

УДК 666.117.2

В.І. Голєус, Ю.С. Гордєєв, **О.В. Носенко****ВЛАСТИВОСТІ ЛЕГКОПЛАВКИХ СТЕКОЛ В СИСТЕМІ PbO–ZnO–B₂O₃–SiO₂**

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро

Легкоплавкі свинцевоборосилікатні стекла застосовуються в електротехніці та приладобудуванні при виготовленні герметичних металокерамічних спаїв. Останнім часом виникає потреба в розробці склоцементів для одержання таких спаїв при температурі не вище 450°C. У зв'язку з цим у роботі досліджені умови утворення та властивості стекел з наступним вмістом компонентів (мол.%): PbO 30–56, ZnO 5–20, B₂O₃ 15–40, SiO₂ 5–25. Розплави стекел вказаного складу одержували при температурі 850–900°C протягом 30 хв з шихт, які складені з кварцового піску, борної кислоти та оксидів цинку і свинцю. З використанням зразків стекел, одержаних таким чином, були визначені їх властивості, значення яких змінювалися в наступних межах: температурний коефіцієнт лінійного розширення $(78-117) \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$; дилатометрична температура розм'якшення 290–430°C; густина 4,9–6,7 г/см³. Узагальнення залежності властивостей стекел від їх хімічного складу виконано за допомогою адитивних формул, для яких експериментально-статистичними методами визначено парціальні вклади оксидів у значення відповідних властивостей. Встановлено, що найменшою в'язкістю розплавів дослідних стекел, яка оцінювалась їх розтічністю при температурі 450–500°C по поверхні алюмооксидної кераміки, характеризуються стекла з найменшою кристалізаційною здатністю та стекла, які мають значення дилатометричної температури розм'якшення не більше 340°C. Хімічний склад стекел, які є найбільш перспективними для одержання металокерамічних спаїв при температурі 450°C, обмежений наступним вмістом компонентів (мол.%): PbO 48–55, ZnO 5–14, B₂O₃ 25–35, SiO₂ 5–15.

Ключові слова: скло, алюмооксидна кераміка, метал, свинцевоборосилікатне скло, легкоплавке скло, герметизація, металокерамічний спай.

Вступ

В електронній, радіотехнічній та інших галузях промисловості для спаювання деталей зі скла, кераміки, металів, а також для одержання електроізоляційних покриттів на цих матеріалах, застосовують легкоплавкі стекла в оксидній системі PbO–B₂O₃–SiO₂ [1–3].

У низці випадків при спаюванні алюмооксидної кераміки ВК-95 зі сплавом 29НК («ковар»), через небезпеку окислення, деформації або інших небажаних змін матеріалів, що знаходяться в області спаю, температура утворення розплаву скла з невисокими значеннями в'язкості не повинна перевищувати 450°C. Необхідні при вказаній температурі значення в'язкості та поверхневого натягу розплаву скла зазвичай досягаються введенням до його складу PbO понад 60 мол.%. Проте скло з таким вмістом PbO має значення температурного коефіцієнта лінійного

розширення (ТКЛР) в межах $(90-120) \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, які майже вдвічі більші за значення ТКЛР матеріалів, що підлягають спаюванню $((50-60) \times 10^{-7} \text{ K}^{-1})$. У зв'язку з цим спай, що утворений за допомогою скла з високим вмістом оксиду свинцю, має значні термічні напруги, які сприяють його руйнації. За даними [4], зменшити значення ТКЛР стекел в оксидній системі PbO–B₂O₃–SiO₂ можна за рахунок введення до їх складу ZnO, а також зменшення в них вмісту PbO та SiO₂. Проте, як свідчить електронна база даних SciGlass [5], вплив ZnO на властивості стекел в оксидній системі PbO–B₂O₃–SiO₂ досліджено для стекел, які вміщують PbO понад 60 мол.%. Дані про властивості стекел з меншим вмістом PbO відсутні.

У зв'язку з цим мета роботи – встановити властивості легкоплавких стекел, хімічний склад яких обмежений наступним вмістом компо-

ментів (мол.%): PbO 30–56, ZnO 5–20, B₂O₃ 15–40, SiO₂ 5–25, та обрати найбільш перспективний склад скла для спаявання алюмооксидної кераміки ВК-95 зі сплавом 29НК при температурі ~450°C.

