

9. Uhlmann E., Kersting R., Klein T. B., Cruz M. F., Borille A. V. Additive manufacturing of titanium alloy for aircraft components. *Procedia CIRP*. 2015. Vol. 35. pp. 55–60.
10. Pinkerton A. J. Lasers in additive manufacturing. *Optics & Laser Technology*. 2016. Vol. 78. pp. 25–32.
11. Matsumoto M., Shiomi M., Osakada K., Abe F. Finite element analysis of single layer forming on metallic powder bed in rapid prototyping by selective laser processing. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*. 2002. Vol. 42, No. 1. pp. 61–67.
12. Shiomi M., Yoshidome A., Abe F., Osakada K. Finite element analysis of melting and solidifying processes in laser rapid prototyping of metallic powders. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*. 1999. Vol. 39, No. 2. pp. 237–252.
13. Abe F., Osakada K., Uematsu K., Shiomi M. Direct manufacturing of metallic tools by laser rapid prototyping. *Proceedings of the Sixth ICTP*. 1999. pp. 1005–1010.
14. Osakada K., Shiomi M. Flexible manufacturing of metallic products by selective laser melting of powder. *International Journal of Machine Tools & Manufacture*. 2006. Vol. 46. pp. 1188–1193.
15. Li R., Liu J., Shi Y., Wang L., Jiang W. Balling behavior of stainless steel and nickel powder during selective laser melting process. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2012. Vol. 59. pp. 1025–1035.
16. Brandl E., Heckenberger U., Holzinger V., Buchbinder D. Additive manufactured AlSi10Mg samples using selective laser melting (SLM): microstructure, high cycle fatigue, and fracture behavior. *Mater. Design*. 2012. Vol. 34. pp. 159–169.
17. Santos E. C., Osakada K., Shiomi M., Kitamura Y., Abe F. Microstructure and mechanical properties of pure titanium models fabricated by selective laser melting. *Journal of Mechanical Engineering Science*. 2004. Vol. 218 (7). pp. 711.
18. Agarwala M., Bourell D., Beaman J., Marcus H., Barlow J. Post-processing of selective laser sintered metal parts. *Rap Prototyping Journal*. 1995. No. 1 (2). pp. 36–44.
19. Amato K. N., Gaytan S. M., Murr L. E., Martinez E., Shindo P. W., Hernandez J., Collins S., Medina F. Microstructures and mechanical behavior of Inconel 718 fabricated by selective laser melting. *Acta Materialia*. 2012. Vol. 60. pp. 2229–2239.
20. Bi G., Gasser A. Restoration of nickel-base turbine blade knife-edges with controlled laser aided additive manufacturing. *Physics Procedia*. 2011. Vol. 12. pp. 402–409.
21. Chen Y., Lu F., Zhang K., Nie P., Hosseini S. R. E., Feng K., Li Z. Dendritic microstructure and hot cracking of laser additive manufactured Inconel 718 under improved base cooling. *Journal of Alloys and Compounds*. 2016. Vol. 670. pp. 312–321.
22. Sorokin L. I. Weldability of heat-resistant alloys, used in aviation gas-turbine engines. Available at: <https://viam.ru/public/files/1996/1996-202214.pdf>. (accessed: 30.11.2017 г.).
23. Doubenskaia M., Pavlov M., Grigoriev S., Smurov I. Definition of brightness temperature and restoration of true temperature in laser cladding using infrared camera. *Surface and Coatings Technology*. 2013. Vol. 220. pp. 244–247.
24. Liverani E., Toschi S., Ceschini L., Fortunato A. Effect of selective laser melting (SLM) process parameters on microstructure and mechanical properties of 316L austenitic stainless steel. *Journal of Materials Processing Technology*. 2017. Vol. 249. pp. 255–263.
25. Appa Rao G., Kumar M., Srinivas M., Sarma D. S. Effect of standard heat treatment on the microstructure and mechanical properties of hot isostatically pressed superalloy inconel 718. *Materials Science and Engineering: A*. 2003. Vol. 355. pp. 114–125.

Низкотемпературные материалы в системе Ва – Рb – Al – В – Si – O/Al₂O₃ для совместного спекания с порошками благородных металлов

УДК 546.74.055:621.762 **Д. А. Пашков**, аспирант инженерной школы новых производственных технологий¹, эл. почта: pashk@tpu.ru

В. М. Погрбенков, профессор научно-образовательного центра Н. М. Кижнера¹

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия.

