

Возная Мария Сергеевна

**ВАКУУМНОПЛОТНАЯ АЛЮМООКСИДНАЯ КЕРАМИКА
С ПОВЫШЕННЫМИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ**

Специальность 05.17.11. – Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск - 2003

Диссертация выполнена в Сибирском государственном университете путей сообщения (СГУПС) и на ОАО “НЭВЗ”, г. Новосибирск

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Плетнев П.М.

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Козик В.В.
кандидат технических наук, доцент
Вакалова Т.В.

Ведущая организация: **ФГУП НИИПП, г. Томск**

Защита диссертации состоится: 25 марта 2003 г. в 15.00 часов на заседании диссертационного Совета Д 212.269.08 при Томском политехническом университете по адресу: 634034 г. Томск, пр. Ленина, 30, корп. 2, ауд. 117.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета

Автореферат разослан 17 февраля 2003 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат технических наук

Петровская Т.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Алюмооксидная керамика с содержанием Al_2O_3 до 95% имеет широкое применение в разных областях техники в том числе, используется для изготовления различных изоляторов. В связи с этим к такой керамике предъявляются высокие требования по диэлектрическим свойствам – электропрочности, тангенсу угла диэлектрических потерь и др. При этом важна стабильность этих параметров при эксплуатации изделий не только при комнатной, но и при повышенных температурах (300-500 $^{\circ}\text{C}$).

Особую группу алюмооксидных материалов составляет вакуумноплотная керамика, которая предназначена для получения прочных, герметичных спаев с металлами, используемых в составе оболочек электровакуумных приборов, а также в таких изделиях электротехнического назначения, как герметичные выключатели, вакуумно-плотные разъемы и т.д.

При эксплуатации деталей в сильных электрических полях выявилась необходимость повышения диэлектрических свойств алюмооксидной керамики. Современная технология изготовления алюмооксидной керамики очень энергоемка, так как включает многократные высокотемпературные операции. Температура спекания керамики составляет 1650-1670 $^{\circ}\text{C}$.

В связи с вышеизложенным актуальной является проблема получения керамического материала с повышенными диэлектрическими свойствами, незначительно изменяющимися с ростом температуры. Важным представляется и решение проблемы снижения энергетических затрат в производстве изоляционной керамики.

Работа выполнялась в соответствии с тематическим планом научно-исследовательских работ СГУПС (фундаментальные исследования для железнодорожного транспорта – 2001-2002 гг.) и в соответствии с планами развития керамического производства ОАО “НЭВЗ” на 2000-2002 гг.

Среди многочисленных способов решения этих задач наибольшее распространение получило модифицирование известных составов керамики различными добавками.

Цель диссертационной работы состоит в разработке состава и технологии получения вакуумноплотной алюмооксидной керамики с повышенным уровнем диэлектрических свойств и сниженной температурой спекания за счет введения различных модифицирующих добавок.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- исследовать влияние состава стеклообразующей композиции системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ на свойства алюмооксидной керамики;
- определить влияние оксида бора на технологические параметры и свойства керамики;
- изучить влияние добавок оксидов щелочноземельных металлов на диэлектрические свойства керамики;
- выбрать состав модифицирующих добавок, обеспечивающий минимальные диэлектрические потери керамики при температуре до 400°C ;
- изучить влияние комплексной добавки на спекание и свойства керамики;
- установить режим вжигания металлизационного покрытия на керамике модифицированного состава;
- изучить микроструктуру керамики модифицированного состава и оценить прочность спаев ее с металлами;
- разработать методику контроля дисперсности керамических материалов с помощью лазерной гранулометрии;
- провести апробацию разработанного состава керамики и методов контроля в производственных условиях.

Научная новизна работы состоит в следующем:

- на основе анализа диаграммы состояния и термодинамических расчетов химических реакций, которые могут протекать в процессе синтеза стеклообразующей композиции вакуумноплотной алюмооксидной керамики в системе $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ определено, что термодинамически наиболее вероятным является образование кордиерита $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$;

– **установлено**, что введение SrO и CaO как отдельно (от 0,5 до 3 мас. %), так и совместно (суммарно до 3 мас. %) обеспечивает существенное повышение уровня диэлектрических свойств вакуумноплотной алюмооксидной керамики при комнатной и при повышенной до 400⁰С температуре, при этом совместное действие этих оксидов более эффективно. Достижимый эффект обусловлен уплотнением структуры боросиликатного стекла, составляющего стеклофазу керамики, за счет внедрения в его сетку ионов S-элементов II группы, которые нейтрализуют отрицательное действие щелочных ионов;

– **установлено**, что оксид бора в составе алюмооксидной керамики, производимой по спековой технологии, способствует получению более плотных гранул спека, снижению вязкости литейного шликера, повышению прочности деталей после удаления технологической связки.

Практическая значимость и реализация результатов работы состоит в следующем:

– **предложен, опробован** в серийном производстве и **принят к внедрению** состав вакуумноплотной алюмооксидной керамики на основе технического глинозема Г-00, включающий сложную стеклообразующую композицию состава MgO – Al₂O₃ – SiO₂ – B₂O₃ и модифицирующие оксиды стронция и кальция. Керамика имеет повышенный уровень диэлектрических свойств: тангенс угла диэлектрических потерь (tgδ) при исследованных частотах (1 МГц, 10 МГц, 100 кГц) значительно ниже, чем у производственного состава ВК95-1. Прочность металлокерамических сплавов повышена на 20 %;

– внедрение предложенного состава керамики в серийном производстве позволяет снизить энергозатраты за счет: снижения температуры спекания на 50-70⁰С, температуры прокалики деталей перед нанесением металлизационного слоя на 120-130⁰С, температуры вжигания металлизационного слоя на 30 - 40⁰С, а также за счет повышения надежности металлокерамических узлов;

– **показана** высокая эффективность применения метода лазерной гранулометрии для оценки дисперсности материалов, предложены на его основе критерии кон-

троля измельченных материалов (средний объемный размер частиц измельчаемого порошка и содержание фракции менее 4-6 мкм). Контроль внедрен в серийное производство;

– установлены оптимальные параметры процесса формообразования деталей методом центробежного литья термопластичного шликера в металлические формы (скорость вращения литформы, температура формы и шликера). Метод внедрен в серийное производство.