Методика експериментальних досліджень

Для приготування шихт дослідних стекел, хімічний склад яких надано в табл.1, використовували тонкомелений кварцовий пісок та хімічні реактиви марок «х.ч.» і «ч.д.а.» (H₃BO₃, ZnO, Pb₃O₄). Варіння стекел здійснювали в платинових тиглях ємністю 50 мл в електричній печі з карбідокремнієвими нагрівачами при температурі 850–900°C протягом 30 хв.

Зразки стекел для визначення їх властивостей виготовляли методом лиття розплаву скла в сталеві форми з наступним їх відпалом в муфельній печі при температурі 250°C.

Властивості стекел визначали за стандартними методиками: густину (d) стекел визначали гідростатичним зважуванням згідно з ГОСТ 9553–74; дилатометричні дослідження ТКЛР (α) та дилатометричної температури розм'якшення (M_g) здійснювали відповідно до ГОСТ 10978–2014.

Таблиця 1

Хімічний склад скла (мол.%)

№ скла	PbO	ZnO	B ₂ O ₃	SiO ₂
1	31,8	14,5	34	19,7
2	36,1	7,6	35,6	20,7
3	36,6	11,6	36,1	15,7
4	37,1	15,7	36,6	10,6
5	39	11,9	27,7	21,4
6	39,5	16,1	28,1	16,3
7	42,1	8,2	38,5	11,2
8	42	12,4	28,9	16,7
9	42	16,5	19,2	22,3
10	44,7	8,5	29,6	17,2
11	47,5	8,7	20,3	23,5
12	45,4	12,9	30,1	11,6
13	48,3	13,2	20,6	17,9
14	49	17,9	21	12,1
15	55,4	9,5	22,2	12,9
16	55	20	20	5
17	55	15	25	5
18	55	10	30	5
19	55	5	35	5
20	55	15	20	10
21	55	10	25	10
22	55	5	30	10
23	55	15	15	15
24	55	10	20	15
25	55	5	25	15
26	55	5	20	20

Для визначення текучості розплавів стекел та їх кристалізаційної здатності методом диференційно-термічного аналізу (ДТА) використовували порошки, що одержували подрібненням скла в агатовій ступці до дисперсності, яка оцінювалась проходженням через сито №0063.

Диференційно-термічний аналіз порошку скла проводили на дериватографі «Q–1500D» в інтервалі температур 20–500°C при швидкості підйому температури 5°C/хв. В якості еталону застосовувався прожарений при температурі 1450°C глинозем.

Текучість розплаву скла (L) оцінювали діаметром каплі, яка утворювалась при розтіканні таблетки скла масою 0,35 г та діаметром 5 мм по поверхні кераміки ВК–95 протягом 20 хв при температурі 450–500°C. Таблетку формували з порошку скла методом напівсухого пресування.

Результати експериментів та їх обговорення

Експериментально встановлені значення властивостей дослідних стекел наведені в табл. 2.

Взаємозв'язок властивостей багатокомпо-

Таблиця 2

Фізико-хімічні властивості скла

№ скла	ТКЛР, $\alpha \times 10^7, K^{-1}$	$M_g, ^\circ C$	Густина, $d, g/cm^3$	Текучість розплавів при 450°C (500°C *), L, mm
1	78	430	4,92	4,3 *
2	81	410	5,11	4,5 *
3	86	400	5,24	5,5 *
4	87	395	5,36	6,6 *
5	84	390	5,44	5,9 *
6	95	385	5,62	6,9 *
7	90	380	5,49	6,8 *
8	93	380	5,67	7,2 *
9	99	360	5,81	7,2 *
10	97	360	5,76	7,4 *
11	101	355	5,89	8,4 *
12	98	345	5,78	8,0 *
13	108	340	6,13	7,9
14	110	330	6,28	8,4
15	115	300	6,44	9,8
16	117	290	6,65	6,4
17	115	300	6,50	8,0
18	111	310	6,35	9,9
19	109	325	6,19	8,4
20	111	310	6,53	7,5
21	110	320	6,38	10,2
22	107	330	6,25	8,4
23	108	315	6,62	5,9
24	107	325	6,46	8,1
25	105	335	6,30	8,9
26	103	340	6,30	8,4

ментних стекел з їх складом в хімії та технології скла прийнято виражати за допомогою адитивної формули

$$V = \Sigma(v_i x_i) / 100,$$

де V – розрахункове значення властивостей скла; v_i – адитивні коефіцієнти, або так звані парціальні внески оксидів у значення властивостей скла; x_i – вміст оксидів у склі, мол. %.

