

## ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

Д.А. ПАШКОВ, В.М. ПОГРЕБЕНКОВ

Томский политехнический университет

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

## FEATURES OF STRUCTURE FORMATION OF GLASS-CERAMIC MATERIALS BASED ON $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ SYSTEM

D.A. PASHKOV, V.M. POGREBENKOV

Tomsk Polytechnic University

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

**Annotation.** Combining of glass and corundum in a single glass-ceramic material without drawbacks of individual components is a promising aim. Glass-ceramic compositions and their structure were researched in this work. Microstructure and physical properties of the compositions were identified by the microscope analysis and hydrostatic weighing. A model of glass-ceramics sintering process was proposed according to the results of the research.

**Введение.** В современном машиностроении стеклянные и корундовые материалы имеют широкое применение из-за ряда уникальных свойств. К отличительным особенностям стекла можно отнести практически беспористую структуру и высокие оптические свойства при невысокой теплопроводности в обширном температурном интервале вязкости. Корундовая или высокоглиноземистая керамика (марок ВК) является вакуумплотным материалом с высокими механическими и диэлектрическими свойствами. И стеклянные, и корундовые керамические материалы занимают особое место в приборостроении, однако имеют существенные недостатки, что весьма ограничивает их применение. Стекло – материал в метастабильном состоянии, обладающий повышенной хрупкостью, низкими механическими свойствами и низкой химической стойкостью, что, несомненно, затрудняет использование стекол в агрессивных средах и зонах температурного воздействия [1]. Корундовая керамика лишена большинства недостатков стекла, однако высокие температуры спекания и плохая совместимость с другими материалами делают её использование в конструкционной электронике весьма затратным и малоэффективным.

Объединение стеклянных и керамических материалов в единый стеклокерамический материал, лишенный недостатков отдельных составляющих, является перспективной задачей. Стеклокерамические материалы давно известны в современной науке и технике, они делятся на две группы: стекла с кристаллизованной керамической фазой и композиты из стекла и керамики. Кристаллизованные стекла являются изученной группой материалов и находят применение в медицине и электронике. Их получают в процессе кристаллизации, за счет постепенного процесса охлаждения расплава стекла в процессе варки. Композиционные материалы из стекла и керамики получают через спекание заранее синтезированных и смешанных в необходимых пропорциях двух и более составных частей, что позволяет прогнозировать их свойства с большой точностью. Больших успехов по разработке композиционных стеклокерамических материалов и их внедрению в технологиях LTCC (low temperature co-fired ceramics) и 3D моделирования для микроэлектроники добились зарубежные

ученные (США, Германия, Япония). По результатам исследования зарубежного рынка материалов можно сделать выводы о успешном совмещении стекла не только с корундовой керамикой, но и с другими конструкционными материалами: кордиритом, титанатом бария [2]. Отечественные исследования в этой отрасли материаловедения немногочислены и значительно отстают от зарубежных.

Ввиду наибольшей функциональности в совмещении стекол с корундовыми материалами целью данной работы являлось исследование стеклокерамических материалов в системе  $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  и особенностей полученной структуры при спекании в диапазоне температур от 850 до 950°C.

**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  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (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 850-950°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. Состав шихты стекла ТСН-1 приведен в таблице 1.

Таблица 1 – Состав шихты для варки стекла ТСН-1

№	Стеклообразующие оксиды	Содержание оксидов, мас. %	Компоненты стекольной шихты
1.	$\text{SiO}_2$	60,00	$\text{SiO}_2$
2.	$\text{B}_2\text{O}_3$	20,00	$\text{H}_3\text{BO}_3$
3.	$\text{Al}_2\text{O}_3$	2,00	$\text{Al}(\text{OH})_3$
4.	$\text{ZnO}$	5,00	$\text{ZnO}$
5.	$\text{BaO}$	10,00	$\text{BaCO}_3$
6.	$\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$	3,00	$\text{NaCO}_3+\text{KCO}_3$

Свойства подобранного стекла были рассчитаны в компьютерной программе SciGlass на базе кафедры технологии силикатов и наноматериалов НИ ТПУ: температура расплава с  $\log \eta = 6,7$  равна 844°C; ТКЛР  $\alpha = 4,73 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ , постоянная диэлектрической проницаемости  $\epsilon = 4,854$  и расчётная плотность стекла  $\rho = 2,462 \text{ г/см}^3$ .

Варка стекла осуществлялась в корундовых тиглях в электрической печи вертикального типа при температуре 1400°C. 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 стекла ТСН-1 и глинозема был определен размер частиц на приборе ПСХ-2:  $d = 2,56 \text{ мкм}$  для кальцинированного глинозема;  $d = 4,06 \text{ мкм}$  для

стекла ТСН-1. Микроструктуру синтезированных материалов и исследуемых композиций анализировали с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM – 6000 (JEOL Ltd., Япония).