На защиту выносятся:

1. Результаты термодинамического анализа химических реакций в системе $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$.

2. Результаты экспериментального исследования влияния добавок: B_2O_3 , SrO , CaO и состава стеклообразующей композиции системы $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ на спекание и свойства вакуумноплотной алюмооксидной керамики ВК95-1.

3. Данные о структуре и свойствах металлокерамических спаев на основе вакуумноплотной алюмооксидной керамики.

4. Состав и технология вакуумноплотной алюмооксидной керамики с повышенными диэлектрическими свойствами, сниженной температурой спекания, увеличенной прочностью металлокерамических спаев.

5. Результаты и критерии контроля дисперсности материалов методом дифракции лазерного излучения.

6. Данные о методе формования керамических изделий центробежным горячим литьем шликера в металлические формы.

7. Данные о производственном апробировании и внедрении основных результатов работы.

Апробация работы. Основные положения и результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на научно-практической конференции “Керамические материалы: производство и применение” (Москва, 2000 г.), на научно-практическом семинаре “Новые виды и современные технологии производства строительной керамики” (г. Новосибирск, 2001 г.), на Международном научном семинаре “Инновационные технологии – 2001 (проблемы и перспективы организации

наукоемких производств)” (г. Красноярск, 2001 г.), на Международной конференции “Электрическая изоляция” (г. Санкт-Петербург, 2002 г.), на Всероссийской научной конференции “Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий” (г. Томск, 2002 г.), на научно-технических конференциях кафедры строительных материалов Новосибирского Государственного архитектурно-строительного университета (2001 – 2002 гг.).

Структура и объем работы. Работа состоит из введения, пяти глав, основных выводов, списка литературы из 126 наименований; содержит 159 страниц машинописного текста и включает 34 рисунка, 58 таблиц и приложения.

Публикации по работе. По материалам диссертационной работы опубликовано 14 печатных работ.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе приведен обзор литературных данных по технологии и свойствам вакуумноплотной алюмооксидной керамики. Большой вклад в развитие вакуумноплотных керамических материалов внесли: В.Н. Батыгин, Г.И. Бердов, Н.П. Богородицкий, В.И. Верещагин, В.З. Гиндулина, Л.В. Козловский, Г.Н. Масленникова, Н.М. Павлушкин, В.А. Преснов, П.М. Плетнев и другие ученые.

Алюмооксидная керамика с содержанием Al_2O_3 до 95 мас. % и более в настоящее время широко применяется в технике благодаря сочетанию таких свойств, как высокая механическая прочность, стойкость к действию термоударов, высокая твердость, малые диэлектрические потери. Однако, значительная энергоемкость производства вакуумно-плотной алюмооксидной керамики, а также нестабильность ее диэлектрических свойств при повышенных температурах в процессе эксплуатации изделий в сильных полях определяют необходимость поиска направлений улучшения технологии и свойств керамики. С этой целью были проанализированы данные о влиянии на свойства керамики различных модифицирующих добавок.

Рассмотрены и проанализированы данные о сырьевых материалах для изготовления алюмооксидной керамики. Основным сырьем в ее производстве является тех-

нический глинозем. Отечественной промышленностью выпускается несколько марок глинозема, пригодного для керамического производства: например, Г-00, ГЭФ. В ряде опубликованных работ предполагается использовать также пыль электрофильтров глиноземного производства, наноразмерные порошки Al_2O_3 , электроплавленный корунд.

Проанализированы технологические особенности производства алюмооксидной керамики и основные схемы подготовки керамической массы – спековым и бесспековым способом. Одним из основных направлений совершенствования технологии алюмооксидной керамики является понижение температуры спекания, что можно осуществить введением в ее состав определенных добавок. Но эти добавки в то же время не должны ухудшать ценных качеств основной фазы. В связи с этим рассмотрено влияние состава стеклофазы на спекание керамики, ее микроструктур и электрофизические свойства.

Анализ литературных данных показал, что известные составы вакуумноплотной алюмооксидной керамики уже не в полной мере отвечают постоянно растущим требованиям к изоляционным керамическим материалам. В первую очередь это касается диэлектрических свойств. Учитывая мировой опыт в данной области наиболее перспективным направлением улучшения свойств вакуумно-плотной алюмооксидной керамики представляется модифицирование ее специальными добавками. Наиболее предпочтительными модификаторами при формировании диэлектрических свойств являются S-элементы II группы периодической системы.

Во второй главе приведены основные характеристики вакуумноплотной алюмооксидной керамики марки ВК95-1 серийного производства, состав которой был взят в качестве базового для выполнения настоящих исследований.

При изготовлении в серийном производстве этой керамики, содержащей 95 мас. % Al_2O_3 , в качестве основного сырьевого материала используется глинозем Г-00. Для обеспечения спекания керамики при температуре 1630-1670⁰С в ее состав вводится отдельно синтезируемая из оксидов MgO, Al_2O_3 , SiO₂ стеклообразующая композиция (СТК). Кроме того, в состав шихты керамики вводят 1 мас. % MgO в виде водорастворимой соли и 1 мас. % H₃BO₃.

Представлена структурно-методологическая схема исследования, базирующаяся на принципе необходимой достаточности по отдельным этапам работы для достижения конечной цели.

Описаны методы исследования структуры и контроля свойств керамических материалов, использованные для оценки качества керамики экспериментальных составов и металлокерамических спаев. Полученные керамические материалы проверялись на соответствие их свойств техническими условиями аЯо.027.002ТУ. Испытания свойств керамики проводились по стандартным методикам ГОСТ 5458-84. Определялись параметры: механическая прочность при статическом изгибе, плотность, водопоглощение, коэффициент термического расширения в интервалах температур 20-200, 20-500, 20-900⁰С, диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь. Причем для последней характеристики исследовалась температурно-частотная зависимость.

Качество металлокерамических спаев оценивалось по их герметичности, термостойкости, механической прочности при разрыве.

