

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРСТЕРИТОВОЙ КЕРАМИКИ С МЕЛКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ

П. Г. УСОВ, В. И. ВЕРЕЩАГИН, Н. К. ГЛУШКОВА

(Представлена научным семинаром неорганических кафедр)

Форстеритовая керамика является одним из распространенных в настоящее время высокочастотных диэлектриков. Основной кристаллической фазой керамики является ортосиликат магния (Mg_2SiO_4), который не подвержен полиморфным превращениям. Форстерит устойчив к высоким температурам и восстановительной среде, плавится без разложения, разлагается соляной кислотой, выделяя кремнекислоту в виде студня [1]. В табл. 1 приведены типичные физические свойства форстерита как керамического диэлектрика [1]. Форстеритовые материалы не поддаются электрическому старению. КТР форстерита $(10-10,5) \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ хорошо совпадает с КТР титана $(9-9,5) \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$, что и используется при создании изделий с крепким спаем металл—керамика [2]. Но стойкость форстеритовой керамики к термическим ударам, теплопроводность, механическая прочность недостаточны для создания надежных спаев с жесткими металлическими конструкциями.

Встала задача: изыскать возможности повышения термической стойкости и прочности форстеритовой керамики в сочетании с высокими электрическими характеристиками.

Термостойкость зависит от многих факторов, она возрастает с увеличением теплопроводности и механической прочности [2]. А последняя сильно зависит от структуры материала и его пористости [3]. Мелкозернистая керамика обладает большей прочностью, чем крупнозернистая, при одном и том же фазовом составе [3].

Итак, одним из наиболее вероятных путей улучшения термостойкости и механической прочности форстеритовой керамики является получение мелкозернистой кристаллической фазы форстерита и минимально необходимого количества стеклофазы с большой вязкостью и улучшенными характеристиками. Стеклофаза применяемой керамики имеет барий-алюмосиликатный состав. Была поставлена задача исследовать процессы образования форстерита с мелкозернистой структурой черепка из талька, продуктов талька и окиси магния.

При обжиге происходит сначала разложение талька ($870-960^\circ \text{C}$), затем образование метасиликата магния (MgSiO_3), затем в присутствии расчетного количества MgO происходит связывание свободного кремнезема в метасиликат и образование форстерита из метасиликата магния [2]. Следовательно, если получить метасиликат магния при обжиге талька в тонкокристаллическом состоянии, то, возможно, образование форстерита из него пойдет в пределах того же размера зерен. От

Таблица 1

Свойства	Единицы измерения	Значение величины
Плотность	г/см ³	2,7—2,9
Водопоглощение	%	0,0
Безопасная температура	°C	1000
Козф. линейного расширения	(20—700°) C · 10 ⁻⁶	10—10,5
Теплопроводность	кал/см ⁴ сек °C	0,005—0,01
Прочность на разрыв	кг/см ² · 10 ²	6—7
Прочность на сжатие	»	40—70
Прочность на изгиб	»	13—14
Прочность на ударный изгиб	кг · см	0,4—0,5
Модуль упругости	кг/см ² · 10 ⁶	0,9—1,0
Стойкость к тепловому удару	—	плохая

сюда следует, что нужно направить кристаллизацию MgSiO_3 при обжиге талька на достижение однородной тонкозернистой структуры, воздействуя на процесс небольшими добавками определенных элементов. Известно, что добавка элементов второй группы периодической системы Д. И. Менделеева в количестве 0,7—1,0% (BaO , SrO , BeO) способствует образованию мелкокристаллического метасиликата магния [4].

Но получающийся далее форстерит (начиная с 1000°C и выше) очень подвержен рекристаллизации.

Необходимо создать условия, при которых образование форстерита по всей массе при повышении температуры не сопровождалось бы ростом кристаллов. С этой целью вводились добавки элементов, вернее, их окислов, способствующих увеличению вязкости стеклофазы. Вводили до 1% ZrO_2 . Готовилось несколько шихт, и проводились исследования.

Петрографический анализ показал, что у всех образцов из шихт с добавками 0,7% SrO и 1% ZrO_2 черепок имеет равномерную структуру. Кристаллическая фаза — форстерит, размер кристаллов около 1 микрона в широком интервале температур (от 1200 до 1300°C). Стекло в виде пленок по кристаллам. У образцов из шихт без добавок структура несколько неравномерна, минимальный размер кристаллов 1—2 мк при температуре 1280—1300°C. У всех образцов, начиная с 1300°C, происходит рост кристаллов.

Рентгеновский анализ показал, что образование форстерита из шихт с добавками и без добавок начинается уже при температуре 1000°C, только для первых имеем больше характерных максимумов форстерита и интенсивность их несколько выше. При повышении температуры до 1200—1300°C присутствуют все характерные максимумы форстерита ($d=2,753$, $d=2,250$, $d=1,74$). Причем интенсивность их для шихт с добавками выше [5].

На основании результатов этих исследований были приготовлены керамические массы (компонентный состав которых представлен в табл. 2), а также эталонные массы на алгуйском и онотском тальках.

Шихты измельчали до прохождения через сито № 0060 (10000 отв/см²), гранулировали массы, определяли оптимальную температуру обжига на пятачках. При этой температуре во всех массах минимальные размеры кристаллов форстерита и вся кристаллическая фаза образцов представлены форстеритом (петрографические и рентгеновские исследования). Обжигали гранулы, измельчали их сухим помолом с олеиновой кислотой и прессовали образцы с добавкой в качестве пластичной связки 11,2% парафина и 0,5% воска. Затем утильный обжиг в засыпке до 960°C и окончательный обжиг до 1350°C, так как только при этой температуре получается плотно спекшийся черепок.

Таблица 2

Компонентный состав	%
Тальк алгуйский (онотский) обожженный с 0,7% SrO до температуры 1350°	54,30
MgO	33,60
BaCO ₃	7,75
Бентонит	4,35
ZrO ₂	1,00

Испытания изделий показали, что наиболее благоприятная структура в изделиях на основе алгуйского талька с добавками модификатора (SrO) и стабилизатора (ZrO₂), чем в изделиях из талька без добавок; средний размер кристаллов 5—6 мк; стеклофаза составляет 10—12% для алгуйского талька и 20—15% для онотского. Изделия, изготовленные из массы (с добавками) на алгуйском тальке, не уступают по свойствам изделиям, изготовленным на онотском тальке, а в некоторых случаях превосходят их: они более термостойки, имеют более высокое объемное сопротивление, низкий тангенс угла диэлектрических потерь, обладают стабильной усадкой.

Для достижения лучших результатов необходимо снизить температуру окончательного обжига изделия до 1300°С, ибо до этой температуры имеем минимальные размеры форстеритовых зерен.

ЛИТЕРАТУРА

1. Диэлектрики и их применение. Госэнергоиздат, 1959.
2. В. Л. Балкевич. Техническая керамика. М., 1968.
3. П. А. Ребиндер, И. С. Липман. Исследование в области поверхностных явлений. ОНТИ, 1936.
4. У. Д. Кингери. Введение в керамику. М., 1967.
5. В. И. Михеев. Рентгенометрический определитель минералов. Госгеолтехиздат, 1957.