Методом жидкофазного спекания в низкотемпературном диапазоне 850–900 °С получены композиционные материалы в системе Ва – Рb – Al – В – Si – O-стекло/α-Al₂O₃ с содержанием оксида алюминия от 20 до 60 % (мас.). Стекло получено фриттованием из расплава при температуре 1430 °С с последующим помолом в планетарной мельнице до размера частиц 3, 5 и 8 мкм. Характеристики стеклокерамики после спекания определены методом гидростатического взвешивания с вакуумированием. Методом рентгенофазового анализа было изучено влияние фракционного состава стекла на фазовый состав спеченных композиций. Установлено, что при температурах обжига 850–900 °С в композициях с 20–60 % (мас.) α-Al₂O₃ идет кристаллизация новой фазы — цельзиана. С уменьшением размера частиц стекла от 8 до 3 мкм в композициях интенсифицируется спекание образцов и растворение частиц корунда. Кристаллизация цельзиана более интенсивно идет в композициях, содержащих более крупную фракцию стекла (5 и 8 мкм). Лучшими характеристиками обладает состав при 70 % (мас.) стекла с размером частиц 5 мкм и 30 % (мас.) α-Al₂O₃, спеченный при 850 °С в течение 30 мин, при этом кажущаяся плотность составляет 2,87·10³ кг/м³; водопоглощение — 0,01 %; усадка — 9,86 %. Полученные ЛТСС-материалы при использовании стекла с крупным размером частиц 5 мкм менее склонны к проникновению стеклофазы в слои металлизации при совместном спекании с порошками благородных металлов в составе металлизационных паст.

Ключевые слова: материалы низкотемпературного спекания, стеклокерамика, совместное спекание, металлизация керамики, барий-боросиликатное стекло, цельзиан, α-Al₂O₃.

DOI: 10.17580/tsm.2018.04.07

Введение

Сегодня керамические материалы низкотемпературного спекания (low temperature co-fired ceramics — LTCC) широко применяют в качестве диэлектрических подложек при совместном спекании с легкоплавкими

металлами, используемыми в качестве проводников в многослойных конструкциях [1–4]. Подложки из ЛТСС обладают низкими диэлектрической проницаемостью ($\epsilon = 5–10$) и диэлектрическими потерями ($\text{tg}\delta = 10^{-3}$). Совместное спекание с металлизационными пастами и достижение максимальной плотности происходит при

© Д. А. Пашков, В. М. Погрбенков, 2018

температурах не выше 900 °С. При таких температурах получения многослойных структур становится возможным использование высокопроводящих металлов с низкой температурой плавления, таких как серебро ($T_{пл} = 961$ °С) и золото ($T_{пл} = 1064$ °С) [1].

Материалы LTCC можно разделить на две группы: 1 — кристаллизованные стекла, 2 — композиты из стекла и керамики [4]. Первая группа представляет собой ситаллы, получаемые кристаллизацией предварительно сваренного стекла. В измельченное стекло добавляют связующие и получают шликер, из которого отливают пленки для последующего производства подложек. Ко второй группе относят композиции из предварительно сваренного и измельченного стекла и кристаллической составляющей (оксида алюминия, диоксида кремния, диоксида циркония и т. д.). Тонкоизмельченные кристаллическую и стекольную составляющие смешивают вместе с органическими компонентами. Из полученного шликера отливают керамические пленки для дальнейшего обжига или совместного спекания с металлическими порошками.

Для получения стеклокерамических материалов широко изучены стекла в системах: $\text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ [5], $\text{ZnO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ [6], $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ [7], $\text{CaO} - \text{PbO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ [8], $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ [9], $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ [10], $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ [11]. Обычно легкоплавкие стекла для композиций с кристаллическим наполнителем содержат 3 или более из приведенных выше оксидов. В качестве наполнителя чаще всего используют оксид алюминия в виде корунда ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) [12]. Самыми распространенными стеклообразующими оксидами для таких стекол являются SiO_2 и B_2O_3 [4], модификаторами — CaO , MgO , ZnO и PbO (чаще выполняющий роль плавня) [1, 4]. Оксид бария в качестве модифицирующего компонента используют гораздо реже и обычно в смесях с оксидами кальция и магния.

Несмотря на низкие температуры синтеза LTCC-материалов и инертность корундового наполнителя, в некоторых случаях возможно появление дополнительных кристаллических фаз [7–11]. При этом в состав новообразованной кристаллофазы не всегда входит доминирующий оксид-модификатор. Так, в работе [11] отмечают, что в композициях из стекла $\text{Ca} - \text{Ba} - \text{Al} - \text{B} - \text{Si} - \text{O}$ с 60 % (мас.) наполнителя Al_2O_3 , синтезированных при 875 °С в течение 15 мин, зафиксировано выпадение из стекла второй кристаллической фазы — анортита ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), несмотря на высокое содержание в стекле оксида бария (18 % (мас.)).

В системе $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ есть обширная область стеклообразования в необходимом для получения LTCC температурном диапазоне (850–900 °С), в которой возможна кристаллизация тройного соединения — цельзиана ($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) [13, 14]. Цельзиан [15] имеет плотность $(3\text{--}3,1) \cdot 10^3$ кг/м³, диэлектрическую проницаемость 6,5–7, тангенс угла диэлектрических потерь $(1\text{--}2) \cdot 10^{-4}$ и

низкий ТКЛР (температурный коэффициент линейного расширения) $(2,1\text{--}2,2) \cdot 10^{-6}$ К⁻¹. Таким образом, кристаллизация цельзиана в качестве дополнительной фазы может улучшить диэлектрические свойства и снизить термическое расширение LTCC-материалов.