Дисперсность керамических материалов определялась методом дифракции лазерного излучения (анализатор PRO-7000 фирмы Seishen Enterprise Co LTD, Tokyo), который позволяет производить измерение размеров частиц в пределах 1-192 мкм по 16 интервалам значений. В процессе измерения луч He–Ne лазера (632,8 нм) проходит через кювету, в которую помещена водная суспензия исследуемого порошка. Возникающая дифракционная картина анализируется 16 детекторами. В данной работе анализировались следующие размеры частиц: 1; 1,5; 2; 3; 4; 6; 8; 16; 24; 32; 48; 64; 96; 128; 192 нм (указаны верхние границы фракций). При измерениях суспензия непрерывно перемешивается. Получаемые средние значения являются результатом не менее чем 320 непрерывно повторяющихся измерений, производимых фотодетекторами в течение 30 с, что обеспечивает их высокую точность и воспроизводимость.

В третьей главе приведены результаты термодинамического анализа химических реакций в системе $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, которая представляет большой интерес

с точки зрения получения технической керамики. Приведено описание самой системы.

Экспериментально процессы фазообразования алюмооксидной керамики изучены достаточно подробно. Однако, сведений по термодинамическому анализу протекающих реакций в этой системе явно недостаточно, а опубликованные данные подчас противоречивы. Нами проведен термодинамический анализ химических реакций, прежде всего, для оценки взаимодействий, происходящих при синтезе стеклообразующей композиции (СТК), а также при обжиге спека и спекания изделий.

Расчет изменения энергии Гиббса (ΔG), энтальпии (ΔH), энтропии (ΔS) при протекании химических реакций в системе $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ выполнен для интервала температур 298-1600K с применением высокотемпературной. При этом рассмотрены реакции образования протоэнстатита $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$, форстерита $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$, муллита $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, шпинели $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, кордиерита $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$. Проанализирована также реакция образования кордиерита при взаимодействии шпинели и SiO_2 .

Результаты расчетов относятся к стандартным изменениям величин.

Результаты расчетов приведены в табл. 1, 2.

Таблица 1

**Изменение термодинамических величин
при протекании химических реакций ($T = 298\text{K}$)**

Реакция	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	ΔS , Дж/моль·К
$\text{MgO} + \text{SiO}_2 = \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	-36,4	-36,15	-2,76
$2\text{MgO} + \text{SiO}_2 = 2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	-63,18	-63,1	-4,26
$\text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	-20,9	-21,76	1,0
$3\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2 = 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	29,1	19,04	33,26
$2\text{MgO} + 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\text{SiO}_2 =$ $= 2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$	-60,7	-52,7	38,79
$2(\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) + 5\text{SiO}_2 =$ $= 2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$	-18,5	-29,44	36,74

Таблица 2

**Изменение энергии Гиббса при образовании соединений из оксидов
(при различных температурах)**

Соединение	ΔG , кДж/моль, при температуре, К			
	400	800	1200	1600
$MgO \cdot SiO_2$	-35,8	-34,9	-33,1	-31,6
$2MgO \cdot SiO_2$	-62,6	-62,3	-61,9	-62,3
$MgO \cdot Al_2O_3$	-30,2	-31,3	-31,4	-33,4
$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	20,7	16,1	11,3	8,0
$2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$	-69,6	-82,9	-90,6	-99

На основании проведенных расчетов были сделаны следующие выводы:

- В смеси оксидов MgO , Al_2O_3 , SiO_2 предпочтительной является реакция синтеза кордиерита $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$. Изменение энтропии в результате образования кордиерита из оксидов положительно и достаточно велико, что определяет значительное увеличение отрицательного значения ΔG реакции при повышении температуры.
- Непосредственный синтез муллита $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ из оксидов невозможен до температуры 1100-1300⁰С вследствие положительного значения изменения энергии Гиббса в результате такой реакции.
- Вследствие сложного состава кордиерита его синтез при реакциях в смеси оксидов MgO , Al_2O_3 , SiO_2 может сопровождаться образованием в качестве промежуточной фазы алюмомагнезиальной шпинели $MgO \cdot Al_2O_3$. Т.к. состав СТК по стехиометрии не соответствует кордиериту, то шпинель сохраняется наряду с кордиеритом в составе продуктов синтеза.
- При обжиге глинозема совместно с 8 мас. % этой композиции при температуре 1500-1520⁰С кордиерит инконгруэнтно плавится, обеспечивая плотное спекание гранул.

Четвертая глава посвящена исследованию влияния состава стеклообразующей композиции и отдельных добавок на свойства вакуумноплотной алюмооксидной керамики.

Керамика марки ВК95-1 изготавливается по спековой технологии с использованием отдельно синтезируемой стеклообразующей композиции (СТК), состоящей из кордиерита $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ и некоторого количества шпинели $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Присутствие шпинели – тугоплавкой кристаллической фазы в составе керамики не способствует стабилизации ее свойств. Об этом свидетельствуют и статистические данные по свойствам керамики ВК95-1.

Нами исследован состав керамики ВК-КД, СТК которого рассчитана на синтез чистого кордиерита. Температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь этой керамики в сравнении с маркой ВК95-1 приведена на рис. 1.

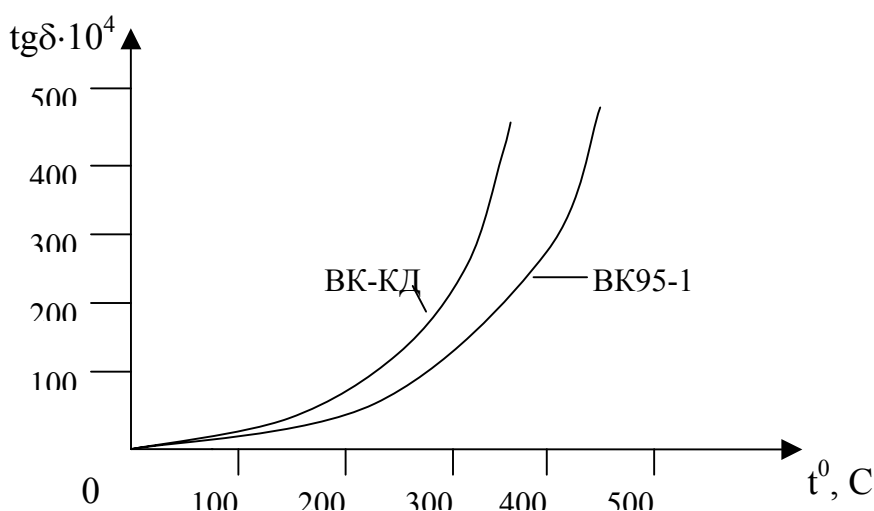


Рис.1. Температурная зависимость $\text{tg}\delta$ керамики ВК95-1 и ВК-КД на частоте 1 МГц

При составе СТК, соответствующей формуле кордиерита, алюмооксидная керамика имеет повышенные диэлектрические потери, что может быть объяснено следующим. Стеклофаза такой керамики формируется в результате инконгруэнтного плавления кордиерита, при этом особенности его строения, в том числе рыхлая упаковка атомов в кристаллической решетке, обуславливающая его высокие диэлектрические потери, в значительной мере сохраняются в образующемся расплаве и формирующейся стеклофазе керамики.

