

К. ф.-м. н. М. В. ДМИТРИЕВ

Украина, г. Одесса

Дата поступления в редакцию
07.10 1997 г.

Оппонент К. т. н. В. И. ВОЛКОВ

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ КОМПОНЕНТОВ И ПОР НА ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ СТЕКЛОКЕРАМИКИ

Приводятся подтвержденные экспериментом расчеты электросопротивления стеклокерамики и ее компонентов для широкого диапазона соотношений «стекло : наполнитель : поры».

The resistance calculations of glass ceramic and its components conformed by experiment for wide range of correlation «glass : filler : pores» are given.

Многие зарубежные фирмы (NEC, Япония; IBM, США и др.) успешно работают в направлении замены радиокерамики, традиционно используемой в электронике, новыми стеклокерамическими материалами. Основное применение стеклокерамика находит в качестве материала подложек для электронных схем и многослойных коммутационных плат благодаря экономическим, технологическим и техническим преимуществам.

Перспективной разновидностью стеклокерамики является стеклокерамический композиционный материал (СКМ) на основе стекла и керамического наполнителя (функциональной добавки для улучшения свойств).

Для „конструирования“ поиска СКМ с конкретными параметрами необходимо проводить теоретические исследования, а также изучить влияние различных факторов на физические свойства стеклокерамики. Так, существуют точные теории, учитывающие структурные особенности материала [1, 2]. В работах [3, 4] проверена пригодность привлекательных, благодаря простоте, теорий Ландау и Лифшица [5], Баера [6] и Лихтенеккера и Ротера [7] для расчета диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь в СКМ.

Однако проведение подобных расчетов осложнено отсутствием сведений о параметрах компонентов СКМ. Величина этих параметров может зависеть от температуры синтеза из-за различий их свойств в измельченном и объемном состояниях.

Настоящая работа посвящена выяснению применимости теорий [5–7] для расчета электросопротивления СКМ и его компонентов, а также оценке влияния концентрации компонентов и пор на его величину. Исследовался простейший (модельный)

СКМ на основе одного стекла в качестве матрицы и одного функционального наполнителя в широком диапазоне температуры спекания и концентрации пор. Применялось промышленное стекло С51-1 (СТП ПАЩ 027.015.78) и глинозем ГН-1 (ГОСТ 6912–87 ТУ), содержащий 95% α - Al_2O_3 .

Методика изготовления образцов и измерений приведена в [3].

Удельное объемное электросопротивление СКМ определялось согласно ОСТ 110303–86 с учетом его геометрии и величины сопротивления, измеряемого при постоянном токе и температуре $\sim 25^\circ\text{C}$ тераомметром Е6-13А.

Результаты экспериментов. На рис. 1 приведены графики экспериментальной зависимости удельного объемного электросопротивления (ρ) и линейной усадки при спекании (Δl_0) от величины температуры спекания ($t_{\text{сп}}^0$) для СКМ одного состава: массовое содержание стекла $m_c = 0,8$, наполнителя — $m_n = 0,2$. При температуре спекания, превышающей 800°C , нарушалась форма образцов из-за их оплавления.

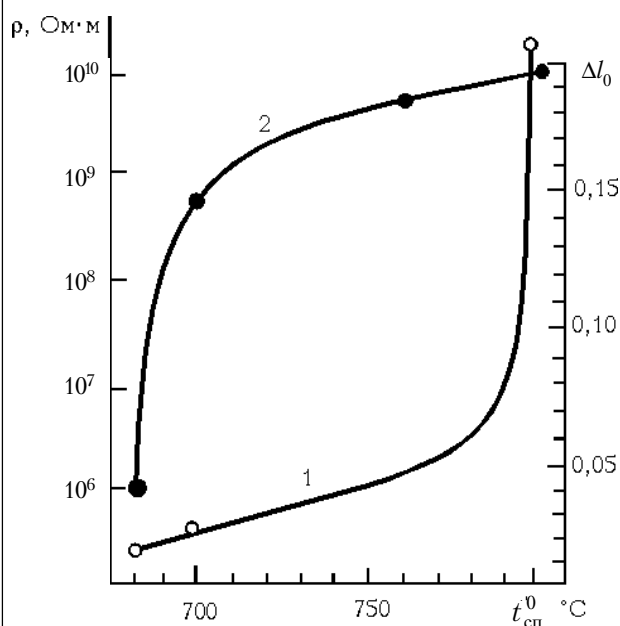


Рис. 1. Зависимость ρ (1) и линейной усадки (2) от температуры спекания для СКМ с $m_c=0,8$

На рис. 2 приведены графики экспериментальной зависимости удельного объемного электросопротивления от линейной усадки СКМ одного состава (1) и от массового содержания стекла при одинаковой линейной усадке (2).

