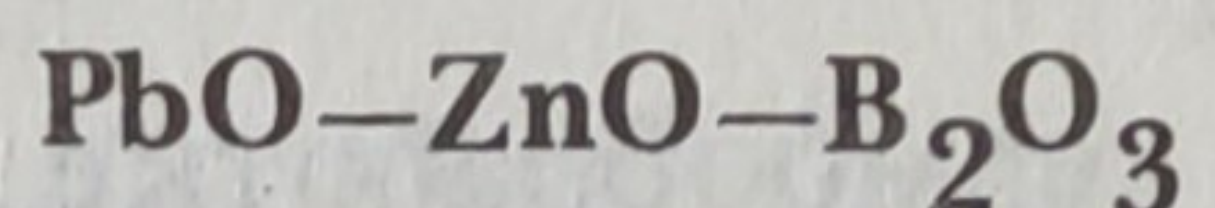


УДК 666.174.5

Л.Г.ЯСИНСКИЙ, В.И.ШАМКАЛОВИЧ, канд-ты техн.наук,
А.К.БАБОСОВА, Т.Ф.ФЕДОРОВА (БПИ),
В.В.СОРОКИН, В.Н.ЛЕЩЕНКО (МНИИП)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОКСИДА ФОСФОРА НА СВОЙСТВА СТЕКЛОЦЕМЕНТОВ СИСТЕМЫ



Получение высокостабильных резисторов с низкими значениями температурного коэффициента сопротивления (ТКС) – задача весьма актуальная для современного приборостроения. С целью повышения стабильности металлофоль-

говых резисторов эффективно применение бесклеевого соединения фольги с диэлектрической подложкой. В этом случае в качестве материала подложки целесообразны стеклоцементы, которые в процессе оплавления и кристаллизации соединяются с резистивным элементом, в качестве которого используется фольга сплавов Х20Н75Ю-ВИ, НМ23ХЮ-ИЛ, в последнее время — НМ23ХЮ с германием.

Настоящее исследование посвящено разработке составов кристаллизующихся стеклоцементов для изготовления подложек резисторов. Их резистивный элемент изготовлен из фольги сплава НМ23ХЮ с германием. Расчет необходимых значений ТКЛР материала подложки с учетом ТКЛР и ТКС свободной фольги [1] показывает, что для получения резисторов с низкими значениями ТКС коэффициент линейного расширения подложки должен находиться в пределах $(110-120) \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$.

Для разработки стеклоцементов в качестве основы использовались много-свинцовые стекла системы $\text{PbO-ZnO-B}_2\text{O}_3$ [2, 3]. С целью усиления и обеспечения некоторых специфических свойств применялись добавки Al_2O_3 и BaO [4, 5]. В качестве катализатора кристаллизации при разработке оптимальных составов стеклоцементов применялся фосфорный ангидрид [2, 3] в количестве 1–5 % (сверх 100 %).

Оптимальные стекла варились в электрической печи с силитовыми нагревателями в корундизовых тиглях емкостью 0,1 л при температуре 1100–1150 °С.

С целью определения оптимального количественного содержания P_2O_5 в составах стекол для кристаллизующихся стеклоцементов использовались стандартные методы исследования. Кристаллизационная способность и температура деформации (оплавления) определялись методом стабильного падения температур в градиентной печи в интервале 300–700 °С. Температура начала размягчения оценивалась при помощи погружения металлического стержня в образец под нагрузкой 100 Г при изменении температуры. ТКЛР образцов после кристаллизации при 420 °С определялся на горизонтальном кварцевом dilatометре в интервале 20–300 °С. Рентгенофазовый анализ образцов, термообработанных при 420 °С, производился на установке УРС-504. Расшифровывалась рентгенограмма по данным американской картотеки [6].

Результаты исследования кристаллизационной способности экспериментальных стекол показали ($T_{\text{нач.кр.}}$, рис. 1), что увеличение содержания P_2O_5 сдвигает нижний предел визуально воспринимаемой кристаллизации в область более низких температур — с 550 °С до 440 °С. Характер кристаллизации излома образцов изменяется от поверхностного (состав 1 — бесфосфорный; 3, 4 — с содержанием P_2O_5 1,0 и 1,5 %, соответственно) до грубокристаллического по всему объему (составы 9–11 с содержанием P_2O_5 4,0–5,0 %).