В технологии алюмооксидной керамики используется целый ряд добавок к основному материалу – глинозему – для снижения температуры спекания керамики и

улучшения ее свойств. Одной из таких добавок является оксид бора B_2O_3 , но однозначного мнения об его влиянии на технологические параметры керамики в процессе ее изготовления и на ее свойства не существует. При производстве керамики по спековой и по беспспековой технологии B_2O_3 играет различную роль. Содержание щелочей в исходном глиноземе, керамической массе на его основе, керамическом спеке, согласно приведенному химическому анализу, представлено в табл. 3.

Таблица 3

Содержание оксидов B_2O_3 и Na_2O в глиноземе, керамической массе и спеке

Материал	Содержание, мас. %	
	Na_2O	B_2O_3
Исходный глинозем	0,52	-
Глинозем, прокаленный при 1660^0C (водород)	0,06	-
Керамическая масса ВК95-1	0,39	1,7
Спек керамической массы ВК95-1	0,39	1,5

Очевидно, что оксид бора в рассматриваемом случае не способствует существенному удалению из керамического материала примесных щелочных оксидов. В литературе имеются сведения о том, что B_2O_3 ускоряет превращение $\gamma-Al_2O_3$ в α -форму при обжиге массы на спек. Но в данном случае это не является актуальным, учитывая высокие температуры обжига спека ($1500-1550^0C$) и длительные экспозиции.

Вместе с тем при спекании керамических деталей в среде водорода ($1650-1670^0C$) весьма существенно проявляется высокая летучесть B_2O_3 . На муфелях печей образуются налеты, потеки, сталактиты, что приводит к преждевременному выходу печей из строя, сокращению межремонтного цикла. Основную массу налетов ($60,7\%$) составляет B_2O_3 , суммарное содержание оксидов K_2O и Na_2O равно $11,3\%$.

С учетом выполненного анализа были изготовлены составы керамики с уменьшенным в два раза содержанием B_2O_3 и без B_2O_3 . По свойствам керамика экспериментальных составов практически не отличалась от марки ВК95-1. Однако, при этом возникли технологические трудности, в первую очередь по качеству литейных шликеров. Литейные шликеры на основе парафиновой связки (12 мас. %) получились малотекучими, и для их разжижения потребовалось дополнительное введение ПАВ – воска (до $0,2$ мас. %). Кроме того, детали, изготовленные из массы без B_2O_3 , тре-

бовали повышенной температуры предварительного обжига ($1000-1050^{\circ}\text{C}$), так как при ранее принятом режиме (950°C) не достигалась необходимая технологическая прочность изделий.

Таким образом, полное исключение оксида бора из состава керамики нецелесообразно, так как, будучи хорошим плавнем, B_2O_3 способствует образованию легкоплавких эвтектик при обжиге керамической массы на спек. В результате гранулы спека получают оплавленными, что облегчает процесс приготовления шликера. Для снижения летучести оксида бора на обжиговых операциях следует вводить в состав массы добавки других оксидов, способных связывать B_2O_3 и изменять координацию атомов бора. Весьма перспективными в этом отношении являются оксиды S-элементов второй группы периодической системы, в частности SrO и CaO .

В данной работе было проведено исследование влияния каждого из этих оксидов отдельно и их совместного действия на свойства керамики ВК95-1. составы исследованных масс представлены в табл. 4.

Таблица 4

Расчетные составы исследованных масс

Обозначения состава керамики	Содержание оксида, мас. %					
	Al_2O_3	SiO_2	MgO	B_2O_3	SrO	CaO
ВК95-1	94,8	3,1	1,2	0,9	-	-
ВК-КД	95,1	3,7	1,2	-	-	-
ВК95-1Б	95,4	3,3	1,3	-	-	-
ВК-С2	94,4	3,3	1,3	-	1,0	-
ВК-С3.1	94,0	3,3	1,3	-	1,0	0,5
ВК-С3.2	91,6	3,2	1,2	0,9	2,0	1,0

Предварительные результаты были получены с помощью экспресс-метода, заключающегося в пропитке пористых образцов керамики водными растворами солей Sr и Ca , после чего образцы были обожжены при 1650°C в восстановительной среде. Тангенс угла диэлектрических потерь образцов определяли по стандартной методике после нанесения серебряных электродов. На этом этапе было обнаружено существенное улучшение диэлектрических характеристик керамики. При комнатной температуре и частоте 1 МГц $\text{tg}\delta$ пропитанных образцов составил $2-3 \cdot 10^{-4}$. Исследование температурно-частотной зависимости $\text{tg}\delta$ полученных образцов показало, что

$\operatorname{tg} \delta$ их значительно ниже, чем на образцах из ВК95-1. Исследование образцов керамики, изготовленной при непосредственном введении SrO и CaO в шихту, подтвердили ранее полученные результаты (рис. 2, 3), особенно при повышенных температурах и частотах.