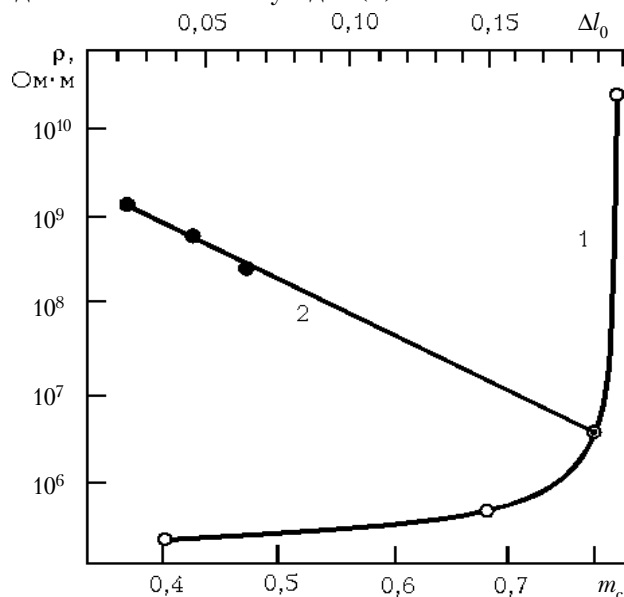


Рис. 2. Зависимость ρ от линейной усадки для СКМ с $m_c=0,8$ (1) и от массового содержания стекла при $\Delta l_0=0,188$ (2)

Результаты расчетов. Приведенные на рис. 1 и 2 экспериментальные данные не достаточны для выполнения расчетов электросопротивления СКМ. Это видно из формул для электросопротивления многокомпонентных композитов, записанных по теориям:

Ландау и Лифшица [5]

$$\rho^{1/3} = y_n \rho_n^{1/3} + y_c \rho_c^{1/3} + y_p \rho_p^{1/3}; \quad (1)$$

Баера [6, с. 174]

$$\rho^{1/2} = y_n \rho_n^{1/2} + y_c \rho_c^{1/2} + y_p \rho_p^{1/2}; \quad (2)$$

Лихтенеккера и Ротера [7]

$$\ln \rho = y_n \ln \rho_n + y_c \ln \rho_c + y_p \ln \rho_p, \quad (3)$$

где y — объемная концентрация соответствующего компонента;
индексы н, с, п — наполнитель, стекло и поры, соответственно.

Объемные концентрации компонентов СКМ определяются по формулам (8), (12) и (13) работы [3]. Полученные результаты приведены там же в табл. 1.

Для нахождения величин ρ_n , ρ_c и ρ_p воспользуемся методикой и формулами для расчета диэлектрической проницаемости ϵ [3, (17)–(19), (22) и (25)]*.

*В дальнейшем при использовании методики определения диэлектрической проницаемости [3] в формулы для расчета вместо ϵ подставляем ρ .

Используя экспериментальные значения величины ρ (рис. 2, кривая 2) для СКМ двух составов одинаковой пористости и соответствующие этим составам y_c и y_n ([3], табл. 1), по аналогии с [3, (17)–(19)] получим $\rho_n = 10^{13}$ Ом·м. Эта величина для глинозема ГН-1 согласуется с рядом известных значений ρ для алюмооксидной керамики ($10^{12} - 10^{13}$ Ом·м [8]).

Заметим, что результаты определения ρ_n на основе теорий [5, 6] близки между собой, но сильно отличаются от известных — 10^{10} Ом·м.

Используя найденное значение ρ_n и экспериментальные значения ρ , определим величины электросопротивления пористого стекла $\rho_{сп}$ по формуле [3, (22)].

Результаты этих вычислений при разных значениях y_p приведены в табл. 1 и представлены на рис. 3 (для сравнения приведена соответствующая экспериментальная зависимость для СКМ).