Смешение компонентов композиции проводилось в планетарной мельнице с корундовыми шарами и футеровкой. Исходные порошковые материалы были взяты в соотношениях 40-60% стекла ТСН-1 к 60-40% кальцинированного глинозема марки Nabalox. Отношение компонентов композиций и обозначения составов приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Составы исследуемых стеклокерамических композиций

Обозначение состава	Содержание стекла ТСН-1, мас. %	Содержание глинозема Nabalox, мас. %
K1	50	50
K2	55	45
K3	60	40
K4	40	60

Образцы в виде цилиндров готовились методом одноосного прессования и обжигались в диапазоне температур 850 – 950°C со скоростью нагрева 6°C/мин и выдержкой 30 минут. Водопоглощение, кажущаяся плотность и общая пористость синтезированных материалов определялись методом гидростатического взвешивания с вакуумированием.

**Обсуждение результатов.** Синтезированные стеклокерамические материалы характеризовались следующими физико-химическими свойствами при изменении состава и температуры: усадка – 8,09-12,68%; водопоглощение – 0,234-3,88%; открытая пористость – 0,64-9,91%; кажущая плотность – 2540 – 2844 кг/м<sup>3</sup>. Изменение относительной плотности композиций в диапазоне температур 850 - 950°C отображено на рисунке 1.

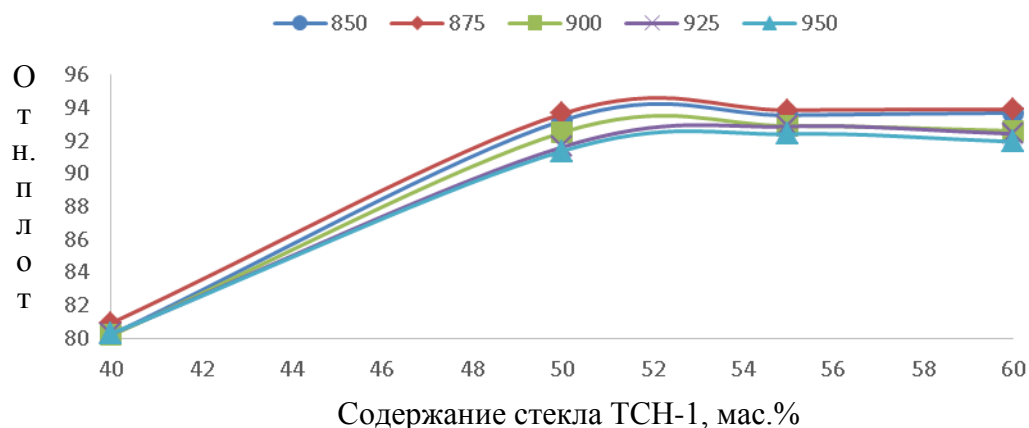


Рисунок 1 - Зависимость относительной плотности от содержания стекла ТСН-1 в композициях в интервале температур 850-950°C

Из анализа полученных данных можно сделать вывод о том, что степень спекания композиционных материалов в системе «стекло-корунд» различна и зависит как от условий обжига, так и от содержания и соотношения компонентов и опреде-

ляется фазовым составом. При минимальном количестве стеклофазы ТСН-1 в составе К4 водопоглощение и пористость достигает максимальных значений (4 и 10% соответственно), при повышении количества стеклофазы ТСН-1 в составах К1, К2, К3 и повышении температуры до 875°C пористость материалов минимальна (0,65%) и достигается значение относительной плотности близкой к 94%. При дальнейшем увеличении температуры до 950°C происходит незначительный рост водопоглощения и пористости (на 0,5 и 1% соответственно), что говорит о возможной кристаллизации стекла ТСН-1 и локальному вспучиванию. Максимально спеченная структура

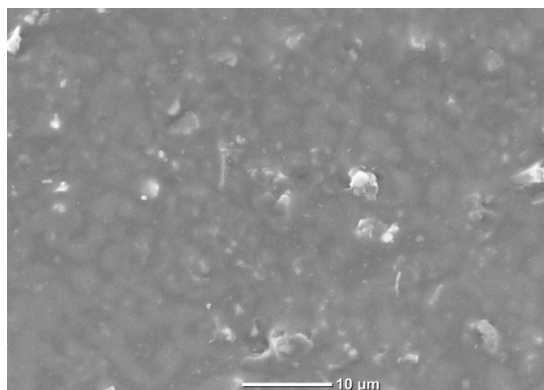


Рисунок 2 - Микроструктура поверхности композиции К3 после обжига при 875°C

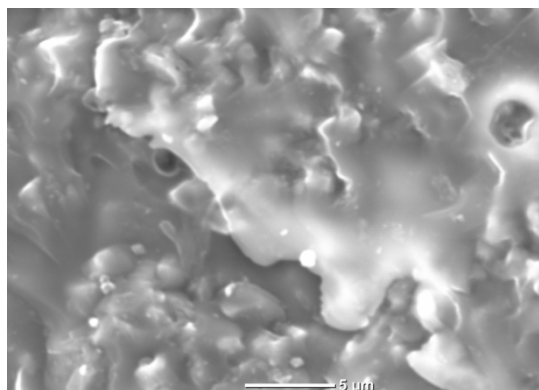


Рисунок 3 - Микроструктура излома композиции К3 после обжига при 875°C

стеклокерамического материала была достигнута для состава К3 при 875°C. Изображения поверхности и излома композиции отражены на рисунках 4 и 5.

