

## РОЛЬ СТЕКЛООБРАЗУЮЩИХ ОКСИДОВ $\text{SiO}_2$ И $\text{B}_2\text{O}_3$ В ПОЛУЧЕНИИ СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Д.О. ТЮТЮНЬКОВА, Д.А. ПАШКОВ, В.М. ПОГРЕБЕНКОВ

Томский политехнический университет

E-mail: [tutunkovadarya@mail.ru](mailto:tutunkovadarya@mail.ru)

## ROLE OF $\text{SiO}_2$ AND $\text{B}_2\text{O}_3$ GLASS-FORMING OXIDES IN GLASS-CERAMIC MATERIALS SINTERING

D.O. TUTUNKOVA, D.A. PASHKOV, V.M. POGREBENKOV

Tomsk Polytechnic University

E-mail: [tutunkovadarya@mail.ru](mailto:tutunkovadarya@mail.ru)

*Annotation. In this work  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-PbO-SiO}_2$  and  $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  glass-forming systems were compared for using in LTCC materials. Glass-ceramics sintering characteristics and their phase composition were researched by the X-ray analysis and hydrostatic weighing. Advantages and disadvantages of  $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  system with two glass-forming oxides were identified in comparison with system containing lead oxide.*

Сегодня в различных отраслях промышленности широко применяется ЛТСС (low temperature co-fired ceramic) технология, которая также называется технологией низкотемпературной совместно обжигаемой керамики. Низкотемпературные материалы и технология ЛТСС появились как усовершенствование высокотемпературной корундовой керамики, что привело к снижению себестоимости и улучшению технологических характеристик электронных изделий на их основе:

- Высокие диэлектрические характеристики  $\epsilon=6-8$ ,  $\text{tg}\theta = 10^{-4}$ ;
- Низкое термическое расширение  $4-6 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ;
- Легкоплавкие проводники Ag, Au, Cu;
- Высокая герметичность изделий после обжига.

Ко всему прочему после обжига ЛТСС керамика сохраняет свою структуру даже при температурном воздействии, что дает возможность создавать устройства, работающие обширном диапазоне температур.

Основным материалом, необходимым для производства низкотемпературной керамики, являются керамический порошок, который является композиционным материалом, состоящим из стекольной и керамической составляющей. Композиционные материалы по ЛТСС технологии получают через последовательные операции измельчения-смешивания-формования-спекания двух и более составляющих частей.

Стеклокерамические материалы низкотемпературного спекания получили развитие и широкое распространение за рубежом (США DuPont, США Ferro, Германия Heraeus). Большую часть зарубежных материалов состоит из корундового наполнителя и легкоплавких стекол на основе системы  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-PbO-SiO}_2$  с высоким содержанием кремнезема [1]. Легкоплавкие стекла на основе системы  $\text{PbO-SiO}_2$  хорошо изучены и широко используются в качестве эмалей, глазурей и припоев в электровакуумной промышленности. Основным стеклообразующим оксидом в зарубежных материалах является кремнезем  $\text{SiO}_2$ , оксид свинца  $\text{PbO}$  является вспомогательным, который понижает температуру плавления и вязкость,

уменьшает склонность стекол к кристаллизации. Однако оксид свинца при температурной обработке обладает ярко выраженной летучестью, что может сказываться на конечном продукте.

Интересной альтернативой стеклообразующей системе  $PbO-SiO_2$ , используемой в зарубежных материалах ЛТСС, является система  $B_2O_3-SiO_2$ . Борный ангидрид является уникальным компонентом стекол по своей флюсующей способности, способности уменьшать склонность к кристаллизации, улучшать химические, электрические и термические свойства [2].

Целью этой работы является:

1) синтез и исследование стеклокерамических материалов на основе 2-х различных стекольных систем:

- системы  $CaO-Al_2O_3-PbO-SiO_2$  - CAPS близкой по составу к зарубежным аналогам;

- системы  $CaO-B_2O_3-SiO_2$  - CBS содержащей 2 стеклообразующих оксида;

2) сравнение свойств стеклокерамических материалов на основе выбранных стеклообразующих систем.

**Методика эксперимента и исходные материалы.** Исходными материалами для получения стеклокерамических композиций являлись стекло и кальцинированный глинозем марки Nabalox (Nabaltec, Германия). Данная марка глинозема была выбрана из-за высокой степени чистоты (99.8%) и высокого содержания  $\alpha-Al_2O_3$  (98%). Стекло было синтезировано на базе кафедры технологии силикатов и наноматериалов НИ ТПУ и отвечает ряду выбранных заранее свойств:

- температура в интервале вязкости с  $\log \eta = 6,7$  должна быть на уровне 850-900°C;

- температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) стекла должен быть близок к ТКЛР корунда ( $\alpha = 5 - 7 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ).