Таблица 1
Расчетные значения $\rho_{сп}$ в пористом стекле с $\rho_n=10^{13}$ Ом·м и $m_c=0,8$ при различной объемной концентрации пор

| Δl_0 | y_p | $\rho_{экср}$, Ом·м | $\rho_{сп}$, Ом·м |
|--------------|-------|----------------------|--------------------|
| 0,036 | 0,420 | $2 \cdot 10^5$ | $3,64 \cdot 10^4$ |
| 0,140 | 0,182 | $5 \cdot 10^5$ | $4,66 \cdot 10^4$ |
| 0,188 | 0,028 | $3 \cdot 10^6$ | $2,20 \cdot 10^5$ |
| 0,196 | 0 | $2 \cdot 10^{10}$ | $6,55 \cdot 10^9$ |

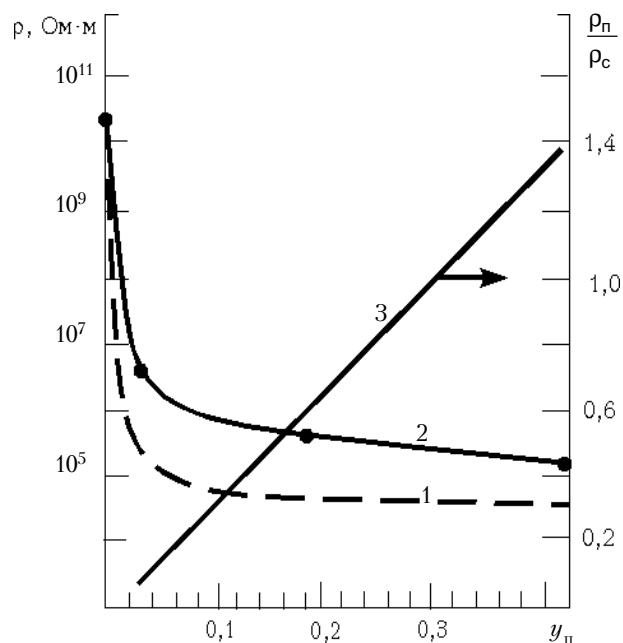


Рис. 3. Зависимость от концентрации пор электросопротивления пористого стекла (1), СКМ (2, эксперимент) и отношения ρ_n/ρ_c (3) при $m_c=0,8$

Теперь определим электросопротивление СКМ, используя найденные значения ρ_n и $\rho_{сп}$ и формулу [3, (25)].

Таблица 2

Электросопротивление СКМ с $y_n = 0,028$ при различной массовой доле стекла

| m_c | $\rho_{экс}, \text{Ом}\cdot\text{м}$ | $\rho, \text{Ом}\cdot\text{м}$ |
|-------|--------------------------------------|--------------------------------|
| 0,40 | $1,6 \cdot 10^9$ | $1,6 \cdot 10^9$ |
| 0,45 | $6,6 \cdot 10^8$ | $6,56 \cdot 10^8$ |
| 0,50 | $2,6 \cdot 10^8$ | $2,75 \cdot 10^8$ |
| 0,80 | $3 \cdot 10^6$ | $2,92 \cdot 10^6$ |

Результаты расчета для случая, когда $y_n = 0,028$, сведены в табл. 2, где для сравнения приведены экспериментальные значения.

Наблюдаемое практическое совпадение рассчитанных по формуле [3, (25)] значений ρ с экспериментальными позволяет использовать теорию Лихтенеккера и Ротера и предложенную методику для определения электросопротивления СКМ. Результаты такого расчета представлены в табл. 3 и на рис. 4 и 5. (В расчетах использовались значения $\rho_{сп}$, приведенные в табл. 1, т. к. величины $y_n, \Delta l_0$ и $t_{сп}^0$ одинаковы для всех составов СКМ.)

Для определения электросопротивления отдельно стекла и пор учтем, что при фиксированных $t_{сп}^0, \Delta l_0$ и y_n величины ρ_n и ρ_c постоянны при всех значениях y_c . Это обусловлено одинаковыми температурными условиями формирования пор и стекла в таком случае.

Следует заметить, что величина ρ_n может лишь условно считаться удельным объемным электросопротивлением пор и является эффективным параметром. Это связано с тем, что сопротивление пор обусловлено не только их объемными свойствами, но и поверхностью раздела пор со стеклом. Поэтому параметр ρ_n нужно рассматривать как средство для выполнения расчетов ρ СКМ и оценки вклада пор в электросопротивление стеклокерамики.

