,5}$ Ом·см, а при 200°C - $10^{2,6}$ - $10^{3,8}$ Ом·см [1].

1.1.3 Боратные стекла

В кристаллических веществах бор встречается как в тригональной, так и в тетраэдрической координации по кислороду. Считается, что в стеклообразном оксиде бора его атомы находятся в тригональном окружении [9].

При добавлении к силикатному стеклу оксидов щелочных металлов, образуются немостиковые атомы кислорода, повышается значение ТКЛР и понижается T_g . При введении в боратное стекло оксидов щелочных металлов, образования немостиковых атомов кислорода не происходит, а значения ТКЛР, вопреки обычным закономерностям, сначала уменьшается, а при достижении некоторого значения, начинает увеличиваться. Этот феномен носит название борной аномалии. Существуют исследования [63], утверждающие, что при введении в стекло небольших количеств оксидов щелочных металлов, происходит не разрыв сетки с образованием немостиковых атомов кислорода, а переход треугольников BO_3 в тетраэры BO_4 . Такое изменение приведет к повышению связности сетки, повышению T_g и понижению ТКЛР стекла, что находится в согласии с экспериментальными данными. На протяжении многих лет считалось, что переход бора из тригональной координации в тетраэдрическую происходит до достижения критической концентрации тетраэдрически координированного бора, что соответствует 16 моль.% R_2O .

Результаты более поздних исследований показывают, что максимум T_g достигается при 27 мол.% R_2O , в то время как минимум ТКЛР – при 20 мол.% R_2O .

На рис. 8 показана зависимость содержания функциональных групп оксида бора от общего состава стекла. Несмотря на то, что полная модель таких стекол содержит ряд других промежуточных структурных единиц, эта схема адекватно описывает явление борной аномалии. Например, максимум T_g определяется двумя конкурирующими факторами: концентрацией тетраэдров и образованием немостиковых атомов кислорода. При ~ 35 мол.% щелочного оксида концентрация тетраэдров наибольшая, что повышает связность структуры. [9, 64].

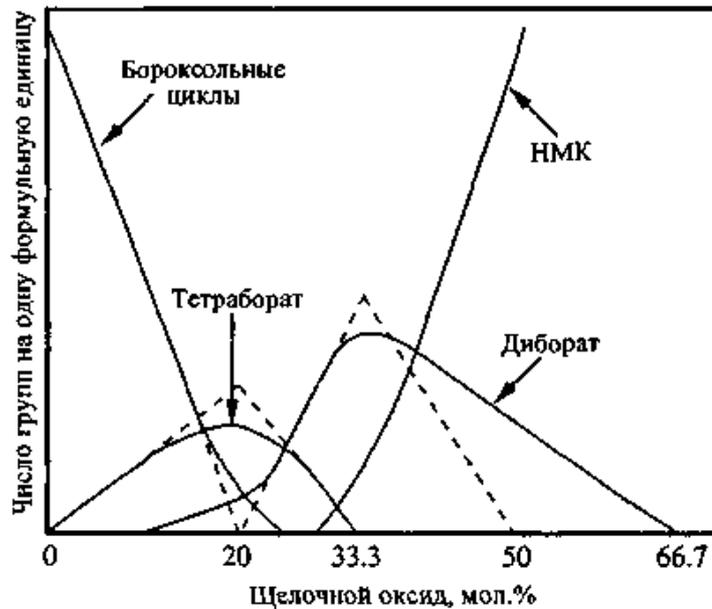


Рис. 8. Влияние концентрации щелочного оксида на относительное содержание промежуточных структурных групп в щелочноборатных стеклах. Пунктиром обозначены линии, соответствующие теории. Сплошными линиями показаны экспериментальные данные [9]

Таким образом, свойства щелочноборатных стекол сильно зависят от концентрации промежуточных структурных групп.

В [65] с помощью спектров инфракрасного поглощения исследовалась структура бинарных боратных стекол составов $60\text{B}_2\text{O}_3\text{-}40\text{RO}$, где $\text{R} = \text{BaO}$, SrO или CdO . Авторам удалось обнаружить наличие как треугольных, так и тетраэдрических боратных групп.

Среди алюмоборатных, свинцовоборатных и цинкоборатных стекол имеется множество композиций для осуществления спаивания, некоторые из которых имеют низкие температуры размягчения, менее 400°C (например, [66-69]). Алюмоборатные стекла имеют низкие и промежуточные значения $\text{TKIP} \sim (40\text{-}80) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, в то время как в других системах возможен диапазон $(50\text{-}150) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. Для снижения температуры размягчения и вязкости боратных стекол также используются различные добавки галогенидов [17]. Фтор является наиболее действенным из них, другие галогениды, такие как, хлор, бром и йод, как правило, снижают стабильность стекол, что является нежелательным побочным эффектом.

Химическая стойкость боратных стекол в целом превосходит фосфатные системы, описанные в предыдущем разделе, но все же ниже, чем у большинства силикатных систем.

В табл. 13 приведены характеристики некоторых стекол боросиликатной, алюмоборатной, свинцовоборатной и цинкоборатной систем.

Таблица 13

Характеристики некоторых боросодержащих стекол [17]

Тип стекла	Температура размягчения или спаивания, °С	$\alpha \cdot 10^6, K^{-1}$	Температурный диапазон, °С
<i>Боросиликатные стекла</i>			
BS1	435	14,4	200-400
BS2	515	8,3	200-400
BS3	-	8,0	Не указано
BS4	525	7,7	200-400
BS5	500	7,6	200-400
BS6	465	6,1	20-200
BS7	460	5,4	25-460
<i>Алюмоборатные стекла</i>			
AB1	650	3,8	0-300
AB2	570	3,5	0-300
<i>Свинцовоборатные стекла</i>			
LB1	370	11,0	Не указано
LB2	380	10,4	Не указано
LB3	-	9,3	Не указано
<i>Цинкоборатные стекла</i>			
ZB1	300	12,0	30-250
ZB2	300	11,5	30-300
ZB3	336	10,3	30-300
ZB4	400	7,7	30-300
ZB5	280	6,6	20-200
ZB6	535	5,4	20-400
ZB7	400	5,0	20-400
ZB8	571	5,0	0-425
ZB9	Не указано	4,5	50-350
ZB10	700	4,2	30-300

В [70] изучались стекла состава $xRO \cdot 10Al_2O_3 \cdot (90-x) B_2O_3$, где RO представляет собой CaO, SrO или BaO. Зависимость температур размягчения от вида и количества вводимого модификатора для данных стекол показана на рис. 9; для каждой серии T_g достигает максимума около 30 мол.% RO [71].

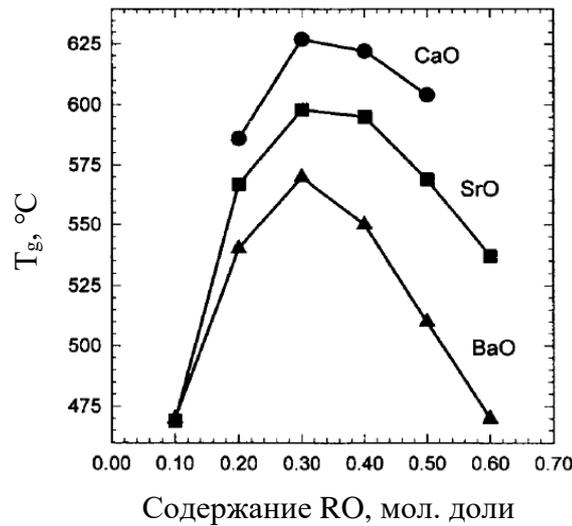


Рис. 9. T_g трех серий стекол $xRO \cdot 10Al_2O_3 \cdot (90-x)B_2O_3$, где RO – BaO, SrO, CaO [70]

Такой ход кривых объясняется авторами изменениями алюмоборатной структуры стекол. При небольших содержаниях модификатора высокоборатное стекло содержит связи $B(3)-O-B(3)$ и тригональные структуры, в которых кислород связан с одним $B(3)$ и двумя $Al(6)$ (номер в скобках означает координационное число элемента). При увеличении содержания RO формируются отрицательно заряженные участки $B(3)-O-B(4)$ и $B(3)-O-Al(4)$. При более высоком содержании RO требуется больше отрицательных участков кислорода, что приводит к конверсии, например, $B(4)$ в $B(3)-O^-$ и $Al(4)$ в $Al(6)$. Эти последние участки ответственны за изменения координации бора и алюминия для $RO > 30$ мол.%. Свои выводы авторы подтверждают результатами ЯМР-спектроскопии.

В работе [72] изучали влияние Vi_2O_3 на стекла системы $CaO-Al_2O_3-B_2O_3$. Было установлено, что с повышением Vi_2O_3 увеличивается значение ТКЛР и снижается T_g . Диапазон ТКЛР и T_g исследуемых стекол составил от 60 до $134 \cdot 10^{-7} K^{-1}$ и от 390 до 630°C, соответственно.

1.1.4 Цинксодержащие стеклообразующие системы

Цинксодержащие стекла обладают наиболее низкими ТКЛР из всего многообразия легкоплавких стекол ($50-70 \cdot 10^{-7} K^{-1}$). Как правило, чем ниже T_g стекла, тем выше его ТКЛР, и наоборот. Цинксодержащие стекла – единственное

исключение из этого правила, для стекол с содержанием оксида цинка 8 мол. % и выше при уменьшении температуры стеклования наблюдается снижение ТКЛР. При этом механическая прочность и термическая устойчивость таких стекол возрастают. Химическая стойкость цинксодержащих стекол имеет сложную зависимость от количества и соотношения модифицирующих компонентов, таких, как Al_2O_3 , SiO_2 , WO_3 и MoO_3 и многих других.

В стеклах системы $PbO-B_2O_3-SiO_2-Al_2O_3-ZnO$ увеличение содержания окиси цинка до 17,5 масс.% приводит к понижению температуры размягчения с $440^{\circ}C$ до $402^{\circ}C$ [73].

Низкие температуры размягчения ($280-570^{\circ}C$) имеют стекла системы P_2O_5-ZnO [1]. Однако химическая стойкость этих стекол по отношению к воде неудовлетворительна – они разлагаются на воздухе. Введение PbO приводит к кристаллизации стекол при термообработке при ($300-600^{\circ}C$). Для снижения их кристаллизационной способности вводились оксиды алюминия и магния в количестве до 2 масс. %.

Стекла $ZnO-V_2O_5-P_2O_5$ также отличаются низкой температурой размягчения и могут быть использованы в качестве герметизирующего материала для плазменных панелей при температурах менее $430^{\circ}C$ [74]. Их химическую стойкость в [75] успешно повышали введением 5 мол. % TiO_2 .

Легкоплавкие стекла с температурой размягчения ниже $\sim 500^{\circ}C$ могут быть получены даже при высоком содержании оксида цинка. Область стеклообразования по данным [76] в системе $V_2O_5-ZnO-B_2O_3$ представлена на рис. 10. Стекло варили в плавленных силикатных тиглях при температуре $900 - 1100^{\circ}C$ в количестве 20 г в течение 10 минут. В них добавляли до 7,5 масс.% одного из следующих оксидов: Al_2O_3 , SiO_2 , CdO , CeO_2 , ZnO , TeO_2 , P_2O_5 , WO_3 , MoO_3 . Полученные составы, применяемые в качестве легкоплавких припоев для спаивания молибденовых стекол, содержат в масс.%(29-36) ZnO –(18-19) B_2O_3 –(26-27) CdO –(15-20) P_2O_5 [76].

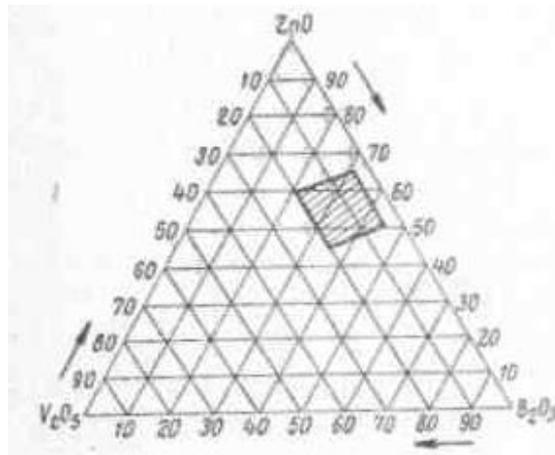


Рис. 10. Область стеклообразования в системе V_2O_5 – ZnO – B_2O_3 [76]

В [77] на основе стекол системы $45P_2O_5$ – $45ZnO$ – $10Sb_2O_3$, модифицированных различными добавками, такими как RO ($R = Ca, Ba$ и Mn), B_2O_3 и V_2O_5 , удалось добиться существенного понижения T_g . При введении V_2O_5 было получено стекло, имеющее $T_g < 350^\circ C$ наряду с ТКЛР $< 65 \cdot 10^{-7} K^{-1}$. Никаких других важных для припоечных стекол свойств, таких как химическая стойкость, электроизоляционные характеристики, растекаемость и проч. авторами, к сожалению, не рассматривалось.

1.1.5 Висмутсодержащие стекла

Ион висмута, как и ион свинца, может входить в сетку стекла (у свинца, висмута и таллия близки значения атомных весов, иных радиусов и электронной конфигурации). По сравнению со свинцом, висмут как стеклообразователь вызывает незначительное повышение ТКЛР. В [78] проводилось исследования стекол состава, масс. %: Bi_2O_3 – 77-95, $MgO+ZnO$ – 1-20, B_2O_3 – 2-10, SiO_2 до 1% и CeO_2 до 10%. У стекол с содержанием оксида висмута до 77 масс. % наблюдаются высокие значения температур размягчения, а при его содержании свыше 95 масс.% стеклообразование затруднено [78]. Известно, что стекла с высоким содержанием оксида висмута (более 70 масс. %) имеют интенсивную оранжево-красную окраску и низкую твердость. В случае необходимости для устранения этого недостатка в

состав стекол вводят оксиды ZnO, B₂O₃, Na₂O, Al₂O₃, BaO в количестве 3-7 масс. % [79].

Сочетание оксидов висмута и кремния позволяет получить стекло с высокой химической стойкостью при относительно невысоких значениях температур размягчения. Авторами [80] получены стекла составов, масс. %: Bi₂O₃ – 48-57, SiO₂ – 29-38, B₂O₃ – 3-8, R₂O (Li₂O, Na₂O, K₂O) – 2-8, TiO₂ – 0-2, ZrO₂ – 0-8, Al₂O₃ – 0-2, BaO – 0-4, ZnO – 0-3, CaO – 0-9 и, до 2% хотя бы одного из оксидов BaO, CaO или ZnO. Введение щелочных и щелочно-земельных металлов сделало возможным для ряда стекол снизить температуру стеклования до 535°C, а добавки ZrO₂, Al₂O₃ и BaO – повысить химическую устойчивость не только по отношению к воде, но и по отношению к щелочам и кислотам (потери менее 0,9%). ТКЛР такого стекла составляет $80 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

Близкие по составу стекла получены в [81]. Они характеризуются низкой температурой стеклования и высокой химической стойкостью. Стекла были разработаны для соединения различных деталей электронных приборов, магнитных головок и т.д. В зависимости от состава и изменения соотношения компонентов были получены стеклоприпоечные материалы, для которых T_g изменялась от 450 до 600°C, ТКЛР – от 75 до $130 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, а химическая стойкость для ряда составов была менее 0,1% (1 гидролитический класс).

Стекла составов, масс. %: SiO₂ – 25-35, Bi₂O₃ – 25-43, B₂O₃ – 12-25, K₂O/Na₂O/Li₂O – 4-19, ZrO₂ – 0-3, TiO₂ – 0-5, ZnO – 0-6, CaO – 0-4, SrO – 0-15, BaO – 0-19, Al₂O₃ – 0-4, NO₂ – 0-10, WO₃ – 0-1, Ce₂O₃ – 0-1,5, Cr₂O₃ – 0-7, CoO – 0-15, MnO – 0-8, P₂O₅ – 0-10, $\Sigma(\text{ZrO}_2 + \text{TiO}_2)$ – 0,3-8 рассмотрены в [82]. Они имеют значения ТКЛР в диапазоне $70-90 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, T_g – 500-650°C. Добавки ZrO₂ и/ли TiO₂ значительно повышали химическую устойчивость стекол.

В [83] было изучено влияние соотношения Bi₂O₃/B₂O₃ на структуру и свойства стекол ZnO-BaO-Bi₂O₃-B₂O₃ системы. Результаты инфракрасной спектроскопии с Фурье-преобразованием и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показали, что структура стекла состоит в основном из [BO₃], [BiO₃] и [BiO₆]. С увеличением соотношения Bi₂O₃/B₂O₃ относительная доля мостикового

кислорода (ВО) постепенно уменьшается, а концентрация Vi^{3+} в стекле по сравнению с Vi^{5+} увеличивается. Соответственно, увеличиваются объемная плотность, T_g и $T_{н.д.}$, а ТКЛР, прочность на изгиб и твердость по Виккерсу уменьшаются. Авторами [84] исследовалась кристаллизация стекол этой системы, ими было обнаружено, что в зависимости от состава она может происходить при температурах ниже 400°C .

Положительное влияние повышенной концентрации Vi_2O_3 было также отмечено в работе [85] для стекол системы $\text{Vi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-V}_2\text{O}_3$.

1.1.6 Прочие составы

Самостоятельно окись сурьмы не образует стекла, однако с добавками других компонентов, Sb_2O_3 является стеклообразователем. В работе [1] авторы обнаружили, что стекла системы $\text{V}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ обладают структурой, сходной с боратными и силикатными стеклами.

В [1] методом дифракции рентгеновских лучей, поглощения в инфракрасной области спектра, окрашивания, вызванного облучением γ -лучами, с помощью измерения плотности, а также применения иона Co^{2+} в качестве индикатора структуры, показано, что при содержании Sb_2O_3 в стеклах более 10 мол. %, ионы Sb^{3+} входят в структуру как сеткообразователи в тройной координации. При концентрациях Sb_2O_3 ниже 8 мол. %, в трехкомпонентных сурьмяных стеклах, содержащих V_2O_3 , ионы Sb^{3+} занимают положения модификаторов. Структура стекол с высоким содержанием Sb_2O_3 (выше 52 мол. %) может принимать конфигурацию разветвленных цепей или колец структурных единиц Sb_2O_3 , координированных со структурными единицами бор – кислород, а ниже 42 мол. % – характеризуется плоскостными структурными единицами бора и кислорода, связанными поперек цепями структурных единиц Sb_2O_3 .

Авторами показано, что добавка 10-40 мол. % R_2O к Sb_2O_3 дает возможность получения прозрачных бинарных стекол. Концентрация менее 10 мол. % недостаточна для образования стекла, тогда как свыше 40 мол. % R_2O приводит к расстекловыванию образцов.

В тройных системах $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O--SiO}_2$, $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{O}$ и $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--PbO}$ [1] наиболее легкоплавкие составы образовывались при содержании B_2O_3 менее 55 мол. %. Все эти составы были окрашены в желтый, желто-зеленый и оранжевый цвета. В связи с высокой летучестью Sb_2O_3 стекла рекомендуется варить в закрытых тиглях.

Существует небольшое количество легкоплавких стекол, разработанных для применения в качестве припоечных, в составе которых в значительных количествах присутствуют редкие, дорогостоящие или вредные оксиды таких металлов, как, например, мышьяк, теллур, таллий, скандий, стронций и др. Такие стекла не получили широкого распространения в качестве стеклоосновы припоечных материалов, их использование носит эпизодический характер и оправдано редким сочетанием свойств таких стекол.

В [86] заявлены стекла с высоким содержанием фтора, состава, мол. %: Na_2O – 10-15, K_2O – 0,1-2, Li_2O – 0-0,5, SiO_2 – 40-50, B_2O_3 – 8-12, TiO_2 – 4-7, Al_2O_3 – 0,1-3, ZnO – 13-17, F – 1-5. Значения температур стеклования T_g были ниже 500°C , в основном, в диапазоне $470\text{--}490^\circ\text{C}$ в зависимости от состава и количества модификаторов. Полученные стекла демонстрировали высокую химическую стойкость как по отношению к щелочам, так и к кислотам.

Обнаружено, что в стеклообразующих системах $\text{R}_x\text{O}_y\text{--TeO}_2\text{--MoO}_3(\text{WO}_3)$, где R – Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Al образуются легкоплавкие эвтектические составы, пригодные для использования в качестве стеклоприпоев. Однако большинство этих составов при невысоких температурах стеклования $500\text{--}550^\circ\text{C}$ характеризуются высокими значениями ТКЛР – до $140 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, что значительно сокращает возможную область их использования. Кроме того, высокая склонность к кристаллизации существенно усложняет изучение и использование таких материалов. Похожая ситуация наблюдается и для стекол эвтектических составов, синтезированных в системах $\text{BaO}(\text{SrO}, \text{CaO})\text{--B}_2\text{O}_3\text{--Bi}_2\text{O}_3$ ($T_g = 550^\circ\text{C}$, ТКЛР – $90\text{--}130 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$) и $\text{R}_x\text{O}_y\text{--B}_2\text{O}_3\text{--P}_2\text{O}_5$, (R – Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Al), ($T_g = 500^\circ\text{C}$, ТКЛР – $90 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$). Управляемо варьировать свойства стекол в этих системах возможно, изменяя соотношения основных компонентов в небольшой эвтектоидной области.

Химическая стойкость теллурсодержащих стекол крайне высока по отношению к воде, почти все стекла относят к 1 гидролитическому классу, потери массы после кипячения в воде практически не зафиксированы, хотя стойкость таких стекол по отношению к ряду кислот и щелочей заметно ниже. Добавки оксидов магния, титана, германия, лантана и др. значительно повышают химическую стойкость теллурсодержащих стекол по отношению к кислотам и щелочам.

В [87] исследовали влияние соотношения P_2O_5/TeO_2 на физические свойства и структуру полупроводниковых ванадатных стекол в легкоплавкой системе $V_2O_5-P_2O_5-TeO_2$, содержащей 57 мол. % V_2O_5 . Было установлено, что увеличение P_2O_5 с 7 до 32 мол. % позволило снизить ТКЛР на 27%, удельное объемное электросопротивление на 42% (рис. 11), плотность на 14%, и уменьшить склонность к кристаллизации.

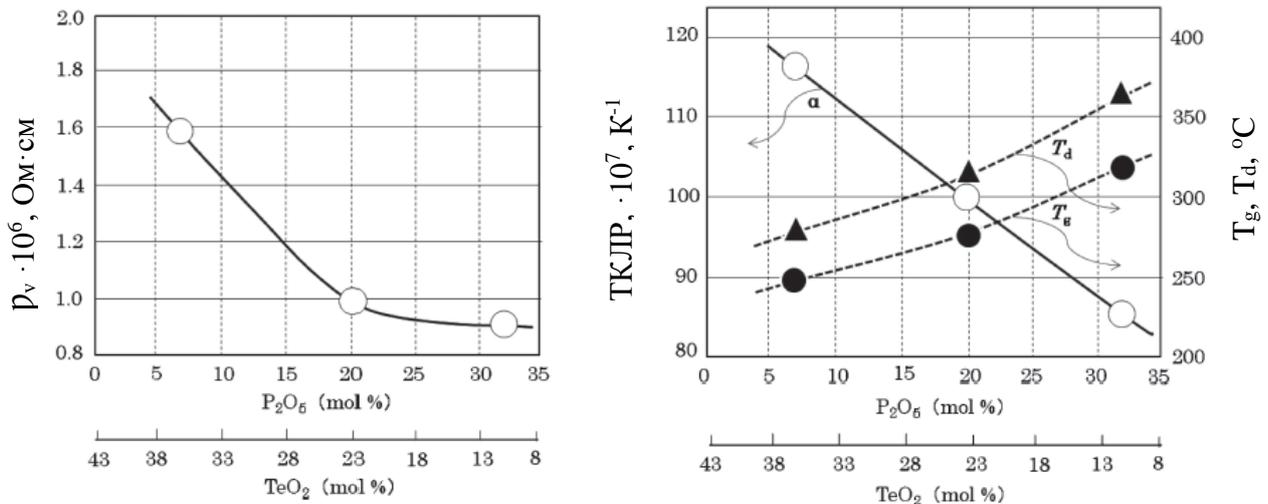


Рис. 11. Зависимость ρ_v (20°C), ТКЛР, T_g и T_d стекол системы $V_2O_5-P_2O_5-TeO_2$ от мольного соотношения P_2O_5/TeO_2 [87]

Полученные результаты позволяют предположить, что увеличение содержания P_2O_5 (уменьшение TeO_2) упрочняет структуру сетки стекла системы $V_2O_5-P_2O_5-TeO_2$.