**Выводы.** Спекание исследуемых стеклокерамических материалов в системе  $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  происходит в присутствии значительного количества расплава (от 40 до 60%) стеклофазы ТСН-1, а керамическая составляющая ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) не претерпевает фазовых изменений при таких низких температурах обжига (850-950°C). В процессе обжига происходит уменьшение вязкости расплава стекла и его усадка вокруг частиц корунда, что приводит после охлаждения к образованию монолитной поверхности с минимальным количеством внутренней пористости, что подтверждают рисунки 2 и 3. Изображение модели процесса спекания стеклокерамического материала приведено на рисунке 4.

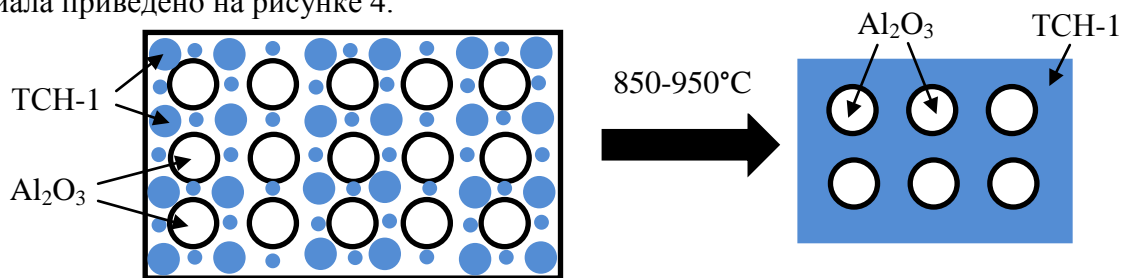


Рисунок 4 - Модель процесса спекания стеклокерамического материала

#### Список литературы

1. Павлушкин Н.М. А. Химическая технология стекла и ситаллов. - М.: Стройиздат, 1983. С.9-35.

2. Imanaka. Y. Multilayered LTCC Technology. - Springer Science+Business Media, Inc., 2005. P.4-16.

### **ВЛИЯНИЕ СВЯЗУЮЩИХ И ПЛАСТИФИЦИРУЮЩИХ ВРЕМЕННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ДОБАВОК НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА КЕРАМИКИ**

*Н.С. БЕЛОУСОВА, Р.И. КУЗЬМИН, А.В. ФЕЛОФЬЯНОВА, А.М. ЗАМЯТИНА*

Новосибирский государственный технический университет,

E-mail: [kuzia2-62@yandex.ru](mailto:kuzia2-62@yandex.ru)

### **THE EFFECT BINDER AND PLASTICIZER ORGANIC ADDITIVE ON STRUCTURE AND PROPERTIES CERAMICS**

*N.S. BELOUSOVA, R.I. KUZMIN, A.V. FELOFYANOVA, A.M. ZAMYATINA*

Novosibirsk State Technical University

E-mail: [kuzia2-62@yandex.ru](mailto:kuzia2-62@yandex.ru)

**Abstract.** *In this paper investigate the effect of organic additives on the structure and properties of ceramics. It is shown that the maximum level of the strength of the material has a ratio of plasticizer/binder is 1: 1. The strength of alumina ceramics achieves 415 MPa.*

**Введение.** В технологическом процессе керамического производства используют временные органические добавки (связующие и пластификаторы), выполняющие роль связки и изменяющие физико-химическое состояние пресс-порошка. Однако в литературе рецепты введения органических веществ приведены недостаточно информативно и применительно к широкой группе органических веществ. Кроме того, эти значения могут отличаться в зависимости от предшествующих и последующих технологических операций производства керамического материала. В связи с этим, задача определения оптимального состава органических связующих является актуальной. В данной работе представлены результаты исследований, направленных на определение оптимального соотношения связующего и пластифицирующего компонентов в пресс-порошке для последующего формования осевым методом. Исследования проведены на примере таких органических веществ, как поливиниловый спирт марки 16/1 и полиэтиленгликоль ПЭГ-400.

**Материалы и методы исследования.** Технология подготовки экспериментальных образцов включала в себя следующие этапы: диспергирование, гранулирование, прессование, спекание. Режимы проведения всех этапов были выбраны на основании проведенных ранее исследований [1-4]. В качестве исходного материала использовали порошок  $\alpha$ -оксида алюминия марки СТ3000 SG произведённый компанией Almatiss. Перед гранулированием в суспензию в качестве связующего вещества добавляли поливиниловый спирт (ПВС) в виде 10-процентного водного раствора и пластификатор полиэтиленгликоль (ПЭГ 400). Процентное соотношение органических добавок к массе порошка представлено в таблице 1. Процесс гранулирования осуществляли на распылительном сушиле MobileMinor 0.8 GEANiro, позволяющем получать пресс-порошок с фракционным составом от 10 до 300 мкм.