Определим величину ρ_n , используя экспериментальные (рис. 2) или рассчитанные (табл. 2) значения ρ_1 и ρ_2 для двух соотношений «стекло : наполнитель», а также соответствующие им объемные концентрации $y_{c1}, y_{c2}, y_{n1}, y_{n2}$ ([3], табл. 1). С учетом вышесказанного получим из (3) систему уравнений:

$$\begin{cases} y_{c1} \ln \rho_c = \ln \rho_1 - y_{n1} \ln \rho_n - y_n \ln \rho_n; & (4) \\ y_{c2} \ln \rho_c = \ln \rho_2 - y_{n2} \ln \rho_n - y_n \ln \rho_n. & (5) \end{cases}$$

Опустив промежуточные преобразования, получим формулу для определения ρ_n :

$$\ln \rho_n = \frac{y_{c1} \ln \rho_2 - y_{c2} \ln \rho_1 + (y_{c2} y_{n1} - y_{c1} y_{n2}) \ln \rho_n}{y_n (y_{c1} - y_{c2})}. \quad (6)$$

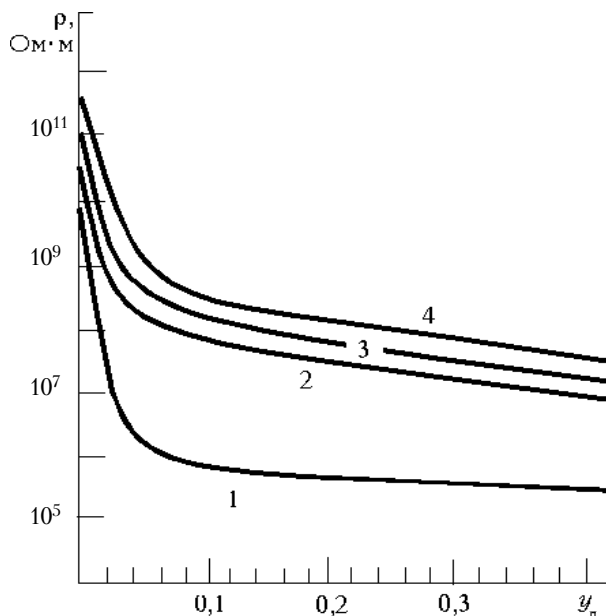


Рис. 4. Зависимость ρ от концентрации пор в СКМ при разных концентрациях стекла: 0,8 (1); 0,5 (2); 0,45 (3); 0,40 (4)

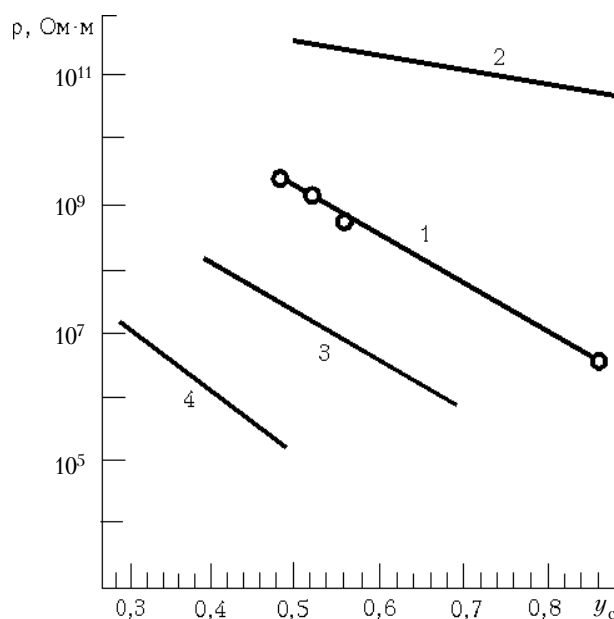


Рис. 5. Зависимость ρ СКМ от объемного содержания стекла при разной объемной доле пор: 0,028 (1; точки — эксперимент); 0 (2); 0,182 (3); 0,42 (4)