Вказані адитивні формули є компактною формою узагальненого та кількісного опису закономірностей зміни властивостей скла від його складу. У зв'язку з цим в роботі методом множинної кореляції визначено адитивні коефіцієнти в рівняннях для розрахунку значень ТКЛР, дилатометричної температури розм'якшення та густини дослідних стекел (табл. 3). Точність розрахунку вказаних властивостей оцінювали за значенням коефіцієнта множинної кореляції (R), а також порівнянням залишкової дисперсії $S^2_{\text{зал}}$ з дисперсією щодо середнього значення дослідних властивостей S^2_y [6,7]. Як свідчать дані табл. 3, $S^2_{\text{зал}}$ значно менше S^2_y , тому можна вважати що рівняння (1) достатньо точно апроксимує експериментальні дані табл. 2.

Встановлені значення адитивних коефіцієнтів для розрахунку ТКЛР узгоджуються з коефіцієнтами, які запропонував Аппен [8] для боросилікатних стекел з вмістом SiO_2 понад 45 мол.%, та свідчать про те, що введення до складу дослідних стекел ZnO замість PbO буде сприяти зменшенню їх ТКЛР. Проте, як видно з даних табл.3, така заміна обумовлює небажане підвищення значень M_g скла, тобто його в'язкості. Вказане підтверджується також сильним кореляційним зв'язком між значеннями ТКЛР та M_g дослідних стекел (рис. 1).

Кореляційний зв'язок між текучістю розплавів дослідних стекел та значеннями їх M_g (рис. 2) дає підставу вважати, що стекла, які відрізняються найбільшою текучістю розплавів і у зв'язку з цим можуть бути найбільш перспективними для одержання металокерамічних спаїв при температурі 450°C , повинні мати зна-

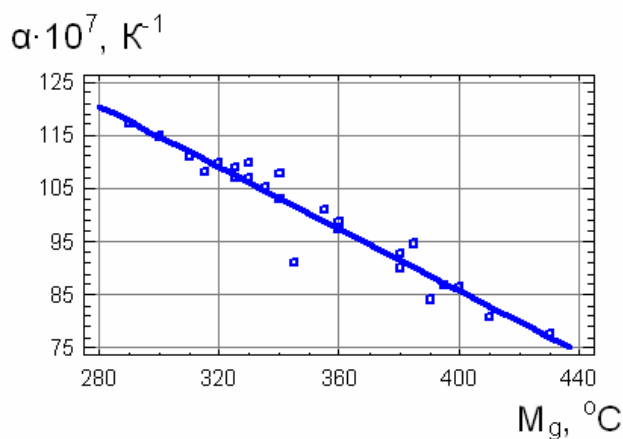


Рис. 1. Кореляція між значеннями ТКЛР та M_g стекел. Коефіцієнт парної кореляції $r = -0,96$

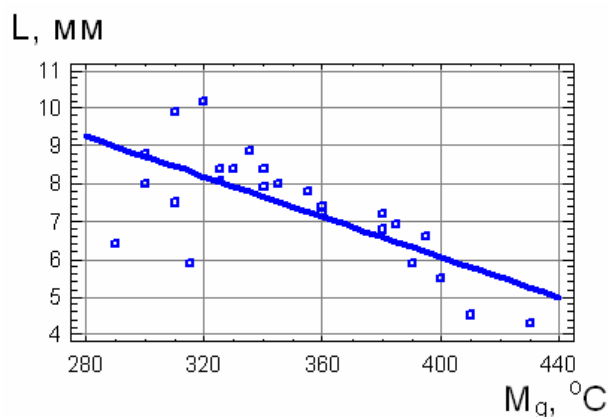


Рис. 2. Кореляція між значеннями текучості розплавів (L) та M_g стекел. Коефіцієнт парної кореляції $r = -0,70$

чення $M_g < 340^\circ\text{C}$. Вказані стекла вміщують в своєму складі PbO 48–55 мол.%. Необхідно при цьому зазначити, що розплави стекел з таким вмістом PbO відрізняються значеннями текучості в доволі широких межах (6–10 мм). Тобто в'язкість їх розплавів залежить в основному від співвідношення між вмістом у їх складі оксидів ZnO , B_2O_3 та SiO_2 .