В этой же системе добавление 11, 7 мол. % Fe_2O_3 к стеклу состава 55,7 V_2O_5 –19,8 P_2O_5 –23,5 TeO_2 позволило снизить температуру спаивания до 360°C [88], а в

системе V_2O_5 - B_2O_3 - TeO_2 при содержании компонентов, мол. %: $10V_2O_5$, $30B_2O_3$, $60TeO_2$ удалось получить стекла с ТКЛР $106 \cdot 10^{-7} K^{-1}$, позволяющие осуществлять герметизацию материалов при температуре $355^\circ C$ [89]. Стоит отметить, что несмотря на легкоплавкость теллурсодержащих стекол, применение этого компонента крайне нежелательно в связи с его токсичностью.

Оксид таллия имеет большие области стеклообразования с V_2O_5 , P_2O_5 , B_2O_3 , SiO_2 , до содержания Tl_2O_3 70-80 масс. % [90]. Таллийсодержащие стекла отличаются большей легкоплавкостью по сравнению с большинством других, в том числе, свинецсодержащих стекол. Это, вероятно, можно объяснить тем, что катион свинца, имея аналогичное таллию строение внешней электронной оболочки, но меньший ионный радиус, поляризуется слабее таллия [1]. Для стекла состава 5-50 Tl_2O_3 , 10-40 V_2O_5 , 5-30 TeO_2 , 1,5-15 As_2O_3 , 1-5 P_2O_5 , 0-10 $MgCl_2$, 0-10 BaO , 0-10 $BaCl_2$, 0-10 SrO , 0-10 $SrCl_2$, 0-5 SbO , 0-3 InO , 0-5 SiO_2 , 0-5 Al_2O_3 , 0-15 CuO , 0-10 CoO , 0-15 Li_2O , Na_2O , K_2O , 0-25 PbO и 0-10 AgO (масс.%) было получено легкоплавкое стекло с T_g 180 - $220^\circ C$, причем отмечено, что даже незначительное количество Tl_2O_3 в составе стекла существенно снижает температуру размягчения стекла. Несмотря на низкую температуру размягчения, химическая стойкость таллийсодержащих стекол высока и сопоставима по значению со стеклом $80PbO$ - $20B_2O_3$, являющимся широко применяемым среди припоечных стекол [91].

1.2 Характеристики стеклокомпозиций

Как упоминалось выше, стеклообразные припои по сравнению со стеклокристаллическими, обладают рядом недостатков, таких как пониженная прочность сцепления и химическая стойкость, ограниченные возможности влияния на значения ТКЛР при сохранении невысоких температур размягчения, риск возникновения нежелательной кристаллизации. Также ЛС с температурой стеклования ниже $400^\circ C$ обладают зачастую высокими значениями ТКЛР. Для получения материалов, сочетающих легкоплавкость с пониженным ТКЛР, создают гетерогенные стеклокомпозиции, состоящие из легкоплавкого стекла в качестве матричной связки и наполнителя с низким или отрицательным значением ТКЛР

[91]. С конца 1970-х на смену стеклоцементам во многих приложениях пришли стеклокомпозиции, для которых были гораздо менее строгими требования к режимам спаивания, поскольку отклонения от заданного режима для композиций принципиально меньше влияют на растекаемость и ТКЛР стеклоприпоя.

Композиционные припоечные стекломатериалы представляют собой гетерогенную систему в которой матрицу образует легкоплавкое некристаллизующееся стекло, определяющее основные технологические характеристики (в первую очередь – низкую температуру плавления), а второй несвязной фазой является кристаллическая добавка (с различными значениями ТКЛР).

По данным [93], прочность спая, полученного при использовании стеклокомпозита, даже превышает прочность спая с кристаллизующимся стеклом, вследствие более высокой реакционной способности взаимодействия композиции с соединяемыми материалами.

В качестве критериев, определяющих пригодность вещества для его использования как наполнителя, зачастую используются ТКЛР, плотность, модуль упругости, инертность к основному стеклу, отсутствие склонности к газовыделению, хорошие электроизоляционные свойства, а также возможность синтеза в порошкообразном состоянии с заданным гранулометрическим составом, обеспечивающим требуемые температуру спаивания и растекаемость. Температура спаивания определяется типом легкоплавкого стекла и концентрацией введенного наполнителя. Высокое содержание наполнителя, как правило, уменьшает растекаемость стеклокомпозиции и может вызвать кристаллизацию стеклофазы.

Известны многочисленные составы низкотемпературных стеклокомпозиций, содержащих легкоплавкое стекло и кристаллический наполнитель (один или несколько), который вводят, в основном, для снижения ТКЛР композиции. Кроме того, благодаря введению наполнителей с требуемыми физико-химическими свойствами, повышается механическая прочность, химическая стойкость и диэлектрические свойства стеклокомпозиционного материала по сравнению с исходным стеклом. Такие составы применяют для спаивания керамики, стекла,

металлов и сплавов в тех случаях, когда требуется сочетание низкого термического расширения соединяемых деталей с низкой температурой спаивания. Однако в некоторых случаях требуются стеклокомпозиционные материалы для низкотемпературного герметичного спаивания деталей из железа, углеродистой и нержавеющей стали, а также других материалов, обладающих значениями ТКЛР в диапазоне $100-170 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ [94]. Для этого может потребоваться введение наполнителей, значение ТКЛР которых выше, чем у легкоплавкого стекла. Известно, что соединения, структуры которых характеризуются невысоким коэффициентом заполнения кристаллического пространства, обладают низким ТКЛР: большие объемы свободного пространства «гасят» тепловые колебания атомов. Напротив, в плотноупакованных структурах наблюдается высокий ТКЛР. Для некоторых соединений, кристаллизующихся в структурном типе шеелита, известны плотноупакованные модификации с выровненными межкатионными расстояниями и, соответственно, с ТКЛР до $200 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ [95, 96].

Разнообразие составов стеклокомпозиционных материалов, и, как следствие, разнообразие их свойств, продиктовано многообразием вариантов практического использования стеклоприпоев.

Наиболее широкое распространение получили составы легкоплавких стеклокристаллических композиционных материалов, предназначенных для спаивания стеклопластин при изготовлении газоразрядных индикаторных панелей и стеклопакетов, а также для спаивания кремниевых пластин, при изготовлении структур кремний-на-изоляторе и интегральных сенсоров, для защиты и герметизации электронных компонентов и интегральных схем.

Например, для класса материалов, используемых в электронной технике для герметизации корпусов интегральных схем, одной из наиболее важных задач является проблема снижения температуры спаивания композиции, что позволяет повысить стабильность электрических параметров интегральных схем, уменьшить коррозию металлических вводов и повысить выход годных приборов.

Для герметизации газоразрядных панелей зачастую используют свинцово-боросиликатные стекла с различными наполнителями. Известна композиция [97],

включающая, 44-83 масс. % легкоплавкого припоечного стекла состава, % масс.: PbO 72-92, B₂O₃ 6-20, Bi₂O₃ 0,1-18, PbF₂ 0,1-15, ZnO 0,1-10, SiO₂ 0,1-3, Al₂O₃ 0,1-3, MnO 0,1-2,0, CoO 0,1-2,0, V₂O₅ 0,1-1,5 и 17-56 масс. % титаната свинца. Температура спаивания такого материала достигает значений до 465°C. Значительное снижение температуры спаивания происходит за счет введения таких добавок как оксиды теллура или таллия. Так, например, стекло состава, масс. %: PbO 72,5-77; B₂O₃ 7-11; Bi₂O₃ 6-12; ZnO 1,5-2,5; SiO₂ 0,5-1,2; Tl₂O₃ 1-6; Nb₂O₅ 0,5-1,3 обладает T_g 290-320°C [98]. Эти материалы позволяют спаивать корпуса интегральных схем при температурах ниже 400°C, что существенно улучшает параметры приборов и снижает риск их деформации при термообработке. Снижение температуры спаивания достигается главным образом за счет содержания Tl₂O₃ в составе стекла. При использовании TeO₂ в композиции [99], содержащей 11,5-20,6 масс. % кордиерита в качестве наполнителя для снижения ТКЛР и диэлектрической проницаемости и бесталлиевое легкоплавкое стекло, при следующем соотношении компонентов, масс. %: B₂O₃ 10-13; SiO₂ 0,1-0,9; PbO 70-75; PbF₂ 5-10; Al₂O₃ 0,1-0,8; ZnO 0,1-1,3; TeO₂ 3,5-9,0, удается снизить температуру герметизации до 385-395°C. При этом как таллий-, так и теллурсодержащие стекла имеют ряд существенных недостатков, таких как высокая токсичность в сочетании с большой летучестью, низкая химическая стойкость по отношению к воде. В связи с этим, работа с такими стеклами должна производиться в специально оборудованных для указанных целей помещениях при соблюдении строгих мер индивидуальной защиты.

В [100] описана легкоплавкая стеклокомпозиция, состоящая из 20-55 об. % кристаллического наполнителя (титаната свинца, кордиерита, циркона, виллемита) и порошка стекла, который включает следующие компоненты, масс. %: PbO – 45-85, B₂O₃ – 1-11, Bi₂O₃ – 1-45, ZnO – 0-15, Σ(Al₂O₃ + SiO₂) – 0-5, CuO – 0-5 и V₂O₅ – 0-5. Кроме указанных оксидов стекло содержит F₂ в количестве 0-6 масс. %. Значения ТКЛР такого стеклокристаллического материала могут варьироваться в широких пределах – (49-138)·10⁻⁷ K⁻¹, температура спаивания в зависимости от состава стеклоосновы и композиции – 400°C и ниже. Аторами приводятся данные

о механической прочности на изгиб (до 680 кг/см²) спеченных образцов композиции, а не спая, что не равнозначно. При этом, материал имеет низкие значения растекаемости (до 110%).

Многие стеклокомпозиционные материалы имеют сложные, многокомпонентные составы, содержащие токсичные компоненты. Например, в [101] получены композиции, состоящие из стекла состава, масс. %: PbO – 30-55, V₂O₅ – 30-55, Bi₂O₃ – 0,1-18, ZnO – 2-7, P₂O₅ – 0,1-10, Nb₂O₅ – 0,1-10, Ta₂O₅ – 0,1-10, ZnO – 0,1-10, BaO – 0,1-10, SrO – 0,1-10, но при условии, что Σ (Bi₂O₃ + P₂O₅ + Nb₂O₅ + Ta₂O₅ + ZnO + BaO + SrO) – 0,3-20, PbO может быть замен на Cs₂O в количестве до 25 масс. %, и до 50 масс. % кристаллического наполнителя, полученного из оксидов металлов V группы (P, As, Sb, V, Nb, Ta), а также до 90 масс. % порошка серебра или золота. В зависимости от комбинаций компонентов композиции значения ТКЛР могут варьироваться в диапазоне (48-145)·10⁻⁷ К⁻¹. Температура спаивания стеклоприпоя свыше 300°C [101].

Известен состав стеклокристаллической композиций на основе легкоплавкого стекла, включающего в себя, масс. %: PbO – 60-86; B₂O₃ – 5-14; SiO₂ – 0,9-3; Al₂O₃ – 0,6-2; Bi₂O₃ – 0,1-18; ZnO – 0,1-4; TiO₂ – 0,1-2; CdO – 0,1-3; MnO₂ – 0,1-4 в количестве 53,9-88 масс. %, 5-46 масс. % кристаллического титаната свинца и 0,1-10 масс. % β-эвкритита. Исходные компоненты находятся в порошкообразном состоянии и имеют значения удельных поверхностей 1800-2000 см²/г. ТКЛР данной стеклокомпозиции находится в интервале (65-67)·10⁻⁷ К⁻¹ и температура герметизации (420-460)°C. [102].

Авторами [103] исследовался способ получения стеклокристаллической композиции повышенной прочности. Особенность способа заключалась в введении одного из наполнителей – титаната свинца – в бидисперсном состоянии а именно, в виде порошка со значением удельной поверхности 1100-1300 см²/г, и до 6 масс. % сверх 100% в виде фракции с размером частиц менее 3 мкм, что соответствует значению удельной поверхности 2900-3100 см²/г. Такой метод введения приводит к повышению прочности спаев, что может быть связано с повышением активной поверхности и с релаксацией остаточных внутренних напряжений. В зависимости

от состава композиции, средняя прочность на отрыв достигала до 37 МПа. Определение прочности полученных спаев проводилось методом 3-точечного изгиба на 10 образцах для каждого состава.

Важность гранулометрического состава наполнителя также была отмечена в работе [104]. В ней сравнивались свойства композитов на основе барийсодержащего боратного стекла при добавлении к нему наноразмерных и микронных порошков оксида циркония, стабилизированного иттрием. Авторы обнаружили, что растекаемость и ТКЛР композитов уменьшаются сильнее при использовании нано-порошков наполнителя. Эта особенность объясняется кристаллизацией стекла с образованием $BaZrO_3$, который имеет более низкое значение ТКЛР. При использовании микронных порошков наполнителя, кристаллизации не происходило.

В [105] на основе анализа объемов элементарной ячейки $PbTiO_3$ от температуры было выдвинуто предположение, что близость T_g стекла и точки Кюри наполнителя гарантирует более эффективное воздействие наполнителя на ТКЛР композиции. Для $PbTiO_3$ температура фазового перехода, при котором ТКЛР становится отрицательным – $490^\circ C$, что существенно превышает значения T_g большинства легкоплавких стекол. Снижение температуры Кюри достигалось авторами за счет создания твердых растворов на основе $PbTiO_3$, использование которых в составе стеклокомпозиции позволило более существенно изменять значения ТКЛР припоая.

Имеются также публикации, посвященные получению легкоплавких стеклокомпозиций, не содержащих соединений свинца. Например, в [106] разработаны стеклокомпозиции, применяющиеся для производства плазменных дисплеев на основе бессвинцового стекла состава: 70-90 Bi_2O_3 , 1-20 ZnO , 2-12 B_2O_3 , 0,1-5 Al_2O_3 , 0,1-5 CeO_2 , 0-5 CuO , 0-0,2 Fe_2O_3 и 0,05-5 $CuO + Fe_2O_3$ в масс. %, причем содержание оксидов щелочных металлов в составе стекла составляет менее 0,1 масс. %, и оно не кристаллизуется при температурах спаивания и выше. 60-99 об. % полученного легкоплавкого стекла смешивали с 1-40 об. % порошка, по меньшей мере одного из перечисленных наполнителей: циркона, кордиерита, титаната

алюминия, оксида алюминия, муллита, кремнезема, оловосодержащей керамики, β -эвкрипитита, β -сподумена, циркониево-фосфатной керамики и твердого раствора β -кварца. Температура спаивания в зависимости от состава композиции варьировалась от 430 до 520°C, значения ТКЛР – от 66 до $71 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

Авторами [107] получено стекло состава, мол. %: SnO – 2-37,5, ZnO – 5-73, P₂O₅ – 16-50, Li₂O – 0-9, Na₂O – 0-9, K₂O – 0-9, Al₂O₃ – 0-20, B₂O₃ – 0-30, SiO₂ – 0-20, MgO – 0-35, CaO – 0-35, SrO – 0-35, BaO – 0-35, In₂O₃ – 0-10, WO₃ – 0-10, где Σ (SnO + ZnO + P₂O₅ + B₂O₃) составляет по меньшей мере 76 мол. %, Σ (Li₂O + Na₂O + K₂O) – от 0 до 9 мол. %, Σ (MgO + CaO + SrO + BaO) – от 0 до 35 мол. % и молярное отношение SnO к ZnO меньше 1. Наполнитель вводится в количестве до 50 об. % из следующих: глинозем, муллит, циркон, кордиерит, титанат алюминия, β -сподумен, диоксид кремния, твердый раствор β -кварца или β -эвкрипитит. Значения ТКЛР в зависимости от состава находятся в диапазоне $60-110 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, температура спаивания – 600°C и ниже. Композиции разработаны для герметизации электронно-лучевых трубок, плазменных панелей или вакуумно-флуоресцентных дисплеев.

В [108] был синтезирован не содержащий свинца стеклокристаллический материал, состоящий из стекла состава 28-40 P₂O₅, 30-40 ZnO, 0-10 Li₂O, 0-15 Na₂O, 0-15 K₂O, 5-25 (Li₂O + Na₂O + K₂O), 0-10 B₂O₃, 0-3 Al₂O₃, 0-5 WO₃ и 0-5 MoO₃ в мол. %; а также по меньшей мере, одного наполнителя, из β -кварца, β -эвкрипитита, кордиерита и β -сподумена. Значения ТКЛР этих бессвинцовых материалов находятся в диапазоне $60-90 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, и обладают достаточной растекаемостью при температурах спаивания в диапазоне 450-550°C.

Несколько снизили температуру спаивания в [109]. Авторы предлагают стекло состава (в мол. %): 30-80 SnO, 10-25 (не включая 25) P₂O₅, 0-20 B₂O₃, 0-20 ZnO, 0-10 SiO₂, 0-10 Al₂O₃, 0-20 WO₃, и 0-20 R₂O, где R – как минимум один из металлов Li, Na, K, Cs, которое также может содержать 0-35 мол. % MoO₃, Nb₂O₅, TiO₂, ZrO₂, CuO, MnO, MgO, CaO, SrO, BaO и 0-10 мол. % F₂O. Заявленное стекло позволяет получать вакуумплотные спаи различных материалов при температурах 490°C и ниже. В качестве наполнителя в состав композиции может входить до 50

об. % оксидов олова, ниобия, фосфата циркония, кордиерита, $\text{Na}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$, $\text{KZr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Ca}_{0.25}\text{Nb}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$, $\text{NbZr}(\text{PO}_4)_3\text{K}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Zr}_2\text{WO}_4(\text{PO}_4)_2$. Авторы рекомендуют осуществлять термообработку припоя в атмосферах азота с 1 об. % водорода, аргона, нейтрального газа или в вакууме.

Припой со схожими характеристиками предложен в [110]. Стекло состоит из: 20-50 P_2O_5 , 40-70 SnO , 1-10 ZnO в мол. %, композиция, содержит 40-80 об. % порошка стекла и 20-60 об. % кристаллического наполнителя, предпочтительно кордиерита, циркона или β -эвкриптита. Заявлено, что температура свайвания не превышает 500°C и значения ТКЛР находятся в диапазоне $60-70 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

Многочисленная патентная литература, описанная выше, относилась к композициям, в которых введение наполнителя осуществлялось с целью понижения их ТКЛР. Существует также большое количество публикаций, посвященных тем областям применения, которые требуют для получения согласованного спая повышенных значений ТКЛР стекоприпоя [111].

Например, в [112] описана стеклокомпозиция, содержащая следующие компоненты, масс. %: PbO – 75-85; B_2O_3 – 10-15; SiO_2 – 0,5-5; ZnO – 2-5; Al_2O_3 – 0,5-2; BN – 0,2-0,8; CoO – 0,1-0,3; NiO – 0,1-0,2, причем BN , CoO , NiO введены в композицию в качестве наполнителей. Указанный композиционный материал обладает достаточно высоким ТКЛР, равным $(116-123) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, позволяющим получать спаи с железом, низкоуглеродистой и нержавеющей сталью при температуре $510-530^\circ\text{C}$. Похожий стеклоприпоечный материал, позволяющий получить спаи с железом, низкоуглеродистой и нержавеющей сталью с высокими значениями механической прочности, химической стойкости и удельного объемного электрического сопротивления получен в [94].

В [113] для повышения ТКЛР некристаллизующегося боросиликатного стекла предлагалось использовать в качестве наполнителя 10-50 масс. % молибдата свинца. Авторам удалось достичь значений ТКЛР до $145 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, что позволяет использовать разработанный материал для спаивания деталей из стекла, ситаллов, металлов и сплавов, обладающих высоким значением ТКЛР.

Очевидно, что патентного материала, описывающего различные составы стеклокристаллических композиций, обладающих теми или иными свойствами в зависимости от области применения, огромное множество. Они различаются как составами матричных стекол, так и кристаллическими наполнителями, вводимыми в состав композиции для корректировки значения ТКЛР, механической прочности, диэлектрической проницаемости, химической стойкости и других параметров.

В табл. 14 указан ряд кристаллических наполнителей [114] наиболее часто используемых при создании легкоплавких стеклокомпозиций.

Таблица 14

Физико-химические свойства наполнителей

№ п/п	Наименование наполнителей	ТКЛР·10 ⁷ К ⁻¹ , 20-300°С	Плотность, кг/м ³	Модуль упругости, Е, *10 ⁹ , Па
1	β-эвкрипит	-86	2660	60
2	Кварцевое стекло	5,5	2350	71
3	Циркон	40	4650	75
4	Кордиерит	15	2620	72,5
5	Титанат свинца	2	7300	-

1.2.1 Виды и свойства наполнителей

Титанат свинца

Титанат свинца кристаллизуется в структуре типа перовскита (рис. 12). При комнатной температуре его кристаллическая решетка является тетрагональной с отношением длин ребер элементарной ячейки $c/a = 4,141/3,891 = 1,06357$ [115].

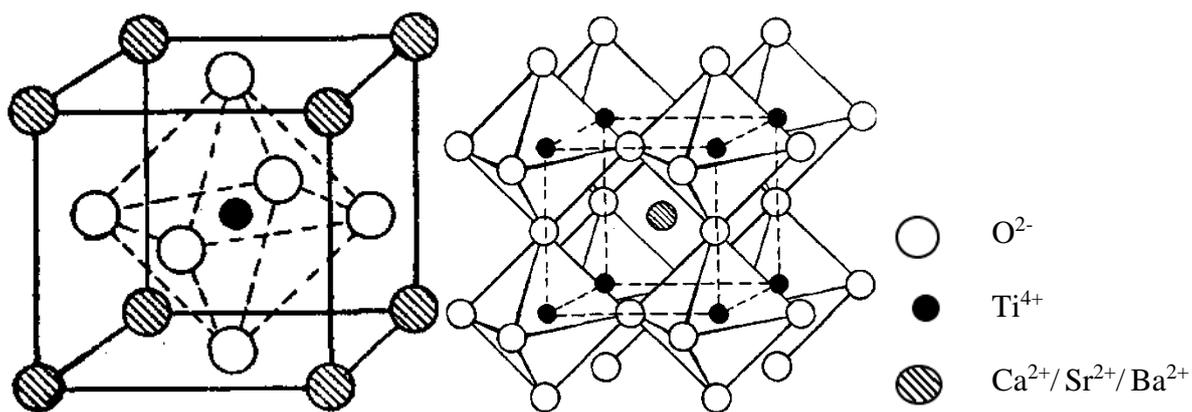


Рис. 12. Расположение ионов в соединениях CaTiO_3 , SrTiO_3 , BaTiO_3 со структурой типа перовскита [115]

Предположение о том, что титанат свинца является сегнетоэлектриком с высокой точкой фазового перехода впервые было высказано в [116]. Эти авторы обнаружили, что температура фазового перехода твердых растворов $(\text{Ba}, \text{Pb})\text{TiO}_3$ и $(\text{Sr}, \text{Pb})\text{TiO}_3$ увеличивается при увеличении содержания в них титаната свинца. На этом основании они сделали вывод, что титанат свинца обладает сегнетоэлектрическими свойствами.