Просматриваемая структура излома стекол промежуточных составов (5–8, содержание P_2O_5 2,0–3,5 %) отличается наличием в матрице стекла большого количества мелких кристаллических вкраплений, равномерно распределенных по всему объему образца, что, вероятно, благоприятно сказывается на свойствах стекол для стеклоцементов. Так, содержание P_2O_5 в количестве 2,0 % (состав 5) приводит к резкому снижению температуры начала видимой деформации образца ($T_{\text{деф.}}$, см. рис. 1). Дальнейшее увеличение содержания P_2O_5 до 3,5 % (составы 6–8) несколько повышает температуру дефор-

мации образцов, приближая ее к значениям температур начала видимой кристаллизации ($T_{\text{нач.кр}}$, рис. 1).

Сопоставляя концентрационные зависимости температур начала видимой кристаллизации экспериментальных стекол, деформации и начала видимой кристаллизации можно сделать заключение, что стекла с содержанием P_2O_5 2,0 и 2,5 % (составы 5, 6) имеют наибольший деформационный температурный интервал (50–35 °С). Этот интервал при разработке стеклоцементов является характерным, так как в нем осуществляется спаивание и благодаря сохранению текучести происходит смачивание спаиваемых деталей и образование плотного шва [4, 7]. В этом смысле составы 5 и 6 с содержанием P_2O_5 2,0 и 2,5 %, соответственно, могут быть оптимальными стеклоцементами.

Данный вывод согласуется с результатами рентгенофазового анализа (рис. 2) и изменением ТКЛР (α , см. рис. 1) стекол, прошедших термообработку при 420 °С (максимальная температура кристаллизации стеклоцемента соответствует техническим требованиям).

При повышении содержания оксида фосфора в составах стекол наблюдается четкая картина зависимости ТКЛР от концентрации P_2O_5 (α , см. рис. 1). ТКЛР экспериментальных стекол имеет общую тенденцию к возрастанию от 95 до $120 \cdot 10^{-7}$ град⁻¹ по мере увеличения содержания P_2O_5 . Однако эта зависимость не носит общего линейного характера, а имеет резкий перегиб в области концентраций 2,5–3,0 P_2O_5 (составы 6 и 7) со снижением ТКЛР от 114,6 до $107,5 \cdot 10^{-7}$ град⁻¹, что, по нашему мнению, связано с процессом перекристаллизации фаз.

Как показал рентгенофазовый анализ (см. рис. 2), бесфосфорное исходное стекло (состав 1) содержит пики боратов свинца типа $PbO \cdot V_2O_3$ и $2PbO \cdot V_2O_3$ (3,18; 3,03; 2,83). Введение первых порций оксида фосфора в количестве 1,0–2,0 % (составы 3–5) усиливает интенсивность линий боратов свинца и приводит к появлению новых пиков (4,07; 2,93), идентифицированных нами как фосфаты ($8PbO \cdot P_2O_5$) и силикофосфаты ($5PbO \cdot P_2O_5 \cdot SiO_2$) свинца. Рентгенограмма стекла с содержанием P_2O_5 2,5 % (состав 6) видоиз-