З графіка, наведеного на рис. 3, видно, що найменшу розтічність розплавів при температурі 450°C мають стекла з вмістом ZnO понад 15 мол.%. Як показують результати досліджень

Таблиця 3

Значення адитивних коефіцієнтів (v_i), їх середньоквадратичні відхилення (S_v) та результати статистичного аналізу розрахункових формул

№ з/п	Розрахункові властивості скла	Значення $v_i \pm S_v$ для відповідних оксидів				R	$S^2_{\text{зал}}$	S^2_y
		PbO	ZnO	B_2O_3	SiO_2			
1	ТКЛР, $\alpha_i \times 10^7, \text{K}^{-1}$	167±4	94±14	25±7	22±10	0,99	10,7	129,3
2	Температура розм'якшення, $(M_g)_i, ^\circ\text{C}$	121±10	381±30	591±16	635±23	0,99	53,3	1429
3	Густина, $d_i, \text{г/см}^3$	9,11±0,05	5,32±0,16	2,20±0,08	3,02±0,11	0,99	0,00141	0,252

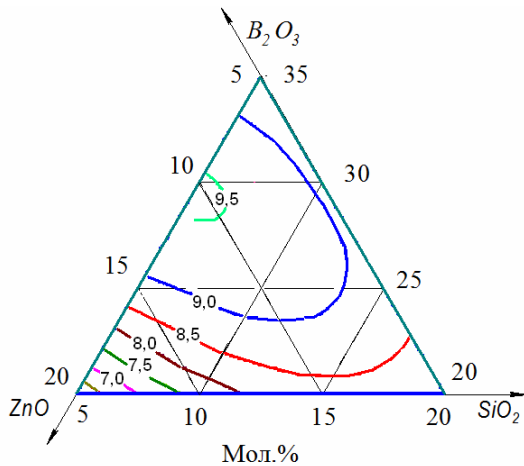


Рис. 3. Текучість розплавів стекел при температурі 450°C в залежності від вмісту в їх складі оксидів ZnO, B₂O₃ та SiO₂ (вміст PbO 55 мол.%)

методом ДТА, це пояснюється тим, що порошки цих стекел інтенсивно кристалізуються при вказаній температурі.

З поданих на рис. 4 графіків ДТА видно, що при нагріванні порошку скла №16 (вміст ZnO 20 мол.%) до температури понад 380°C відбувається його кристалізація, про що свідчить інтенсивний екзотермічний ефект з максимумом за температури 425°C. Зменшення вмісту у склі ZnO до 10 мол.% сприяє суттєвому зменшенню інтенсивності цього ефекту, що відповідно обумовлено зменшенням кристалізаційної здатності розплавів стекел № 20 та № 24 при температурах вище за 380°C.