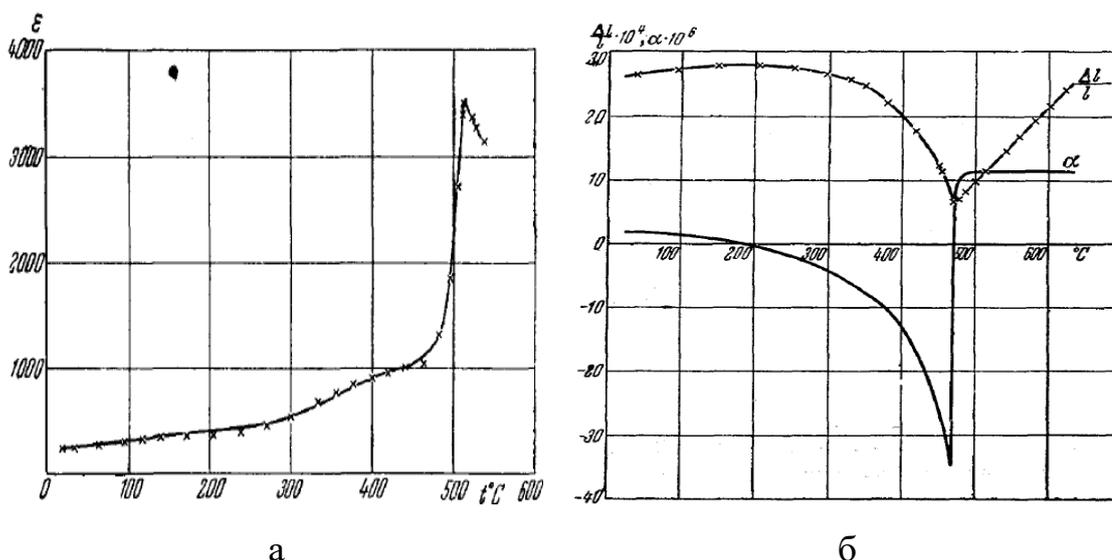


Рис. 13. Зависимость начальной диэлектрической проницаемости (а) и относительного изменения длины и коэффициента линейного расширения (б) поликристаллического образца титаната свинца от температуры [115]

Зависимости диэлектрической проницаемости и коэффициента линейного расширения поликристаллического титаната свинца, согласно [115], представлены на рис. 13.

В точке фазового перехода на кривой, представляющей зависимость коэффициента линейного расширения от температуры, имеется минимум. Этот минимум объясняется тем, что при нагревании объем и линейные размеры сегнетоэлектрика меняются как за счет обычного теплового расширения, так и за счет изменения деформаций, обусловленных уменьшением спонтанной поляризации. Рентгеноструктурные исследования, показали, что выше 500°C кристалл имеет кубическую структуру, ниже – тетрагональную [115].

β-эвкрипитит

Литийалюмосиликатные фазы характеризуются низким или отрицательным значением ТКЛР в широкой области температур, что позволяет разрабатывать стеклокомпозиты с ТКЛР вплоть до $30 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. В частности, ТКЛР β-эвкрипитита составляет $-86 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ (в интервале температур 20-700°C) [8]. β-эвкрипитит (рис. 14) является структурным производным β-кварца, в котором половина тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$ замещена $[\text{AlO}_4]^{4-}$, а отрицательный заряд скомпенсирован ионами Li^+ [117].

β-эвкрипитит ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) получают из стекла стехиометрического состава, закристаллизованного по определенному режиму. Вследствие неполноты кристаллизации он может иметь нестабильные свойства от партии к партии. Свойства β-эвкрипитита, и, соответственно, степень его влияния очень зависит от строгого соблюдения технологических режимов его получения. Начиная с температуры 350-400°C β-эвкрипитит интенсивно взаимодействует со стеклоосновой, ухудшая растекаемость и микроструктуру композиции, что требует особого внимания при выборе гранулометрического состава порошка. Рекомендуется использовать порошок β-эвкрипитита со средним размером частиц $25 \pm 5 \text{ мкм}$ и содержанием частиц размером менее 15 мкм не более 25 % и более 40 мкм — не выше 5 % [95, 96].

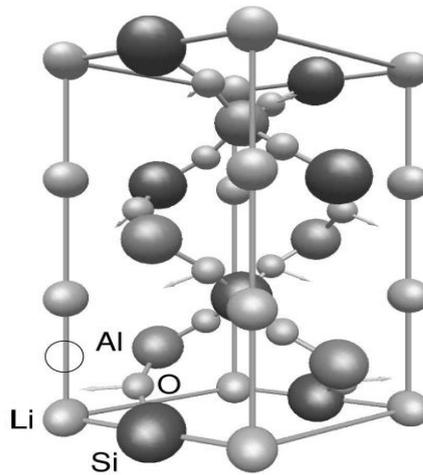


Рис. 14. Структура β -LiAlSiO₄ [117]

Кварцевое стекло

Кварцевое стекло обладает низким значением ТКЛР ($5,5 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$), за счет которого обеспечивает уменьшение ТКЛР стеклоприпоечных материалов, однако в силу малой плотности и недостаточной инертности к агрессивным (например, высокосвинцовым) расплавам стекла, его невозможно ввести в состав композиции в большом количестве без изменения кристаллизационно-вязкостных свойств стеклоосновы. Кварцевое стекло обладает высокой механической прочностью в широком интервале температур, термо- и химической стойкостью [8]. Кварцевое стекло получают путем расплавления крупки природного или синтетического кварца в электрических печах или в кислородно-водородном пламени. В последнее десятилетие получил широкое промышленное применение способ наплава кварцевого стекла через газовую фазу. Исходным сырьем в данном случае является дешевое химическое соединение – тетрахлорид кремния, который легко испаряется и гидролизуеться, образуя аморфный кремнезем и соляную кислоту.

Циркон

Циркон ZrSiO₄ обладает умеренно низким значением ТКЛР ($\sim 40 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$) и, как правило, выполняет роль буфера между стеклоосновой и наполнителем с отрицательным ТКЛР (например, β -эвкрипитом), увеличивая термостойкость и степень герметичности шва. При отсутствии других наполнителей циркон

значительно снижает ТКЛР стеклоосновы и, вплоть до его содержания 20 % по массе, практически не влияет на растекаемость. В случае применения двух наполнителей растекаемость композиций уменьшается пропорционально росту их суммарной концентрации. В большинстве композиций циркон хорошо смачивается стеклом, обеспечивает значительное снижение ТКЛР и высокие физико-химические свойства. Однако ввести его в стекло в большом количестве невозможно из-за усиления кристаллизационной способности стекла. Циркон получают методом твердофазного синтеза из оксида циркония (IV) и оксида кремния (IV), взятых в соотношении 1:1 [114, 95, 96].

Кордиерит

Кордиеритовый ситалл ($2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$) обладает умеренно низкими значениями ТКЛР $(13\pm 3)\cdot 10^{-7}\text{ K}^{-1}$ и диэлектрической проницаемости 4-5, и поэтому рекомендуется для снижения этих показателей в стеклокомпозициях. При определенном гранулометрическом составе кордиеритовый ситалл может быть использован без других наполнителей. Удельное уменьшение ТКЛР композиций с его содержанием достаточно велико, а снижение растекаемости сравнительно мало.

В работе [114] были изучены литературные данные, посвященные материалам, используемым в качестве наполнителей, а также проведен сравнительный анализ влияния их концентрации на растекаемость и ТКЛР свинцово-боратного стекла с добавками оксидов алюминия, кремния и цинка. Наиболее эффективными оказались β -эвкрипит, кордиерит, титанат свинца и циркон (рис. 15). В большинстве случаев рост содержания наполнителя на снижение ТКЛР и растекаемость не имеет линейной зависимости. В первую очередь это проявляется для значений растекаемости, на зависимостях наблюдаются как максимумы, так и прямолинейные участки, где рост концентрации наполнителя практически не влияет на значение растекаемости.

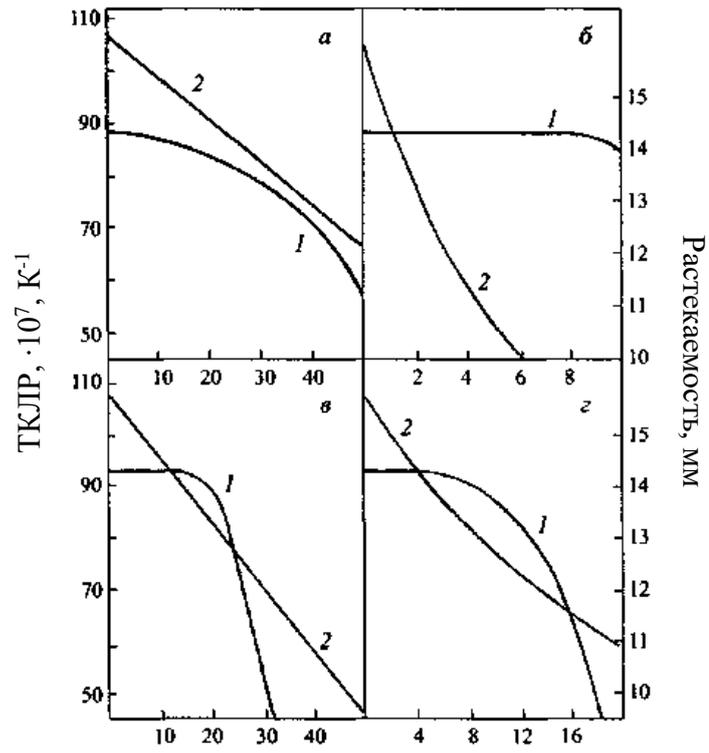


Рис. 15. Влияние содержания наполнителей на растекаемость $S(I)$ при температуре $420\text{ }^{\circ}\text{C}$ и ТКЛР (2) *а* — титанат свинца; *б* — β -эвкрипит; *в* — циркон; *г* — кордиерит [114]

1.3 Выводы из обзора литературы

Для соединения различных материалов в оптоэлектронике, микроэлектронике, волоконной оптике, при производстве элементов солнечных батарей и проч. часто используются легкоплавкие припоечные стекломатериалы, среди которых наиболее технологичными с точки зрения управляемого воздействия на ТКЛР являются композиты. Кроме того, стеклокомпозиционные припои отличаются повышенной механической прочностью спая как за счет согласования значений ТКЛР, так и благодаря наличию кристаллической фазы. По сравнению со стеклоцементами, которые также содержат кристаллическую фазу, при использовании композиций отсутствует риск преждевременной или неконтролируемой кристаллизации, способной отрицательно сказаться на адгезии припоя или на его ТКЛР.

Долгое время в промышленности использовались композиции на основе стекол системы $PbO-B_2O_3$ и $PbO-ZnO-B_2O_3$. Главным недостатком этих стекол является высокое содержание свинца, применение которого в настоящее время считается крайне нежелательным в связи с растущими требованиями экологической безопасности. На страны ЕС распространяется действие директивы RoHS 011/65/EU, ограничивающей применение токсичных компонентов, в том числе, свинца и его соединений, в изделиях электронной техники. В связи с этим, актуальна разработка экологически-безопасных стеклокомпозитивов, обладающих аналогичным высокосвинцовым стеклам уровнем свойств.

Большой объем литературных данных свидетельствует о востребованности припоечных композитов, актуальности поиска альтернатив свинцовым стеклам. Исследуются разнообразные составы теллуридных, ванадиевых, таллиевых, боратных, висмутсодержащих и многих других стекол. С точки зрения сочетания легкоплавкости и химической стойкости выделяются стекла, содержащие таллий и теллур, однако оба этих элемента токсичны, что также относится и к оксиду ванадия. Висмут- и цинксодержащие стекла, отличающиеся высокой для стеклоприпоев химической стойкостью, недостаточно легкоплавки, боратные

стекла тоже имеют высокие T_g . Уровень электроизоляционных характеристик также ограничивает использование некоторых компонентов. Например, высокое содержание висмута, талия или ванадия в стекле негативно сказывается на электроспротивлении. Очевидно, что вопрос использования тех или иных составов должен решаться конкретно для каждой группы материалов и изделий в зависимости от предъявляемых к ним требований, этим также отчасти объясняется объем публикаций, посвященных этой тематике.

Наболее легкоплавкими являются стекла на основе оксида фосфора, но они также обладают крайне низкой химической стойкостью, что ограничивает их практическое применение. Сложность представляет собой повышение химической стойкости и электроизоляционных характеристик этих стекол при сохранении низких температур размягчения.

В литературе, в особенности, патентной, также освещается большое количество стеклокомпозитных составов с различными наполнителями, как понижающими, так и повышающими ТКЛР. О влиянии гранулометрического состава этих наполнителей на процессы спаивания известно немного и для свинецсодержащих, и для бессвинцовых стекол. Упоминается, что дисперсность наполнителя имеет значение при проектировании припоечных композитов, но представленная информация носит общий характер и сводится, в основном, к тому, что мелкие (менее 10 мкм) частицы способны вызвать кристаллизацию стеклоприпоя, негативно влияя на растекаемость и/ли на ТКЛР, а крупные частица вносят в композицию повышенное количество структурных несовершенств, уменьшая прочность соединения. Возможности управляемого влияния на ТКЛР путем изменения гранулометрического состава порошка наполнителя изучены крайне мало. Многими исследователями отмечено, что использование порошков наполнителей с крупными размерами частиц приводит к более значительному изменению ТКЛР композитов, но тщательного анализа этого явления или объяснения его причин проведено не было.

2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1 Варка и выработка стекол

Оптимальным способом экспериментальной варки небольших объемов стекол является варка в электрических печах. Этот способ имеет целый ряд преимуществ: быстрая скорость нагрева и охлаждения печи, возможность с высокой точностью задавать и контролировать температурный режим, минимальное загрязнение расплава посторонними примесями. В настоящем исследовании варка стекол проводилась в электрических печах оригинальной конструкции, рассчитанных на нагрев тиглей объемом до 600 мл. В качестве нагревательных элементов в этих печах использовались стержни из карбида кремния, позволяющие проводить варки при температурах до 1400°C. Управление нагревателями осуществляется посредством электронного блока управления «Минитерм», позволяющего с точностью до 1°C определять значение температуры в печи, поддерживать ее на заданном уровне, а также плавно изменять мощность, потребляемую нагревателями, что дает широкие возможности для управления скоростью нагрева. Для возможно более точного совпадения требуемого и действительного составов стекол экспериментально определяли и учитывали количество улетучившегося из расплава вещества. Массу улетучившегося вещества определяли как разность массы тигля с расчетным количеством стекла и действительной массы тигля со сваренным стеклом.

В качестве исходных компонентов для варки стекол использовали реактивы, указанные в табл. 15.

Таблица 15

Перечень исходных реактивов для получения стекол

Компонент стекла	Исходное вещество
PbO	Свинцовый сурик (Pb ₃ O ₄) марки М-5М ГОСТ 19151-73
B ₂ O ₃	Борная кислота H ₃ BO ₃ , ХЧ ГОСТ 9656-75
SiO ₂	Кварцевый песок SiO ₂ , марки ООВС-015-1
Al ₂ O ₃	Оксид алюминия Al ₂ O ₃ , ЧДА ТУ 6-09-426-75

ZnO	Оксид цинка ZnO, ХЧ ГОСТ 10262-73
P ₂ O ₅	Ортофосфорная кислота H ₃ PO ₄ ХЧ ГОСТ 6552-80
SnO	Оксид олова SnO ЧДА ТУ 6-09-1503-87
Li ₂ O	Литий углекислый Li ₂ CO ₃ ТУ 6-09-3728-83
Na ₂ O	Натрий двууглекислый Na ₂ CO ₃ 1 сорт ГОСТ 2156-76
K ₂ O	Калий углекислый K ₂ CO ₃ 1 сорт, ГОСТ 10690-73
SrO	Стронций углекислый SrCO ₃ марки Ст УГ-ЦТГОСТ 2821-75
SiO ₂	Кварцевый песок SiO ₂ , марки ООВС-015-1
Al ₂ O ₃	Оксид алюминия Al ₂ O ₃ , ЧДА ТУ 6-09-426-75

Шихта для высокосвинцового стекла готовилась из твердых реактивов. Компоненты шихты истирались в агатовой ступке, просеивались через сито 200 мкм и взвешивались на аналитических весах SartoriusGC 803S-OCE с точностью 0,001 г, после чего тщательно перемешивались в фарфоровом барабане валковой мельницы в течение 1,5 часов при скорости вращения 50 об./мин. Шихту просеивали через сито 1 мм и засыпали в тигель. Тигель помещали в шахту печи, устанавливали скорость и время подъема температуры до 900°C с выдержкой в течение 30 минут при этой температуре.

Шихту для варки фосфатного стекла подготавливали в несколько этапов: сначала твердые компоненты смешивали согласно описанной выше методике, после чего в необходимое количество ортофосфорной кислоты порционно добавляли смесь твердых компонентов во избежание потерь при активном газообразовании, сопровождающим смешивание кислоты и сухой части шихты. Тигель помещали в печь и по достижению температуры варки, составляющей 1100 °С, керамической ложкой в него вносили небольшие порции жидкой шихты. После прекращения выделения газа, добавляли новую порцию шихты. Выдержка при температуре варки составляла 30 минут.

2.2 Помол стекла

Для изготовления припоечных композиций порошкообразные компоненты смешиваются в заданных пропорциях. Приведение стеклогранулята и наполнителя к порошкообразному состоянию с заданной величиной удельной поверхности осуществляется при помощи помола в различных агрегатах. При механическом измельчении к системе, которой является мельница с измельчаемым материалом, подводится механическая энергия. Энергия переходит в другие виды: энергию упругой и пластической деформации, акустическую, электромагнитную, эмиссию ионов, электронов и др. и, в конечном итоге – в тепловую.

При воздействии рабочих органов (мельющих тел) мельницы на измельчаемый материал одновременно происходит множество процессов. Рабочие органы, благодаря наличию сил трения, передают механическую энергию удара, изгиба, раздавливания или истирания измельчаемому материалу. Частицы материала поглощают механическую энергию на измельчение: раздавливание, излом, истирание, раскалывание. Однако доля полезных затрат энергии невелика, поскольку, существует много путей возможного использования подводимой энергии. Наиболее эффективным механизмом рассеивания подводимой энергии при сухом помоле является агрегация и пластическая деформация агрегатов. Благодаря этому механизму через определенное время наступает период, когда дальнейшее измельчение практически прекращается [118].

Простейший аппарат для измельчения дробленых твердых материалов – шаровая вращающаяся мельница (рис. 16), которая представляет собой металлический цилиндрический барабан; внутри барабана находятся размольные тела полиэдрической или округлой формы, чаще всего стальные или твердосплавные шары. При вращении мельницы размольные тела поднимаются на некоторую высоту (вследствие трения о стенку барабана) в направлении вращения до тех пор, пока угол подъема не превысит угол естественного откоса, после чего они скатываются или падают вниз и производят измельчение материала, истирая и раздробливая его.

Решающее влияние на интенсивность и механизм размола оказывают скорость вращения барабана мельницы, количество и размер размольных тел, масса измельчаемого материала, продолжительность и среда размола.

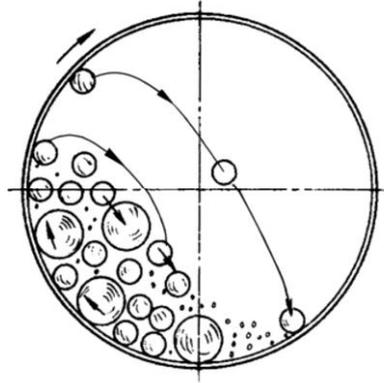


Рис. 16. Схема рабочего процесса в барабанной шаровой мельнице [118]

Шаровая барабанная мельница имеет следующие достоинства:

- простота конструкции и использования;
- хорошее смешивание материалов (коэффициент неоднородности порядка 3-5%).

Недостатки:

- длительность процессов;
- невысокий объемный коэффициент загрузки (40-45%);
- измельченные материалы имеют довольно широкую кривую распределения частиц по размерам [118].

Для определения зернового состава порошков ситовой анализ является наиболее старым и простым способом. Он основан на нахождении количества материала, задерживаемого сеткой с отверстиями определенного размера. Метод в основном используют для анализа дисперсных материалов с относительно большим размером частиц (100 мкм – 40 мкм). Чем меньше размер частиц, тем сложнее проводить ситовой анализ.

При ситовом анализе материала необходимо учитывать следующие факторы, которые могут исказить результаты.

1. Трение между частицами, возрастающее по мере уменьшения их размеров, препятствует прохождению порошков через сито. Поэтому для мелких частиц точность ситового анализа уменьшается. Использование вибрации, ультразвука, воды и ПАВ, уменьшающих трение, ускоряет анализ и повышает его точность.
2. Слипание частиц и образование агрегатов возрастает с уменьшением размера частиц и наличием влаги, адсорбированной из атмосферы. Поэтому сухие анализируемые порошки, особенно высокодисперсные, не должны содержать воды.
3. Несферические частицы (игольчатые, пластинчатые и т.п.) могут проскальзывать по диагонали в квадратных сетках.
4. Проволоки в ситах способны раздвигаться, поэтому недопустимо надавливать на просеиваемый материал для ускорения анализа.
5. Слишком большая длительность отсева и чрезмерные навески проб при использовании вибрации приводят к самоизмельчению частиц и к повышенному износу сит. Если увеличение времени отсева на 1 мин не приводит к увеличению количества прошедшего материала более чем на 0,1%, то отсева рекомендуют прекращать.

Для отсева порошков используется ситовой анализатор AS 200, представленный на рис. 17.

Технические данные:

AS 200 пригодна для сухого и мокрого просеивания сыпучих, дисперсных продуктов с загрузочной крупностью до макс. 25 мм.

Шумовые характеристики:

Показатели шума зависят в основном от установленной ширины колебания, количества установленных сит и типа просеиваемого материала.

Параметры прибора:

Высота: до ок. 800мм, ширина: 400 мм, глубина: 400 мм, вес: ок. 40 кг - без ситовой вышки, без зажимного приспособления сита.

Требуемая опорная поверхность:

400 мм x 400 мм; не требуется никакого расстояния безопасности.

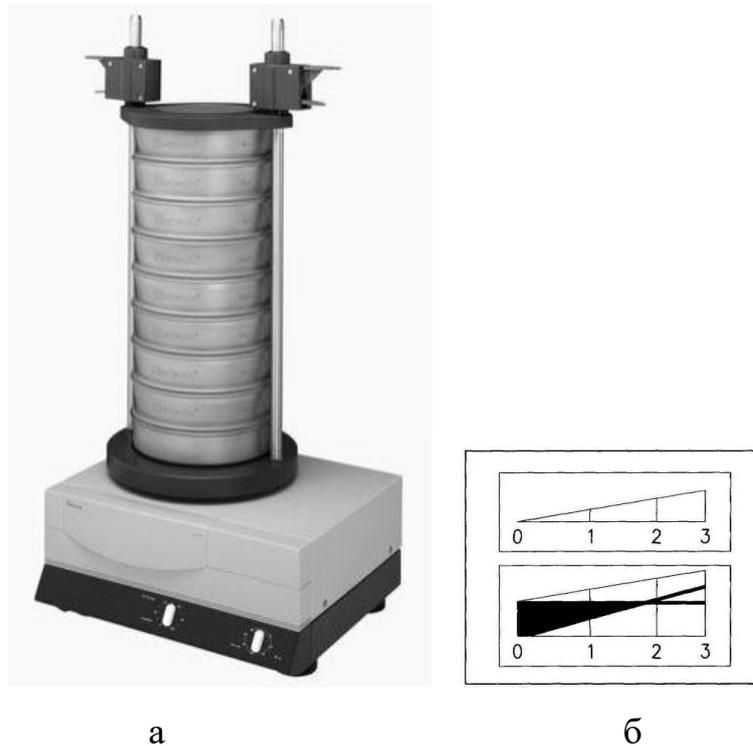


Рис. 17. а - Внешний вид ситового анализатора AS 200; б - Снятие высоты колебаний. В данном случае она равна 1,8 [118]

Высота колебаний оптически предоставлена на торцевой стороне ситовой тарелки. Точка пересечения обеих линий показывает высоту колебания при работающем приборе.