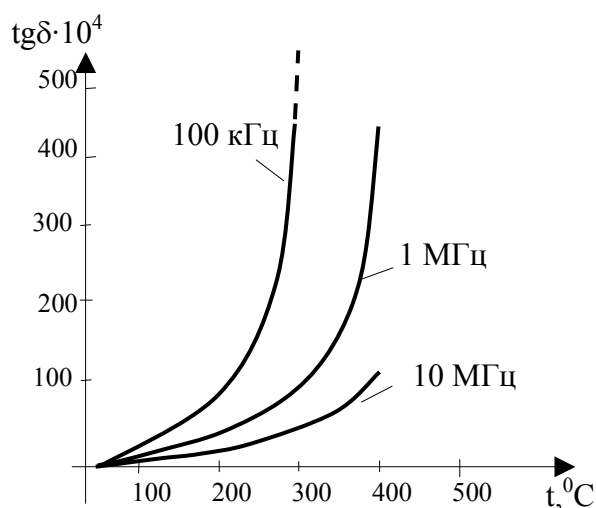


Рис.2. Температурно-частотная зависимость $\operatorname{tg} \delta \cdot 10^4$ для керамики ВК-С2 (1мас.% SrO)

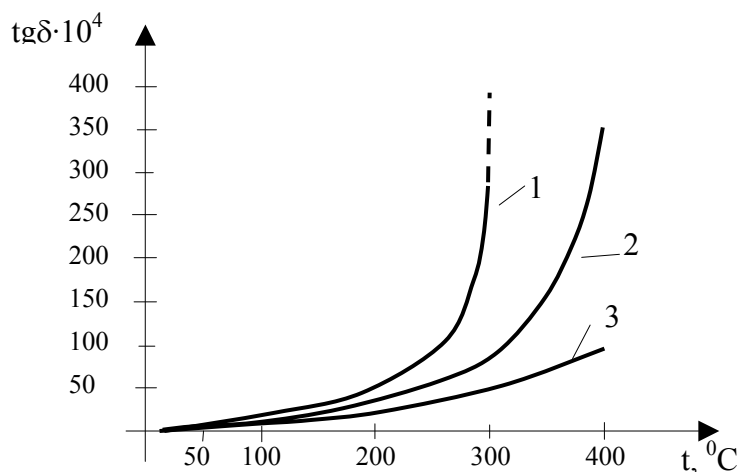


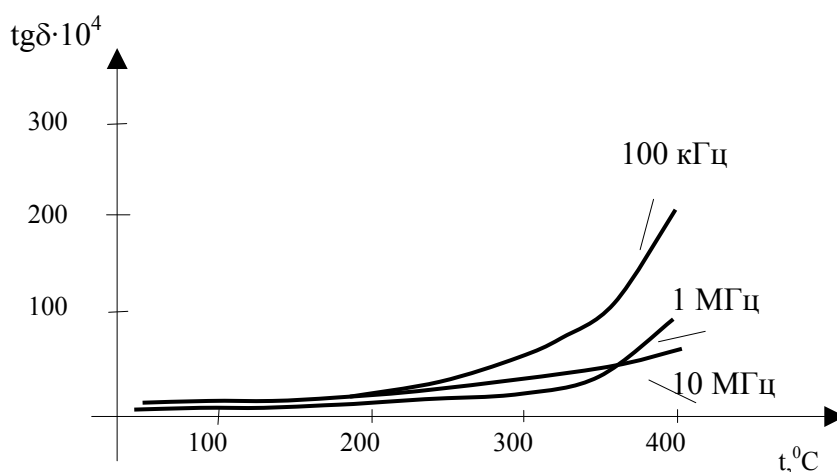
Рис.3. Температурная зависимость $\operatorname{tg} \delta \cdot 10^4$ при частоте 1 МГц для керамики ВК95-1(1), ВК-С2(2; 1мас.% SrO), ВК-С3.1(3; 1мас.% SrO , 0,5% CaO)

Наименьшими диэлектрическими потерями обладает керамика состава ВК-С3.2, мас. %: Al_2O_3 – 91,6; SiO_2 – 3,2; MgO – 1,2; B_2O_3 – 0,9; CaO – 1,0; SrO – 2,0. Оксиды SrO и CaO вводились в состав на стадии приготовления керамической массы совместно с СТК и растворами борной кислоты и сернокислого магния. Так как керамика ВК-С3.2 имеет более сложный состав стеклофазы и повышенное содержание ее по сравнению с производственным составом, то вполне закономерно снижение температуры ее спекания. В результате изучения свойств керамики, полученных при различных температурах спекания, установлено, что наилучшие свойства керамика приобретает после обжига при температуре 1600°C (табл. 5). Температурно-частотная зависимость $\operatorname{tg} \delta$ для керамики ВК-С3.2 представлена на рис. 4.

Свойства керамики всех исследованных масс представлены в табл. 6.

Свойства керамики ВК-С3.2 (2мас.%SrO,1мас.%CaO)

Параметр	Значение
Предел прочности при статическом изгибе, МПа	346
Плотность, ρ , г/см ³	3,77
Водопоглощение, %	0,02
КТР, $\alpha \cdot 10^6$, в интервале температур:	20-200 ⁰ С
	20-500 ⁰ С
	20-900 ⁰ С
Тангенс угла диэлектрических потерь, $\text{tg}\delta \cdot 10^4$, при 20 ⁰ С и на 1 МГц	< 1
Диэлектрическая проницаемость, ϵ	9,3

Рис. 4. Температурно-частотная зависимость $\text{tg}\delta$ керамики ВК-С3.2(2мас.% SrO, 1мас.% CaO)

Полученные результаты по снижению диэлектрических потерь керамики при введении в ее состав оксидов SrO и CaO могут быть обусловлены следующим. Как и в случае полищелочного эффекта в стеклах, большое значение имеет геометрический фактор. Радиус иона Ca^{2+} (0,104 нм) близок по значению к радиусу иона Na^+ (0,098 нм), а Sr^{2+} (0,120 нм) к K^+ (0,133 нм). Можно полагать, что ионы Ca^{2+} и Sr^{2+} занимают позиции в структуре стекла, наиболее благоприятные для расположения ионов щелочных металлов K^+ и Na^+ , что существенно ограничивает возможности их перемещения, а, следовательно, и снижает значение диэлектрических потерь.

Важным свойством, которым должна обладать вакуумноплотная алюмооксидная керамика, является ее способность образовывать прочные герметичные спаи с

металлами. Поэтому важным в проведении эксперимента стало изучение влияния температуры вжигания металлизационного слоя на его микроструктуру, технологию сборки и пайки металлокерамических узлов и на их герметичность, механическую прочность на разрыв металлокерамического соединения. В этом случае была использована металлизационная паста производственного состава, мас. %: Mo – 76, Mn – 20, Si – 4.