Цель данной работы заключалась в исследовании композиционных материалов на основе легкоплавкого стекла $\text{Ba} - \text{Pb} - \text{Al} - \text{B} - \text{Si} - \text{O}$ различного фракционного состава и кристаллического наполнителя $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ для выявления возможности кристаллизации цельзиана в качестве дополнительной кристаллической фазы и получения материала с характеристиками, позволяющими использовать порошки благородных металлов в составе металлизационных паст.

Экспериментальная часть

Композиционные LTCC-материалы получали методом спекания из микронных порошков барий-боросиликатного стекла и кристаллического наполнителя. В качестве кристаллического наполнителя использовали глинозем марки Nabalox (NO 105RA, чистота 99,8 %) с содержанием $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ не менее 98 % и размером частиц 3,24 мкм. Второй составляющей являлось стекло состава, % (мас.): 19 BaO – 6 PbO – 7 Al₂O₃ – 14 B₂O₃ – 50 SiO₂ – 4 (Na₂O + K₂O). В качестве исходных веществ для получения стекла использовали: BaCO₃, B₂O₃, Al₂O₃, PbO, SiO₂, Na₂CO₃ и K₂CO₃ квалификации ЧДА. Варку стекла проводили в корундовых тиглях при температуре 1430 °С с выдержкой при максимальной температуре 1 ч в электрической печи с карбид-кремниевыми нагревательными элементами. Студку стекломассы проводили методом фриттования через выливание расплава в воду. Полученную фритту измельчали в планетарной мельнице Fritsch Pulverisette 6 с барабаном и мелющими телами из диоксида циркония. Размеры частиц полученных порошков стекла рассчитывали, исходя из площади удельной поверхности, определенной методом воздухопроницаемости слоя порошка стекла на приборе ПСХ-10. Эти параметры составили: 8 мкм ($S_{уд} = 0,263$ м²/г), 5 мкм ($S_{уд} = 0,433$ м²/г) и 3 мкм ($S_{уд} = 0,585$ м²/г). Термическое расширение синтезированного стекла исследовали на dilatометре Neizch DIL402PC. С использованием программного обеспечения Proteus из кривой термического расширения определили температуру стеклования (t_g), температуру начала размягчения ($t_{н.д}$) и ТКЛР ($\alpha_{20\text{--}250}$ °С).

Из полученных фракций барий-боросиликатного стекла и глинозема составили композиции с содержанием стекла, % (мас.): 40, 50, 60, 70 и 80. Смешивание порошков проводили в вибрационной мельнице Fritsch Pulverisette 23 при частоте 35 Гц и времени перемешивания 5 мин. Полученные композиции формовали методом одноосного двустороннего прессования со связующим веществом ОПТАПИХ (0,5 % (мас.) от массы композиции) на гидравлическом прессе при удельном

давлении 500 МПа. Обжиг сформованных образцов проводили в муфельной печи при температурах 850 и 900 °С с выдержкой при максимальной температуре 30 мин. Затем для всех образцов определяли огневую усадку. Пористость, водопоглощение и плотность образцов определяли на весах Sartorius ME2358 методом гидростатического взвешивания с вакуумированием. Качественный и количественный анализ кристаллических фаз полученных образцов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (CuK_α -излучение) с использованием программного обеспечения Sleve+ и базы данных PDF-4+2018.

Результаты и их обсуждение

Анализ термического расширения стекла

На дилатометрической кривой расширения стекла (рис. 1) выделены несколько участков: I — линейный в области температур до 542,8 °С, II — резко восходящий вблизи интервала стеклования вплоть до 642,1 °С, III — нисходящий после максимума расширения. Первый участок связан с термическим расширением материала до температуры стеклования. Температурный коэффициент линейного расширения стекла в диапазоне температур 20–250 °С равен $5,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Выше температуры стеклования $t_g = 594,6$ °С в материале начинаются структурные перестройки и, возможно, зарождение кристаллических фаз. Третий участок начинается после дилатометрической температуры размягчения (температуры начала деформации под нагрузкой) $t_{н.д} = 642,1$ °С и связан с началом вязкого течения и деформацией образца под действием нагрузки дилатометра.

Для большинства силикатных стекол температуре стеклования соответствует вязкость $10^{12,3}$ Па·с, а температуре начала деформации под нагрузкой — $10^{10,5}$ Па·с. Пользуясь уравнением М. А. Безбородова [16], рассчитали значения вязкости стекла для температур в исследуемом интервале спекания композиций стекла с глиноземом:

$$\lg \eta = A + B/T^2,$$

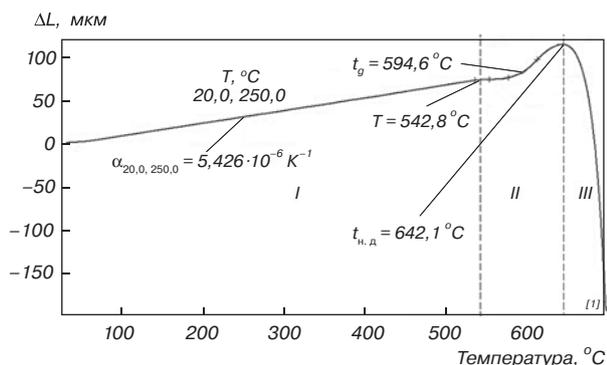


Рис. 1. Дилатометрическая кривая расширения стекла: ΔL — изменение длины балочки стекла

где η — вязкость, выраженная в Па·с; T — температура; A и B — константы, значения которых индивидуальны для каждого состава стекла.