Перед рассевом рекомендуется очистить новые сита от возможных загрязнений при помощи этанола или изопропанола. Сита должны находиться в сухом и пылезащищенном месте.

Во время отсева ни в коем случае нельзя проталкивать пробу через сетку сита. Даже легкое воздействие кисточкой может привести к изменению апертуры сита и к повреждению ситового полотна, особенно сетки с апертурой ниже 200 мкм.

После отсева застрявшие в сетке частицы следует удалить, перевернув сито и слегка постучав им о ровную поверхность. Сита с размерами отверстий в сетке менее 500 мкм обычно чистят только в ультразвуковой ванне. Мокрые сита могут быть высушены при 80°C макс. в сушильном шкафу, использование вакуума или сжатого воздуха исключено.

Для изготовления порошка припоечного стекла стеклогранулят извлекали из ведра на поддон и просушивали в сушильном шкафу при температуре (120-150)°С в течение 120 минут, после чего просеивали через сито с размером отверстий 4 мм. Оставшийся на сите стеклогранулят измельчался в ступке и просеивался через сито с размером отверстий 200 мкм.

Были исследованы различные способы и режимы помола, а именно: помол в шаровой мельнице при соотношении мелющих тел 1:2 к массе навески, помол в планетарной мельнице при соотношениях мелющих тел 1:2 и 1:3 к массе навески и истирание в механической ступке.

2.3 Методы исследования структуры и кристаллизационных свойств стекол

2.3.1 Дифференциально-термический анализ (ДТА)

Сущность термического анализа состоит в изучении химических реакций и различных физических превращений, происходящих под влиянием тепла либо в химических соединениях, либо в многокомпонентных системах между отдельными их составляющими. Подобные превращения влекут за собой либо поглощение, либо выделение тепла, что и может быть зарегистрировано путем проведения данного анализа.

Целью проведения термического анализа в данной работе является определение T_g и/ли температуры начала кристаллизации стекол.

Дифференциально-термический анализ (ДТА) образцов стекол проводился на приборе синхронного термического анализа Netzsch STA 449 F3, технические характеристики которого представлены в табл. 16

Таблица 16

Технические характеристики прибора синхронного термического анализа Netzsch STA 449 F3 Jupiter

Температурный диапазон	-150°С - +2400°С
Высокоскоростная печь	20-1250°С

Вольфрамовая печь	20-2400°C
Скорость нагрева и охлаждения	0,001 - 50 К/мин (в зависимости от печи)
Диапазон масс	3-5000 мг
Разрешение ТГ	0,1 µg
РазрешениеДСК	< 1 мкВт (в зависимости от сенсора)
Атмосфера	инертная, окислительная, статическая, динамическая
Вакуумное разрешение	до 10 ⁻⁴ мбар

Кривые ДТА получены для образцов стекол массой 0,75 г на воздухе. Для проведения ДТА образцы стекол измельчали в порошок. Помол стекол осуществлялся в агатовой ступке.

2.3.2 Рентгенофазовый анализ (РФА)

Рентгенофазовый анализ (РФА) – метод исследования, в котором используется рентгеновское излучение – поперечные электромагнитные колебания с длиной волны 10⁻²-1 нм, возникающие в веществе при резком торможении электронов высокой энергии, бомбардирующих вещество с целью определения качественного и количественного минералогического и фазового состава материалов.

В данной работе был проведен качественный РФА образцов стекла методом порошка с использованием дифрактометра ДРОН-3М, в котором в качестве источника электронного пучка использовалась вольфрамовая нить (катод), нагреваемая до температуры 2100-2200°C, а в качестве мишени – Cu (анод) (линия Cu K α , никелевый фильтр). Для контроля степени аморфности исходных стекол и идентификации кристаллических фаз, выделяющихся при термообработке, стекла мелко измельчали в порошки дисперсностью ~ 40 мкм. Измерения проводили при комнатной температуре в интервале углов $2\theta = 10-60^\circ$ при скорости движения детектора 1/4 град/мин. Идентификацию кристаллических фаз проводили путем сравнения относительных интенсивностей пиков кристаллических отражений на дифракционной кривой и соответствующих им

межплоскостных расстояний данными электронного каталога дифрактограмм JCPDS (Joint Commitee on Powder Diffraction Standarts).

2.3.3 Сканирующая электронная микроскопия

Микроструктура термообработанных стеклокомпозиций была исследована на сканирующем электронном микроскопе JEOL 1610LV с энергодисперсионным спектрометром для электронно-зондового микроанализа SSDX-MaxIncaEnergy (JEOL, Япония; Oxford Instruments, Великобритания) с системой визуализации. Увеличение микроскопа составляло $\times 5$ - $\times 300000$. На поверхность образцов напылялся тонкий слой золота.

Исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования им. Д.И. Менделеева.

2.3.4 Оптическая спектроскопия

Для записи спектров поглощения в оптической и УФ областях использовали спектрофотометр UV-3600Plus (Shimadzu). Анализ осуществлялся на отполированных образцах стекла толщиной 2-3 мм.

2.4 Методы исследования свойств стекол

2.4.1 Плотность

Плотность стекол измеряли методом гидростатического взвешивания в воде с помощью плотномера YDK 01 для весов SartoriusGC 803S-ОСЕ. Предварительно оттоженные образцы взвешивали в воздухе и дистиллированной воде. Плотность рассчитывали по формуле (2):

$$\rho = \frac{W(a) * [\rho(fl) - 0.0012]}{0.99983 * [W(a) - W(fl)]} + 0.0012, \quad (2)$$

где $W(a)$ – вес в воздухе, $W(fl)$ – вес в воде, $\rho(fl)$ – плотность дистиллированной воды при соответствующей температуре. Для измерения температуры в комплект

принадлежностей плотномера входит ртутный термометр. Поправочные коэффициенты учитывают конструктивные особенности плотномера.

2.4.2 Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР)

Измерениям подвергали образцы стекол и спеченных стеклокомпозиций длиной 20 ± 2 мм и толщиной $4 \pm 0,4$ мм. Измерения проводили с использованием прецизионного дилатометра марки Netzsch DIL 402 PC.

После термической обработки торцы образца шлифовали, чтобы они были перпендикулярны оси образца. ТКЛР измеряли в интервале температур $50-250^\circ\text{C}$ при скорости нагрева $4^\circ\text{C}/\text{мин}$. По данным удлинения образца строили дилатометрическую кривую и рассчитывали ТКЛР. Температуру стеклования T_g , соответствующую началу перехода стекла из твердого в пластичное состояние, определяли методом касательных – по излому на графике зависимости относительного удлинения образца от температуры. Значение температуры начала деформации соответствовало абсолютному максимуму дилатометрической кривой теплового расширения. Каждый образец измеряли на дилатометре один раз.

2.4.3 Химическая стойкость

В силу специфики применения разрабатываемого припоечного материала химическая устойчивость стекла по отношению к щелочам и кислотам не представляет большой важности, и критической характеристикой является устойчивость по отношению к воде. При этом, к припоечным стеклам не предъявляется особенно высоких требований по этому критерию – в основном, необходима достаточная устойчивость исходного стеклопорошка и спаев к атмосферной влаге.

Методика определения химической устойчивости к воде, использованная в данной работе, основана на определении потери массы стекла при выдержке в дистиллированной воде при 98°C и удовлетворяет требованиям стандартов ГОСТ 10134.9-82. Проба для испытания представляла собой порцию отожденного стекла

массой 9 ± 1 г, измельченного вручную в ступке и просеянного через набор сит с размером частиц менее 0,315 мм.

Испытание химической устойчивости к дистиллированной воде проводилось на водяной бане при температуре 98°C в течение 1 ч. До и после испытания проба прокаливалась в корундовом тигле известной массы в течение 30 мин при температуре 300°C .

2.4.4 Объемное удельное электрическое сопротивление

Для измерения электрофизических свойств из стекла изготавливали плоскопараллельные пластины толщиной 1-3 мм и шириной не менее 20 мм. На обе стороны пластин пастой на основе азотнокислого серебра наносились электроды диаметром 15-17 мм. После просушивания нанесенных электродов в течение суток проводили вжигание электродов при температуре примерно 300°C . За счет того, что электроды не полностью покрывали поверхность сторон пластины, минимизировались поверхностные токи утечки, что позволяло практически устранить ошибку, вносимую поверхностной проводимостью. С этой же целью непосредственно перед измерениями образцы тщательно протирались спиртом. Для измерения объемного удельного электрического сопротивления образец помещался в специально разработанную муфельную печь с вмонтированными электродами с серебряными покрытиями и нагревался до температуры 200°C . Измерения выполнялись с помощью тераомметра Е6-13А.

2.4.5 Удельная поверхность

Удельная поверхность порошков, полученных в результате помола стекол, измерялась по стандартной методике с помощью прибора ПСХ-11 SP с использованием данных по измерению плотности монолитного стекла. Ошибка измерения составляла ± 100 см²/г. Этот прибор также предоставляет данные о среднем размере частиц исходя из допущения, что все частицы обладают одинаковым размером и сферической формой.

Гранулометрический состав порошка анализировался на лазерном гранулометре Mastersizer (диапазон измерений 0,3-300 мкм) и ситовом анализаторе для сухого просеивания сыпучих, дисперсных продуктов Retsch AS 200.

2.4.6 Растекаемость

Растекаемость порошков стекол и стеклокомпозиций определялась по соотношению площадей спрессованной из порошка таблетки до и после термообработки.

Масса навески образца стеклоприпоечного материала для испытаний рассчитана по формуле (3):

$$m = \pi * R^2 * h * 0.55 * \rho = 3,14 * 0,5^2 * 0,1 * 0,6 * \rho = 0,471 * \rho \quad (3)$$

где m – масса навески;

π – константа, 3,14;

R – радиус прессованного образца, равный 0,5 см;

h – высота прессованного образца, равная 1,0 см;

0,6 – коэффициент доли вещества в прессовке при пористости 40%;

ρ – плотность вещества, г/см³.

Образцы для испытаний готовят в виде таблеток диаметром 10 мм, изготовленных смешением стеклоприпоечного материала с 5 % от веса материала дистиллированной водой с последующим прессованием при усилии 50 кг/см² в течение 2-3 секунд.

Полученные таблетки помещают на плоскую пластину стекла и термообработывают по режиму:

- нагрев от комнатной температуры до температуры склеивания со скоростью 4-6 °С/мин;
- выдержка при температуре склеивания в течение 60 мин;
- охлаждение до комнатной температуры со скоростью 4 °С/мин.

Результаты испытаний экспериментальных образцов стеклоприпоечных материалов на растекаемость обрабатывают, измеряя площади таблеток до и после термообработки и вычисляя увеличение их площадей в процентном отношении:

$$S = (P_n / P_k) * 100\%, \quad (4)$$

где S – растекаемость, %;

P_n – площадь прессовки до термообработки, мм²;

P_k – площадь прессовки после термообработки, мм²

2.4.7. Прочность соединения

Оценка прочности соединения осуществлялась сотрудниками предприятия НПО «Автоматика» в г. Екатеринбурге по авторской методике. Для контроля разрывного усилия производилось впаивание коваровых стержней на поверхность квадрата стеклоцемента тест-платы при температуре $(450 \pm 10)^\circ\text{C}$. Фиксировалось усилие, необходимое для отрыва впаянного коварового стержня.

Согласно требованиям к материалу, прочность соединения должна составлять не менее 13 МПа.

3 РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

3.1 Разработка свинецсодержащих припоечных стеклокомпозиций

3.1.1 Синтез и исследование физико-химических свойств ЛС системы

$PbO-B_2O_3$

Стекла данной системы отличаются низкой температурой стеклования, хорошей химической стойкостью и являются основой для большинства припоечных стекол, разработанных в мире на сегодняшний день. Для подбора оптимального состава свинцовоборатного стекла было изучено несколько известных по литературным данным ЛС, в том числе и кристаллизующихся.

В табл. 17. приведены составы стекол, сваренных в данной работе, в системе $PbO-B_2O_3$ с добавлением оксидов SiO_2 , ZnO и Al_2O_3 .

Таблица 17

Составы, исследованные в системе $PbO-B_2O_3$

№ состава	Содержание компонентов, мол. %				
	PbO	B_2O_3	ZnO	SiO_2	Al_2O_3
1	62,4	33,4	2	1,4	0,8
2	61,6	33,2	3	1,4	0,8
3	60,9	31,7	3	3	1,4
4	59,2	32,4	4	3	1,4
5	42,7	33,6	20	2,5	1,2

В табл. 18 приведены измерения ТКЛР, температур стеклования, начала деформации и начала кристаллизации исследованных стекол.

Таблица 18

Характеристики стекол системы $PbO-B_2O_3$

Стекло	ТКЛР, $\alpha \cdot 10^7 K^{-1}$	Температура стеклования, $T_g, ^\circ C$	Температура начала деформации, $T_{н.д.}, ^\circ C$	Температура начала кристаллизации, $T_{кр}, ^\circ C$
1	122	306	324	425

2	119	306	327	437
3	117	310	330	465
4	110	322	345	462
5	103	350	376	

Показано, что уменьшение содержания оксидов SiO_2 , Al_2O_3 приводит к некоторому снижению температуры начала деформации, но при этом негативно сказывается на кристаллизационных свойствах стекла, приводя к заметно более существенному понижению температуры начала кристаллизации. Уменьшение содержания ZnO также приводит к снижению температуры начала кристаллизации. Однако небольшое снижение содержания оксида свинца ниже 83 масс. %, слабо влияя на кристаллизационные свойства, приводит к повышению температуры начала деформации.

Для части составов были измерены значения удельного объемного электрического сопротивления (ρ_v) постоянному току при 200°C , которые приведены в табл. 19. Эти данные характеризуют исследованные стекла как диэлектрики, пригодные для использования в качестве электроизоляционных материалов.

Таблица 19

Значения ρ_v исследованных стекол

Номер состава	ρ_v при 200°C , Ом·м
1	$3,2 \cdot 10^{11}$
3	$9,9 \cdot 10^{11}$

В качестве базового состава был принят состав ЛС под номером 3, отличающийся наиболее высокой температурой кристаллизации без существенных потерь в легкоплавкости, а также высокими электроизоляционными характеристиками. В дальнейшем для этого состава будет использоваться наименование ЛС-117.

На рис. 18 представлен стеклогранулят, полученный методом слива стекломассы в воду.



Рис. 18. Стеклогранулят ЛС-117

Стеклогранулят имеет характерных для высокосвинцовых стекол желтый цвет, признаков восстановления свинца визуально не наблюдается. Стекло также было исследовано при помощи ДТА, на рис. 19 представлены результаты измерения.

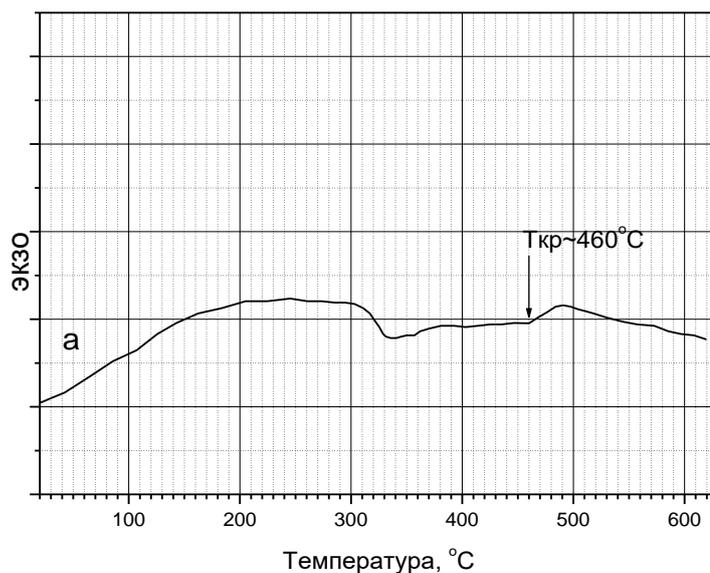


Рис. 19. ДТА кривая порошка ЛС-117

Для использования стекла при изготовлении припоечных стеклокомпозиций оно было подвергнуто измельчению в различных агрегатах, а именно: в шаровой мельнице при соотношении мелющих тел 1:2 к массе навески; в планетарной мельнице при соотношениях мелющих тел 1:2 и 1:3 к массе навески; в механической ступке. Результаты проведенных после измельчения ситовых анализов позволили сделать выбор в пользу шаровой мельницы, так как максимум распределения частиц порошка при таком помоле приходится на промежуточные значения, вид кривой распределения наиболее близок к распределению Гаусса, что видно из рис. 20.

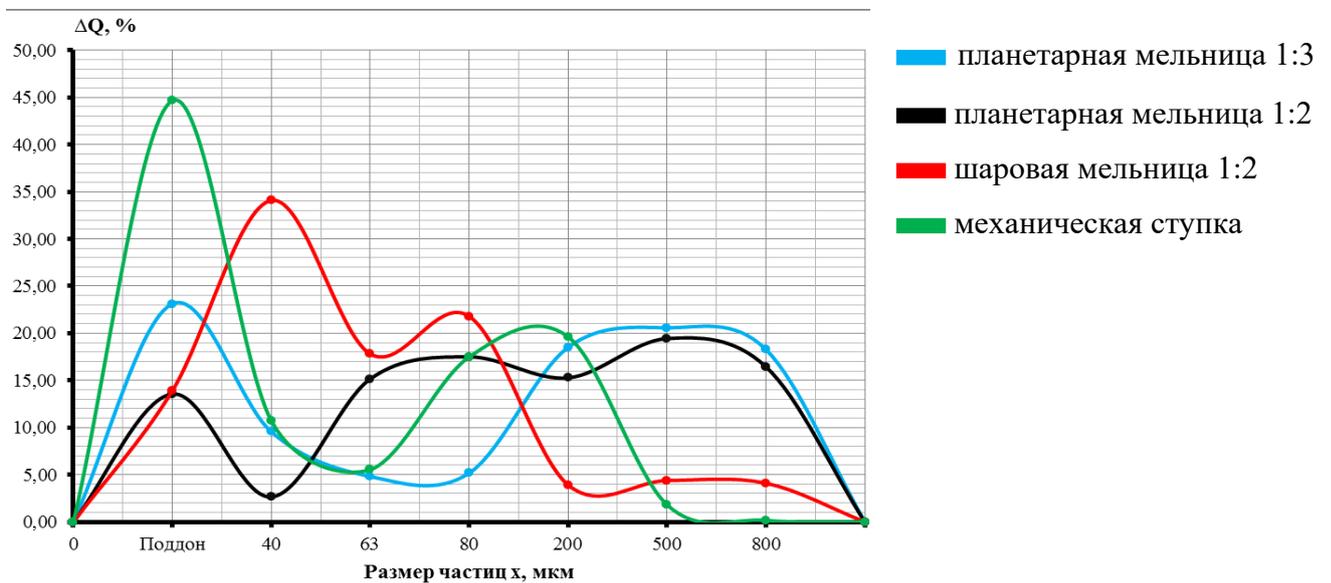


Рис. 20. Кривые распределения частиц стекол по размерам в зависимости от способа помола:

В процессе термообработки помолотых стекол для определения их растекаемости, было обнаружено изменение цвета некоторых образцов (рис. 21). Для того, чтобы исключить возможное загрязнение порошка стекла в процессе помола, на лазерном анализаторе проводился химический анализ, который не выявил наличия посторонних примесей в стекле.



Рис. 21. Термообработанные образцы стекол после помола в шаровой мельнице и агатовой ступке-истирателе (слева) и планетарной мельнице (справа)

Была проведена оптическая спектроскопия стекол, прошедших помол в шаровой мельнице (рис. 22 ШМ), истирателе и шаровой мельнице (рис. 22 И+ШМ) и исходного стекла (рис. 22 стекло). Полученные спектральные кривые поглощения не выявили наличия красящих примесей, характерных для металлов с переменной валентностью, и подтвердили отсутствие зависимости спектров поглощения от метода помола стекла. Небольшое различие в видимой области спектра объясняется дефектами структуры, а именно, наличием мелких пузырей.

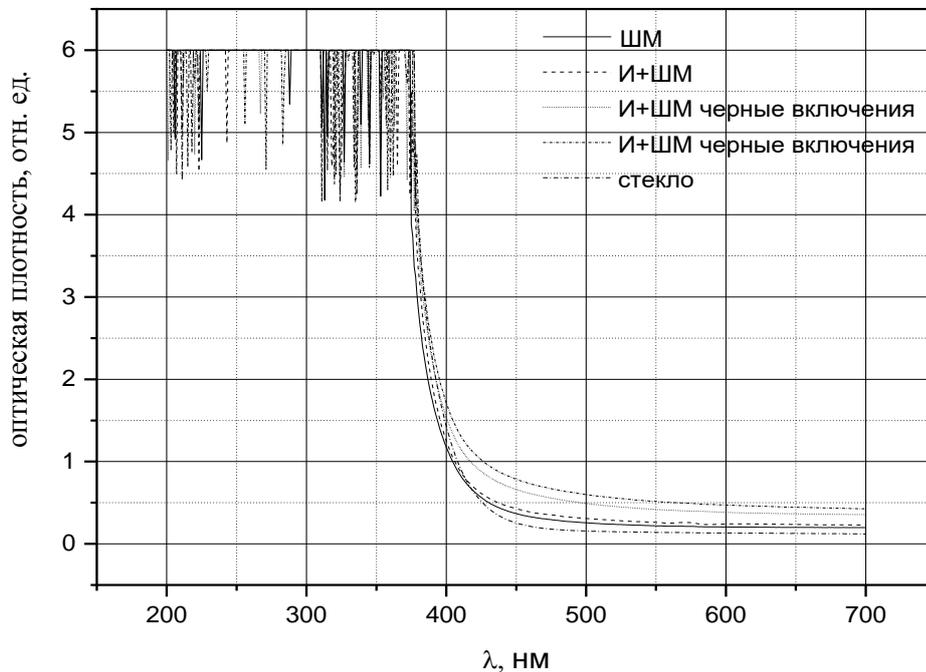


Рис. 22. Спектры поглощения стекол

Измельченные при помощи шаровой мельницы порошки стекла были исследованы при помощи РФА. На рис. 23 представлена рентгенограмма порошка

стекла, на которой видно наличие ярко выраженного аморфного гало и пика кристаллической фазы. По соотношению площадей гало и пика ясно превалирование стекловидной фазы в образце. Идентификация фазы по одному пику не является корректной, однако в литературе упоминаются схожие случаи изменения цвета высокосвинцовых стекол при помоле на более темный. Как правило, они связаны с восстановлением оксида свинца до металлического свинца, что позволяет предположить, что именно это и произошло в процессе механической обработки.