Таблица 3

Электросопротивление пор, стекла и СКМ различного состава при разной объемной концентрации пор

| y_n | $\rho_n, \text{Ом}\cdot\text{м}$ | $\rho_c, \text{Ом}\cdot\text{м}$ | $\rho, \text{Ом}\cdot\text{м}$ | | | |
|-------|----------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|---------------------|----------------------|----------------------|
| | | | $m_c=0,40$ | $m_c=0,45$ | $m_c=0,50$ | $m_c=0,80$ |
| 0,420 | $4,27 \cdot 10^4$ | $3,10 \cdot 10^4$ | $1,23 \cdot 10^7$ | $7,10 \cdot 10^6$ | $4,02 \cdot 10^6$ | $1,98 \cdot 10^5$ |
| 0,182 | $3,36 \cdot 10^4$ | $5,10 \cdot 10^4$ | $1,62 \cdot 10^8$ | $7,10 \cdot 10^7$ | $3,22 \cdot 10^7$ | $4,95 \cdot 10^5$ |
| 0,028 | $2,21 \cdot 10^4$ | $2,36 \cdot 10^5$ | $1,60 \cdot 10^9$ | $6,56 \cdot 10^8$ | $2,75 \cdot 10^8$ | $2,95 \cdot 10^6$ |
| 0 | — | $6,55 \cdot 10^9$ | $2,92 \cdot 10^{11}$ | $2,0 \cdot 10^{11}$ | $1,41 \cdot 10^{11}$ | $1,97 \cdot 10^{10}$ |

Теперь можем использовать формулу для определения ρ_c :

$$\ln \rho_c = \frac{(y_c + y_n) \ln \rho_{сн} - y_n \ln \rho_n}{y_c} \quad (7)$$

Результаты расчета ρ_n и ρ_c приведены в табл. 3.

На рис. 3 для сопоставления электросопротивления стекла и пор приведена зависимость отношения ρ_n/ρ_c от y_n .

Рассчитанные значения ρ_c и ρ_n позволяют определить величину электросопротивления СКМ при разных объемных концентрациях стекла, наполнителя и пор по формуле (3). Результаты этих расчетов, как и следовало ожидать, получаются такими же, что и при расчете по формуле [3, (25)] (табл. 3, рис. 4 и 5).

Найденные значения ρ_n , ρ_c , ρ_n позволяют оценить их влияние на электросопротивление СКМ.

При расчете электросопротивления компонентов на основе формул (1) и (2) получены величины на несколько порядков выше экспериментальных. Это связано с тем, что критерием применимости теорий Ландау и Лифшица и Баера является не слишком большое отличие параметров компонентов друг от друга, что для электросопротивления СКМ оказалось невыполнимым (ρ_n на несколько порядков превышает ρ_c и ρ_n).

Выводы. Зависимость величины электросопротивления СКМ, стекла и стекла с порами от объемного содержания пор носит качественно одинаковый характер: относительно малый темп их уменьшения в области значений y_n 0,03...0,42 и резкое увеличение (на несколько порядков) при уменьшении y_n от 0,03 до 0 (табл. 1 и 3, рис. 3 и 4). Их изменение во всем диапазоне y_n достигает пяти порядков. По-видимому, такой характер изменения ρ объясняется шунтирующим влиянием стекла и пор с малым электросопротивлением в области больших значений y_n и резким нарастанием электросопротивления стекла при $y_n < 0,03$ (табл. 3). Такой переломный характер изменения ρ , ρ_c и $\rho_{сн}$ вблизи $y_n \approx 0,03$, очевидно, связан с тем, что соответствующая этой пористости температура $t_{сн}^0 \approx 760^\circ\text{C}$ является так называемой температурой «лужи», выше которой стекло становится маловязким, легко растекается и образует стеклянную матрицу в СКМ (температура начала размягчения стекла С51-1 составляет $570 \pm 15^\circ\text{C}$).

В зависимости $\rho_n/\rho_c(y_n)$ (рис. 3) наблюдаются две граничные области: $y_n > 0,3$, в которой $\rho_c < \rho_n$, и $y_n < 0,3$, в которой $\rho_c > \rho_n$ (при $y_n = 0,3$ $\rho_c = \rho_n$). Это согласуется с соотношением тангенса угла диэлектрических потерь в стекле и порах: $\text{tg}\delta_c > \text{tg}\delta_n$ при $y_n > 0,3$; $\text{tg}\delta_c < \text{tg}\delta_n$ при $y_n < 0,3$ и $\text{tg}\delta_c = \text{tg}\delta_n$ при $y_n = 0,3$ [4]. Такие соотношения ρ и $\text{tg}\delta$ в стекле и порах, по-видимому, связаны с переходом одной фазы спекания в другую: при $y_n > 0,3$ усадка СКМ происходит в основном за счет исключения крупных незамкнутых пор с одними параметрами, а при $y_n < 0,3$ — за счет формирования и ухода из СКМ замкнутых пор с отличающимися параметрами.