Логарифм вязкости при 800 °С составляет 6,65, что соответствует температуре размягчения Литтлтона t_L (начало деформации стекла под действием собственной силы тяжести), при 850 °С это значение уменьшается до 5,85 и при 900 °С — до 5,18.

В низкотемпературных ЛТСС-материалах спекание идет по жидкофазному механизму с частичным растворением кристаллической фазы и иногда сопровождается образованием новых кристаллических фаз (в зависимости от состава стекла) [17]. Спекание стеклопорошка начинается в диапазоне от температуры Литтлтона (спекание в пористое тело) до температуры, соответствующей логарифму вязкости $\lg \eta = 5$ (беспористое тело). Для композиций на основе исследуемого стекла, исходя из рассчитанных значений вязкости, спекание следует вести в температурном диапазоне от 850 до 900 °С, поскольку при 800 °С вязкость стекла слишком большая для образования беспористого изделия в композициях с кристаллическим наполнителем.

Влияние размера частиц стекла на спекание композиций с различным содержанием Al_2O_3

На рис. 2 и 3 представлены зависимости усадки, водопоглощения и кажущейся плотности от массового содержания стеклофазы в исследуемых композиционных материалах при температурах обжига 850 и 900 °С.

В композициях с 40 % (мас.) стекла уплотнение при спекании незначительно при использовании всех исследуемых фракций стеклофазы. Об этом свидетельствуют малые значения огневой усадки (<2 %) для всех фракционных составов, спеченных как при 850 °С, так и при 900 °С. С повышением температуры обжига с 850 до 900 °С при близких значениях усадки наблюдается уменьшение водопоглощения с 10–11 до 7,0–7,5 % для всех исследуемых фракций. При спекании образцов, содержащих менее 50 % (мас.) стекла, количества образующегося расплава, вязкость которого соответствует исследуемому диапазону температур (850–900 °С), недостаточно для заполнения всех открытых пор.

С увеличением содержания стекла в композициях от 50 до 70 % (мас.) спекание образцов интенсифицируется в исследуемом диапазоне температур. Водопоглощение при 70 % (мас.) стекла в композициях становится ниже 0,1 % для всех фракционных составов стекла. Это свидетельствует о малом количестве открытых пор на поверхности образцов. Максимальная усадка образцов наблюдается в композиции с фракцией стекла 3 мкм, достигая 10 % при ее содержании 70 % (мас.). Для более крупных фракций стекла при их содержании 50 и 60 % (мас.) композиции спекаются хуже, что отражается как в более низких значениях усадки, так

и в меньших значениях кажущейся плотности (см. рис. 3). Это наблюдается в процессе обжига как при 850 °С, так и при 900 °С. Следует отметить схожее поведение при спекании композиций с содержанием стекла 70 % (мас.) и более для фракций 3 и 5 мкм.

Для исследуемых композиций прослеживается закономерность улучшения характеристик спекания с уменьшением размера частиц стеклофазы. Несмотря на высокое содержание стеклофазы в составе композиций и жидкостный механизм спекания, главной движущей силой процесса является избыточная поверхностная энергия частиц. С уменьшением размера частиц стекла от 8 к 3 мкм поверхностная энергия возрастает и, как следствие, улучшается спекание образцов, что отражается в увеличении усадки и кажущейся плотности для образцов с одинаковым содержанием стекла в составе композиции.

Плотность исследуемых композитов увеличивается с ростом содержания стеклофазы до 60 % (мас.) для самой мелкой фракции (3 мкм). Для остальных фракций

максимальная плотность образцов достигается при 70 % (мас.) стекла в составе. Увеличение содержания стекла до 80 % (мас.) понижает плотность образцов, несмотря на высокую степень спеченности, что объясняется меньшей плотностью стекла по отношению к кристаллическому наполнителю $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Самых высоких характеристик спеченных образцов достигают в композициях с 70 % (мас.) стекла с размером частиц 3 и 5 мкм при температурах спекания 850 и 900 °С: водопоглощение — менее 0,01 %; кажущаяся плотность — $2,87 \cdot 10^3$ кг/м³. Для составов с 60 % (мас.) стекла размером 3 мкм значения кажущейся плотности при температурах обжига 850 и 900 °С близки ($2,89 \cdot 10^3$ и $2,88 \cdot 10^3$ кг/м³ соответственно), однако показатели водопоглощения (0,29 и 0,16 %) свидетельствуют об открытых порах на поверхности.

Влияние размера частиц стекла на фазовый состав композиций

Результаты РФА (рис. 4) синтезированных композиций с 30 % (мас.) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ свидетельствуют о том, что при спекании происходят два параллельных процесса: 1 — растворение корунда $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в стеклофазе, 2 — кристаллизация цельзиана $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ из стеклофазы.