Таблица 6

Сводная таблица свойств керамики исследованных составов

Наименование керамики	Температура обжига, $t, ^\circ\text{C}$	Механическая прочность на изгиб, σ , МПа	Объемная масса, γ , кг / м ³	$\text{tg } \delta \cdot 10^4$, при 1 МГц, $20 ^\circ\text{C}$	Коэффициент термического расширения, $\alpha \cdot 10^{-6}$, $1 / ^\circ\text{C}$, в интервале температур			Диэлектрич. проницаемость, ϵ
					20-200	20-500	20-900	
ВК95-1 (аЯо.027.002ТУ)	1670	310, не менее	3670, не менее	5,0 не более	$5,8 \pm 0,5$	$6,7 \pm 0,5$	$7,9 \pm 0,5$	10,0 не более
ВК-КД	1570	325	3550	8,0	5,9	6,9	7,7	8,2
ВК95–1Б(безB ₂ O ₃)	1650	346	3840	5,0	5,9	5,8	7,7	8,9
ВК- С2(1мас.%SrO)	1650	341	3680	2,1	6,2	7,2	8,1	9,9
ВК–С3.1(1мас% SrO, 0,5мас.%CaO)	1650	347	3690	1,0	-	-	-	10,0
ВК-С3.2 (2мас.%SrO, 1мас.%CaO)	1600	341	3770	< 1,0	5,3	6,3	7,3	9,5

Для состава ВК-С3.2 температуру прокали шлифованных керамических образцов варьировали от 1250 до 1330⁰С, температуру вжигания металлизации от 1250 до 1300⁰С. Опыты проводились на керамике, спеченной при 1600 и 1620⁰С.

На рис. 6 представлены металлокерамические спаи с керамикой ВК95-1 и ВК-С3.2.. Об оптимальных значениях параметров микроструктуры спая можно судить по его механической прочности и его герметичности.

Испытания, проведенные на стандартных образцах, показали, что независимо от температуры прокали шлифованных керамических образцов из ВК-С3.2 наибольшей прочностью обладают спаи, полученные после вжигания металлизационного слоя при 1270⁰С. Прочность спая находится на уровне 13,0 МПа при необходимом минимуме 8,8 МПа. Максимальному значению прочности спая с керамикой ВК-С3.2 соответствуют следующие параметры микроструктуры спая (рис.6,б):

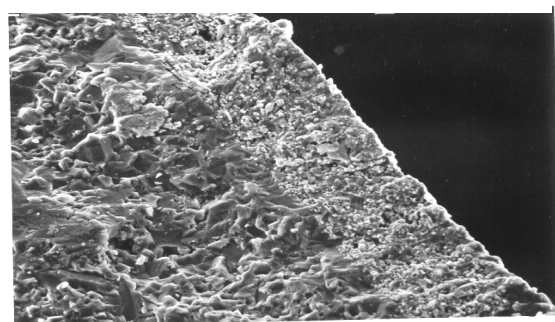
- толщина слоя металлизации 45-48 мкм;
- толщина переходного слоя 13-16 мкм;
- содержание межмолибденового вещества 32-35 %.

Это достигается при следующих режимах получения керамики и спая:

температура окончательного обжига керамики 1600°C , прокали шлифованных образцов – 1270°C , вжигании металлизации – 1270°C .



а)



б)

Рис. 6. Металлокерамический спай: а) с керамикой ВК95-1; б) с керамикой ВК-С3.2

Пятая глава содержит результаты исследования процессов измельчения и формообразования керамики, производственного опробования нового состава. При исследовании процессов измельчения порошков в работе использован лазерный анализатор типа PRO – 7000 фирмы Seishin Enterprise. По каждому из 16 диапазонов размеров частиц прибор выдает следующую информацию в виде численных значений, гистограмм и интегральных кривых: распределение частиц по занимаемому ими объему (V , %) и соответствующее среднее значение размера частиц, а также процентное содержание частиц каждой фракции (H , %); распределение частиц по занимаемой ими площади поверхности (S , %) и соответствующее среднее значение размера частиц; распределение частиц по линейным размерам (P , %) и соответствующее среднее значение; удельную поверхность порошка ($\text{см}^2/\text{см}^3$). При необходимости осуществляется сравнение данных для двух порошков (цифровое и графическое) (рис. 7, 8).

Наиболее информативной величиной, характеризующей степень дисперсности исследуемого материала как установлено на основе лазерной гранулометрии, явля-

ется среднеобъемный размер частиц и соответствующее распределение по фракциям, так как средние поверхностные и линейные размеры, как показали исследования, практически не различимы между собой для порошков существенно отличных по дисперсности.

Исследование кинетики помола керамического спека с помощью прибора ПСХ – 2 и параллельно анализатора PRO – 7000 показало, что значения, определенные по газопроницаемости, близки между собой при времени помола от 2 до 6 часов. В то же время лазерный анализатор фиксирует возрастание удельной поверхности в 1,5 раза. Предложены критерии оценки дисперсности порошков с использованием лазерной гранулометрии и методика сравнения порошковых материалов, основанная на расчете разности содержания соответствующих фракций. Порошки являются

