

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ И ВЕЩЕСТВ

УДК 666.117.2

И. А. Левицкий, Л. Ф. Папко, М. В. Дяденко
Белорусский государственный технологический университет
СТЕКЛОЦЕМЕНТЫ ДЛЯ ВАКУУМПЛОТНЫХ СПАЕВ

Проведен синтез легкоплавких стекол системы $ZnO - PbO - B_2O_3$ при содержании компонентов, мас. %: $B_2O_3 - 10-45$; $ZnO - 5-40$; $PbO - 50-85$. Установлено, что устойчивость стеклообразного состояния определяется соотношением $ZnO / (PbO + B_2O_3)$ в составе опытных стекол.

Изучена зависимость термических и реологических характеристик стекол системы $ZnO - PbO - B_2O_3$ от химического состава. Увеличение содержания B_2O_3 , вводимого взамен PbO , обуславливает существенный рост вязкости и снижение его градиента. По способности снижать вязкость компоненты располагаются в следующий ряд: $B_2O_3 \rightarrow ZnO \rightarrow PbO$.

По результатам исследования реологических свойств стекол системы $ZnO - PbO - B_2O_3$ определена область составов, вязкость которых составляет менее 10^5 Па · с при температуре не выше $450^\circ C$, что обеспечивает требуемые показатели растекаемости. Регулирование показателей ТКЛР достигается путем создания композиций «стекло – кристаллический наполнитель». Исследовано влияние таких кристаллических наполнителей как циркон, сподумен, кордиерит на свойства композитного стеклоцемента. Заданные показатели ТКЛР, составляющие $(77 \pm 1) \cdot 10^{-7} K^{-1}$, обеспечиваются при введении сподумена.

Разработан композитный стеклоцемент, предназначенный для вакуумплотного соединения волоконно-оптических элементов (ВОЭ) с металлической оправой. Показатель ТКЛР стеклоцемента составляет $77,2 \cdot 10^{-7} K^{-1}$, что обеспечивает его согласование по ТКЛР с волоконно-оптическим элементом. Температура спаивания композитного стеклоцемента составляет $450 \pm 5^\circ C$, температура его деформации – $520 \pm 5^\circ C$.

Ключевые слова: стеклоцемент, волоконно-оптический элемент, легкоплавкое стекло, вакуумплотный спай, кристаллизация, температурный коэффициент линейного расширения, вязкость, растекание, механическая прочность.

I. A. Levitski, L. F. Papko, M. V. Dyadenko
Belarusian State Technological University
GLASS-CERAMIC CEMENT FOR VACUUM-TIGHT JOINT

Synthesis of fusible glass of $ZnO - PbO - B_2O_3$ system at the maintenance of components, mas. %: $B_2O_3 - 10-45$; $ZnO - 5-40$; $PbO - 50-85$ is carried out. It was established that stability of a vitreous state is defined by a ratio of $ZnO / (PbO + B_2O_3)$ in the glass composition.

Dependences of thermal and rheological characteristics of glass systems of $ZnO - PbO - B_2O_3$ from a chemical composition are studied. The increase in the maintenance of B_2O_3 superseded by PbO causes the essential growth of viscosity and decrease of its gradient. The components able to reduce viscosity are arranged in the following way: $B_2O_3 \rightarrow ZnO \rightarrow PbO$.

By the results of research of glass rheological properties of $ZnO - PbO - B_2O_3$ system, the area of glass compositions with viscosity less than 10^5 Pa · s at a temperature not over $450^\circ C$ that provides the demanded spreadability indicators is defined. Regulation of indicators of TCLE is reached by creation of compositions glass – a crystal filler. Influence of such crystal filler as zircon, spodumene, cordierite on properties of composite glass-ceramic cement is researched. The target TCLE indexes being equal to $(77 \pm 1) \cdot 10^{-7} K^{-1}$ are achieved by the introduction of a spodumene.

The composite glass-ceramic cement, intended for vacuum-tight connections of fiber-optical elements with a metal frame was developed. TCLE indexes of the glass-ceramic cement are equal to $77,2 \cdot 10^{-7} K^{-1}$, that coordinates it with TCLE containing a fiber-optical element. Temperature of composite glass-ceramic cement soldering is $450 \pm 5^\circ C$, temperature of its deformation – $520 \pm 5^\circ C$.