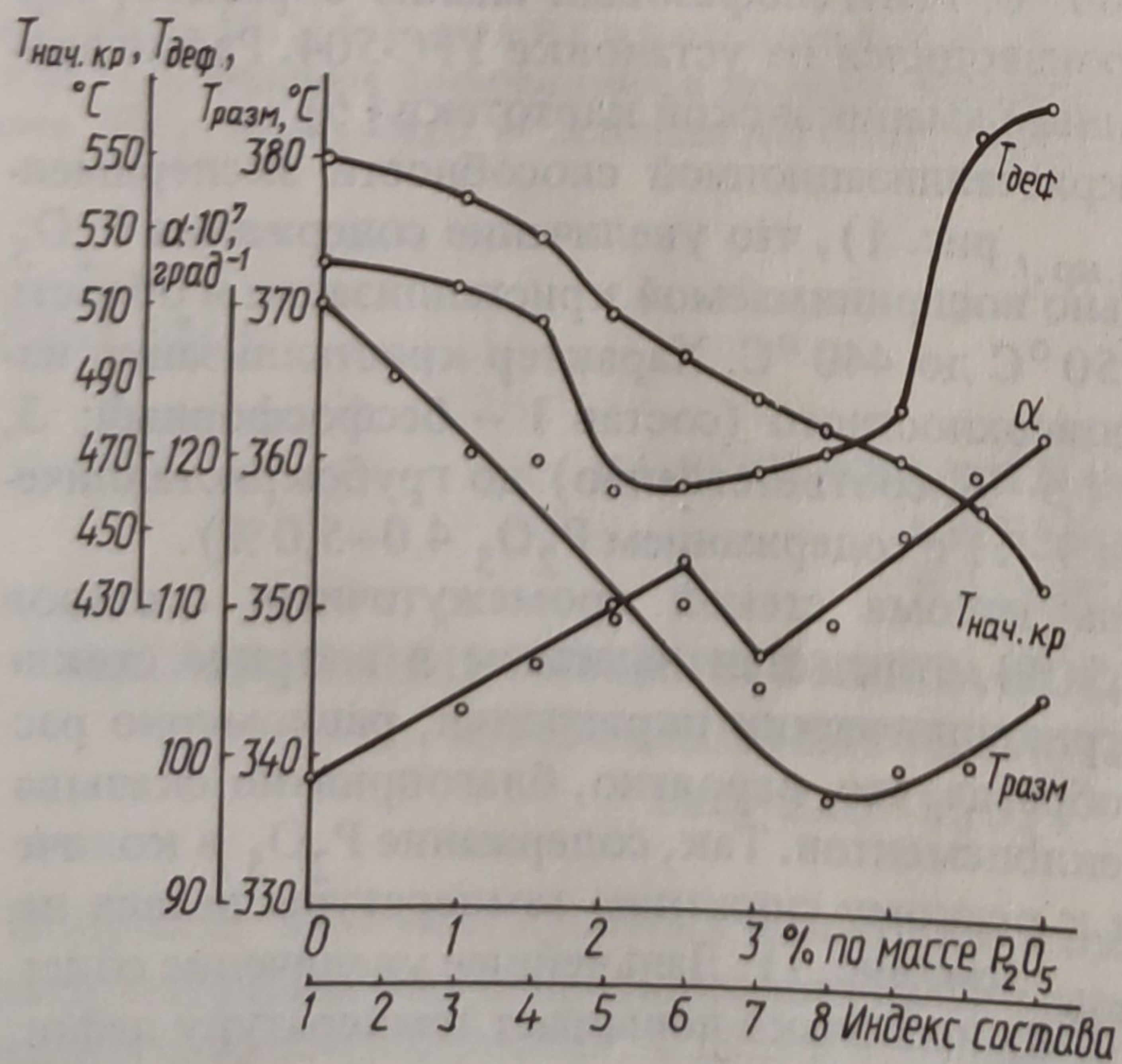


Рис. 1. Изменение температур размягчения, начала кристаллизации, деформации и коэффициента линейного термического расширения (α) экспериментальных стекол в зависимости от увеличения содержания P_2O_5 .