Сырьевыми материалами для стекольной шихты были выбраны химические реагенты марок Ч, ЧДА и ХЧ, поскольку примеси вносят существенный вклад в свойства стекла и могут повлиять на его совместимость с керамической составляющей. Стекло состава  $CaO-Al_2O_3-PbO-SiO_2$  обозначено CAPS, состава  $CaO-B_2O_3-SiO_2$  обозначено CBS, оксидные составы стекол приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Оксидные составы стекол CAPS и CBS.

Оксиды в составе стекол	SiO <sub>2</sub>	PbO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Li <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O
Содержание в стекла CBS, мас.%	58,00	-	17,00	2,00	2,00	17,00	0,20	3,80
Содержание в стекла CAPS, мас.%	56,00	15,00	7,00	9,00	1,00	8,00	-	4,00

Свойства подобранных стекол были рассчитаны в компьютерной программе SciGlass на базе кафедры технологии силикатов и наноматериалов НИ ТПУ: CBS - ТКЛР  $\alpha = 6,15 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , постоянная диэлектрической проницаемости  $\epsilon = 6,17$ ; CAPS - ТКЛР  $\alpha = 5,73 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , постоянная диэлектрической проницаемости  $\epsilon = 6,03$ .

Варка стекла осуществлялась в корундовых тиглях в электрической печи вертикального типа при температуре 1350°C для стекла CBS и 1500°C для стекла

CAPS. После охлаждения расплава была получена стекольная фритта, которую подвергли операциям дробления и мокрого помола. Помол проводился в фарфоровом барабане с корундовыми мелющими телами в растворе этилового спирта. Помол кальцинированного глинозема проводился в шаровой мельнице по сухому способу с добавлением ПАВ (олеиновая кислота).

После измельчения порошков стекол CBS, CAPS и глинозема был определен размер частиц на приборе ПСХ-2:  $d = 2,56$  мкм для кальцинированного глинозема;  $d = 3,37$  мкм для стекла CBS,  $d = 3,43$  мкм для стекла CAPS. Истинная плотность стекол определялась пикнометрическим методом через вакуумирование в водном растворе и составила для стекла CAPS –  $2,629$  г/см<sup>3</sup>, для стекла CBS –  $2,408$  г/см<sup>3</sup>.

Смешение компонентов композиции проводилось в мини-мельнице вибрационного типа с мелющими телами и футеровкой из ZrO<sub>2</sub>. Исходные порошковые материалы были взяты в соотношениях 40-60% стекла к 60-40% кальцинированного глинозема марки Nabalox с шагом в 5%.

Образцы в виде цилиндров готовились методом одноосного прессования и обжигались при температурах 850, 875, 900°C со выдержкой 30 минут. Водопоглощение, кажущаяся плотность и общая пористость синтезированных материалов определялись методом гидростатического взвешивания с вакуумированием. Фазовый состав композиций после обжига определен на рентгеновском дифрактометре типа ДРОН-3М с медной трубкой.

**Обсуждение результатов.** Синтезированные стеклокерамические материалы характеризовались следующими физико-химическими свойствами при изменении состава и температуры: для композиций со стеклом CAPS усадка – 1,45-8,4%; водопоглощение – 1,33-12,9%; кажущая плотность – 2230 – 2660 кг/м<sup>3</sup>; для композиций со стеклом CBS усадка – 4,7-11,09%; водопоглощение – 0,18-6,41%; кажущая плотность – 2390 – 2735 кг/м<sup>3</sup>. Изменение относительной плотности композиций в диапазоне температур 850 - 900°C отображено на рисунке 1.

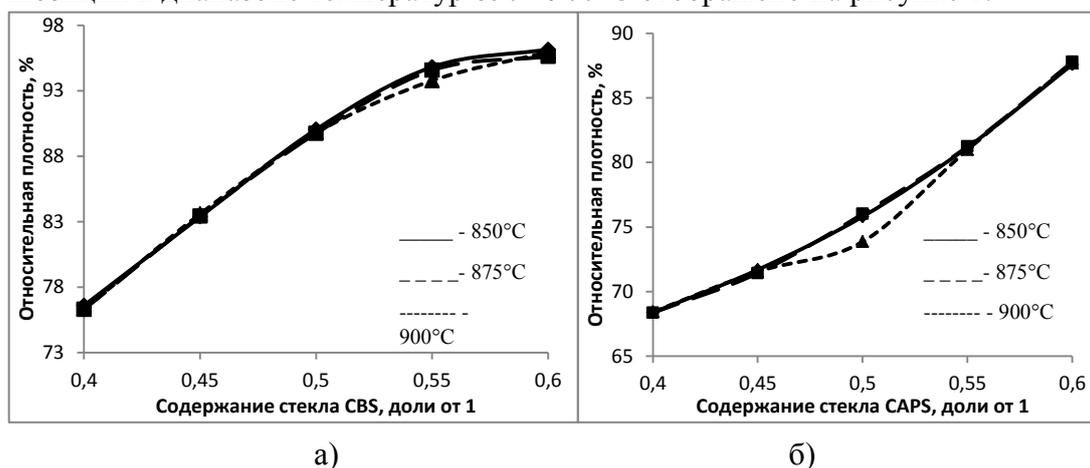


Рисунок 1 - Зависимость относительной плотности от содержания стекол в композициях в интервале температур 850-900°C:

а) для композиций со стеклом CAPS; б) для композиций со стеклом CBS

Результаты рентгенофазового анализа показывают наличие пиков анортита в композитах содержащих оба вида стекла начиная с 850°C и с ростом температуры

содержание анортита растет. Рентгенограммы композиций содержащих по 60% стекол CAPS и CBS отображены на рисунке 2.