Key words: glass-ceramic cement, fiber-optics element, low-melting glass, vacuum-tight joint, crystallization, temperature coefficient of linear expansion, viscosity, spreading, mechanical strength.

Введение. Стеклоцементы широко используются для соединения различных материалов в изделиях электронной техники. В оптоэлектронике они находят применение в качестве припоев для соединения волоконно-оптических элементов с металлическими оправами. Важнейшими из свойств, которыми должны обладать стеклоцементы, являются вакуумплотность, позволяющая применить их в вакуумной электронике; высокое электрическое сопротивление; согласование по ТКЛР со спаиваемым материалом. Важное значение имеют также их реологические свойства, которые должны обеспечить спаивание материалов при низких температурах.

В зависимости от поведения стеклоцементов в процессе спаивания различают три их типа: стекловидные, кристаллизующиеся и композитные. Композитные стеклоцементы включают легкоплавкое стекло и инертный наполнитель.

Преимуществом кристаллизующихся и композитных стеклоцементов перед легкоплавкими стеклами является более высокая механическая прочность и термостойкость, что обеспечивает возможность спаивания материалов с различными показателями ТКЛР при меньших напряжениях в спае.

Широкое практическое применение в качестве припоев получили стеклоцементы на основе легкоплавких свинец- и висмутсодержащих стекол. Наиболее легкоплавкие стеклоприпои разработаны на основе систем $ZnO - PbO - B_2O_3$. Температура спаивания материалов при использовании свинецсодержащих стекол составляет $380-600^\circ C$, т. е. может регулироваться в широких пределах в зависимости от назначения [1–3].

Стеклоцементы на основе висмутсодержащих легкоплавких стекол получены на основе систем $BaO - Bi_2O_3 - B_2O_3$ и $ZnO - Bi_2O_3 - B_2O_3$ [4, 5]. Однако такие стекла могут являться альтернативой свинецсодержащим лишь при возможности проводить спаивание при температурах порядка $600^\circ C$.

Волоконно-оптические элементы получают путем спекания многожильных оптических волокон, которые представляют собой структуру «световедущая жила – светоотражающая оболочка – защитная оболочка». Для исключения возникновения напряжений в волоконно-оптическом элементе при его спаивании с металлом должно быть обеспечено его строгое согласование по данному показателю с волоконно-оптическим элементом, ТКЛР которого составляет $(77 \pm 1) \cdot 10^{-7} K^{-1}$. Вакуумплотная структура стеклоцемента должна формироваться в условиях обжига при температуре $450 \pm 10^\circ C$.

Основная часть. Для разработки легкоплавких стекол, используемых в качестве основы стеклоцемента, выбрана система $ZnO - PbO - B_2O_3$ при содержании компонентов, мас. %: $B_2O_3 - 10-45$; $ZnO - 5-40$; $PbO - 50-85$ с шагом 5 мас. %.

Синтез стекол проводился в электрической печи периодического действия при температуре от 1000 до $1100^\circ C$. Более высокой температурой синтеза отличаются стекла с повышенным содержанием ZnO .

По результатам оценки кристаллизационной способности стекол градиентным методом установлено, что устойчивость стеклообразного состояния определяется количественным соотношением $ZnO / (PbO + B_2O_3)$.

Кристаллизация характерна для стекол с указанным соотношением, составляющим свыше 0,20, при этом температура кристаллизации составляет $480-650^\circ C$. По данным рентгенофазового анализа в качестве кристаллических фаз выделяются бораты свинца и цинка ($PbO \cdot 2B_2O_3$ и $Zn(BO_2)_2$). Область составов некристаллизующихся стекол включает, мас. %: $B_2O_3 - 10-45$; $ZnO - 5-10$; $PbO - 50-85$.

Показатели ТКЛР опытных стекол, определенные с помощью dilatометра DIL 402 PC фирмы «Netzsch», изменяются от $60,5 \cdot 10^{-7} K^{-1}$ до $118 \cdot 10^{-7} K^{-1}$. Определяющее влияние на показатели ТКЛР опытных стекол оказывает содержание оксида свинца. Замена PbO на B_2O_3 вызывает более существенное снижение показателей ТКЛР, чем равнозначная замена PbO на ZnO .

Использование метода dilatометрии при исследовании опытных стекол позволяет определить не только показатели ТКЛР, но и характеристические температуры, отвечающие определенным значениям вязкости, то есть оценить влияние химического состава стекол на низкотемпературную вязкость.