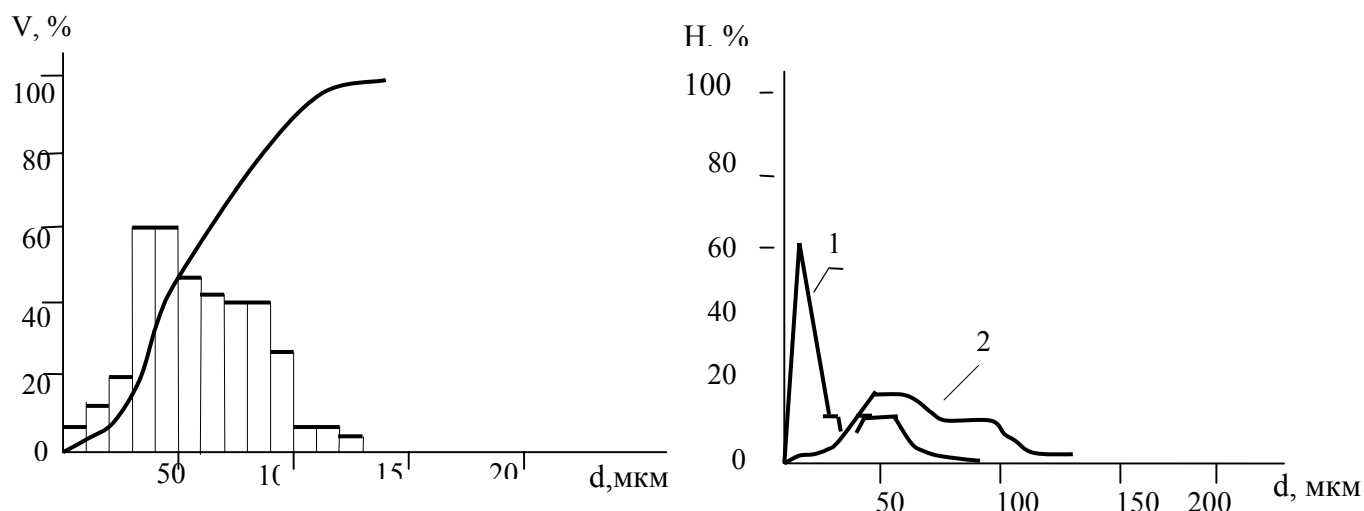


Рис.7.Распределение размеров частиц
глинозема Г-00

близкими по дисперсности, если суммарное отклонение в содержании фракции Δ , % не превышает $\pm 5\%$. В производстве вакуумноплотной алюмооксидной керамики используется несколько способов формования изделий. Это различные виды прессования и горячего литья под давлением из термопластичных шликеров. На ОАО “НЭВЗ” до настоящего времени применялся последний способ. Однако, при литье деталей больших габаритов со сложной конфигурацией, значительной толщиной

стенки часто возникают различные дефекты – внутренние пустоты, недоливы, неравномерная плотность по телу изделия. В основном эти дефекты связаны с длительностью заливки и скоростью охлаждения шликера.

В данной работе был опробован метод центробежного литья (ЦБЛ) из термопластичных шликеров для формования изделий различной конфигурации: деталей цилиндрической формы со сложным профилем внешней стенки, изделий чашечного типа (рис.9). При формовании деталей методом ЦБЛ значительно упрощается аппаратное оформление рабочего места, не требуется дополнительное вакуумирование шликера перед заливкой в форму, т.к. воздушные включения удаляются под действием центробежных сил. Разработанные литьевые установки позволяют производить процесс литья в полуавтоматическом режиме с горизонтальной или вертикальной осью заливки, а также с периферийной заливкой.

Анализ деталей, изготовленных методом ЦБЛ, показал, что дефекты в их объеме отсутствуют, плотность детали равномерна. Это подтверждается и результатами анализа спеченных изделий. Внедрение в производство метода ЦБЛ для формования керамических деталей позволило снизить брак по расслоям и трещинам на 5-10 %.

Производственное апробирование. Модифицированный состав керамики, разработанный на основе ВК95-1, с добавками 2 мас. % SrO и 1 мас. % CaO прошел успешное апробирование в производственных условиях ОАО “НЭВЗ”. При изготовлении керамики предложенного состава контроль масс, спеков после помольных операций осуществлялся с помощью лазерного гранулометра PRO-7000. Формование изделий производилось методом центробежного литья. Параллельно была изготовлена партия деталей из керамики ВК95-1 по принятой на предприятии технологии. Тип изготавливаемых деталей представлен на рис. 9.

Производственное апробирование состава ВК-С3.2 подтвердило ранее полученные в ходе лабораторных исследований технологические результаты, в первую очередь значительное снижение температур на обжиговых операциях.

Кроме того, на партии изоляторов из ВК-С3.2 отмечено снижение количества основного вида брака – сколов на 20 % по сравнению с текущим производством.

Прочность металлокерамического спая с керамикой ВК-С3.2 на 20 % выше, чем у аналогичных деталей из ВК95-1.

Керамика ВК-С3.2 полностью соответствует требованиям аЯо.027.002ТУ и значительно превосходит производственный аналог (марка ВК95-1) по уровню диэлектрических свойств.