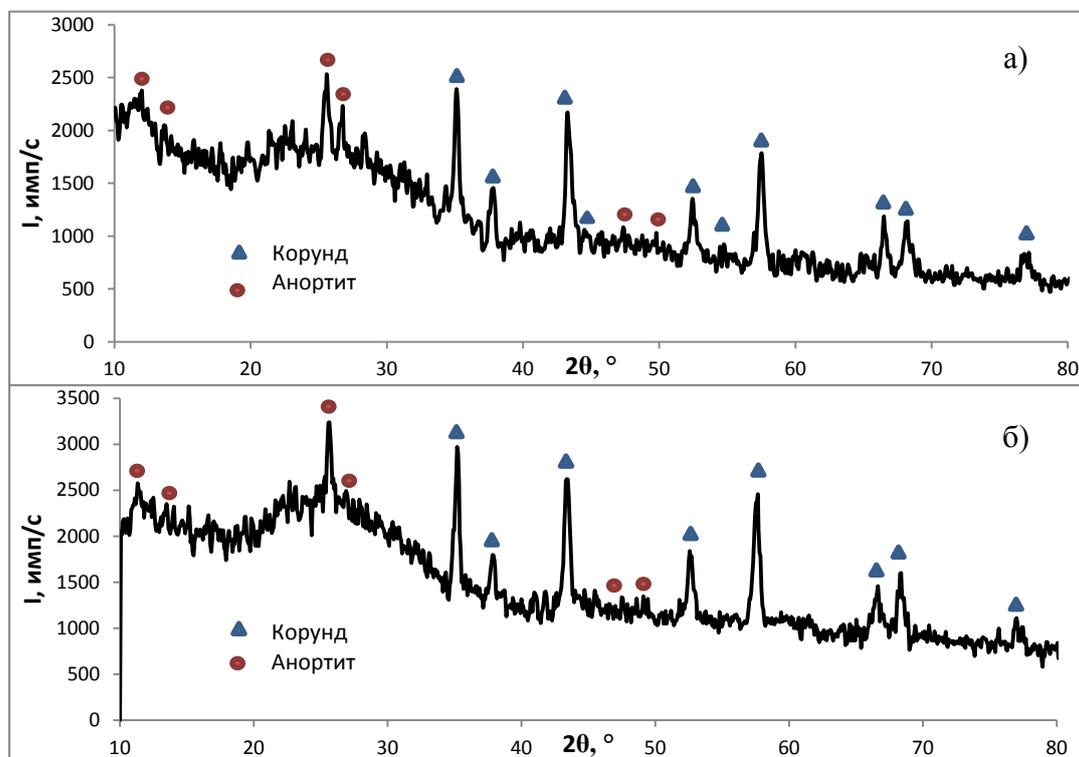


Рисунок 2. Рентгенограммы композиций с  $\omega(\text{ст})=60\%$  спеченных при  $900^\circ\text{C}$ : а) для композиций со стеклом CBS; б) для композиций со стеклом CAPS

**Выводы.** Для композиционных материалов, составленных со стеклом CBS, содержащим 2 стеклообразующих оксида  $\text{B}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$ , достигнуты более высокие характеристики спекания – 96% относительной плотности при  $850^\circ\text{C}$  и более широкий интервал спекания. Для композиционных материалов, составленных со стеклом CAPS, содержащим стеклообразующих оксид  $\text{SiO}_2$  и легкоплавкий  $\text{PbO}$ , достичь высоких характеристик спекания не удалось, несмотря на идентичные со стеклом CBS свойства, относительная плотность составила 87,8% при  $875^\circ\text{C}$ . Композиты с разным содержанием стекла CAPS характеризуются узким интервалом спекания. Введение легкоплавкого компонента  $\text{B}_2\text{O}_3$  вместо  $\text{PbO}$  улучшает конечные характеристики композиционных материалов, повышает устойчивость стеклообразного состояния, поскольку  $\text{B}_2\text{O}_3$  является стеклообразующим оксидом, снижает летучесть материалов в после-термических операциях. Подобрать легкоплавкие стекла для стеклокерамических композитов на основе системы  $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  значительно проще, однако необходимо отметить ухудшение механических характеристик (уменьшение плотности по сравнению с системой  $\text{PbO}$ - $\text{SiO}_2$ ).

#### Список литературы

1. Imanaka. Y. Multilayered LTCC Technology. - Springer Science+Business Media, Inc., 2005. P.4-16.
2. Павлушкин Н.М. А. Химическая технология стекла и ситаллов. - М.: Стройиздат, 1983. С.9-35.