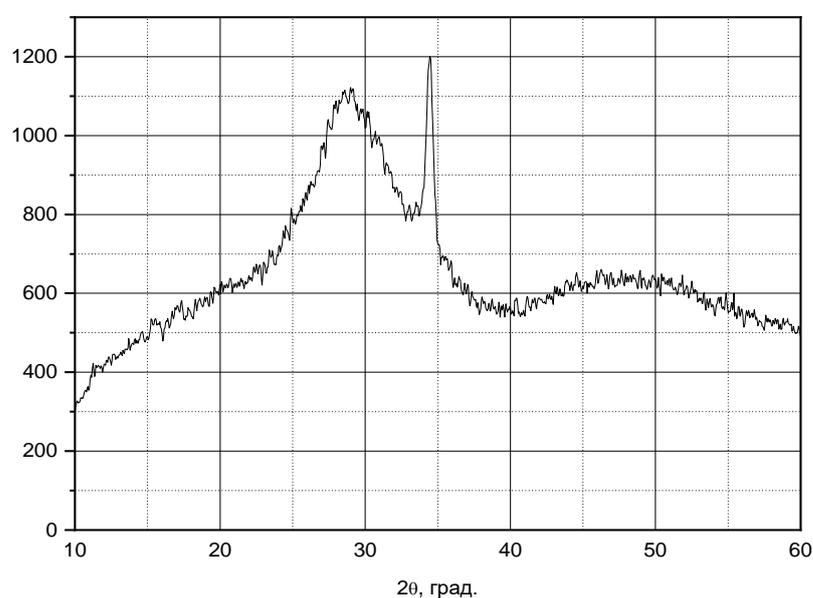


Рис. 23. Рентгенограмма темнеющего после термообработки порошка стекла

Для понимания причин этого явления требуется рассмотреть процессы, протекающие во время измельчения порошка стекла, что уже было несколько описано в предыдущем разделе, посвященном помолу. Согласно [118] при измельчении материала происходит разрыв химических связей, который предопределяет возможность последующего образования новых химических связей. При этом в системе возможно протекание механохимических реакций. Механохимия изучает ускорение и инициирование химических реакций в газах, жидкостях и твердых телах под воздействием упругой энергии. Механохимия рассматривает помол не только как процесс измельчения, но и как

механохимические взаимодействия в измельчаемом твердом теле, в окружающей среде и между твердым телом и окружающей средой. При этом подводимая механическая энергия тратится не только на создание новых поверхностей и образование дефектов в твердом теле, но и на химические реакции.

Чтобы избежать восстановления свинца, помол ЛС в дальнейшем проводился в планетарных шаровых мельницах, при использовании которых подобных побочных эффектов не наблюдалось, и которые, кроме того, требуют намного меньшего времени помола для достижения необходимой удельной поверхности. В качестве мелющих тел использовались агатовые шарики, которые брались в соотношении 1:2 к массе навески порошка стекла. Помол проводился в течение двух минут, после чего порошок стекла просеивали через сита 40, 63 и 80 мкм. Остаток на ситах 63 и 80 мкм возвращали на измельчение.

3.1.2 Подбор оптимальных условий синтеза наполнителя - титаната свинца

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. Наиболее подходящим для этой цели, основываясь на приведенном выше обзоре, является титанат свинца (ТС) PbTiO_3 , характеризующийся значениями ТКЛР (20-300°C) $0,1 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, плотности – 7300 кг/м^3 .

Для получения ТС методом твердофазного синтеза был проведен ряд исследований. Принцип получения поликристаллического ТС из глета и диоксида титана путем высокотемпературной термообработки при 800-900°C был описан в [115, 119].

В качестве исходных реагентов для синтеза PbTiO_3 использовался свинцовый глет PbO и диоксид титана TiO_2 , которые для приготовления шихты, соответствующей по составу PbTiO_3 , были смешаны в соотношении 50:50, 51:49,

52:48 и 53:47 мол. %. Небольшой избыток PbO брался в связи с его летучестью. Шихту перемешивали в шаровой мельнице при скорости вращения 50 об./мин. в течение 90 мин, после чего просеивали через сито с размером отверстий 1 мм и помещали в корундовый тигель.

Твердофазный синтез проводили в муфельной электрической печи при постоянной температуре. Были проведены твердофазные реакции при температурах 700, 800, 830 и 900°C. Через каждые 8 часов синтеза тигель вынимали из печи, шихту дробили и тщательно перемешивали, брали пробу на рентгенофазовый анализ и снова помещали в печь для продолжения синтеза. Чистый титанат свинца, согласно дифрактограмме, был получен спустя 48 часов термообработки при 900°C. Аналогичный результат был получен после термообработки при 830°C. Термообработка при 800°C потребовала увеличения длительности еще на 12 часов для получения аналогичной дифрактограммы, а при 700°C и после 96 часов термообработки количество примесей по данным рентгенофазового анализа оставалось более высоким, чем у порошков, термообработанных при 830°C или 900°C в течение 48 часов. На основании этих данных, в качестве оптимального был выбран следующий режим термообработки: нагрев со скоростью 50°C/ч до температуры 830°C, выдержка 48 часов и инерционное охлаждение печи. По результатам рентгенограммы (рис. 24) оксиды свинца и титана, взятые в соотношении 51:49 мол. %, позволяют получить чистый ТС с наибольшей интенсивностью пиков.

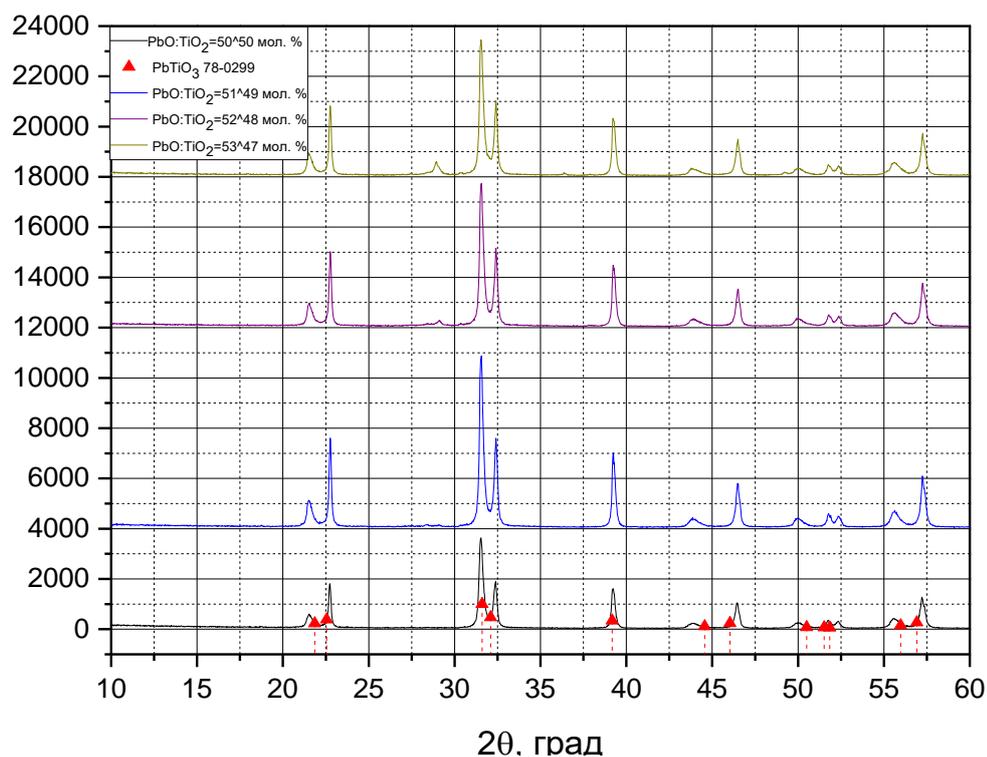


Рис. 24. Рентгенограмма порошков титаната свинца

Для удаления крупной фракции порошок просеяли через сито с диаметром отверстий 200 мкм методом сухого отсева. Оставшуюся на сите фракцию дополнительно истирали на механической ступке FRITSCH «Pulverisette 2» и вновь просеивали через сито, повторяя этот цикл до тех пор, пока весь порошок титаната свинца не прошел через сито.

Аттестация порошков для данной работы проводилась по величине удельной поверхности ($S_{уд.}$) при помощи прибора ПСХ 11SP, который также дает значения среднего диаметра частиц порошка, исходя из условия, что все частицы являются сферическими и обладают одинаковым размером. На рис. 25 представлен график соответствия величин удельных $S_{уд.}$ порошков ТС и средних диаметров их частиц. Для оценки объективности полученных по результатам ПСХ значений и реального распределения частиц по размерам исследованные на ПСХ порошки были изучены при помощи лазерного гранулометра.

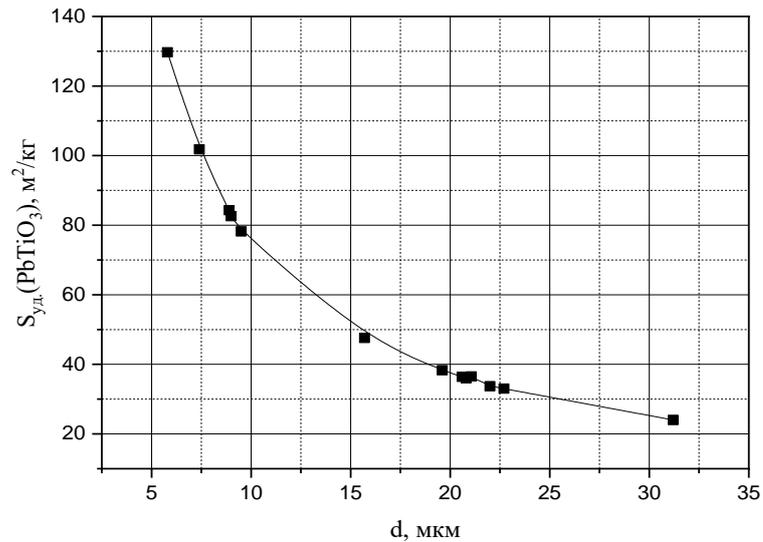


Рис. 25. Значения $S_{уд}$ ТС и соответствующего им среднего диаметра частиц

Проверка была проведена для порошка ТС со значением $S_{уд}$ 53 м²/кг на лазерном гранулометре Mastersizer MicroVer.2.19. Анализ показал, что максимум распределения частиц по размерам приходится на фракцию 38 мкм, тогда как, по данным ПСХ 11SP, он соответствует среднему диаметру частиц 15-17 мкм. Расхождение в значениях среднего диаметра частиц, определенного на ПСХ 11SP и на лазерном гранулометре, говорит о большом вкладе пылевидной фракции в значение величины $S_{уд}$. Подобный эксперимент был проведен для порошка ТС с $S_{уд}$ 148 м²/кг, что соответствует среднему диаметру частиц 5-7 мкм по данным ПСХ и 17,5 мкм по результатам анализа, проведенного на Mastersizer MicroVer.2.19. Таким образом, аттестация порошков по диаметру их частиц, основываясь на данных ПСХ, является некорректной, и в дальнейшей работе будут упоминаться только величины $S_{уд}$ изучаемых порошкообразных материалов.

3.1.3 Расчет и изготовление композиций

Составлению композиций предшествовал расчет теоретического значения основной рабочей характеристики – ТКЛР.

Наиболее простой расчет ТКЛР композиции может быть осуществлен по формуле (5), учитывающей объемное содержание каждого компонента в композиции:

$$\alpha = \sum_i \omega_i \alpha_i \quad (5)$$

где α – итоговый ТКЛР композиции,

α_i – ТКЛР i -го компонента композиции.

ω_i – объемная доля i -го компонента композиции

Однако, как указывается в литературе, и как было подтверждено дальнейшими исследованиями, значения, рассчитанные таким образом, могут существенно отличаться от экспериментальных. Это связано с различной упругостью наполнителя и стекла. Учесть их позволяет формула Кингери для расширения тел сложного состава [96]:

$$\alpha = \frac{\sum \alpha_i k_i F_i / \rho_i}{\sum F_i k_i / \rho_i} \quad (6)$$

где α_i – ТКЛР i -й составляющей фазы,

k_i – коэффициент всестороннего сжатия i -й составляющей фазы,

F_i – массовая доля i -й составляющей фазы,

ρ_i – плотность i -й составляющей фазы,

При этом коэффициент всестороннего сжатия вычисляется по следующей формуле:

$$k = \frac{1}{3} * E * (1 - 2\mu), \quad (7)$$

где E – модуль упругости,

μ – коэффициент Пуассона.

Величины коэффициентов Пуассона для титаната свинца (0,20) и стекла (0,27), модули упругости компонентов известны из литературы [120].

Экспериментально рассчитанный коэффициент всестороннего сжатия титаната свинца по литературным данным составляет 0,159, высокосвинцового ЛС – 0,071 [105].

Расчет с помощью приведенных выше формул позволил сделать предварительную оценку ТКЛР композиции и избежать проведения лишних экспериментов и длительных измерений.

3.1.4. Исследования свойств композиций на основе стекла ЛС-117 и титаната свинца

Для приготовления образцов для определения ТКЛР композиций навески исходных компонентов смешивались, причем, экспериментальные данные показали, что различия в ТКЛР между образцами одинакового состава, полученными при механическом перемешивании в смесителе на валках при скорости вращения 35 об/мин в течение 4 часов, и тщательным ручным перемешиванием в агатовой ступке, могут достигать до 10,3 единицы. Результаты данного эксперимента представлены на рис. 26.

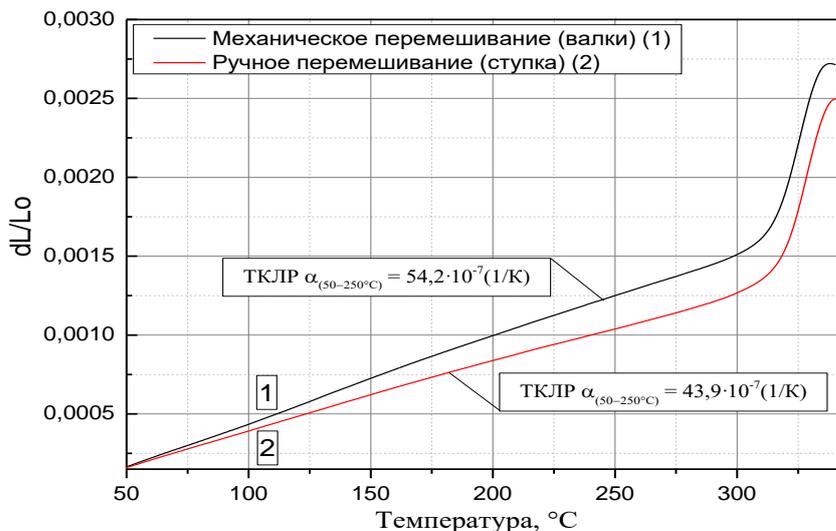


Рис. 26. Результаты измерений ТКЛР композиций одинакового состава при ручном и механическом перемешивании.

Полученные данные свидетельствуют о значительном влиянии технологического этапа смешивания на свойства и однородность стеклокомпозиций.

Анализ литературы [92] показывает, что первостепенное значение для свойств композиции имеет гранулометрический состав порошка наполнителя,

тогда как гранулометрический состав стекла должен обеспечивать лишь отсутствие кристаллизации и приемлемую растекаемость стеклокомпозиции.

Теоретически рассчитанные по приведенным выше формулам и экспериментально полученные значения ТКЛР опытных составов стеклокомпозиций, различающихся по $S_{уд. TC}$, представлены на рис. 27.

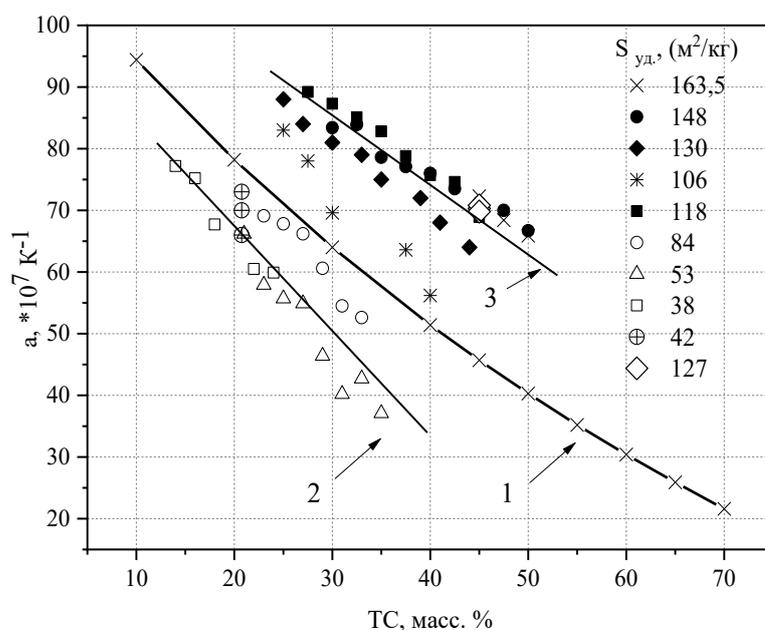


Рис. 27. Расчетные (сплошные линии) и экспериментальные значения ТКЛР стеклокомпозиций с различным значением удельных поверхностей $S_{уд. TC}$

Расчетная кривая 1 (рис. 27), полученная без учета значения $S_{уд. TC}$, 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 $S_{уд.} \sim 50 \text{ м}^2/\text{кг}$; выше нее — кривая 3, характеризующая зависимость ТКЛР от массового содержания ТС, имеющего значения $S_{уд.} 150 \text{ м}^2/\text{кг}$. Кривые 2 и 3 построены по методу наименьших квадратов без учета точек, выходящих за пределы тройной погрешности.

Из данных рис. 27 следует, что значение $S_{уд. TC}$ оказывает существенное влияние на величину ТКЛР. Например, при 30 масс. % ТС, значение ТКЛР может достигать $70 \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$ при $S_{уд. (TC)} = 118 \text{ м}^2/\text{кг}$ и $83 \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$ — при $S_{уд. (TC)} = 148 \text{ м}^2/\text{кг}$.

При производстве стеклоприпоечных материалов используются полидисперсные порошки наполнителя и ЛС. На рис. 27 (кривая 2) видно, что при использовании порошка наполнителя с низким значением $S_{уд.}$ ($38 \text{ м}^2/\text{кг}$) удается снизить значения ТКЛР до менее чем $40 \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$ при меньшем содержании ТС в композиции, что положительно сказывается на ее растекаемости. Однако использование крупных фракций уменьшает механическую прочность получаемого спая, так как в композиции оказывается повышенное количество структурных несовершенств [105], 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 МПа, тогда как для составов, содержащих более тонкодисперсный порошок ТС, она увеличивается до ~ 22 МПа. Кроме того, при использовании крупного порошка наполнителя ($S_{уд.}$ до $\sim 110 \text{ м}^2/\text{кг}$) свойства стеклоприпоя не являются стабильными, отсутствует воспроизводимость значения ТКЛР различных серий стеклокомпозиций одинаковых гранулометрического и химического составов. На рис. 27 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 $5 \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$. Такие различия в значениях одного из ключевых для стеклоприпоев параметров существенно снижают качество получаемых спаев.

При использовании порошков ТС со значением $S_{уд.}$ $110 \text{ м}^2/\text{кг}$ и выше (кривая 3 на рис. 27) ТКЛР получаемых стеклокомпозиций имеют более высокие значения в выбранном диапазоне составов – от $55 \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$. Таким образом, для достижения необходимой величины ТКЛР (примерно $(60-70) \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$) требуются большие количества кристаллического наполнителя, чем в случае грубодисперсного ТС. Однако с повышением количества ТС уменьшается растекаемость композиций и поэтому, применяя более тонкие фракции порошка ТС, необходимо достигать компромисса со значением растекаемости (не ниже 120%).

Синтезированные при использовании ТС с указанными значениями $S_{уд.}$ стеклокомпозиции отличаются стабильностью значений ТКЛР от серии к серии и

повышением прочности спая. В качестве примера на рис. 27 представлены результаты измерений ТКЛР серии образцов одинакового количественного (45 ТС, 55 ЛС) 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.

Последующее увеличение значения $S_{уд.} \text{ ТС}$ нецелесообразно, так как известно, что фракции с размером частиц менее 10 мкм могут вызывать кристаллизацию стеклофазы [105], что уменьшит растекаемость композиций и затруднит процесс спаивания.

На рис. 28 представлен график зависимости растекаемости стеклокомпозиций от массового содержания титаната свинца с различными значениями удельных поверхностей.

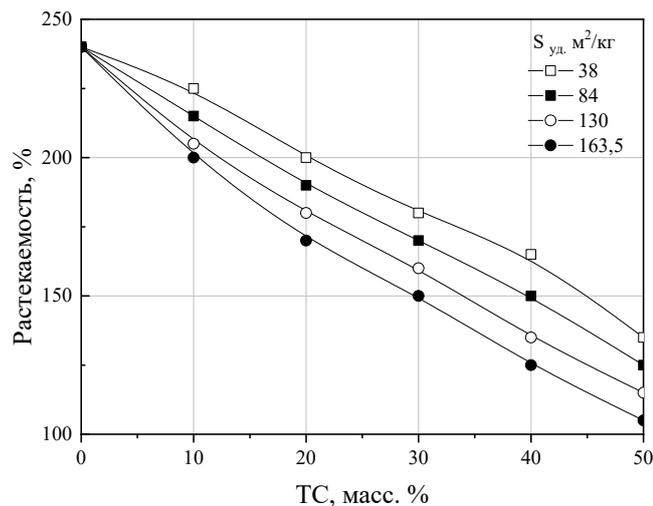


Рис. 28. Влияние концентрации и значения $S_{уд.} \text{ ТС}$ на растекаемость стеклокомпозиций

Поверхности свежего излома термообработанных при 440°C образцов стеклокомпозиций, полученных при использовании порошка стекла, имеющего одинаковое значение $S_{уд.}$ ($263 \text{ м}^2/\text{кг}$), и ТС со значениями $S_{уд.} 53 \text{ м}^2/\text{кг}$ (рис. 29 а), $130 \text{ м}^2/\text{кг}$ (рис. 29 б) и $163,5 \text{ м}^2/\text{кг}$ (рис. 29 в) исследованы при помощи сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JEOL 1610LV с увеличением от $\times 5$ до $\times 300000$.

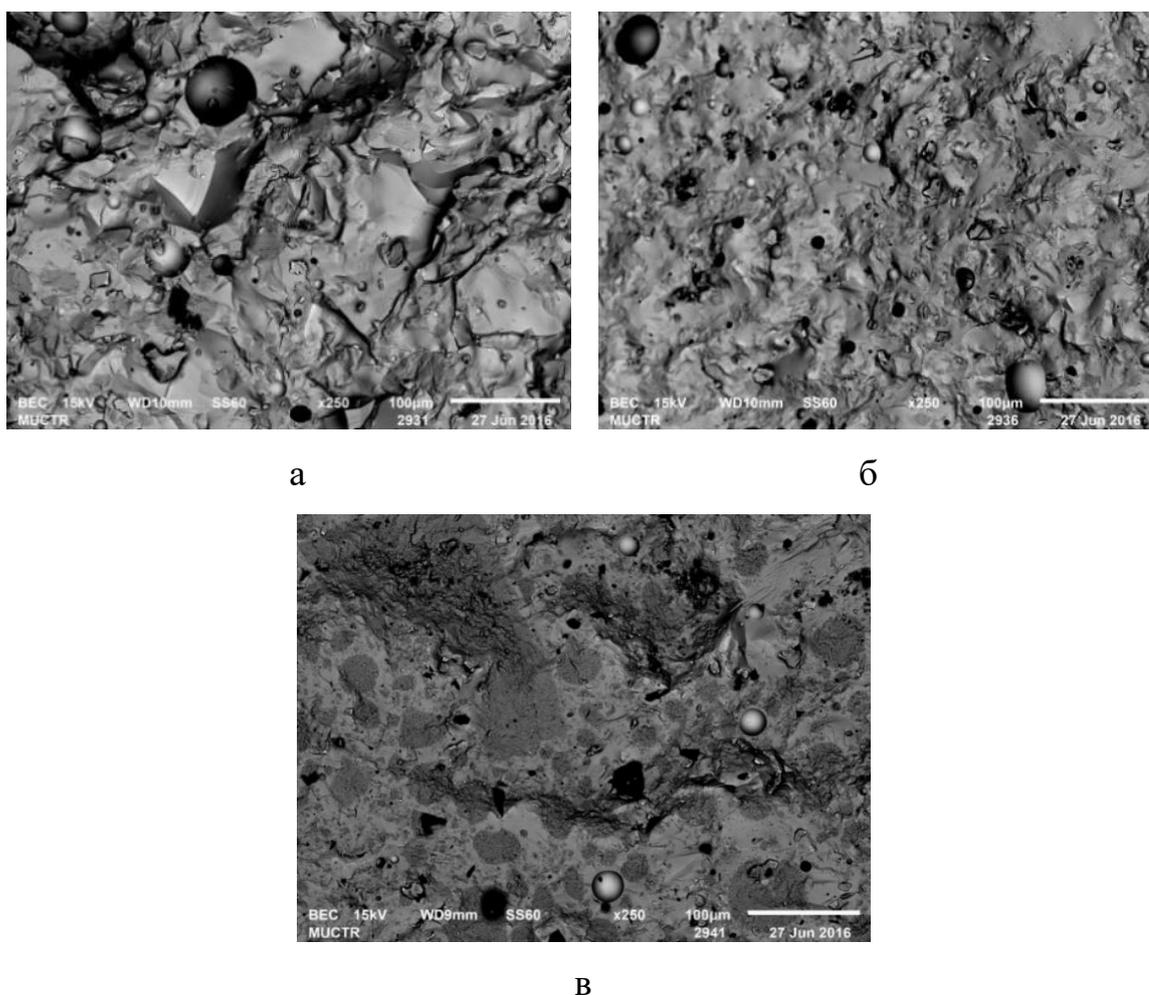


Рис. 29. СЭМ-микрофотографии спеченных образцов композиций порошков ЛС и ТС для разных значений $S_{уд}$. ТС: 53 (а), 130 (б) и 163,5 м²/кг (в).