При взаимодействии корунда со стеклом в расплав переходят ионы алюминия, что создает условия для образования сиботаксических групп, ближний порядок которых соответствует строению алюмосиликата бария — цельзиану. Поскольку это соединение имеет гексагональный тип кристаллической решетки, то, вероятнее всего, его зародышеобразование начинается на поверхности частиц корунда, имеющего схожий тип кристаллической структуры, и развивается внутрь окружающей частицы корунда расплава стекла. Нагрев стекла без присутствия кристаллического наполнителя уже при 850 °С приводит к кристаллизации β -кристобалита (см. рис. 4, а). Анализ области кристаллизации цельзиана в тройной системе $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ дает основание утверждать, что концентрация Al_2O_3 в локальных областях расплава в композициях с корундом, когда формируются сиботаксические цельзианоподобные группы, может достигать 15 % (мас.).

При спекании стеклокерамических композиций с уменьшением размера частиц стекла с 8 до 3 мкм в образцах интенсифицируется процесс растворения корунда в стеклофазе, что отражается в уменьшении интенсивности рентгеновских максимумов, соответствующих корунду. Количество кристаллов цельзиана, напротив, увеличивается в композициях с большими размерами частиц стекла (5 и 8 мкм), о чем свидетельствует увеличение рентгеновских максимумов (см. рис. 4, б), соответствующих фазе цельзиана. Рост кристаллов $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ в локальных областях, насыщенных ионами алюминия на границах с кристаллами корунда, идет в объеме частиц стекла и лимитируется

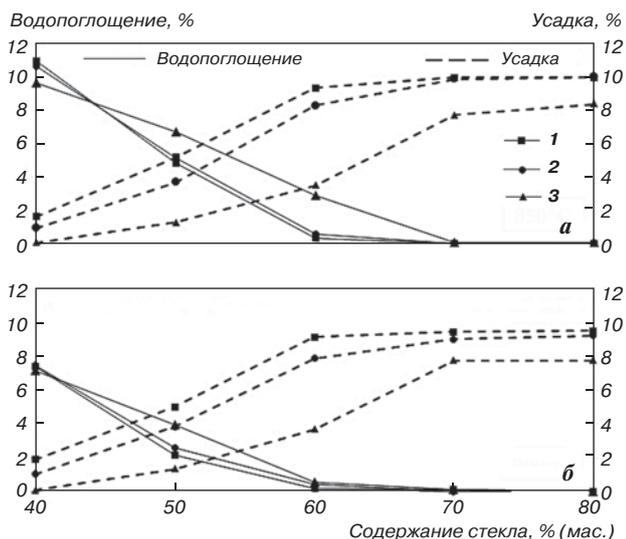


Рис. 2. Зависимость усадки и водопоглощения от содержания стекла в композициях с корундом, спеченных при 850 (а) и 900 °С (б). Размер частиц стекла, мкм: 1 — 3; 2 — 5; 3 — 8

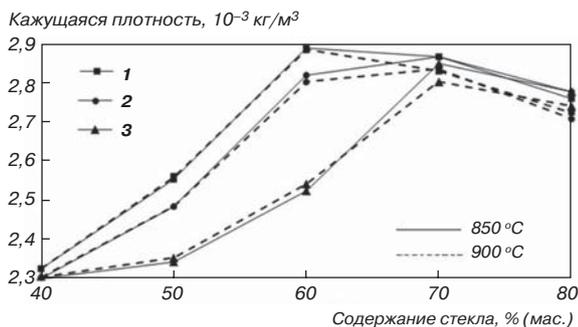


Рис. 3. Зависимость кажущейся плотности от содержания стекла в композициях с корундом, спеченных при 850 и 900 °С. Размер частиц стекла, мкм: 1 — 3; 2 — 5; 3 — 8

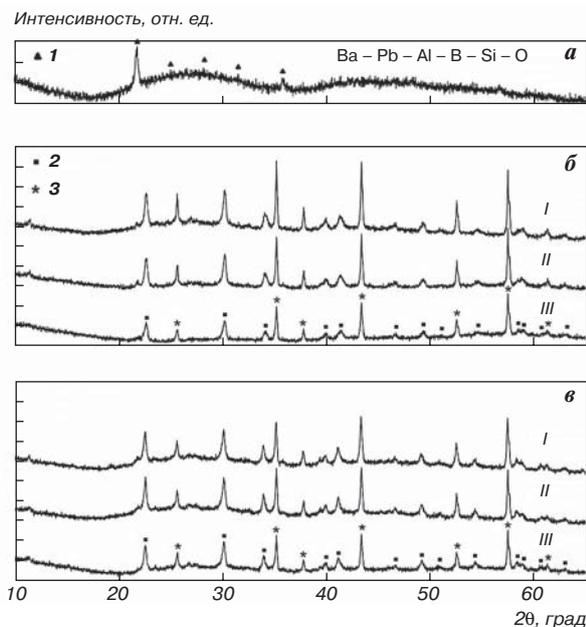


Рис. 4. Рентгенограммы образцов, спеченных при различных температурах:
a — стекло при 850 °С; *б* — композиции с 30 % (мас.) корунда при 850 °С; *в* — композиции с 30 % (мас.) корунда при 900 °С;
I — стекло 8 мкм + 30 % Al_2O_3 ; *II* — стекло 5 мкм + 30 % Al_2O_3 ; *III* — стекло 3 мкм + 30 % Al_2O_3 ;
I — β -кристобалит; *2* — $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$; *3* — α - Al_2O_3