На рис. 1 приведены dilatометрические кривые стекол с постоянным содержанием оксида цинка, равным 5 мас. %. Увеличение содержания B_2O_3 от 15 до 40 мас. %, вводимого взамен PbO , приводит к существенному росту температуры стеклования T_g (от 380 до $470^\circ C$). Dilatометрическая температура размягчения стекол также возрастает на $100^\circ C$.

Анализ данных dilatометрии стекол с различным соотношением B_2O_3 , ZnO и PbO выявляет сложный характер зависимости температуры стеклования и dilatометрической температуры размягчения от состава опытных стекол. Со снижением содержания оксида свинца происходит закономерное повышение температуры стеклования от 318 до $420^\circ C$ и температуры размягчения от 335 до $460^\circ C$.

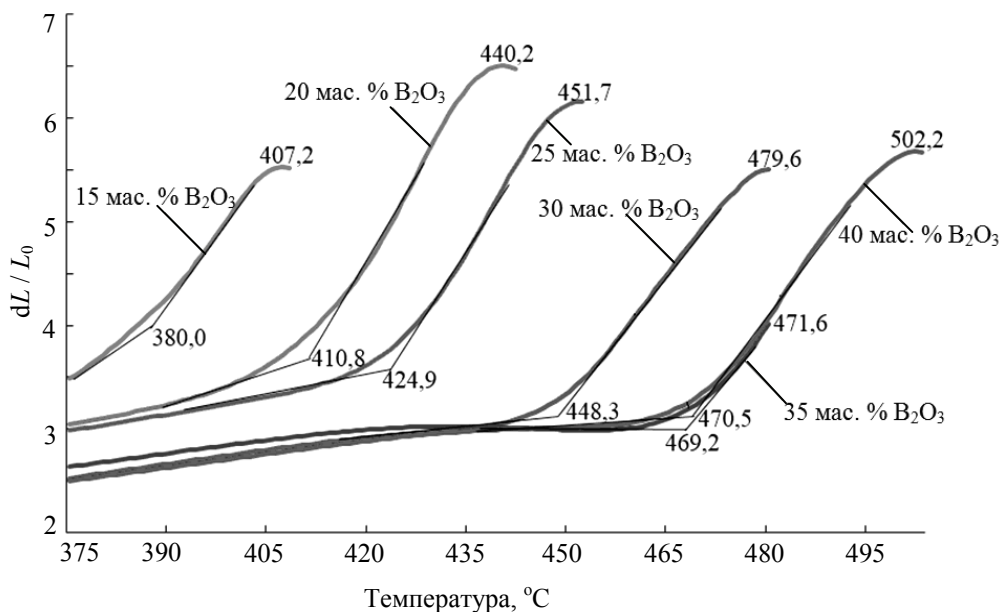


Рис. 1. Дилатометрические кривые опытных стекол с постоянным содержанием оксида цинка, равным 5 мас. %

Температура стеклования опытных стекол изменяется от 305 до 490°C, при этом определяющее влияние на показатели их низкотемпературной вязкости оказывает количественное соотношение PbO и B₂O₃ в составе стекол.

Оксид цинка проявляет более выраженное флюсующее действие, чем оксид бора.

Температурные зависимости вязкости опытных стекол в интервале 10⁹–10⁴ Па · с получены с помощью вискозиметра PPV-1000 фирмы Orton методом сжатия стеклянного цилиндра.

Увеличение содержания оксида бора от 15 до 40 мас. %, вводимого взамен PbO, обуславливает существенный рост вязкости: температура, соответствующая вязкости 10⁵ Па · с, возрастает от 470 до 575°C (рис. 2).