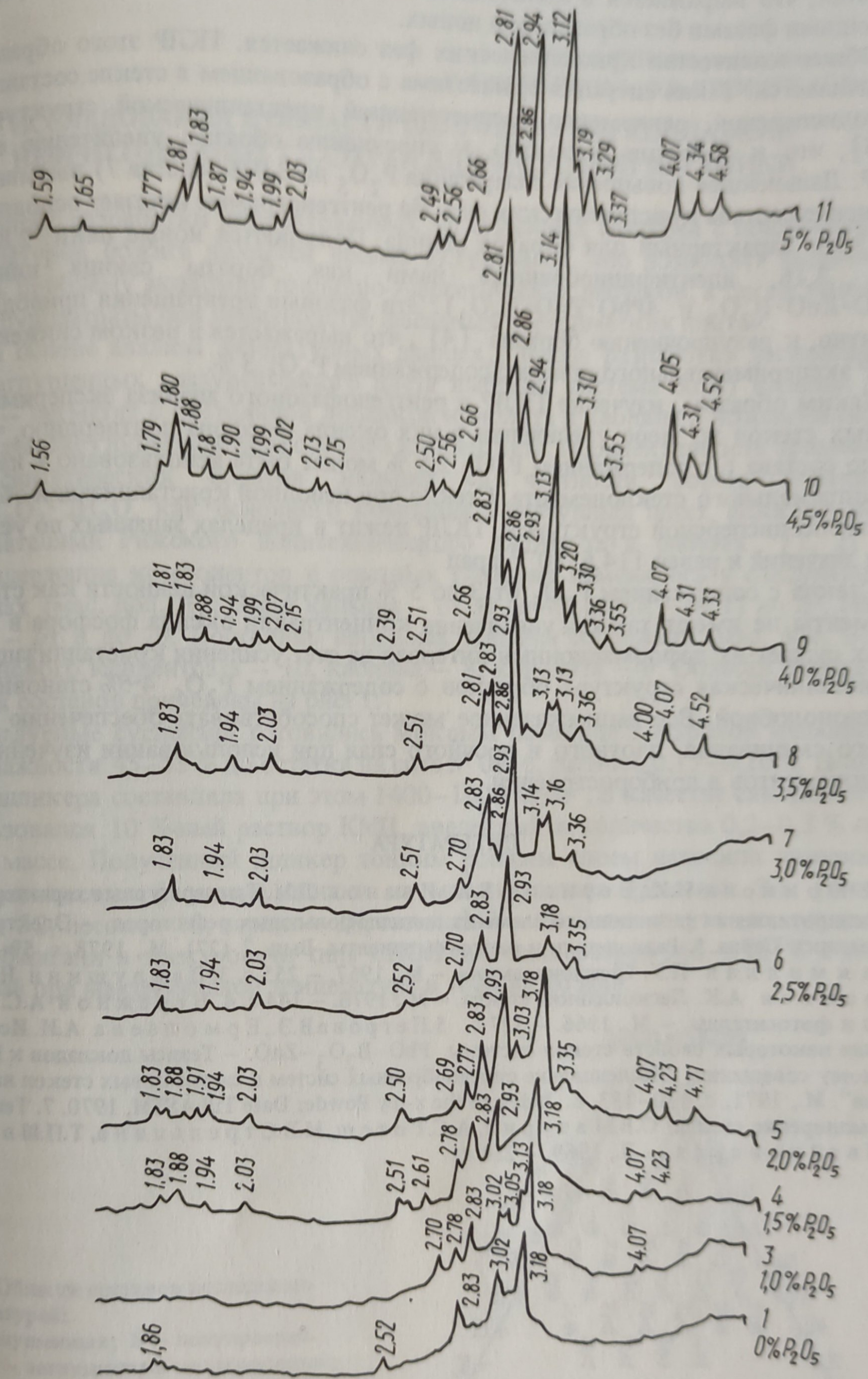


Рис. 2. Рентгенограммы экспериментальных составов (1–11) с различным содержанием P_2O_5 , термообработанных при $420^\circ C$.

меняется, что выражается в количественном перераспределении между существующими фазами без образования новых.

Общее количество кристаллических фаз снижается. ТКЛР этого образца увеличивается. Такая ситуация совместима с образованием в стекле состава 6 мелкодисперсной, равномерно распределенной кристаллической структуры [3, 5], что и приводит, вероятно, к упрочнению образца, увеличению его ТКЛР. Дальнейшее повышение содержания P_2O_5 до 3,0 % (состав 7) вызывает изменение состава кристаллических фаз. На рентгенограмме исчезает основной пик 3,18, характерный для боратов свинца. Появляются новые пики: 2,86; 3,14; 3,16, идентифицированные нами как бораты свинца цинка ($2PbO \cdot ZnO \cdot B_2O_3$ и $4PbO \cdot ZnO \cdot B_2O_3$). Эти фазовые превращения приводят, вероятно, к разупрочнению образца [4], что выражается в резком снижении ТКЛР экспериментального стекла с содержанием P_2O_5 3 %.

Таким образом, изучение ТКЛР и рентгенофазового анализа экспериментальных стекол по мере увеличения в них оксида фосфора подтвердило, что стекло состава 6 с содержанием P_2O_5 2,5 % может быть использовано в качестве оптимального стеклоцемента. Стекло при неполной кристаллизации обладает мелкодисперсной структурой, ТКЛР лежит в пределах заданных по условиям значений и равен $114,6 \cdot 10^{-7}$ град $^{-1}$.

Стекла с содержанием P_2O_5 от 3 до 5 % практической ценности как стеклоцементы не имеют, так как увеличение концентрации оксида фосфора в составах сужает их деформационный интервал за счет усиления кристаллизации, а кристаллическая структура образцов с содержанием P_2O_5 4-5% становится ситаллоподобной. Все вышесказанное может способствовать обеспечению хорошего смачивания, плотного и прочного спая при использовании изученных стеклоцементов в приборостроении.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю р и к о в а И.И., Б о р и с о в Б.А., И в а н о в Д.М. Температурные характеристики сопротивления резистивного элемента металлофольговых резисторов. — Электронная техника. Серия 5. Радиодетали и радиокомпоненты. Вып. 2 (27). М., 1978, с. 59-63.
2. М а к м и л л а н П.У. Стеклокерамика. — М., 1967. — 255 с.
3. П а в л у ш к и н Н.М., Ж у р а в л е в А.К. Легкоплавкие стекла. — М., 1970. — 144 с.
4. Б е р е ж н о й А.С. Ситаллы и фотоситаллы. — М., 1966. — 327 с.
5. П е т р о в а В.З., Е р м о л а е в а А.И. Исследование некоторых свойств стекол системы $PbO-B_2O_3-ZnO$. — Тезисы докладов к Всесоюзному совещанию "Исследование стеклообразных систем и синтез новых стекол на их основе". М., 1971, с. 130-133.
6. Index to the x-ray Powder Data Till ASTM, 1970.
7. Тепло-вое расширение стекла/ О.В.М а з у р и н, А.С.Т о т е ш, М.В.С т р е л ь ц и н а, Т.П.Ш в а й к о-Ш в а й к о в с к а я. — Л., 1969. — 214 с.