межзеренными границами, разупорядоченность которых сохраняется в объеме стеклофазы в исследуемом интервале температур нагрева (850–900 °С). Как следствие, в более крупных частицах стекла (5 и 8 мкм), насыщенных предзародышевыми группами, рост кристаллов идет в большем объеме и их количество больше, чем в частицах стекла меньшего размера (3 мкм), хотя степень их пересыщения растворенным оксидом алюминия больше.

С повышением температуры обжига с 850 до 900 °С (см. рис. 4, *в*) процесс растворения кристаллов корунда в композициях с более крупными фракциями стекла (5 и 8 мкм) идет более интенсивно. Разница в интенсивности кристаллизации цельзиана для составов с мелкой фракцией стекла (3 мкм) и более крупными фракциями становится незначительной, что объясняется меньшей вязкостью стекла при 900 °С и возможностью слияния расплавившихся мелких частиц стекла в более крупные, где кристаллизация цельзиана протекает в большем локальном объеме. Полученные закономерности кристаллизации цельзиана из стеклофазы харак-

терны для всех исследованных образцов с содержанием стекла от 40 до 80 % (мас.), при этом количество растворяющегося корунда возрастает с увеличением содержания стекла в композициях. При выборе составов ЛТСС для последующей металлизации порошками благородных металлов следует учитывать, что стеклофаза из порошков с мелким размером частиц (менее 3 мкм) сильнее мигрирует в слои металлизации по сравнению с расплавом на основе более крупных фракций стекла (более 3 мкм), что впоследствии может ухудшить электрическую проводимость этих слоев [18].

Заключение

В данной работе были исследованы композиционные материалы на основе барий-боросиликатного стекла и корунда для получения ЛТСС-материалов. В исследуемых композициях с содержанием α - Al_2O_3 от 20 до 60 % (мас.) установлен факт кристаллизации новой фазы — цельзиана в диапазоне температур 850–900 °С. Для исследованных композиций прослеживается закономерность улучшения характеристик спекания с уменьшением размера частиц стеклофазы от 8 до 3 мкм. Наиболее интенсивное растворение частиц корунда в расплаве наблюдается в композициях с мелкой фракцией стекла (3 мкм), а кристаллизация цельзиана более интенсивно идет в композициях со стеклом более крупного размера (5 и 8 мкм). Лучшими характеристиками обладает состав с 70 % (мас.) стекла с размером частиц 5 мкм и 30 % (мас.) α - Al_2O_3 , спеченный при 850 °С в течение 30 мин, при этом кажущаяся плотность составляет $2,867 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$; водопоглощение — 0,01 %; усадка — 9,86 %. Использование стекла с крупным размером частиц 5 мкм снижает вероятность проникновения стеклофазы в слои металлизационных паст в процессе совместного спекания с порошками благородных металлов.

Данное научное исследование проведено при поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере по программе «УМНИК» в рамках договора № 9939ГУ/2015 от 16.03.2016 г.

Авторы выражают благодарность научным сотрудникам ФГАОУ ВО НИ ТПУ А. А. Дитцу за проведение дилатометрического анализа, М. С. Сыртанову за проведение рентгенофазового анализа.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Sebastian M. T., Jantunen H.** Low loss dielectric materials for LTCC applications: a review // *International Materials Reviews*. 2008. Vol. 53. P. 57–90.
2. **Bowen Zhang, Lingxia Li.** Microstructure and microwave dielectric properties of CuO-modified CoWO_4 ceramics // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2017. No. 28. P. 3523–3529.
3. **Wu K.-L.** Low temperature co-fired ceramic (LTCC) technology in RF and microwave engineering: *Encyclopedia of RF and Microwave Engineering*. — Hoboken : Wiley, 2005. P. 2393–2400.
4. **Imanaka Y.** Multilayered Low Temperature Cofired Ceramics (LTCC) Technology. — New York : Springer Science & Business Media, 2005. — 229 p.
5. **Chiang C.-C., Wang S.-F., Wang Y.-R., Hsu Y.-F.** Characterizations of $\text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ glass-ceramics: thermal and