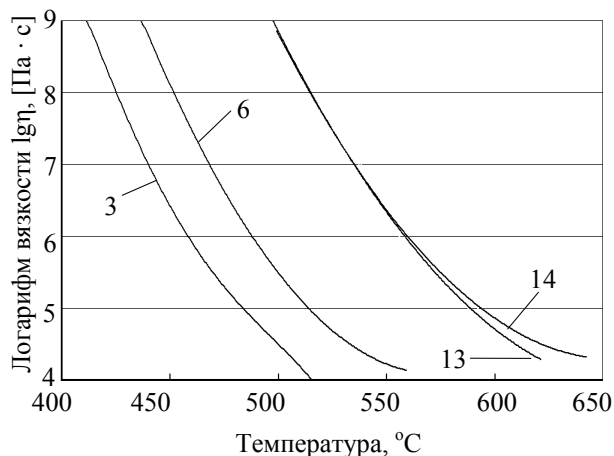
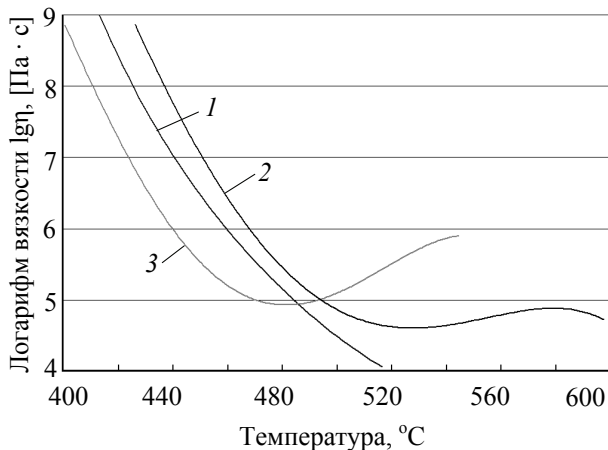


Рис. 2. Температурная зависимость вязкости стекол при постоянном содержании ZnO, равном 5 мас. %

Градиент вязкости при этом уменьшается, т. е. стекло становится более «длинным».

Увеличение содержания оксида цинка от 5 до 10 мас. %, вводимого взамен оксида свинца, вызывает рост показателей вязкости. По мере перехода стекла из пластического в жидкое состояние градиент вязкости становится менее выраженным (рис. 3).



Содержание ZnO, мас. %: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 15

Рис. 3. Температурная зависимость вязкости стекол при постоянном содержании B₂O₃, равном 10 мас. %

Особенностью температурной зависимости вязкости опытных стекол является увеличение данного показателя у образцов, содержащих 10 и 15 мас. % ZnO при температурах свыше 480°C, что обусловлено их кристаллизацией.

Замена ZnO на B_2O_3 приводит к повышению вязкости в интервале значений 10^9 – 10^5 Па · с практически на один порядок.

Кристаллизация стекол с содержанием оксида цинка 10 мас. % и более при температуре свыше 520°C обуславливает рост показателей вязкости. Значения вязкости, составляющие менее 10^5 Па · с, для исследуемых стекол достигаются при температуре свыше 490°C .

Таким образом, по результатам исследования реологических свойств стекол в интервале значений динамического коэффициента вязкости 10^{12} – 10^5 Па · с установлено, что по способности снижать вязкость составляющие компоненты располагаются в следующий ряд: $B_2O_3 \rightarrow ZnO \rightarrow PbO$. Оксид бора известен как плавень силикатных стекол, т. е. компонент, активно понижающий их вязкость. В случае исследуемых свинцовоборатных стекол более выраженное флюсующее действие оказывает оксид цинка. Это обусловлено, очевидно, влиянием B_2O_3 на структуру данных стекол.

Для выявления особенностей структуры свинцовоборатных стекол проведено их исследование методом инфракрасной спектроскопии с помощью ИК-Фурье спектрометра NEXUS (рис. 4).

На всех спектрах проявляются три основные полосы поглощения при 1200 – 1300 , 900 – 1050 и 695 – 700 cm^{-1} . Полоса поглощения в области 1300 cm^{-1} может быть отнесена к группам $[BO_3]$ в плоскостных сетках. Наличие максимумов по-

глощения при 1200 cm^{-1} связано, очевидно, с валентными колебаниями атомов в связях между группами $[BO_3]$ и $[BO_4]$, т. е. в связях $V^{III} - O - V^{IV}$. К деформационным колебаниям атомов в группах $[BO_3]$ относится также слабая полоса поглощения при 695 – 700 cm^{-1} . Полоса поглощения с максимумами при 900 – 1030 cm^{-1} в боратных стеклах связана с валентными колебаниями атомов в группах $[BO_4]$ [6, 7].