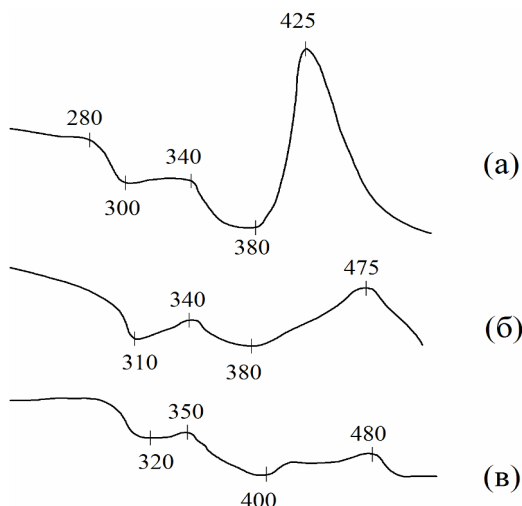


Рис. 4. ДТА порошків стекел з вмістом ZnO 20 (а), 15 (б) та 10 (в) мол.%

Отже найбільш перспективними для одержання металокерамічних спаїв при температурі нижче 450°C можуть бути стекла, які мають дилатометричну температуру розм'якшення <340°C і розплави яких характеризуються низькою схильністю до кристалізації та відповідно достатньою текучістю по поверхні алюмооксидної кераміки. Як показують результати виконаних експериментів, такі стекла вміщують компоненти в своєму складі в наступних межах (мол.%): PbO 48–55, ZnO 5–14, B₂O₃ 25–35, SiO₂ 5–15. Проте недоліком стекел такого хімічного складу є надто високі значення ТКЛР ((105–115)×10⁻⁷ K⁻¹). Тому вони можуть використовуватися як основа легкоплавких композиційних припоїв, до складу яких, з метою зниження їх теплового розширення, вводять порошки кристалічних речовин з низьким або від'ємним значенням ТКЛР [9,10].

Висновки

Експериментальними дослідженнями встановлено умови утворення та властивості стекел, як основи для одержання металокерамічних спаїв з наступним вмістом компонентів (мол.%): PbO 30–56, ZnO 5–20, B₂O₃ 15–40, SiO₂ 5–25. Узагальнення залежності температурного коефіцієнта лінійного розширення, дилатометричної температури розм'якшення та густини дослідних стекел від їх хімічного складу виконано за допомогою адитивних формул. Встановлено, що найменшою в'язкістю розплавів дослідних стекел, яка оцінювалась їх текучістю при температурі 450–500°C по поверхні алюмооксидної кераміки, характеризуються стекла з найменшою кристалізаційною здатністю та стекла, які мають значення дилатометричної температури розм'якшення не більше 340°C. Хімічний склад стекел, які є найбільш перспективними для одержання металокерамічних спаїв при температурі 450°C, обмежений наступним вмістом компонентів (мол.%): PbO 48–55, ZnO 5–14, B₂O₃ 25–35, SiO₂ 5–15.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Investigation of the possibility of replacing high-lead glasses in fusible glass solders by less toxic glasses* / D.A. Geodakyan, B.V. Petrosyan, S.V. Stepanyan, K.D. Geodakyan // *Glass and Ceramics*. – 2009. – Vol.66. – P.381-384.
2. *Bobkova N.M., Zakharevich G.B., Kichkailo O.V. Low-melting low-lead glasses based on borate systems* // *Glass and Ceramics*. – 2010. – Vol.67. – P.15-18.
3. *Корякова З., Валентина Б. Легкоплавкие стекла с*

определенным комплексом физико-механических свойств // Компоненты и технологии. – 2004. – № 40. – С.126-130.

4. Павлушкин Н.М., Журавлев А.К. Легкоплавкие стекла. – М.: Энергия, 1970. – 145 с.

5. База данных SciGlass-7.4 [Электронный ресурс]: MDL Information System. – Shrewsbury : Institute of Theoretical Chemistry, 2009. – Режим доступа: <http://www.sciglass.info>.

6. Голус В.И. Основы хімічних технологій скла, скло-виробів та склопокриттів. – Дніпропетровськ: Вид-во «Літограф», 2016. – 192 с.

7. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии. – М.: Высшая школа, 1978. – 319 с.

8. Аппен А.А. Химия стекла. – Л.: Химия, 1974. – 352 с.

9. Носенко А.В., Гордеев Ю.С., Голус В.И. Отрицательное тепловое расширение оксида титана(III) // Вопросы химии и химической технологии. – 2018. – № 1. – С.87-91.

10. Легкоплавкие стеклокompозиционные материалы для спаивания с различными металлами и сплавами / В. Голус, Ц. Димитров, А. Носенко, А. Амелина, Ю. Гордеев // Научни трудове на Русенския университет «Ангел Кънчев». – 2015. – Т.54. – С.96-98.