СЭМ не дает точных представлений о распределении кристаллического наполнителя в аморфной структуре стекла, однако на фотографиях хорошо видны образования, сферическая форма которых и четкие границы раздела позволяют идентифицировать их как газообразные включения. Из рис. 29 видно, что количество и размеры пузырей уменьшаются при увеличении значения $S_{уд}$. ТС. Этим, возможно, отчасти объясняется нестабильность результатов, получаемых при использовании грубодисперсных (до ~110 м²/кг) порошков ТС.

Описанные выше результаты свидетельствуют о важности оптимизации гранулометрического состава кристаллического наполнителя. Следует использовать наполнитель по возможности с высоким значением $S_{уд}$ при сохранении приемлемой растекаемости, причем, стремиться к монодисперсному

распределению частиц, отсеивая крупные фракции. Оптимальным значением $S_{уд}$ порошка кристаллического ТС для получения вакуумплотных низкотемпературных припоечных стеклокомпозиций является диапазон (110 – 180) m^2/kg . При использовании порошков такой дисперсности удается достичь необходимого значения ТКЛР при требуемом уровне растекаемости. Гранулометрический состав основы – ЛС – может варьироваться в широком интервале значений, и лимитируется только технологическими требованиями к пасте, получаемой добавлением органического связующего в стеклокомпозицию.

Полученные данные о ТКЛР демонстрируют, что свойства припоев можно варьировать не только путем прецизионного изменения массовых соотношений наполнителя и стекла, но и путем подбора оптимальных гранулометрических составов в зависимости от области применения материала.

3.2 Создание экологически-безопасных стеклокомполитов на основе легкоплавкого фосфатного стекла.

3.2.1 Синтез и исследование физико-химических свойств легкоплавких стекол системы $R_2O-SnO-P_2O_5$

Второй частью эксперимента стала разработка экологически-безопасных стеклокомполитов, по совокупности свойств и по технологичности не уступающих свинецсодержащим стеклоприпоям.

Наибольшей легкоплавкостью отличаются стекла, содержащие оксид фосфора, однако они, как правило, обладают неудовлетворительной химической стойкостью по отношению к воде. Повышение химической стойкости может быть достигнуто добавлением как стеклообразующих оксидов, так и модификаторов структуры стекла (MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , B_2O_3 и др.), но введение их в состав вызовет повышение температуры размягчения [17, 55, 121].

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 $R_2O-SnO-P_2O_5$ (RSP) системы представлен в табл. 20 и 21.

Составы исследуемых RSP стекол, 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

Таблица 21

Свойства полученных RSP стекол

Свойство	P	P ₁	P ₂	P ₃ *	P ₄	P ₅
T _g , °C	239	251	259	269	280	310
T _{н.д.} , °C	265	279	286	292	307	337
$\alpha \cdot 10^7$, K ⁻¹	154	146	142	139	133	129
Растекаемость, %	342	365	328	324	199	169
Потери по массе, %	8,50	4,55	2,68	0,96	0,46	0,23
ρ_V (200°C), Ом·м	$1,47 \cdot 10^7$	$2,95 \cdot 10^8$	$6,7 \cdot 10^8$	$2,6 \cdot 10^9$	$1,7 \cdot 10^{10}$	$4,5 \cdot 10^{10}$

Как видно из таблицы 21, все изученные стекла, если их сравнивать с типичным 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 – являются более перспективными для использования при низких температурах спаивания, что имеет принципиальное значение для применений в микроэлектронике. Наиболее оптимальным является состав P₃, который к тому же обладает повышенной химической стойкостью, по сравнению с ЛС-117.

Единственным его недостатком является пониженное электрическое сопротивление, существенно уступающее по величине свинцовоборатному стеклу.

Для увеличения ρ_v традиционно рекомендуется вводить в состав крупные, малоподвижные ионы металлов, такие как Pb^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , которые будут препятствовать движению щелочных катионов, являющихся носителями заряда в оксидных щелочесодержащих стеклах. Однако добавление этих компонентов также существенно скажется на T_g ЛС. Оксид олова, уже имеющийся в составе стекла, является крупным двухзарядным ионом, который занимает структурные пустоты, что дает основания полагать, что изменение его содержания должно положительно повлиять на электросопротивление. Кроме того, согласно [56] SnO способен увеличивать химическую стойкость, не оказывая заметного влияния на температуру стеклования. Эта особенность объясняется исследователями повышенной поляризующей силой катиона, вследствие чего связанный кислород обладает меньшей основностью, или, другими словами, меньшей концентрацией отрицательного заряда, который притягивает катионы, входящие в состав воды.

В связи с перечисленными выше факторами, был сварен и исследован ряд составов (табл. 22 и 23) с различной концентрацией SnO, позволяющих произвести оценку влияния этого компонента на свойства ЛС RSP системы.

Таблица 22

Составы исследуемых ЛС RSP системы, мол. %

№	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	SrO	SnO
1	59	6	23	1	1	1	9
2	57	6	22	1	1	1	12
3	56	6	21	1	1	1	14
4	54	5	21	1	1	1	17
5	52	5	20	1	1	1	20
6	51	5	19	1	1	1	22
7	49	4	19	1	1	1	25
8	47	4	18	1	1	1	28

Свойства полученных ЛС.

№	$T_g, ^\circ\text{C}$	$T_{н.д.}, ^\circ\text{C}$	$\alpha \cdot 10^7, \text{K}^{-1}$	Растекаемость, %	Потери по массе, %	$\rho_v, \text{Ом}\cdot\text{м}$
1	310	353	129	169	0,3	$3,3 \cdot 10^7$
2	307	348	133	196	0,7	$4,2 \cdot 10^7$
3	302	340	137	225	0,9	$5,7 \cdot 10^7$
4	296	335	139	250	1,2	$1,47 \cdot 10^8$
5	295	332	140	270	2,30	$2,7 \cdot 10^9$
6	289	324	142	289	2,90	$2,95 \cdot 10^9$
7	285	315	144	306	3,78	$4,75 \cdot 10^9$
8	275	303	146	324	3,90	$6,2 \cdot 10^9$

Экспериментальные данные показывают, что повышение содержания SnO оказывает существенное влияние на величину ρ_v исследуемых стекол. На рис. 30 представлен график зависимости этого параметра от концентрации оксида олова.

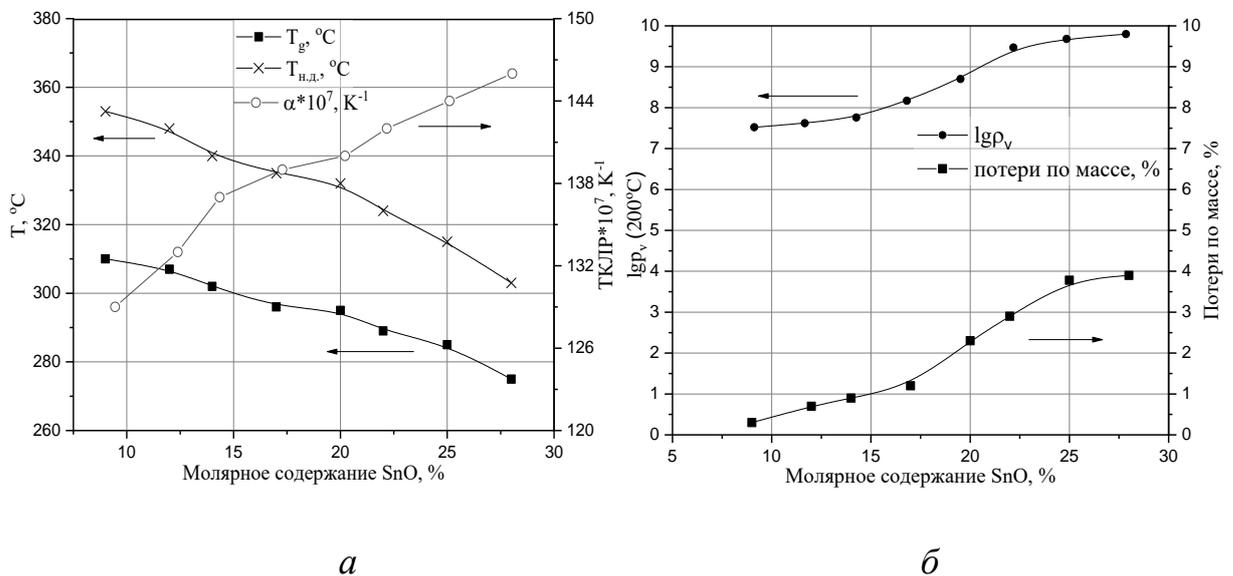


Рис. 30. Влияние содержания SnO на значения T_g , $T_{н.д.}$, ТКЛР (а), ρ_v и потерь по массе (б) ЛС фосфатной системы

Из данных табл. 23 и рисунка 30 следует, что по мере увеличения молярного содержания оксида олова за счет остальных компонентов происходит снижение T_g и $T_{н.д.}$ ЛС и увеличение значений ТКЛР. При повышении легкоплавкости стекла

закономерно повышается и его растекаемость при температуре спаивания. При изменении молярного содержания оксида олова от 9 до 28 % значения ТКЛР увеличиваются с $129 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ до $146 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, растекаемости – с 169 до 324 %, T_g снижается с 310 до 275 °С, а $T_{н.д}$ – с 353 до 303 °С. Повышение содержания оксида олова оказало существенное влияние на ρ_v стекол: при температуре 200°С оно возросло на 2 порядка – с $3,3 \cdot 10^7$ до $6,2 \cdot 10^9 \text{ Ом} \cdot \text{м}$, что связано с большим радиусом катиона олова, заменяющим катионы щелочных металлов и затрудняющим передвижение носителей заряда в стекле. Однако при этом значительно понизилась химическая стойкость, потери массы образцов при кипячении в воде возросли с 0,3 до 3,9 %.

Повышение содержания нерастворимого в воде оксида олова, имеющего высокую поляризующую способность, как ожидалось, должно увеличивать химическую стойкость стекла по отношению к воде, однако на практике данный эффект не наблюдается. Это означает, что имевшие место изменения в соотношениях компонентов, и, в первую очередь, уменьшение содержания оксида алюминия (см. табл. 23), который, как известно, существенно повышает химическую стойкость стекол, а также их тугоплавкость, оказывают более сильное влияние на химическую устойчивость данных стекол [122].

Для силикатных стекол давно известно и успешно применяется явление, имеющее название полищелочного эффекта, и заключающееся в том, что при некоем оптимальном соотношении мольных долей нескольких типов щелочных катионов электропроводность стекла резко снижается по сравнению с электропроводностью стекол соответствующих бинарных систем. Это объясняют тем, что разнородные атомы щелочных металлов заполняют различные координационные полости в структурной сетке, и компактность упаковки сетки растет, снижая подвижность катионов.

Нами изучены возможности полищелочного эффекта применительно к стеклам изучаемой системы. В табл. 26 приведены составы синтезированных стекол, содержащих от одного до трех щелочных катиона.

Таблица 26

Составы стекол, мол. %

№	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

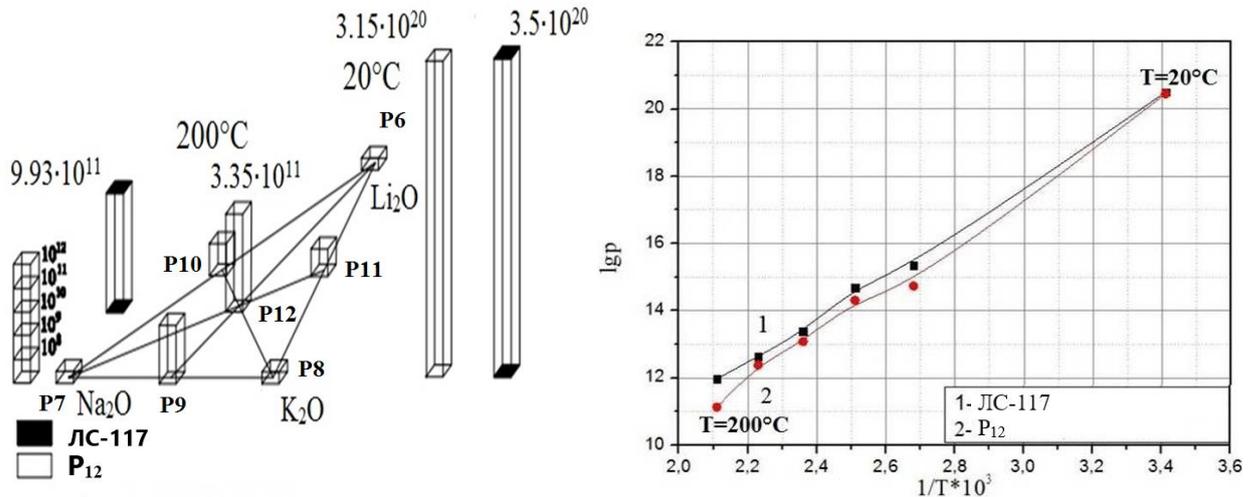
Таблица 27

Свойства полученных стекол

№	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	0,4	$2,1 \cdot 10^7$
P ₇	263	293	163	331	1,5	$3,8 \cdot 10^7$
P ₈	243	276	195	335	1,2	$4,2 \cdot 10^7$
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	0,7	$1,47 \cdot 10^8$
P ₁₂	247	282	171	324	0,32	$3,35 \cdot 10^{11}$

По данным таблицы 27 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. 31 приведена диаграмма зависимости удельных объемных электроспоротивлений стекол составов P₆-P₁₂ и свинцово-боросиликатного стекла ЛС-117, а также кривые ρ_v стекол P₁₂ и ЛС-117 при различных температурах.

Рис. 31. 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. Таким образом, в качестве легкоплавкой стеклоосновы бессвинцовых композиций целесообразно использовать состав P₁₂.

3.2.2 Синтез β -эвкриптита

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, оптимальным является β -эвкриптит, характеризующийся значением ТКЛР (20-300°C) $-86 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, плотности – 2660 кг/м³.

Попытки получить β -эвкриптит методом твердофазного синтеза не привели к получению требуемого материала. В связи с этим были проведены исследования по получению искомого наполнителя в два этапа. На первой стадии осуществлялась варка стекла состава Li₂O – 25; Al₂O₃ – 25; SiO₂ – 50 мол.% при 1450°C в течение 30 мин. Сваренную стекломассу отливали в воду. В результате было получено бесцветное прозрачное стекло, не имеющее визуальных признаков кристаллизации.

На второй стадии полученное стекло подвергалось термообработке. Для определения температур термообработки стекло было исследовано на

дериватографе NETZSCH STA 449F3 в интервале до 1000°C. Анализ показал наличие единственного экзоэффекта, обусловленного кристаллизацией стекла. Его начало отмечено при температуре 580°C, а максимум при 635°C. Поэтому для кристаллизации стекла была выбрана температура 700°C. Это несколько превышает значения, полученные в ходе дериватографических исследований, что должно обеспечить наибольшую завершенность процессов кристаллизации материала. Время выдержки при выбранной температуре составляло 1, 2 и 3 ч.

Рентгенографический анализ полученного материала показал, что во всех трех образцах присутствует единственная кристаллическая фаза β -эвкрипит (рис. 32). Присутствие других кристаллических фаз и гало, свидетельствующего о наличии остаточной стеклофазы, на полученных рентгенограммах не зафиксировано. При сравнении рентгенограмм образцов, имеющих различное время выдержки при температуре термообработки, был сделан вывод, что максимальная интенсивность пиков достигается при одночасовом времени выдержки, а, значит, дальнейшее увеличение этого параметра нецелесообразно.

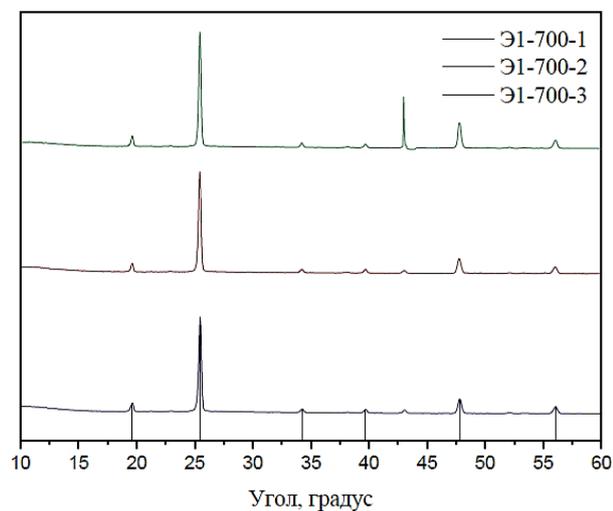


Рис. 32. Рентгенограммы образцов при выдержке 1, 2 и 3 ч

Таким образом, установлено, что β -эвкрипит может быть синтезирован путем кристаллизации стехиометрического состава стекла при температуре 700°C с выдержкой в течение 1 ч. В полученном материале эта кристаллическая фаза является единственной, наличие остаточной стеклофазы не обнаружено.

Подготовка и аттестация порошка β -эвкриптита осуществлялась согласно методике, описанной выше при подготовке порошка ТС.

3.2.3 Исследования свойств композиций на основе стекла Р₁₂ и β -эвкриптита

Подготовка композиций осуществлялась с учетом полученных при работе со свинецсодержащими припоями данных о смешивании, а именно механическим перемешиванием в смесителе на валках при скорости вращения 35 об./мин. в течение 4 часов.

На рис. 33 представлены результаты измерения значений ТКЛР стеклокомпозиций на основе стекла Р₁₂ с различным содержанием и дисперсностью наполнителя.

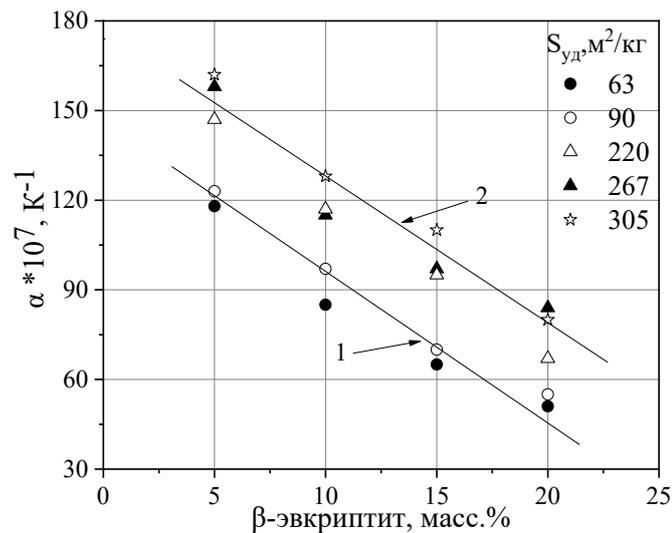


Рис. 33. Экспериментальные значения ТКЛР стеклокомпозиций в зависимости от содержания и величины $S_{уд}$ β -эвкриптита.

Кривая 1, построенная по МНК, характеризует зависимость ТКЛР от массового содержания β -эвкриптита, имеющего значения $S_{уд}$ ~ 90 м²/кг; выше нее расположена кривая 2, характеризующая зависимость ТКЛР от массового содержания β -эвкриптита, имеющего значения $S_{уд}$ 300 м²/кг. Незначительные отклонения находятся в пределах погрешности измерений.

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 $40 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. На рис. 34 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. 34, кривые, соответствующие $S_{уд}$ 267, 305 $\text{м}^2/\text{кг}$) при концентрации 20 масс.% уже достигают критически низкого значения растекаемости, сохраняя при этом ТКЛР $\sim 80 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ (рис. 33, кривая 2). В связи с этим, для достижения требуемого уровня ТКЛР при сохранении достаточной растекаемости, следует использовать порошки β -эвкриптита с $S_{уд} \sim 90 - 220 \text{ м}^2/\text{кг}$.

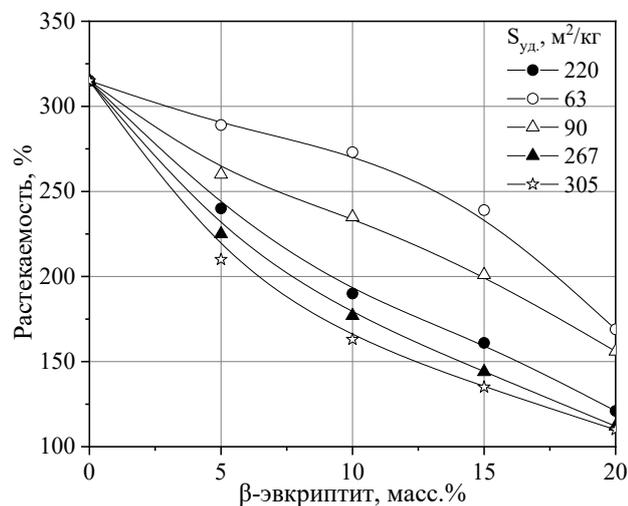
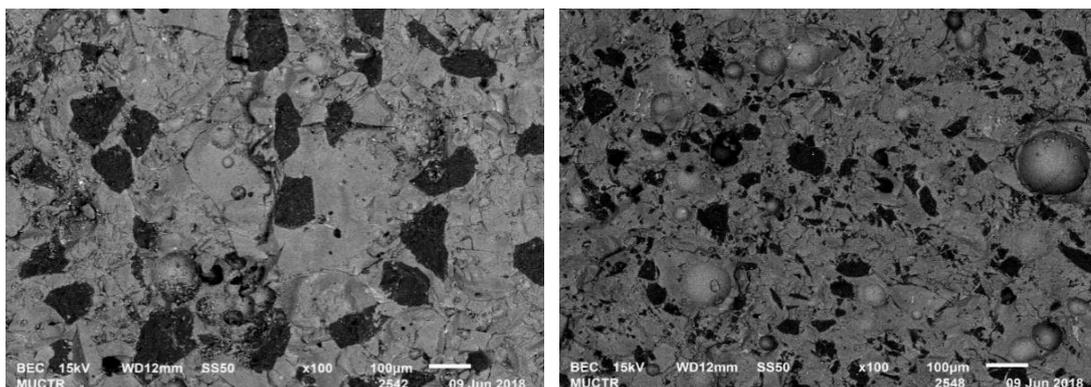


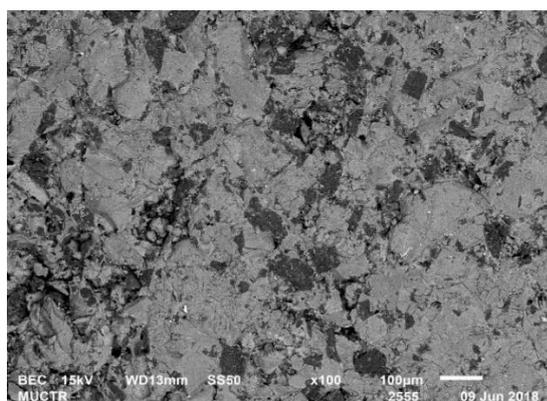
Рис. 34. Влияние концентрации и значения $S_{уд}$ β -эвкриптита на свойства стеклокомпозиций

Для исключения вероятности частичного взаимодействия расплава стекла и наполнителя в момент спаивания, образцы стеклокомпозиций были исследованы при помощи СЭМ (рис. 35).