По мере снижения содержания оксида свинца и повышения содержания оксида бора возрастает роль B_2O_3 как стеклообразователя, формирующего каркасную структуру стекла. Появление более прочных связей с участием четырехкоординированного бора в сравнении с прочностью связей в структурной сетке, формируемой тетраэдрами $[PbO_4]$ в многосвинцовых стеклах, обуславливает рост показателей вязкости стекол с повышенным содержанием B_2O_3 .

Замена ZnO на B_2O_3 обуславливает смещение максимума поглощения в области 1200 – 1300 cm^{-1} в более высокочастотную область и усиление интенсивности поглощения в области 900 – 1030 cm^{-1} . Можно предположить, что с увеличением содержания B_2O_3 происходит дифференциация по типу борокислородных группировок с образованием обособленных структур из групп $[BO_3]$ и $[BO_4]$. Увеличение доли групп $[BO_4]$ существенно повышает степень связности структуры боратных стекол.

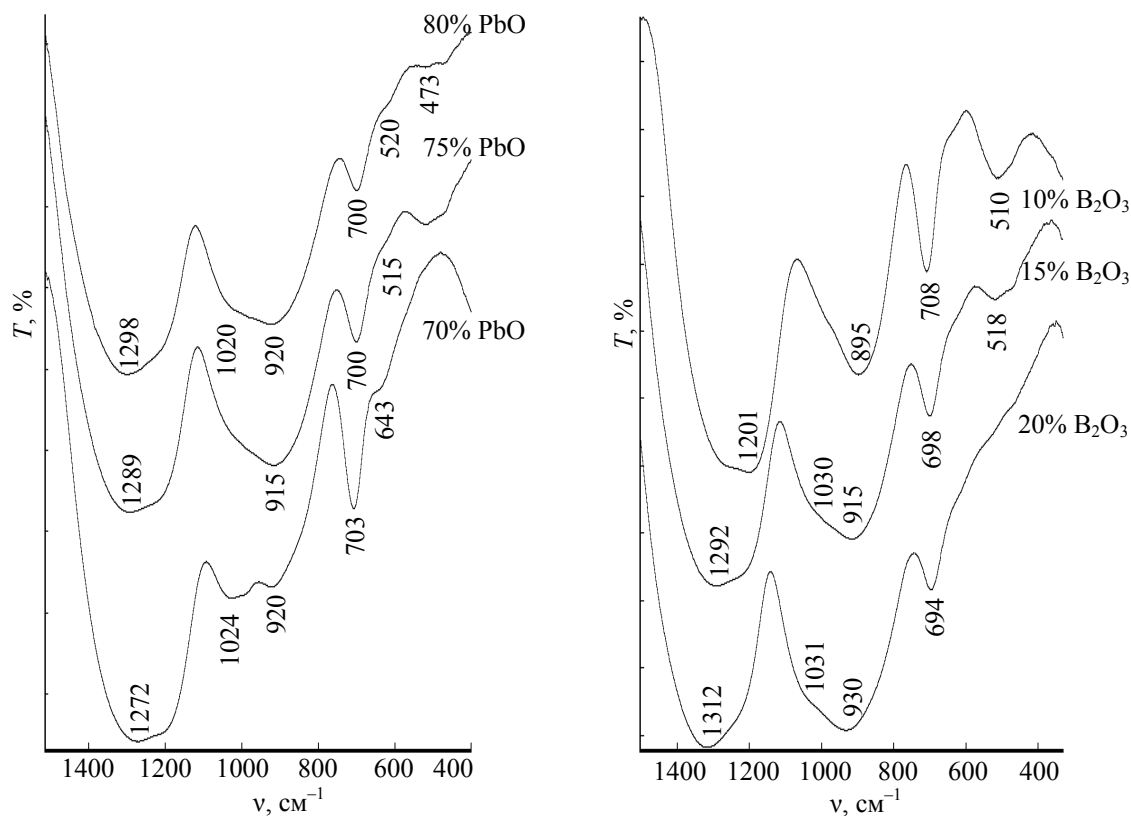


Рис. 4. ИК-спектры опытных стекол

По результатам исследования термических и реологических свойств стекол системы $ZnO - PbO - V_2O_3$ установлено, что показатели ТКЛР, наиболее близкие к заданным $((77 \pm 1) \cdot 10^{-7} K^{-1})$, имеют стекла с содержанием оксида свинца 60–70 мас. % и ZnO 20–30 мас. %. Однако с ростом содержания V_2O_3 и ZnO существенно возрастает вязкость стекол, что не позволяет взять их за основу для получения плотных спаев при температуре обжига $450^\circ C$.