Во всем диапазоне изменения y_n большему содержанию стекла соответствует меньшая величина ρ СКМ за счет того, что $\rho_c \ll \rho_n$ (рис. 4).

Повышение объемной доли стекла в 1,76 раза для всех значений y_n приводит к снижению электросопротивления композита более, чем на порядок (рис. 5, табл. 4). Это происходит также за счет того, что $\rho_c \ll \rho_n$. Снижение минимально при $y_n = 0$ (примерно в 15 раз) и максимально при $y_n = 0,028$ (примерно в 540 раз). Такое различие объясняется тем, что по-разному изменяются величины ρ_n и ρ_c (табл. 3). Кроме того, с ростом y_n уменьшается количество наполнителя, влияющего на ρ СКМ.

Поскольку $\rho_n \gg \rho_c$ и $\rho_n \gg \rho_n$, присутствие наполнителя увеличивает удельное объемное электросопротивление СКМ по сравнению с электросопротивлением компонентов. Мерой проявления такого влияния может служить отношение ρ/ρ_c . Большей величине этого соотношения соответствует большее влияние наполнителя на электросопротивление СКМ.

Для оценки эффективности введения в СКМ функционального наполнителя ГН-1 было рассчитано отношение ρ/ρ_c для разных y_c/y_n , найденных по данным табл. 4. Результаты расчета приведены на рис. 6.

Заметим, что для СКМ с одинаковым массовым содержанием стекла отношение y_c/y_n одинаково для разных значений y_n и составляет: для $m_c = 0,80$ — 5,60; для $m_c = 0,50$ — 1,40; для $m_c = 0,45$ — 1,14; для $m_c = 0,40$ — 0,93. С увеличением m_c растет отношение y_c/y_n . Это приводит к снижению эффективности введения наполнителя в СКМ. Поэтому отношения ρ/ρ_c становятся ниже во всем диапазоне y_n .

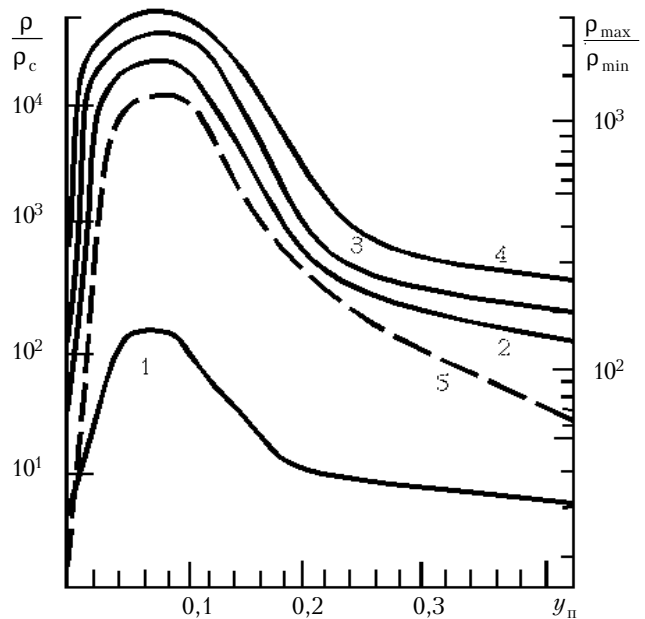


Рис. 6. Зависимость отношения ρ/ρ_c от объемной концентрации пор для разных значений y_c/y_n : 5,6 (1); 1,4 (2); 1,14 (3); 0,93 (4); ρ_{\max}/ρ_{\min} (5)