- electrical properties // *Journal of Alloys and Compounds*. 2008. Vol. 461. P. 612–616.
6. **Wu J.-M., Huang H.-L.** Microwave properties of zinc, barium and lead borosilicate glasses // *Journal of Non-crystalline Solids*. 1999. Vol. 260. P. 116–124.
 7. **Zhenjun Qing, Wenzhan Zhou, Wenjie Xia, Hao Li.** Crystallization kinetics, sintering, microstructure, and properties of low temperature co-fired magnesium aluminum silicate glass-ceramic // *Journal of Non-crystalline Solids*. 2018. Vol. 486. P. 14–18.
 8. **Ming Liu, Hongqing Zhou, Haikui Zhu, Zhenxing Yue, Jianxin Zhao.** Microstructure and dielectric properties of glass/Al₂O₃ composites with various low softening point borosilicate glasses // *Journal Mater. Science: Mater. Electron*. 2012. Vol. 23. P. 2130–2139.
 9. **Ming Liu, Hongqing Zhou, Xiaoying Xu, Zhenxing Yue, Min Liu, Haikui Zhu.** Sintering, densification and crystallization of Ca – Al – B – Si – O glass/Al₂O₃ composites for LTCC application // *Journal Mater. Science: Mater. Electron*. 2013. Vol. 24. P. 3985–3994.
 10. **Xingyu Chenn, Weijun Zhang, Shuxin Bai, Yongguo Du.** Densification and characterization of SiO₂ – B₂O₃ – CaO – MgO glass/Al₂O₃ composites for LTCC application // *Ceramics International*. 2013. Vol. 39. P. 6355–6361.
 11. **Liu Ming, Zhou Hongqing, Zhu Haikui, Yue Zhenxing, Zhao Jianxin.** Low Temperature Sintering and Dielectric Properties of Ca – Ba – Al – B – Si – O glass/Al₂O₃ composites for LTCC Applications // *Journal of Wuhan University of Technology-Mater*. 2013. Vol. 28. P. 1085–1090.
 12. **Seo Y. J., Jung J. H., Cho Y. S., Kim J. C., Kang N. K.** Influences of particle size of alumina filler in an LTCC system // *Journal of the American Ceramic Society*. 2007. Vol. 90. P. 649–652.
 13. **Диаграммы состояния силикатных систем : справочник.** В 3 т. Т. 3 / под общ. ред. В. П. Барзаковского. — Л. : Наука, 1972. — 447 с.
 14. **Шабанова Г. Н., Тараненкова В. В., Корогодская А. Н., Христин Е. В.** Структура системы BaO – Al₂O₃ – SiO₂ // *Стекло и керамика*. 2003. № 2. С. 12–15.
 15. **Савчук Г. К., Петрович Т. П., Клима А. А.** Получение и диэлектрические свойства цельзановой керамики на основе гексагональной модификации BaAl₂Si₂O₈ // *Неорганические материалы*. 2013. № 6. С. 674.
 16. **Технология стекла : справочные материалы / под общ. ред. П. Д. Саркисова.** — М. : Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, 2012. — 647 с.
 17. **Пашков Д. А.** Стеклокерамические материалы низкотемпературного спекания с корундовой кристаллической фазой // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. — Екатеринбург, 2016. Т. 2b. С. 35.
 18. **Rabe T. A., Glitzky C. A., Naghib-Zadeh H. A., Oder G. A., Eberstein M. B., Töpfer J. C.** Silver in LTCC – Interfacial Reactions, Transport Processes and Influence on Properties of Ceramics // *5th International Conference on Ceramic Interconnect and Ceramic Microsystems Technologies — Denver, United States*, 2009. — P. 85–93. ЦМ

Tsvetnye Metally. 2018. No. 4. pp. 55–60
DOI: 10.17580/tsm.2018.04.07

LOW TEMPERATURE MATERIALS IN THE Ba – Pb – Al – B – Si – O/Al₂O₃ SYSTEM FOR CO-SINTERING WITH NOBLE METAL POWDERS

Information about authors

D. A. Pashkov, Post-Graduate Student of Engineering School of New Production Technologies¹, e-mail: pashk@tpu.ru
V. M. Pogrebenkov, Professor of N. M. Kizhner Scientific and Education Center¹

¹National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia.

Abstract

We used the method of liquid-phase sintering at a low-temperature range of 850–900 °C to obtain composite materials in the system Ba – Pb – Al – B – Si – O glass/α-Al₂O₃ with 20–60% (wt.) of aluminium oxide. The glass was made by fritting from melt at the temperature of 1430 °C with subsequent grinding on a planetary mill (particle size: 3, 5 and 8 microns). After the sintering, glass ceramic characteristics are determined by hydrostatic weighting with vacuumization. The influence of fraction composition of glass in phase composition of sintered compositions was studied by using X-ray phase analysis. A new phase — celsian — is crystallized at roasting temperatures of 850–900 °C in the compositions with 20–60% (wt.) of α-Al₂O₃. Sintering of samples and dissolution of corundum particles is intensified by decreasing the size of glass particles from 8 to 3 microns in compositions. Celsian is crystallized more intensively in the compositions with larger glass fractions (5 and 8 microns). The composition with the best characteristics has 70% (wt.) of glass (particle size 5 microns; 30% (wt.) of α-Al₂O₃) sintered at 850 °C for 30 minutes. At the same time, the apparent density is 2.87·10³ kg/m³; water absorption is 0.01%; and shrinkage is 9.86%. LTCC materials, obtained through usage of glass with large particles (5 microns), are less inclined to glass phase in metallization layers at co-sintering with noble metal powders in metallized pastes.