Решением поставленной задачи по разработке стеклоцемента с заданным показателем ТКЛР для соединения волоконно-оптических элементов с металлической оправой является получение композитного материала, основа которого – исследуемое легкоплавкое стекло. Поэтому для последующего исследования выделена область составов некристаллизующихся стекол, включающая, мас. %: V_2O_3 – 10–15; ZnO – 5–12,5; PbO – 75–85. Показатели вязкости данных стекол в интервале температур $450–500^\circ C$ составляют не менее $10^5–10^6$ Па · с, в то время как для формирования плотного спая вязкость при температуре обжига должна составлять $10^4–10^5$ Па · с.

Поэтому проведена модификация составов исследованных стекол путем частичной замены оксида цинка на оксиды CaO и BaO в количестве от 1,5 до 5,5 мас. % с шагом 2 мас. %. В качестве базового состава для модификации по совокупности реологических и термических характеристик выбран состав стекла с массовым соотношением $V_2O_3:ZnO$, составляющим 5:3.

Введение оксидов кальция и бария обуславливает снижение вязкости практически во всем температурном интервале. Наиболее существенно влияние природы оксида-модификатора проявляется в области температур ниже температуры Литтлтона, соответствующей значению вязкости $10^{6,6}$ Па · с. Значения вязкости ниже 10^5 Па · с при температуре $450 \pm 10^\circ C$ достигаются при введении оксида кальция в количестве 3,5 мас. %.

Легкоплавкое стекло модифицированного состава имеет показатель ТКЛР $115 \cdot 10^{-7} K^{-1}$ и температуру деформации $360 \pm 5^\circ C$.

Для обеспечения заданного показателя ТКЛР, составляющего $(77 \pm 1) \cdot 10^{-7} K^{-1}$, и повышения термомеханической прочности композитного стеклоцемента апробированы композиции легкоплавкое стекло – кристаллический наполнитель. При выборе кристаллических наполнителей исходили из следующих требований:

– инертность по отношению к легкоплавкому стеклу для обеспечения стабильности соотношения стекловидной и кристаллической фаз;

– кристаллический наполнитель не должен плавиться и иметь модификационные превращения в температурном интервале обжига;

– наполнитель должен иметь более низкий ТКЛР, чем легкоплавкое стекло.

Показатели ТКЛР кристаллических соединений изменяются в широких пределах, но наибольший интерес представляют кордиерит (ТКЛР в диапазоне $25–700^\circ C$ составляет $26 \cdot 10^{-7} K^{-1}$), сподумен (ТКЛР в диапазоне $20–1000^\circ C$ равен $9 \cdot 10^{-7} K^{-1}$), циркон (ТКЛР в диапазоне $20–700^\circ C$ составляет $42 \cdot 10^{-7} K^{-1}$). Поэтому данные соединения использовались в качестве наполнителей в композициях с легкоплавким стеклом.

Основу композиции стекло – кристаллический наполнитель составляет порошок стекла модифицированного состава с удельной поверхностью 1,5–2,0 м²/г. По данным лазерного дисперсионного анализа, выполненного с использованием прибора «Analysette 22», преобладающая фракция включает частицы размером 5–10 мкм; частиц размером более 12 мкм – не более 5%.

Кристаллические наполнители (циркон, кордиерит и сподумен) с удельной поверхностью 1,7–2,1 м²/г вводились в состав композиций в количестве 10–30 мас. ч. на 100 мас. ч. порошка стекла. На основе композиций формировались образцы, которые обжигались при температуре $450 \pm 5^\circ C$, для определения растекаемости и ТКЛР.

Введение кристаллических наполнителей дает возможность регулировать ТКЛР стеклоцементов в достаточно широких пределах – от $77,8 \cdot 10^{-7}$ до $116,8 \cdot 10^{-7} K^{-1}$.

Заданный показатель ТКЛР, составляющий $(77 \pm 1) \cdot 10^{-7} K^{-1}$, достигается при синтезе стеклоцемента на основе композиции легкоплавкое стекло – сподумен при массовом соотношении 5:1. В качестве основной кристаллической фазы в композитном стеклоцементе присутствует сподумен, в качестве сопутствующей – эвкрипит.