Надійшла до редакції 26.02.2018

PROPERTIES OF LOW-MELTING GLASSES IN THE SYSTEM $\text{PbO}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

V.I. Goleus, Y.S. Hordieiev, A.V. Nosenko
Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

Low-melting lead borosilicate glasses are used in electrical engineering and instrument making to manufacture hermetic ceramic-metal junctions. Thus, there is a need for the development of glass cements to produce junction at temperatures lower than 450°C. In this regard, the formation conditions and the properties of glasses were investigated, the content of the components was as follows (mol.%): PbO 30–56, ZnO 5–20, B₂O₃ 15–40, and SiO₂ 5–25%. The glasses of this composition were melted in platinum crucibles at a temperature of 850–900°C for 30 minutes. The initial materials included silica sand, boric acid, zinc oxide and lead oxide. Glasses obtained in this system possess physicochemical properties varying in a quite wide range. The dilatometric softening temperature of glass varied in the range of 290–430°C, the coefficient of linear thermal expansion varied in the range of $(78-117) \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ and the density varied from 4.9 to 6.7 g/cm³. The generalization of the dependence of the properties of glasses on their chemical composition was carried out using additive formulas for which the partial contributions of oxides to the values of the corresponding properties have been determined by experimental and statistical methods. It was found that very good wettability and spreadability at temperatures of 450–500°C on the surface of aluminum oxide ceramics are typical of the glasses with a dilatometric softening temperature of no more than 340°C and with the lowest crystallization ability. The chemical composition of the glasses, which are the most promising for obtaining ceramic-metal junctions at a temperature of 450°C, is limited to the following contents (mol.%): PbO 48–55, ZnO 5–14, B₂O₃ 25–35, and SiO₂ 5–15.

Keywords: glass; aluminum oxide ceramic; metal; lead borosilicate glass; low-melting glass; sealing; ceramic-metal junctions.

REFERENCES

1. Geodakyan D.A., Petrosyan B.V., Stepanyan S.V., Geodakyan K.D. Investigation of the possibility of replacing high-lead glasses in fusible glass solders by less toxic glasses. *Glass and Ceramics*, 2009, vol. 66, pp. 381-384.

2. Bobkova N.M., Zakharevich G.B., Kichkailo O.V. Low-melting low-lead glasses based on borate systems. *Glass and Ceramics*, 2010, vol. 67, pp. 15-18.

3. Koryakova Z., Valentina B. Legkoplavkie stekla s opredelennym kompleksom fiziko-mekhanicheskikh svoistv [Low-melting glasses with a particular set of physico-mechanical properties]. *Komponenty i Tekhnologii*, 2004, no. 40, pp. 126-130. (in Russian).

4. Pavlushkin N.M., Zhuravlev A.K., *Legkoplavkie stekla* [Low-melting glasses]. Energiya, Moscow, 1970. 145 p. (in Russian).

5. *Electronic resource, Database SciGlass-7.4*. Available at: <http://www.sciglass.info>.

6. Goleus V.I., *Osnovy khimichnykh tekhnologii skla, sklovyrobiv ta sklopokryttiv* [Basics of chemical technologies for glass, glassware and glass coatings]. Litograf Publishers, Dnipropetrovs'k, 2016. 192 p. (in Ukrainian).

7. Ahnazarova S.L., Kafarov V.V., *Optimizatsiya eksperimenta v khimii i khimicheskoi tekhnologii* [Optimization of the experiment in chemistry and chemical technology]. Vysshaya Shkola, Moscow, 1978. 319 p. (in Russian).

8. Appen A.A., *Khimiya stekla* [Chemistry of glass]. Khimiya, Leningrad, 1974. 352 p. (in Russian).

9. Nosenko A.V., Hordieiev Y.S., Goleus V.I. *Otritsatel'noe teplovoe rasshirenie oksida titana(III)* [Negative thermal expansion of titanium (III) oxide]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2018, no. 1, pp. 87-91. (in Russian).

10. Goleus V., Dimitrov C., Nosenko A., Amelina A., Gordeev Y. Legkoplavkie steklokompozitsionnye materialy dl'ya spaivaniya s razlichnymi metallami i splavami [Low-melting glass composite materials for soldering with different metals and alloys]. *Nauchni Trudove na Rusenskija Universitet «Angel K'nchev»*, 2015, vol. 54, pp. 96-98. (in Russian).