Our investigation was carried out with the support of the Funds of assistance of development of small enterprises in scientific and engineering sphere according to the “UMNIK” program within the agreement No. 9939ГУ/2015 (16.03.2016).

Key words: low temperature sintering materials, glass-ceramics, co-sintering, ceramics metallization, barium borosilicate glass, celsian, α-Al₂O₃.

References

1. Sebastian M. T., Jantunen H. Low loss dielectric materials for LTCC applications: a review. *International Materials Reviews*. 2008. Vol. 53. pp. 57–90.
2. Bowen Zhang, Lingxia Li. Microstructure and microwave dielectric properties of CuO-modified CoWO₄ ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2017. No. 28. pp. 3523–3529.
3. Wu K.-L. Low temperature co-fired ceramic (LTCC) technology in RF and microwave engineering: Encyclopedia of RF and Microwave Engineering — John

Wiley & Sons, Inc., 2005. pp. 2393–2400.

4. Imanaka Y. *Multilayered Low Temperature Cofired Ceramics (LTCC) Technology*. New York : Springer Science & Business Media, 2005. 229 p.

5. Chiang C.-C., Wang S.-F., Wang Y.-R., Hsu Y.-F. Characterizations of CaO – B₂O₃ – SiO₂ glass-ceramics: thermal and electrical properties. *Journal of Alloys and Compounds*. 2008. Vol. 461. pp. 612–616.

6. Wu J.-M., Huang H.-L. Microwave properties of zinc, barium and lead borosilicate glasses. *Journal of Non-crystalline Solids*. 1999. Vol. 260. pp. 116–124.

7. Zhenjun Qing, Wenzhan Zhou, Wenjie Xia, Hao Li. Crystallization kinetics, sintering, microstructure, and properties of low temperature co-fired magnesium aluminum silicate glass-ceramic. *Journal of Non-crystalline Solids*. 2018. Vol. 486. pp. 14–18.

8. Ming Liu, Hongqing Zhou, Haikui Zhu, Zhenxing Yue, Jianxin Zhao. Microstructure and dielectric properties of glass/Al₂O₃ composites with various low softening point borosilicate glasses. *Journal Mater. Science: Mater. Electron*. 2012. Vol. 23. pp. 2130–2139.

9. Ming Liu, Hongqing Zhou, Xiaoying Xu, Zhenxing Yue, Min Liu, Haikui Zhu. Sintering, densification and crystallization of Ca – Al – B – Si – O glass/Al₂O₃ composites for LTCC application. *Journal Mater. Science: Mater. Electron*. 2013. Vol. 24. pp. 3985–3994.

10. Xingyu Chenn, Weijun Zhang, Shuxin Bai, Yongguo Du. Densification and characterization of SiO₂ – B₂O₃ – CaO – MgO glass/Al₂O₃ composites for LTCC application. *Ceramics International*. 2013. Vol. 39. pp. 6355–6361.

11. Liu Ming, Zhou Hongqing, Zhu Haikui, Yue Zhenxing, Zhao Jianxin. Low Temperature Sintering and Dielectric Properties of Ca – Ba – Al – B – Si – O glass/Al₂O₃ composites for LTCC Applications. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater*. 2013. Vol. 28. pp. 1085–1090.

12. Seo Y. J., Jung J. H., Cho Y. S., Kim J. C., Kang N. K. Influences of particle size of alumina filler in an LTCC system. *Journal of the American Ceramic Society*. 2007. Vol. 90. pp. 649–652.

13. **State diagrams of silicate systems : reference book.** In 3 volumes. Vol. 3. Ed.: V. P. Barzakovskiy. Leningrad : Nauka, 1972. 447 p.

14. Shabanova G. N., Taranenkova V. V., Korogodskaya A. N., Khristich E. V. Structure of BaO – Al₂O₃ – SiO₂ system. *Steklo i keramika*. 2003. No. 2. pp. 12–15.

15. Savchuk G. K., Petrochenko T. P., Klimza A. A. Preparation and dielectric properties of celsian ceramics based on hexagonal BaAl₂Si₂O₈. *Neorganicheskie materialy*. 2013. No. 6. p. 674.

16. **Technology of glass : reference book.** Ed.: P. D. Sarkisov. Moscow : Rossiyskiy khimiko-tehnologicheskii universitet imeni D. I. Mendeleeva, 2012. 647 p.

17. Pashkov D. A. Glass ceramic materials of low-temperature sintering with corundum crystalline phase. *XX Mendeleev meeting on general and applied chemistry*. Ekaterinburg, 2016. Vol. 2b. p. 35.

18. Rabe T. A., Glitzky C. A., Naghib-Zadeh H. A., Oder G. A., Eberstein M. B., Töpfer J. C. Silver in LTCC — Interfacial Reactions, Transport Processes and Influence on Properties of Ceramics. *5th International Conference on Ceramic Interconnect and Ceramic Microsystems Technologies — Denver, United States*, 2009. pp. 85–93.