Влияние величины $y_{\text{п}}$ проявляется по-разному в области концентрации $y_{\text{п}} \approx 0,07$. Здесь увеличение $y_{\text{п}}$ приводит к снижению ρ/ρ_c , поскольку при этом уменьшается доля наполнителя $y_{\text{п}}$, и величина ρ уменьшается за счет большего содержания пор с малым электросопротивлением. Появление спада ρ/ρ_c при уменьшении $y_{\text{п}}$ от 0,07 обусловлено более резким нарастанием ρ_c (на несколько порядков при уменьшении $y_{\text{п}}$ до нуля). Наибольшая эффективность от введения в СКМ наполнителя наблюдается в области экстремума при $y_{\text{п}} \approx 0,07$. При этом ρ_c еще не достигает своего максимального значения. В важном для практики случае, когда $y_{\text{п}} = 0$ и объемная концентрация $y_{\text{п}}$ высока (в нашем случае $y_c/y_{\text{п}} = 0,93$), удельное объемное электросопротивление СКМ по сравнению со стеклом увеличивается приблизительно в 45 раз (рис. 6, табл. 4). Это достигается не только введением наполнителя, но также и за счет отсутствия пор, электросопротивление которых на несколько порядков ниже, чем у наполнителя.

Аналогичный характер (с экстремумом вблизи $y_{\text{п}} \approx 0,07$) носит и зависимость отношений $\rho_{\text{max}}/\rho_{\text{min}}$ от $y_{\text{п}}$, вычисленных из концентрационных зависимостей на рис. 5 для разных значений $y_{\text{п}}$ (рис. 6, кривая 5). Наблюдаемый спад в области $y_{\text{п}} > 0,07$ объясняется характером зависимостей $\rho(y_c)$ на рис. 5.

Предложенный способ выполнения расчета ρ_c , $\rho_{\text{п}}$ и $\rho_{\text{н}}$ по величине электросопротивления СКМ при разных концентрациях компонентов и пор мо-

жет применяться для СКМ с большим количеством компонентов, а также для расчетов с учетом структурных параметров.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Новиков В. В., Дмитриев М. В., Шаповалов И. П., Тартаковская Л. Н. Определение эффективных диэлектрических свойств стеклокерамики с учетом структурных параметров // Техника средств связи. Сер. Технология производства и конструирование. — 1987. — Вып. 3. — С. 48–59.
2. Новиков В. В., Тартаковская Л. Н., Тризна Ю. П. и др. Диэлектрические свойства наполненного стеклокерамического материала // Инж.-физ. журнал. — 1990. — Т. 29, № 6. — С. 962–968.
3. Дмитриев М. В. Влияние концентрации компонентов и пор на диэлектрическую проницаемость стеклокерамики // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. — 1997. — № 4. — С. 34–38.
4. Дмитриев М. В. Влияние концентрации компонентов и пор на диэлектрические потери в стеклокерамике // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. — 1998. — № 1. — С. 39–43.
5. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Электродинамика сплошных сред. — М.: ГИТТЛ, 1957.
6. Тареев Б. М. Физика диэлектрических материалов. — М.: Энергоиздат, 1982.
7. Lichteneker K., Rother K. Die herleitung des logarithmischen mischungsgesetzes des allgemeinen prinzipien der stationaren stromung // Physikalische zeitschrift. — 1931. — N 6. — S. 3225–3267.
8. Балкевич В. Л. Техническая керамика. — М.: Стройиздат, 1984.

ПРИПОЙНЫЕ ПАСТЫ ДЛЯ АВТОМАТИЗАЦИИ ПРОЦЕССОВ ГРУППОВОЙ ПАЙКИ

В зависимости от типа флюс-связующего:

- ◆ **безотмывочные припойные пасты** (остатки после оплавления не требуют отмывки, поскольку представляют собой твердый некоррозионноактивный диэлектрик);
- ◆ **водоотмываемые пасты** (остатки после оплавления легко удаляются водой);
- ◆ **пасты для специальных применений** (высокая активность, длительное время хранения, остатки после оплавления удаляются спирто-бензиновой смесью).

Порошкообразный припой изготавливается из любого низкотемпературного припоя с температурой плавления до 250°C. Зерна припоя не окислены, имеют сферическую форму, при хранении не требуют специальной защиты от окисления.

Украина, 270021, г. Одесса, ул. Кузнечная, 1,
Украинская государственная академия связи (УГАС) им. А. С. Попова.
Тел. (0482) 207-883, 248-869, факс (0482) 236-118.

Для расширения технологических возможностей могут поставляться раздельно.

Параметры паст подгоняются под определенный технологический процесс.