а

б



в

Рис. 35. СЭМ-микрофотографии спеченных образцов композиций на основе стекла Р₁₂ и β-эвкрипитита с различным значением удельной поверхности последнего: 63 (а), 220 (б) и 305 м²/кг (в).

На рис. 35 серая матрица представляет собой легкоплавкое стекло, а темные вкрапления – распределенную кристаллическую фазу. Частицы β-эвкрипитита 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.

3.3 Причины зависимости ТКЛР и дисперсности наполнителей. Расчет упругих характеристик

В ходе проведенных исследований, в двух стеклообразующих системах независимо от типа наполнителя реализуется одна и та же, и весьма сильная, зависимость ТКЛР композитов от дисперсности кристаллического наполнителя.

Любое твердое тело характеризуется некоторой величиной поверхностной энергии, определяемой работой необходимой для перемещения внутренней частицы твердого тела на его поверхность. Следовательно, увеличение $S_{уд}$ приводит к росту поверхностной энергии за счет увеличения числа активных частиц [123]:

$$\Delta G_{пов} = \sigma \cdot \Delta s \quad (8)$$

где $\Delta G_{пов}$ – изменение поверхностной энергии, σ – поверхностная энергия (приблизительно равная поверхностному натяжению), Δs – изменение площади поверхности.

Измельчение материала представляет собой многократно повторяющиеся элементарные акты разрушения его частиц под механическим воздействием. При соударении мелющих тел с частицами измельчаемого вещества, часть энергии удара запасается в измельчаемом веществе в виде дефектов его структуры. Когда к кристаллу прикладывают механическое напряжение, то прежде чем разрушиться, он проходит стадии упругой, а затем пластической деформации. При малых напряжениях кристалл деформируется упруго. После снятия нагрузки начальная форма полностью восстанавливается. В области упругости связь между деформацией и напряжением подчиняется закону Гука:

$$P = \varepsilon \cdot E \quad (9)$$

где P – напряжение, ε – относительное удлинение, E – коэффициент пропорциональности Юнга (модуль упругости).

ТКЛР, модуль упругости и коэффициент Пуассона (выраженные коэффициентом всестороннего сжатия k) веществ сложного состава связаны между собой соотношением Кингери (6), которое уже применялось в этой работе ранее.

Эта формула позволяет произвести расчеты упругих характеристик наполнителей с различными $S_{уд}$, используя экспериментальные данные о величинах ТКЛР стеклокомпозиций.

Для разрабатываемых композитов она имеет вид:

$$\alpha = \frac{\alpha_{лс} \cdot k_{лс} \cdot \frac{F_{лс}}{\rho_{лс}} + \alpha_{н} \cdot k_{н} \cdot \frac{F_{н}}{\rho_{н}}}{k_{лс} \cdot \frac{F_{лс}}{\rho_{лс}} + k_{н} \cdot \frac{F_{н}}{\rho_{н}}}, \quad (10)$$

где индекс «лс» означает характеристики, присущие легкоплавким стеклам ЛС-117 или P12, а «н» – наполнителям ТС и β -эвкриптит.

Для удобства работы с уравнением, заменим $k_{лс} \cdot \frac{F_{лс}}{\rho_{лс}}$ на переменную b , а $k_{н} \cdot \frac{F_{н}}{\rho_{н}}$ – на c . Таким образом:

$$\alpha = \frac{\alpha_{лс} \cdot b + \alpha_{н} \cdot c}{b + c}, \text{ решая это уравнение относительно } c, \text{ получаем:}$$

$$c = \frac{(\alpha_{лс} - \alpha) \cdot b}{\alpha - \alpha_{н}},$$

а возвращаясь к исходным данным, формула приобретает вид:

$$k_{н} = \frac{k_{лс} \cdot \frac{F_{лс}}{\rho_{лс}} \cdot (\alpha_{лс} - \alpha)}{\alpha - \alpha_{н}} \cdot \frac{\rho_{н}}{F_{н}} \quad (11)$$

Данные о свойствах компонентов, входящих в состав композиций и необходимых для осуществления расчета, представлены в табл. 28.

Таблица 28

Свойства компонентов стеклокомпозиций

Компонент	ТКЛР, $\cdot 10^7 \text{ K}^{-1}$	ρ , кг/м ³	k
ЛС-117	117	6330	0,071
ТС	2	7300	
P12	171	2850	0,103
β -эвкриптит	-86	2660	

Среднеарифметические коэффициенты всестороннего сжатия ($k_{ср}$) с учетом среднеквадратичного отклонения (σ), рассчитанные в зависимости от $S_{уд}$ наполнителей, представлены в табл. 29.

Таблица 29.

Значения k_{cp} порошков ТС и β -эвкрипитита для различных величин $S_{уд}$

$S_{уд. \text{ ТС, м}^2/\text{кг}}$	53	84	106	130	148
$k_{cp \text{ ТС} \pm \sigma}$	0,304±0,062	0,192±0,031	0,066±0,005	0,064±0,003	0,069±0,013
$S_{уд. \beta\text{-эвкрипитита, м}^2/\text{кг}}$	63	90	220	267	305
$k_{cp \beta\text{-эвкрипитита} \pm \sigma}$	0,407±0,105	0,351±0,083	0,207±0,038	0,189±0,110	0,155±0,108

Из таблицы 29 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.

Прибор ПСХ-11 SP, с помощью которого были получены данные о величинах $S_{уд.}$, также позволяет определять средний диаметр (d_{cp}) частиц измеряемого порошка, исходя из предположения, что все частицы имеют сферическую форму. В табл. 30 приведены средние размеры частиц наполнителей в соответствии со значением их $S_{уд.}$.

Таблица 30

Значения d_{cp} и $S_{уд}$ наполнителей

$S_{уд. \text{ ТС, м}^2/\text{кг}}$	53	84	106	130	148
$d_{cp \text{ ТС, мкм}}$	15,5	9,8	7,8	6,3	5,6
$S_{уд. \beta\text{-эвкрипитита, м}^2/\text{кг}}$	63	90	220	267	305
$d_{cp \beta\text{-эвкрипитита, мкм}}$	35,8	25,1	10,3	8,4	7,4

Имеющиеся данные позволяют проанализировать изменения упругих характеристик наполнителей в зависимости от среднего размера их частиц, изображенные для большей наглядности в виде графика (рис. 36).

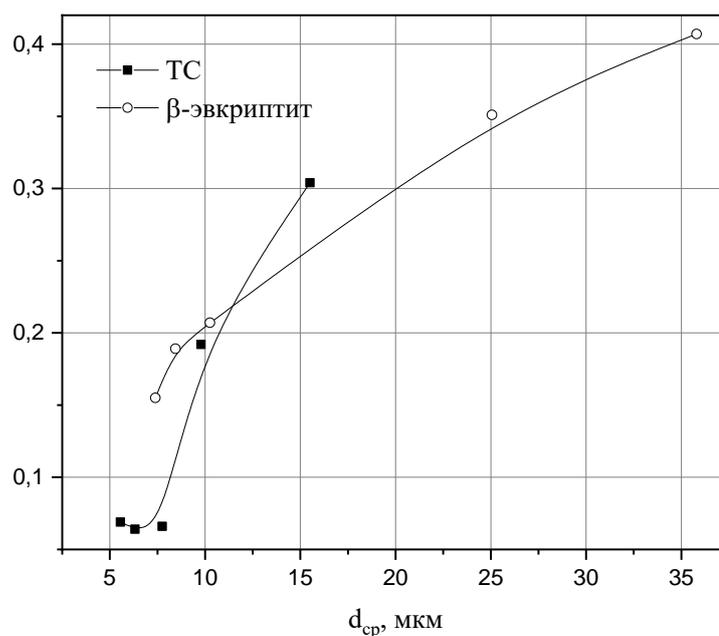


Рис. 36. Зависимость k и $d_{ср}$ наполнителей

На графике отчетливо видно, что упругие свойства наполнителей уменьшаются по мере их измельчения во всем интервале исследуемой дисперсности. Для β-эвкрипитита это изменение носит практически линейный характер, а в случае с ТС k достигает своего минимума при $d_{ср}$ менее ~ 8 мкм ($S_{уд.}$ $106 \text{ м}^2/\text{кг}$) и более не изменяется.

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» (Приложение 1) 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 $65-70 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ для вакуумплотного низкотемпературного спаивания изделий из алюмооксидной керамики при температуре ниже 420°C.
4. Установлено, что значением ТКЛР стеклокомпозиции как в системе PbO–B₂O₃, 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. Так, для 30 масс. % ТС со значением $S_{уд}$ 84 м²/кг ТКЛР композиции на основе ЛС-117 составляет $60 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, а для ТС со значением $S_{уд}$ 130 м²/кг – $80 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. В случае с β-эвкриптитом при его концентрации в 10 масс.% ТКЛР припоя на основе стекла P₁₂ может быть как $88 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ для наполнителя с $S_{уд}$ 63 м²/кг, так и $119 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ при $S_{уд}$ 220 м²/кг.
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 ЛИТЕРАТУРЫ

1. Павлушкин Н.М., Журавлев А.К. Легкоплавкие стекла. М.: Энергия. Москва, 1970. 143 с.
2. Корякова З., Битт В. Легкоплавкие стекла с определенным комплексом физико-механических свойств // Компоненты и технологии. 2004. №5. С. 45-48.
3. Döhler F., Zscheckel T., Kasch S., Schmidt T., Patzig C., Höche T., Rüssel C. Crystallization and microstructure of a glass seal for rapid laser sealing in the system $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ // Journal of Materials Science. 2018. Volume 53, Issue 24. Pp. 16207-16219.
4. Emami S., Martins J., Madureira R., Hernandez D., Bernardo G., Mendes J., Mendes, A. Development of hermetic glass frit encapsulation for perovskite solar cells // Journal of Physics D: Applied Physics. 2019. Volume 52, Issue 7, p.074005.
5. Emami S., Martins J., Andrade L., Mendes J., Mendes A. Low temperature hermetic laser-assisted glass frit encapsulation of soda-lime glass substrates // Optics and Lasers in Engineering. 2017. 96, pp.107-116.
6. Fan Z., Diao X., Liu M., Zhang Y., Huang Z., Yan H. On-line monitoring of sealing glass in electrical penetration assembly based on femto-laser inscribed fiber Bragg grating sensors // Optics express. 2019. Volume 27, Issue 2. Pp. 608-620.
7. Mingze L., Zhichun F., Xingzhong D., He Y. Residual Stress Measurement of Sealing Glass Based on Optical Fiber Sensing Technology. In 2018 26th International Conference on Nuclear Engineering (pp. V002T03A027-V002T03A027). American Society of Mechanical Engineers.
8. Павлушкин Н.М. Химическая технология стекла и ситаллов. М.: Стройиздат. Москва, 1983. 277 с.
9. Шелби Дж. Структура, свойства и технология стекла. М.: Мир. Москва, 2006. 270 с.
10. Директива RoHS 2011/65/EU - Ограничение содержания вредных веществ.
11. Weyl W. Atomistic Interpretation of the Melting of Simple Compounds // Journal of Physical Chemistry. 1955. V. 59. № 2. P. 147-151.

12. Hoffman L.C., Kupinski T.A., Thakur R.L., Wely W.A. The Low-temperature viscosity of glass // *Journal of Society of Glass Technology*. 1952. V. 36. P. 196-216.
13. King B.W., Tripp H. P., Duckworth W.H. Nature of adherence of porcelain enamels to metals // *Journal of the American Ceramic Society*. 1959. V. 42. P. 504-525.
14. Pask J.A., Fulrath R. M. Fundamentals of Glass-to-Metal Bonding: VIII, Nature of Wetting and Adherence // *Journal of the American Ceramic Society*. 1962. V. 45. P. 592-596.
15. Borom M.P., Pask J.A. Role of «Adherence Oxides» in the Development of Chemical Bonding at Glass-Metal Interfaces // *Journal of the American Ceramic Society*. 1966. V. 49. P. 1-6.
16. Brennan J.J., Pask J.A. Effect of Composition on Glass-Metal Interface Reactions and Adherence // *Journal of the American Ceramic Society*. 1973. V. 56. P. 58-62.
17. Donald W. Preparation, properties and chemistry of glass and glass-ceramic-to-metal seals and coatings // *Journal of materials science*. 1993. V. 28. P. 2841-2886.
18. Khachatryan H., Baek S.-H., Lee S.-N., Kim H.-K., Kim M., Kim K.-B. Metal to glass sealing using glass powder: Ion induced crystallization of glass // *Materials Chemistry and Physics*. 2019. Volume 226. Pp. 331-337.
19. Kordes E. Physikalisch-chemische Untersuchungen über den Feinbau von Gläsern. I. Mitteilung. Die Molrefraktion binärer Phosphat-, Silikat- und Boratgläser // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 1939. Bd 241. №1. S. 1-38.
20. Goleus V.I., Hordieiev Y.S., Nosenko A.V. Properties of low-melting glasses in the system $PbO-ZnO-B_2O_3-SiO_2$ // *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2018, No. 4, pp. 92-96
21. Легкоплавкое стекло: пат. 2152909 Рос.Федерация. №98102550/03; заявл. 16.02.1998; опубл. 20.07.2000. Бюл. №20. 4 с.
22. Стекло для стеклокристаллического стеклоцемента: пат. 2237624 Рос. Федерация. № 2003106717/03; заявл. 11.03.2003; опубл. 10.10.2004. Бюл. №28. 4 с.

23. Low melting oxide glass: patent 3408212 U.S. № 461325; filed 04.06.1965; patented 29.10.1968. 3 p.
24. Sealing glass composition: patent 4186023 U.S. №901467; filed 01.05.1978; patented 29.06.1980. 6 p.
25. Merker L., Wondratschek H. Einige phisikalische Eigenschaften von Bleisilikat– Glasern mit Hohen Sulphatenhalt // Glastechnische berichte. 1959. Bd 32. №2. P. 54-58
26. Sealing glass compositions: patent 5013360 U.S. №407470; filed 15.09.1989; patented 07.05.1991. 7 p.
27. Lead-zinc-boron sealing glass compositions: patent 3963505 U.S.№418247; filed 23.11. 1973; patented15.06.1976. 6 p.
28. ГОСТ 10134.1-82. Стекло неорганическое и стеклокристаллические материалы. Методы определения водостойкости при 98 °С.
29. Стекло для защиты полупроводниковых приборов: АС 543625 СССР. № 2152080/33; заявл. 07.07.1975; опубл. 25.01.1977. Бюл. №3. 2 с.
30. Стекло: АС 672165 СССР. №2504476/29-33; заявл. 06.06.1977; опубл. 05.07.1979. Бюл. №25. 3 с.
31. Китайгородский И.И., Карпеченко В.Г. Значимость поляризационных свойств ионов при разработке легкоплавких стекол // Стекло и керамика. 1962. №11. С. 10-13.
32. Cheng Y., Xiao H., Guo W. Influence of compositions on sealing temperature and properties of lead borate non-crystallizing sealing glasses // Materials Science and Engineering: A. 2007. Volume 464, Issue 1-2 Pp. 210-215. и Cheng Y., Xiao H. N., Guo W. M. Effects of GeO₂ on Structure and Properties of PbO-B₂O₃-ZnO Glass // Journal of Inorganic Materials. 2006. Volume 21, Issue 3. Pp. 533-538.
33. Ghosh A., Chaudhuri B.K. Anomalous conductivity and other properties of V₂O₅– P₂O₅ glasses with Bi₂O₃ or Sb₂O₃ // Jornal of Non-Crystalline Solids. 1988. №103. P. 83-92.

34. Krishna M., Smith M.J., Westman A.E.R. Constitution of Mixed-Alkali Phosphate Glasses: I, Constitution of Constant Lithium Variable Sodium-Potassium Phosphate Glasses // *Journal of the American Ceramic Society*. 1961. V. 44. № 3. P. 97-105.
35. Maeder T. Review of Bi₂O₃ based glasses for electronics and related applications // *International Materials Reviews*. 2013. V. 58. №1. P. 3-40.
36. Brow R.K. Review: the structure of simple phosphate glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2000. V. 263-264. P. 1-28.
37. Li X., Xiao Z., Luo M., Dong X., Du T., Wang Y. Low melting glasses in ZnO-Fe₂O₃-P₂O₅ system with high chemical durability and thermal stability for sealing or waste immobilization // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2017. 469, pp.62-69.
38. Shin J. Y., Cha J., Ryu B. K. Effect of Bi₂O₃ on thermal, chemical durability, and bonding properties of V₂O₅-P₂O₅-TeO₂ glasses for low-temperature sealing glass // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 2018. Volume 126. Issue 7. Pp. 557-562.
39. Lead-free low softening point glass: patent 6989340 U.S. №10/842673; filed 11.05.2004; patented 17.11.2005. 5 p.
40. Lead-free tin silicate-phosphate glass and sealing material: patent 6617269 U.S. №09/863085; filed 22.05.2001; patented 14.02.2002. 4 p.
41. Jiang X., Li Z., Zhuang H., Tang D., Chen K., Zhang T. Stable phosphate-based glass for low-temperature sealing applications: Effect of Si₃N₄ dopant // *Ceramics International*. 2018. Volume 44. Issue 16. Pp. 20227-20231.
42. Murthy M.K., Scroggie B. Properties of glasses in system B₂O₃-GeO₂ // *Physics and chemistry of glasses*. 1966. V. 7. №2. P. 68-69.
43. Chambers R. S., Frank P. Gerstle Jr., Monroe S. L. Viscoelastic Effects in a Phosphate Glass-Metal Seal // *Journal of the American Ceramic Society*. 1989. V. 72. № 6. P. 929-932.
44. Donald W., Metcalfe B.L., Morris A.E.P. Influence of transition metal oxide additions on the crystallization kinetics, microstructures and thermal expansion characteristics of a lithium zinc silicate glass // *Journal of Materials Science*. 1992. V. 27. №11. P. 2979-2999.

45. Kataoka N. Calculation of the thermal expansion coefficient of high lead oxide low temperature glass // Osaka Kogyo Giza Shikenjyo Kyou. 1972. V. 23 (4). P. 204-213.
46. Glass-to-metal seal: Pat. 2392314 U.S. №477735; filed 02.03.1943; patented 08.01.1946. 5 p.
47. Morena R. Phosphate glasses as alternatives to Pb-based sealing frits // Journal of Non-Crystalline Solids. 2000. V. 263-264. №3. P. 382-387.
48. Non-lead sealing glasses: patent 5246890 U.S. №924107; filed 03.08.1992; patented 21.09.1993. 7 p.
49. Non-lead sealing glasses: patent 5281560 U.S. №78648; filed 21.06.1993; patented 25.01.1994. 8 p.
50. Tin borophosphate glass comprising SnO, B₂O₃, and P₂O₅ as main components: patent 6306783 U.S. № 09/496522; filed 02.02.2000; patented 23.10.2001. 5 p.
51. Kim D. H., Hwang C. W., Kim N. J., Im S. H., Gwoo D. G., Kim T. H., Cha J. M., Ryu B. K. Effects of Substituting B₂O₃ for P₂O₅ on the Structure and Properties of SnO-P₂O₅ Glass Systems // Journal of the Korean Ceramic Society. 2011. Volume 48. Issue 1. Pp. 63-68.
52. Bing Zhang, Qi Chena, Li Song, Huiping Li, Fengzhen Hou, Jinchao Zhang. Fabrication and properties of novel low-melting glasses in the ternary system ZnO–Sb₂O₃–P₂O₅ // Journal of Non-Crystalline Solids. 2008. V. 354. №18. P. 1948-1954.
53. Nalin M., Poulain M., Ribeiro S.J.L., Messaddeq Y. Antimony oxide based glasses // Journal of Non-Crystalline Solids. 2001. V. 284. № 1-3. P. 110-116.
54. Da N., Krolkowski S., Nielsen K. H., Kaschta J., Wondraczek L. Viscosity and softening behavior of alkali zinc sulfophosphate glasses // Journal of the American Ceramic Society. 2010. Volume 93, Issue 8. Pp. 2171-2174.
55. Brow Richard K. Nature of Alumina in Phosphate Glass: I, Properties of Sodium Aluminophosphate Glass // Journal of the American Ceramic Society. 1993. V. 76. №4. P. 913-918.

56. Marino A.E., Arrasmith S.R., Gregg L.L., Jacobs S.D., Chen G.J., Duc Y.J. Durable phosphate glasses with lower transition temperature // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2001. V. 289. № 1-3. P. 37-41.
57. Zhao H.-S., Li Y.-Q., Zhou W.-C., Luo F., Tang C.-H. Preparation and properties of $\text{MoO}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Fe}_2\text{O}_3$ glasses // *Journal of Inorganic Materials*. 2005. Volume 20. Issue 3. Pp. 563-569.
58. Niida H., Takahashi M., Uchino T., Yoko T. Preparation and structure of organic-inorganic hybrid precursors for new type low-melting glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2002. V. 306. № 3. P. 292-299.
59. Ghosh A., Chaudhuri B.K. Anomalous conductivity and other properties of $\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ glasses with Bi_2O_3 OR Sb_2O_3 // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1988. V. 103. № 1. P. 83-92.
60. Koudelka L., Subcik J., Mosner P., Montagne L., Delevoye L. Structure and properties of Sb_2O_3 -containing zinc borophosphate glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2007. V. 353. № 18-21. P. 1828-1833.
61. Yu X., Day D.E., Long G.J., Brow R.K. Properties and structure of sodium-iron phosphate glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1997. V. 215, № 1. P. 21-31.
62. Karim M.M., Holland D. Physical properties of glasses in the system SnO-SiO_2 // *Physics and chemistry of glasses*. 1995. V. 36, № 5. P. 206-210.
63. Warren B.E., Bisce J. The structure of silica glass by x-ray diffraction studies // *Journal of the American Ceramic society*. 1938. V. 21. № 2. P. 49-54.
64. Fanrong Z., Zongqiang M., Ruifeng G., Haiou Q. Characteristics of $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ glass sealants for low temperature solid oxide fuel cells. 2008. In *Proceedings of ISES World Congress 2007 (Vol. I–Vol. V)* (pp. 2777-2780). Springer, Berlin, Heidelberg.
65. Ouis M.A., ElBatal H.A. Comparative studies of IR spectra, optical and thermal properties of binary $\text{CdO-B}_2\text{O}_3$, $\text{SrO-B}_2\text{O}_3$, and $\text{BaO-B}_2\text{O}_3$ // *Silicon*. 2017. Volume 9. Issue 5. Pp. 703-710.
66. Doremus R. H., Tomozawa M. *Glass I, Interaction with Electromagnetic Radiation: Treatise on materials science and technology volume 12* (1979). Publisher: Elsevier. 349 p.