Заключение. Таким образом, разработанный стеклоцемент полностью соответствует следующим требованиям: по показателю ТКЛР согласован с волоконно-оптическими элементами; имеет низкую температуру обжига, составляющую $450 \pm 5^\circ C$; температура деформации составляет свыше $520 \pm 5^\circ C$; показатели TK_{100} – температуры, соответствующей удельному электросопротивлению 10^6 Ом · м, составляют $320^\circ C$. Композитный стеклоцемент обеспечивает термомеханическую прочность и вакуумплотность стекловидного волоконно-оптического элемента с металлической оправой в процессе обжига и при циклических термических нагрузках в условиях эксплуатации.

Литература

1. Журавлев А. К., Павлушкин Н. М. Легкоплавкие стекла. М.: Стройиздат. 1970. 175 с.
2. Бобкова Н. М. Легкоплавкие стекла на основе свинцово-боратных систем // Стекло и керамика. 2009. № 6. С. 12–15.
3. Корякова З., Битт В. Легкоплавкие стекла с определенным комплексом свойств // Компоненты и технологии. 2004. № 5. С. 126–128.
4. Кяо В., Чен П. Свойства бесвинцовых $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--BaO}$ стекол, используемых в пастах для электронной промышленности // Физика и химия стекла. 2010. №3. С. 376–383.
5. Бобкова Н. М., Трусова Е. Е. Разработка составов легкоплавких стекол на основе висмутборатной системы // Стекло и керамика. 2011. №11. С. 3–6.
6. Плюснина И. И., Харитонов Ю. А. Кристаллохимические особенности и инфракрасные спектры поглощения боратов и боросиликатов // Журнал структ. химии. 1964. Т. 4. № 4. С. 555–568.
7. Ефимов А. М., Михайлов Б. А., Аркатова П. Г. ИК-спектры боратных стекол и их структурная интерпретация // Физика и химия стекла. 1979. Т. 5. № 6. С. 692–701.

References

1. Zhuravlev A. K., Pavlushkin N. M. *Legkoplavkie stekla* [Fusible glasses]. Moscow, Stroyizdat Publ., 1970. 175 p.
2. Bobkova N. M. Fusible glasses on the basis of a lead and borate systems. *Steklo i keramika* [Glass and ceramics], 2009, no. 6, pp. 12–15 (in Russian).
3. Koryakova Z., Beat V. Fusible glasses with a certain complex of properties. *Komponenty i tekhnologii* [Components and technologies], 2004, no. 5, pp. 126–128 (in Russian).
4. Kyao V., Chen P. Properties of lead-free $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--BaO}$ of the glasses used in pastes for electronic industry. *Fizika i khimiya stekla* [Physics and chemistry of glass], 2010, no. 3, pp. 376–383 (in Russian).
5. Bobkova N. M., Trusova E. E. Development of compositions of fusible glasses on the basis of bismuth and borate system. *Steklo i keramika* [Glass and ceramics], 2011, no. 11, pp. 3–6 (in Russian).
6. Plusnina I. I., Kharitonov Y. A. Feature of the crystal chemistry and infrared ranges of absorption of borates and borosilicate. *Zhurnal strukturnoy khimii* [Journal of structural chemistry], 1964, vol. 4, no. 4, pp. 555–568 (in Russian).
7. Yefimov A. M., Mikhaylov B. A., Arkatova P. G. IR spectrums of the borate glasses and their structural interpretation. *Fizika i khimiya stekla* [Physics and chemistry of glass], 1979, no. 6, pp. 692–701 (in Russian).

Информация об авторах

Левицкий Иван Адамович – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии стекла и керамики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: levitskii@belstu.by

Папко Людмила Федоровна – кандидат технических наук, доцент кафедры технологии стекла и керамики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: papko@belstu.by

Дяденко Михаил Васильевич – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры технологии стекла и керамики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: dyadenko@belstu.by

Information about the authors

Levitskii Ivan Adamovich – D. Sc. Engineering, professor, head of the Department of Glass and Ceramics Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: levitskii@belstu.by

Papko Ludmila Fedorovna – Ph. D. Engineering, assistant professor, Department of Glass and Ceramics Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: papko@belstu.by

Dyadenko Mikhail Vasil'evich – Ph. D. Engineering, senior lecturer, Department of Glass and Ceramics Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dyadenko@belstu.by

Поступила 20.02.2015