

УДК 666.01

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО РЕЖИМА ТЕРМООБРАБОТКИ НА ФОРМИРОВАНИЕ СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ И СПАЯ С КВАРЦЕМ

Г.Е.РАЧКОВСКАЯ, Г.Б.ЗАХАРЕВИЧ, В.Б.ПОЛЯКОВ

Белорусский государственный технологический университет
Минск, Беларусь

ООО «СКГБ электроники, приборостроения и автоматизации»
Углич, Россия

Легкоплавкие стеклокристаллические покрытия и спай с монокристаллическим кварцем получены нами на основе стеклоцементов, синтезированных в системе $PbO - ZnO - Bi_2O_3 - SiO_2$.

Стеклоцементы - это припои, обеспечивающие высокую механическую прочность паяных узлов и покрытий, полученных на их основе. В большинстве случаев стеклоцементы представляют собой легкоплавкие сплавы, которые получают в результате термической обработки стекла определенного химического состава. Технологический процесс формирования стеклокристаллического покрытия и спая предусматривает расплавление стекла, смачивание им поверхности материала для достижения прочного контакта с последним и последующую кристаллизацию расплавленного стекла с образованием прочного припоя. Важное значение на этом этапе технологического процесса имеет фазовый состав продуктов кристаллизации стекла. Именно он является определяющим критерием при оценке пригодности стеклоцемента для формирования покрытий и спаивания материалов. Фазовый состав стеклоцемента должен обеспечить ему температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР), согласованный с ТКЛР спаиваемых материалов. Основными факторами, влияющими на процесс формирования спая, являются температура и время спаивания.

В связи с этим, целью настоящего исследования явилось изучение фазового состава продуктов кристаллизации стекол системы $PbO - ZnO - Bi_2O_3 - SiO_2$ после их термической обработки и изучение влияния температурно-временного режима термообработки на процесс формирования спая и покрытия.

Исследования проводились на пяти сериях кристаллизующихся стекол с постоянным содержанием Bi_2O_3 30, 50 мол.%, ZnO 10, 20 мол.% и PbO 30 мол.%. Термообработка стекол велась при температурах, соответствующих экзотермическим эффектам на кривых дифференциально-термического анализа опытных стекол с выдержкой в течение двух часов.

Полученный стеклокристаллический материал был подвергнут рентгенофазовому анализу, в результате которого установлено, что в качестве основной кристаллической фазы во всех стеклах многовисмутовой об-

ласти составов формируются бораты висмута $12\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$. Однако не исключена возможность образования силикатов висмута $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, поскольку межплоскостные расстояния двух этих фаз практически совпадают (0,318; 0,290; 0,269; 0,238; 0,173 нм).

По результатам РФА серии стекол с постоянным содержанием Bi_2O_3 - 30 мол.%, установлено, что при эквимолекулярной замене PbO на ZnO в составах, содержащих от 30 до 40 мол.% PbO , выкристаллизовываются бораты и силикаты висмута, свинцово-висмутовые бораты $6\text{PbO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5$, бораты и силикаты цинка. При снижении содержания PbO до 25 % и соотношения $\text{PbO}:\text{ZnO}$, равном 1:1, идет интенсивное формирование висмутодержавшей фазы, в основном, боратов висмута $12\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$.

В продуктах кристаллизации стекол, содержащих Bi_2O_3 50 мол.%, образуются только висмутодержавщие фазы - бораты и силикаты висмута. Формирование этих фаз происходит очень интенсивно, о чем свидетельствуют высокие по величине дифракционные максимумы. Причем эквимолекулярная замена PbO на ZnO никакого влияния на процесс кристаллизации и образования кристаллических фаз не оказывает.

В стеклах, содержащих 10 мол.% ZnO , 30-40 мол.% PbO и 30-40 мол.% Bi_2O_3 , при термообработке, наряду со свинцово-висмутовыми боратами, формируются бораты и силикаты висмута и цинка. По мере увеличения концентрации оксида висмута за счет оксида свинца доминирующей кристаллической фазой являются бораты и силикаты висмута.