67. Coating materials: patent 1205652(A) GB. №5510067; filed 04.12.1967; patented 16.09.1970. 22 p.
68. Dale A. E., Stanworth J. E. The development of some very soft glasses // Journal of the Society of Glass Technology. 1949. V. 33. P. 167-176.
69. Sealing glass: patent 1563790 GB. №2476778; filed 31.05.1978; patented 02.04.1980. 5 p.
70. Brow R. K., Tallant D. R. Structural design of sealing glasses // Journal of Non-Crystalline Solids. 1997. V. 222. P. 396-406.
71. Bunker B.C., Kirkpatrick R.J., Brow R.K., Turner G.L., Nelson C. Local Structure of Alkaline-Earth Boroaluminate Crystals and Glasses: II, ^{11}B and ^{27}Al MAS NMR Spectroscopy of Alkaline-Earth Boroaluminate Glasses // Journal of the American Ceramic Society. 1991. V. 74. I. 6. P. 1430-1438.
72. Manthina V., Song G., Singh P., Mahapatra M. K. Silica-free sealing glass for sodium-beta alumina battery // International Journal of Applied Ceramic Technology. 2018, pp. 1-9.
73. Dalton R.H. Solder glass sealing // Journal of the American Ceramic Society. 1956. V. 39. I. 3. P. 109-112.
74. Lee H. S., Hwang J. H., Lim T. Y., Kim Y. H., Lee S. H., Kim I. W., Lee J. K. Lead free, Low temperature sealing materials for soda lime glass substrates in Plasma Display Panel (PDP) // Proceedings of International Meeting on Information Display. 2008. Volume 8. Pp 373-376. Ilsan, South Korea.
75. Lee H. S., Hwang J. H., Lim T. Y., Kim J. H., Lee S. H., Kim I. W., Kim N.S., Kim H. S. Effect of TiO_2 on the properties of $\text{ZnO-V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ low temperature sealing glasses // Korean Journal of Materials Research. 2009. Volume 19. Issue 11. Pp. 613-618.
76. Denton E.P., Rawson H. Low Expansion "Solder" Glasses in the System $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ // Journal of the Society of Glass Technology. 1956. V. 40. P. 252-259.
77. Chung W. J., Song H. S., Lee S. H. Thermal and structural role of additives in $\text{P}_2\text{O}_5\text{-ZnO-Sb}_2\text{O}_3$ glass for low expansion sealing materials // Metals and Materials International. 2012. Volume 18. Issue 1. Pp. 109-113

78. Hermetic sealing composition: patent 5733828 U.S. №797118; filed 10.02.1997; patented 31.03.1998. 5 p.
79. Bismuth-containing lead-free glass enamels and glazes of low silica content: patent 5252521 U.S. №963410; filed 19.10.1992; patented 12.10.1993. 4 p.
80. Chemical resistant lead-free glass frit compositions: patent 4554258 U.S. №625385; filed 28.06.1984; patented 19.11.1985. 5 p.
81. Glass composition, sealing glass for magnetic head and magnetic head using the same: patent 6778355 U.S. №1003004; filed 01.05.2001; patented 17.08.2004. 11 p.
82. Lead-free glass frit composition: patent 4892847 U.S. №206250; filed 13.06.1988; patented 09.01.1990. 6 p.
83. Xiao Z., Wang Y., Han R., Luo M. Structure and properties of ZnO–BaO–Bi₂O₃–B₂O₃ glasses for low temperature sealing applications. *Glass Technology-European Journal of Glass Science and Technology Part A*. 2016. Volume 57. Issue 1- Pp. 20-26.
84. Zhou J. L., Lu A. X., Li J., Luo Z. W., Li S. H., Li J. H. Preparation of Bismuthate Glass-ceramics Used for Sealing // *Journal of Wuhan University of Technology*. 2011. Volume 33. Issue 3. Pp. 10-14.
85. He F., Deng D. W., Wang J. Effect of Bi₂O₃ Contents on sintering property of Bi₂O₃-ZnO-B₂O₃ system low-melting electronic sealing glass // *Journal of Wuhan University of Technology*. 2009. Volume 31. Issue 22. Pp. 33-35.
86. Lead-free glass composition and its use: patent 5843853 U.S. №905744; filed 04.08.1997; patented 01.12.1998. 5 p.
87. Naito T., Matsuda A., Shiojiri D., Aoyagi T., Sawai Y., Fujieda T., Tachizono, S., Yoshimura K., Hashiba Y., Yoshimoto M. Influence of P₂O₅/TeO₂ composition ratio on the physical properties of V₂O₅–P₂O₅–TeO₂ glasses for lead-free low-temperature sealing // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 2013. Volume 121. Pp. 452-456.
88. Naito T., Aoyagi T., Sawai Y., Tachizono S., Yoshimura K., Hashiba Y., Yoshimoto M. Lead-Free Low-Melting and Semiconductive Vanadate Glass Applicable to Low-Temperature Sealing // *Japanese Journal of Applied Physics*. 2011. 50(8R), 088002.
89. Wang F., Dai J., Shi L., Huang X., Zhang C., Li X., Wang L. Investigation of the melting characteristic, forming regularity and thermal behavior in lead-free V₂O₅-

- B_2O_3 - TeO_2 low temperature sealing glass // Materials Letters. 2012. Volume 67. Issue 1. Pp. 196-198.
90. Umbila E. Lättsmälta glas // Glasteknisk Tidskrift. 1963. V. 18. I. 5 P. 122-129.
91. Sealing glass compositions: patent 5336644 U.S. №89370; filed 09.07.1993; patented 09.08.1994. 10 p.
92. 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.
93. Glaeser A.M., Shalz M.L., Dalgleish B.J., Tomsia A.P. A transient FGM interlayerbased approach to joining ceramics [Functionally gradient materials] // Conference: 2nd international symposium on functionally gradient materials (FGM), San Francisco, CA (USA). 1992.
94. Стеклокомпозиционный материал: пат. 2059581 Рос. Федерация. №93026494, заявл. 17.05.1993; опубл. 10.05.1996. Бюл. №33. 2 с.
95. Балкевич В.Л. Техническая керамика. Учеб. пособие для ВУЗов. М.: Стройиздат, 1984. 256 с.
96. Кингери У.Д. Введение в керамику. М.: Стройиздат, 1967. 500 с.
97. Композиция легкоплавкого стеклокристаллического материала: пат. 2197441 Рос. Федерация. № 2000113173; заявл. 29.05.2000; опубл. 27.01.2003. Бюл. №3. 6 с.
98. Стекло: АС 1316986 СССР. №4005265/29-33; заявл. 27.12.1985; опубл. 15.06.1987. Бюл. №22. 3 с.
99. Композиция для легкоплавкого припоечного материала: пат. 2053211 Рос. Федерация. № 915026372; заявл. 23.09.1991; опубл. 27.01.1996. Бюл. № 3. 3 с.
100. Low temperature sealing composition: patent 5346863 U.S. №164136; filed 08.12.1993; patented 13.09.1994. 7 p.
101. Low melting glass composition: patent 0405622 E.U. №901164756; filed 19.02.1987; patented 02.01.1991. Bulletin 91/01. 12 p.

102. Композиция для спаивания: АС 958354СССР. №3004956/29-33; заявл. 17.11.1980; опубл. 15.09.1982. Бюл. № 34. 2 с.
103. Способ получения легкоплавкой стеклокомпозиции: пат. 2614844 Рос. Федерация. №2016112576; заявл. 04.04.2016; опубл. 29.03.2017. Бюл. №10. 10 с.
104. Brochu M., Gauntt B. D., Shah R., Loehman R. E. Comparison Between Micrometer-and Nano-Scale Glass Composites for Sealing Solid Oxide Fuel Cells // Journal of the American Ceramic Society. 2006. Volume 89. Issue 3- Pp. 810-816.
105. Калинин В.Б., Княжер Г.Б., Лаптев А.Г., Сигаев В.Н., Шашков А.Ю. Новые наполнители для легкоплавких припоечных стеклокомпозиций // Электронная промышленность. 1987. № 6. С. 31-34.
106. Low melting glass, sealing composition and sealing paste: patent 20060105898A1 U.S. №11262746; filed 01.11.2005; patented 18.05.2006. 13 p.
107. Low melting point glass and glass ceramic composition: patent US6355586B1 U.S. №09494434; filed 31.01.2000; patented 12.03.2002. 10 p.
108. Lead-free frits for plasma display and other glass devices utilizing glass sealing materials: patent US20090011915A1 U.S. №11511642; filed 29.08.2006; patented 08.01.2009. 11 p.
109. Glass composition for sealing and sealed material: patent CN101484396B China. № CN2007825662; filed 11.07.2006; patented 04.06.2007. 27 p.
110. Sealing composition for aluminous ceramic package: patent JPH11171589A Japan. № JP33909597A; filed 09.12.1997; patented 29.06.1999. 3 p.
111. Dai S., Rodriguez M. A., Griego J. J. Sealing glass-ceramics with near linear thermal strain, Part I: process development and phase identification // Journal of the American Ceramic Society. 2016 Volume 99. Issue 11. Pp. 3719-3725
112. Состав покрытия для герметизации трубчатого электронагревателя: АС 1705249 СССР. № 4778431/33; заявл. 05.01.1990; опубл. 15.01.1992. Бюл. №2. 3с.
113. Припоечная стеклокомпозиция: АС СССР № 1209627; заявл. 23.08.1984; опубл. 07.02.1986. Бюл. №5. 2 с.

114. Геодакян Д. А., Петросян Б. В., Геодакян К. Д. Проектирование и синтез легкоплавких стеклоприпоев с предварительно заданными свойствами // Стекло и керамика. 2007. № 9. С. 27-33.
115. Смоленский, Г. А. Новые сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики // Успехи физических наук. 1957. Т. 62. № 1. С. 41-69.
116. Jonker G. H., Van Santen J. H. De dielectrische eigenschappen van titanaten van het perofskiet-type // Chem Weekbl. 1947. V.43. P. 672-679.
117. Zhang J., Celestian A., Parise J. B., Xu H., Heaney P. J. A new polymorph of eucryptite (LiAlSiO_4), β -eucryptite, and thermal expansion of α - and β -eucryptite at high pressure // American Mineralogist. 2002. V. 87. P. 566–571.
118. Беляков А.В., Сигаев В.Н. Физико-химические основы процессов механического измельчения неорганических неметаллических материалов: учеб. пособие / РХТУ им. Д.И.Менделеева. М., 2001. 60 с.
119. Cole S.S., Espenschied H. Lead Titanate: Crystal Structure, Temperature of Formation, and Specific Gravity Data // Journal of Physical Chemistry. 1937. V. 41. I. 3. P. 445-451.
120. Саркисов П.Д. Технология стекла. Справочные материалы. М.: Москва, 2012. 647 с.
121. Wei T.Y., Hu Y., Hwa L.G. Structure and elastic properties of low-temperature sealing phosphate glasses // Journal of Non-Crystalline Solids. 2001. V.288. I. 1-3. P. 140-147.
122. 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.
123. Молчанов В.И., Селезнева О.Г., Жирнов Е.Н. Активация минералов при измельчении. - М.: Недра, 1988. - 208 с.

Приложение 1

Министерство образования и науки Российской Федерации
 Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
 профессионального образования
 «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

УТВЕРЖДАЮ
 Первый заместитель генерального
 директора ОАО «Композит»



А. Н. Тимофеев

« 05 » 08 2015 г.

УТВЕРЖДАЮ
 И.О. Ректора
 РХТУ им. Д.И. Менделеева



В.М. Аристов

« 01 » 08 2015 г.

УТВЕРЖДАЮ
 Технический директор
 АО «НПО автоматики»



В.С. Уксусов

« 18 » 08 2015 г.

ПОРОШКИ СТЕКЛА ПРИПОЕЧНОГО
МАРОК С66-15 и С66-15/1
Технические условия
 ТУ 5929-014-02066492-2015

Дата введения _____

СОГЛАСОВАНО
 Начальник отделения 0230
 ОАО «Композит»



С.Н. Гладких
 « 03 » 08 2015 г.

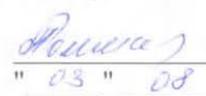
РАЗРАБОТАНО
 Зав. кафедрой химической технологии
 стекла и ситаллов РХТУ
 им. Д.И. Менделеева
 Директор Центра оптического стекла
 В.Н. Сигаев
 « 03 » 08 2015 г.

Начальник БНИОС-8
 ОАО «Композит»



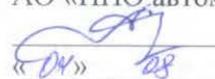
Е.Ю. Гаврючин
 « 03 » 08 2015 г.

Начальник отдела стандартизации и
 сертификации



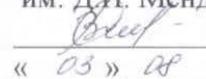
Л.В. Полякова
 " 03 " 08 2015 г.

Главный технолог
 АО «НПО автоматики»



А.Н. Турицин
 « 04 » 08 2015 г.

Старший научный сотрудник РХТУ
 им. Д.И. Менделеева



В.И. Савинков
 « 03 » 08 2015 г.

Москва
 2015

Инь.№ подл.	Подпись и дата

Настоящие технические условия (ТУ) распространяются на порошки стекла припоечного: марки С66-15 и марки С66-15/1 (далее порошки стекла).

Порошки стекла предназначены для изготовления стеклоцементной пасты. Порошки стекла обеих марок представляют собой мелкодисперсный сыпучий материал светло желтого или желтого цвета, который является композиционным материалом, состоящим из легкоплавкого стекла марки ЛС 113 и кристаллических наполнителей. В марке С66-15 в качестве кристаллического наполнителя содержится титанат свинца, в марке С66-15/1 – титанат свинца и циркон.

Запись условного обозначения порошка стекла при заказе, в нормативной или технической документации должна включать:

- наименование продукции и ее марку;
- обозначение настоящих ТУ.

Пример условного обозначения: «Порошок стекла припоечного С66-15 ТУ 5929-014-02066492-2015» или «Порошок стекла припоечного С66-15/1 ТУ 5929-014-02066492-2015»

1 ТЕХНИЧЕСКИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1 Основные параметры и характеристики

1.1.1 Порошки стекла должны соответствовать требованиям настоящих ТУ, выпускаться по рецептуре и технологической документации, утвержденной в установленном порядке.

1.1.2 По химическому составу порошки стекла должны соответствовать требованиям, приведенным в таблице 1.

Инв.№ подл.	Подпись и дата	Инв.№ подл.	Инв.№ подл.	Подпись и дата	ТУ 5929-014-02066492-2015					
					Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата	
Инв.№ подл.	Подпись и дата	Инв.№ подл.	Инв.№ подл.	Подпись и дата	Разработал	Савинков	Порошки стекла припоечного марки С66-15, С66-15/1 Технические условия	Лит	Лист	Листов
					Проверил	Сигаев			2	21
					Н.контр.	Полякова		РХТУ им.Д.И. Менделеева		
					Утвердил	Аристов				

Окончание таблицы 1

Наименование показателя	Значение показателя для марки		Метод испытания
	С66-15	С66-15/1	
4 Температура начала деформации, °С, в пределах	340 ± 10	330 ± 10	По 4.6
5 Удельное объемное электрическое сопротивление при 200 °С, Ом·см, не менее	10 ^{9,5}		По 4.9
6 Температура стеклования, °С, в пределах	315 ± 5	305 ± 5	По 4.6
7 Растекаемость (таблетка 21,1 г, диаметр 10 мм), %	120 ± 10		По 4.8
8 Внешний вид после оплавления	от светло-желтого до желтого цвета, допускаются вкрапления черного цвета		По 4.8

1.2.1 Порошки стекла должны обеспечивать вплавление рамки из ковара при температуре (440 ± 10) °С.

1.2.2 Порошки стекла должны обеспечивать герметизацию при температуре (440 ± 10) °С.

1.2.3 Порошки стекла после оплавления должны обеспечивать стойкость к воздействию флюсов и припоев для лужения и пайки.

1.3 Комплектность

1.3.1 Комплектность поставки определяется количеством порошка стекла в партии и документом о качестве (паспортом), который включает:

- наименование предприятия – изготовителя;
- наименование компонента;
- массу нетто;
- номер партии;
- дату изготовления;
- обозначение настоящих ТУ;
- вид тары и количество единиц упаковки в партии;
- значение температурного коэффициента линейного расширения;
- значение температуры начала деформации;
- значение удельной поверхности;

Иньв.№ подл	Подпись и дата

Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата	ТУ 5929-014-02066492-2015	Лист 4
------	------	----------	-------	------	---------------------------	-----------

нестационарном режиме на образце в виде штабика длиной от 20 до 25 мм и с поперечным сечением 5x5 мм с шлифованными противоположными торцами штабика с использованием дилатометра типа NETZSCH DIL 402 PC. Температурный режим и подготовка образцов согласно ГОСТ 10978.

Для проведения испытаний и обработки результатов использовать инструкцию по эксплуатации к прибору NETZSCH DIL 402 PC. Образец помещают в однородную температурную зону печи. Печь нагревают в соответствии с заданной температурной программой скоростью подъема температуры

5 °С/мин. Температура печи и образца измеряется специальной термопарой платиновой ТПП типа S. Дилатометром измеряется и регистрируется суммарное изменение длины образца, держателя образца и толкателя, которые изготовлены из оксида алюминия. Толкатель механически передает изменение длины на индуктивный преобразователь и вызывает смещение сердечника датчика перемещения. Результирующее изменение напряжения преобразуется с помощью измерительного усилителя несущей частоты в постоянное напряжение, пропорциональное смещению, а сигнал регистрируется компьютером.

4.6.4 Обработка результатов

Результаты измерения представляют собой дилатометрическую кривую термического расширения материала в интервале температур от 20 °С до температуры начала деформации. Относительное удлинение материала увеличивается линейно вплоть до температурного интервала стеклования. В области стеклования наблюдается резкий перегиб в ходе кривой в сторону увеличения относительного удлинения. Температура перегиба соответствует значению T_g - температуры стеклования. Методика определения T_g по графической кривой, полученной в координатах $(\Delta l/l) - T$, включает продление прямолинейных участков перегиба до пересечения. Температуру начала деформации $T_{нд}$ определяют в точке пересечения прямолинейных участков кривой в области более высоких температур. Программное обеспечение дилатометра NETZSCH DIL 402 PC обеспечивает автоматическое определение

Инвар.№ подл	Подпись и дата				
	Инвар.№ подл				
Инвар.№ подл	Подпись и дата				
	Инвар.№ подл				
Инвар.№ подл	Подпись и дата				
	Инвар.№ подл				
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата	ТУ 5929-014-02066492-2015
					Лист 11

Приложение А
(справочное)

Перечень ссылочных документов

Обозначение	Наименование	Пункт
ГОСТ 3-88	Перчатки резиновые хирургические. Технические условия	2.6
ГОСТ 12.1.005-88	ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны	2.3
ГОСТ 12.4.021-75	ССБТ. Системы вентиляционные. Общие требования	2.5
ГОСТ 12.4.028-76	Система стандартов безопасности труда. Респираторы ШБ-1 "Лепесток". Технические условия	2.6
ГОСТ 12.4.103-83	ССБТ. Одежда специальная защитная, средства индивидуальной защиты ног и рук. Классификация	2.6
ГОСТ 12.4.253-2013	ССБТ. Средства индивидуальной защиты глаз. Общие технические условия	2.6
ГОСТ 20.57.406-81	Комплексная система контроля качества. Изделия электронной техники, квантовой электроники и электротехнические. Методы испытаний	4.1
ГОСТ Р 8.585-2001	ГСИ. Термопары. Номинальные статические характеристики преобразования	4.6.2
ГОСТ 166-89	Штангенциркули. Технические условия	4.8.2 4.9.2
ГОСТ 310.2-76	Цементы. Методы определения тонкости помола	4.7.3
ГОСТ 515-77	Бумага упаковочная битумированная и дегтевая. Технические условия	1.4.2
ГОСТ 4461-77	Реактивы. Кислота азотная. Технические условия	4.5.1.1
ГОСТ 5717-91	Банки стеклянные для консервов. Технические условия	4.2
ГОСТ 5959-80	Ящики из листовых древесных материалов неразборные для грузов массой до 200 кг. Общие технические условия	1.4.2
ГОСТ 6507-90	Микрометры. Технические условия	4.8.2, 4.9.2
ГОСТ 6563-75	Изделия технические из благородных металлов и сплавов. Технические условия	4.5.1.1
ГОСТ 6709-72	Вода дистиллированная. Технические условия	4.5.1.1 4.8.2 4.9.2
ГОСТ 9147-80	Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия	4.5.1.1

Инв.№ подл	Подпись и дата
	Инв.№ подл
Инв.№ подл	Подпись и дата
	Инв.№ подл
Инв.№ подл	Подпись и дата
	Инв.№ подл

ТУ 5929-014-02066492-2015

Лист

18

Изм. Лист № докум. Подп. Дата

ГОСТ 9412-77	Марля медицинская. Технические условия	2.7
--------------	--	-----

Продолжение перечня

Обозначение	Наименование	Пункт
ГОСТ 10354-88	Пленка полиэтиленовая. Технические условия	1.4.1
ГОСТ 10978-83	Стекло неорганическое и стеклокристаллические материалы. Метод определения температурного коэффициента линейного расширения	4.6
ГОСТ 12026-76	Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия	4.5.1.1
ГОСТ 14192-96	Маркировка грузов	1.4.5
ГОСТ 14919-83	Электроплиты, электроплитки и жарочные электрошкафы бытовые. Общие технические условия	4.5.1.1
ГОСТ 15150-69	Машины, приборы и другие технические изделия. Исполнения для различных климатических районов. Категории, условия эксплуатации, хранения и транспортирование в части воздействия климатических факторов среды	5.2
ГОСТ 17308-88	Шпагаты. Технические условия	1.4.1
ГОСТ 20010-93	Перчатки резиновые технические. Технические условия	2.6
ГОСТ 22261-74	Средства измерений электрических и магнитных величин. Общие технические условия	4.9.2
ГОСТ 23088-80	Изделия электронной техники. Требования к упаковке, транспортированию и методы испытаний	5.1
ГОСТ 24314-80	Приборы электронные измерительные. Термины и определения, способы выражения погрешностей и общие условия испытаний	4.9.2
ГОСТ 23932-90	Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Общие технические условия	4.5.1.1
ГОСТ 24297-2013	Верификация закупленной продукции. Организация проведения и методы контроля	1.1.3
ГОСТ Р 52343-2005	Кремы косметические. Общие технические условия	2.7
ГОСТ Р 53228-2008	Весы неавтоматического действия. Метрологические и технические требования. Испытания.	4.5.1.1 4.8.2 4.9.2 4.11
ГОСТ Р 54170-2010	Стекло листовое бесцветное. Технические условия	4.4
ТУ 14-4-507-99	Сетка тканая с квадратными ячейками микронных размеров. Технические условия	6.3

Инв.№ подл	Подпись и дата						

ТУ 5929-014-02066492-2015

Лист

19

Изм. Лист № докум. Подп. Дата

Окончание перечня

Обозначение	Наименование	Пункт
ТУ 5929-013-02066492-2015	Легкоплавкое припоечное стекло марки ЛС113. Технические условия	1.1.2
ГН 2.2.5.1313-03	Гигиенические нормативы. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны	2.4
ГН 2.2.5.1314-03	Гигиенические нормативы. Ориентировочные безопасные уровни воздействия (ОБУВ) вредных веществ в воздухе рабочей зоны	2.4
Приказ Министерства здравоохранения и социального развития Российской Федерации от 12.04.2011 № 302н	Об утверждении перечней вредных и (или) опасных производственных факторов и работ, при выполнении которых проводятся обязательные предварительный и периодические медицинские осмотры (обследования), и порядка проведения обязательных предварительных и периодических медицинских осмотров (обследований) работников, занятых на тяжелых работах с вредными и (или) опасными условиями труда.	2.8

Инв.№ подл	Подпись и дата				Инв.№ подл	Инв.№ подл	Подпись и дата	Инв.№ подл	Подпись и дата
	Инв.№ подл								
	Подпись и дата								
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата	ТУ 5929-014-02066492-2015				Лист
									21