Аналогичная картина наблюдается при рассмотрении диффрактограмм продуктов кристаллизации серии стекол, содержащих 20 мол.% ZnO . В составах, содержащих свыше 40 мол.% Bi_2O_3 , основной кристаллической фазой являются бораты (силикаты) висмута.

По результатам градиентной кристаллизации, дифференциально-термического и рентгенофазового анализов опытных стекол для разработки легкоплавкого стеклоцемента в качестве оптимального состава выбрано стекло, содержащее 30 мол.% Bi_2O_3 с соотношением оксидов $\text{PbO}:\text{ZnO}$, равным 1:1.

Для оптимизации температурно-временного режима сплавления стеклоцементом исследовано влияние температуры и времени кристаллизации на температурный коэффициент линейного расширения стеклоцемента.

Установлена зависимость ТКЛР стеклоцемента от температуры и времени термообработки. Термообработка проводилась при температурах 450, 500, 550 °C. Время выдержки при оптимальной температуре варьировалось в пределах 2, 4, 6 часов. В результате эксперимента установлено, что максимальное значение ТКЛР стеклоцемента достигается при температуре 500 °C в течение двух часов термообработки. Повышение температуры термообработки приводит к снижению ТКЛР стеклоцемен-

та, что, вероятно, обусловлено количественным ростом в материале стекловидной фазы.

Опытнo - промышленная апробация стеклоцемента успешно прошла в отделе пьезотехники, приборостроения и автоматизации («ЭлПА») г. Углич, РФ. Стеклоцемент испытан в качестве спая и герметика при разработке и производстве кварцевых чувствительных элементов для датчиков температуры и давления. Изготовлены кварцевые чувствительные элементы, в которых спаивание монокристаллического кварца и пьезокварца, а также герметизация кварцевых корпусов осуществлялась с помощью разработанного стеклоцемента. Температурно-временной режим спаивания стеклоцемента с кварцем отработывался на готовых деталях. С этой целью были выбраны следующие режимы спаивания: температура спаивания - 450, 480 и 500 °С, время экспозиции - 15, 30, 60, 120 мин. По показателям ТКЛР и прочности спая оптимизирован температурно-временной режим спаивания.

Как показали результаты испытаний, допустимую нагрузку в 4 МПа без разрушений выдержали кварцевые детали, которые спаивались стеклоцементом при температуре 500 °С в течение 60 мин. ТКЛР стеклоцемента в интервале температур 20 – 220 °С составил $145 \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$.

Опытная партия стеклоцемента внедрена на предприятии СКТЬ «ЭлПА» в качестве спая и герметика кварцевых баро- и термочувствительных элементов датчиков физических величин температуры и давления.

Таким образом, в результате проведенного исследования установлено, что при формировании спая стеклоцемента с монокристаллическим кварцем образуется висмутосодержащая кристаллическая фаза - бораты висмута $12\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$. Она является доминирующей и обеспечивает высокий ТКЛР стеклоцемента. Исследовано влияние температурно-временного режима кристаллизации на ТКЛР стеклоцемента, что позволило оптимизировать режим спаивания монокристаллического кварца стеклоцементом. Оптимальным следует считать следующий режим: температура спаивания - 500 °С, время выдержки при этой температуре - 60 мин. Стеклоцемент, полученный в результате кристаллизации стекла по разработанному температурно-временному режиму, имеет ТКЛР, равный $145 \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$, и согласуется с ТКЛР монокристаллического кварца, что позволяет получить прочное покрытие и спай с этим материалом.

Экономический эффект от внедрения опытной партии стеклоцемента составил 95 тыс. российских рублей, что подтверждено актом внедрения.

Научно-технический эффект разработки достигнут за счет повышения класса точности и надежности кварцевых резонаторов.

Разработанные качественно новый состав и технология получения стеклоцемента позволяют проектировать новые типы кварцевых резонаторов высокого класса точности.