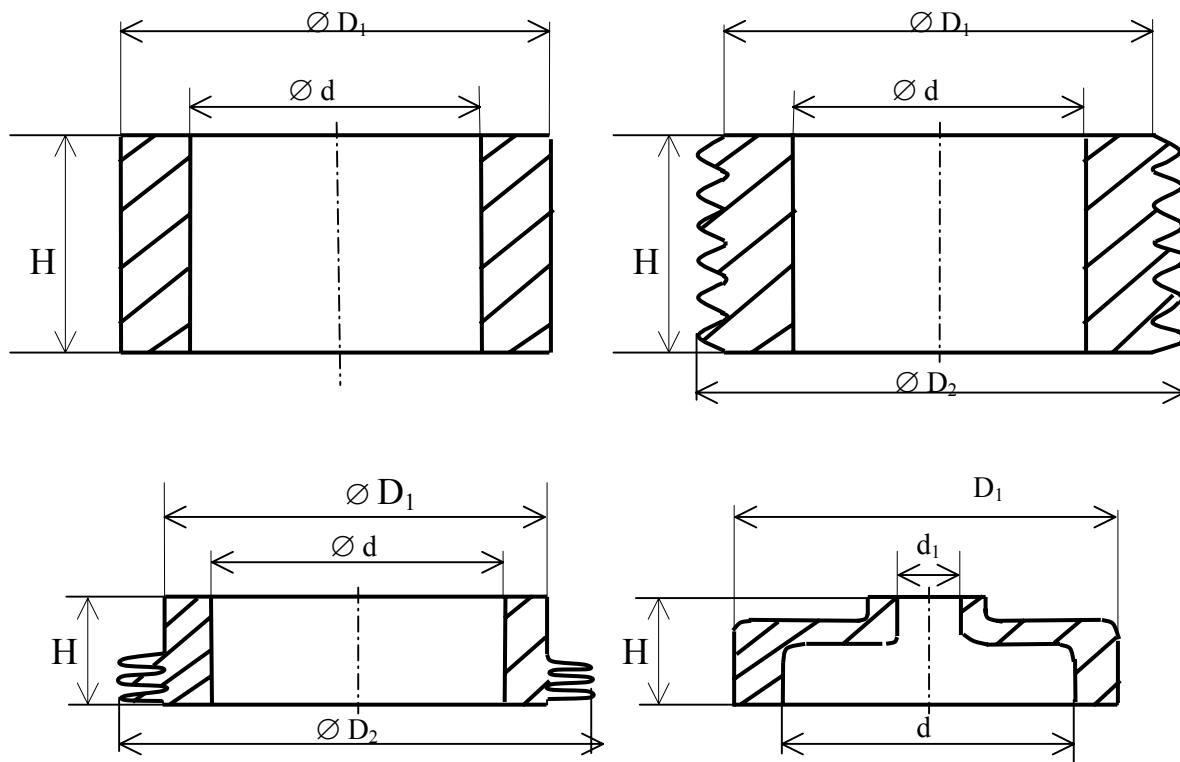


Рис. 9. Конфигурация деталей, изготавливаемых методом ЦБЛ

Автор выражает искреннюю признательность и благодарность доктору технических наук, профессору Бердову Геннадию Ильичу, кандидатам технических наук Лиенко Владимиру Александровичу, Гиндулиной Венере Зиязовне и сотрудникам СКТБ-1 ОАО “НЭВЗ” за обсуждение результатов, ценные предложения и оказание помощи в выполнении работы.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Термодинамический анализ химических реакций в системе $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, которые могут протекать в процессе синтеза стеклообразующей композиции вакуумноплотной алюмооксидной керамики ВК95-1, показывает, что термодинамически наиболее выгодной является реакция синтеза кордиерита $2\text{MgO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$. Изменение энтропии в результате образования кордиерита из оксидов положительно и достаточно велико. Это определяет значительное увеличение отрицательной величины изменения энергии Гиббса (ΔG) реакции при повышении температуры.

2. В случае соответствия состава стеклообразующей композиции керамики формуле кордиерита температура спекания керамики понижается, но диэлектрические потери увеличиваются, что может быть связано с частичным сохранением особенностей структуры кордиерита в образующемся стекле.

3. При изготовлении алюмооксидной керамики по спековой технологии введение B_2O_3 не приводит к уменьшению в ней количества щелочных оксидов. При спекании деталей при температуре 1670°C в водороде происходит частичное улетучивание этого оксида, что приводит к образованию нежелательных стеклообразных налетов в печах, приводящих к снижению их срока службы. В тоже время присутствие B_2O_3 в составе керамики благоприятно влияет на получение плотно спеченных гранул при обжиге спека, получение литейного шликера с низкой вязкостью, способствует повышению прочности изделий после удаления связки вследствие образования легкоплавких боратов.

4. Введение SrO и CaO как отдельно, так и совместно (до 3 мас. %) способствует повышению диэлектрических свойств вакуумноплотной алюмооксидной керамики. Совместное действие этих оксидов более эффективно, так как приводит к снижению $\text{tg}\delta$ на частоте 1 МГц и при температуре 20°C – в 4-5 раз, при 500°C – в 10-15 раз. Температура спекания керамики с суммарной добавкой SrO и CaO понижается с $1650-1670^\circ\text{C}$ до $1600-1620^\circ\text{C}$.

5. При введении в состав алюмооксидной вакуумно-плотной керамики 2 мас. % SrO и 1 мас. % CaO оптимальная температура прокалики деталей перед нанесением металлизационного слоя снижается с 1450°C до $1270\text{-}1300^{\circ}\text{C}$, а температура вжигания металлизации – с 1310°C до $1250\text{-}1270^{\circ}\text{C}$. Введение в состав керамики этих оксидов обеспечивает получение герметичных спаев с металлами, имеющих прочность при разрыве на 20% выше, чем у спаев с керамикой производственного состава.

6. По результатам исследования процесса измельчения материалов методом лазерной гранулометрии при изготовлении алюмооксидной керамики предложены критерии (средний объемный размер частиц и содержание частиц менее 4-6 мкм) и методы оценки (расчет суммарного отклонения по фракциям) дисперсности материалов. **Контроль внедрен в серийном производстве.**

7. Для процесса формообразования керамических деталей методом горячего центробежного литья шликера на парафиновой связке в металлические формы оптимальными параметрами процесса являются следующие: скорость вращения литформы, температура литформы и шликера - в зависимости от конфигурации деталей. **Метод внедрен в серийном производстве.**

8. Предложен, апробирован в серийном производстве и **принят к внедрению** состав вакуумноплотной алюмооксидной керамики на основе технического глинозема марки Г-00, включающий оксиды стронция (2 мас. %) и кальция (1 мас. %). Керамика удовлетворяет по физико-техническим свойствам требованиям действующих аЯо.027.002ТУ и имеет повышенный уровень диэлектрических свойств. Прочность металлокерамических спаев повышена на 20 %.

9. Внедрение предложенного состава керамики в серийном производстве позволяет снизить энергозатраты за счет: снижения температуры спекания на $50\text{-}70^{\circ}\text{C}$, температуры прокалики деталей перед нанесением металлизации – на $120\text{-}130^{\circ}\text{C}$, температуры вжигания металлизации на $30\text{-}40^{\circ}\text{C}$, повышения надежности работы металлокерамических узлов.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Бердов Г.И., Гиндулина В.З., Лиенко В.А., Бердникова¹ М.С., Ефанова Н.Г. Аллюмооксидный керамический материал для спаев с металлами // Тезисы докладов НПК “Керамические материалы: производство и применение”. – М., ГУП “ВИМИ”.- 2000.- С. 38-39.
2. Лиенко В.А., Михайлов В.Н., Ефанова Н.Г., Бердникова М.С. Горячее литье керамических изделий центробежным способом // Там же. – С. 100-101.
3. Бердов Г.И., Гиндулина В.З., Лиенко В.А., Корпачев М.Г., Бердникова М.С., Ефанова Н.Г. Технические керамические материалы в системе $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ // Материалы НПС “Новые виды и современные технологии производства строительной керамики”. - Новосибирск, Экспорт – импорт – инвест.- 2001. – № 7. – С. 55.
4. Плетнев П.М., Бердов Г.И., Бердникова М.С. Аллюмооксидная керамика с ультранизкими диэлектрическими потерями // Сб. докладов Всероссийской конференции “Керамика 2001” – “Физико-химические проблемы создания новых конструкционных керамических материалов. Сырье, синтез, свойства”. – Сыктывкар.- 2001. – С. 107-111.
5. Бердов Г.И., Лиенко В.А., Бердникова М.С. Термодинамический анализ химических реакций образования минералов в системе $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$. // Труды НГАСУ. – Новосибирск, НГАСУ. – 2001. – Вып. 4 (15). – С. 46-50.
6. Бердов Г.И., Лиенко В.А., Гиндулина В.З., Бердникова М.С. Влияние состава стеклообразующей композиции на спекание и свойства аллюмооксидной керамики // Там же. – С. 51-53.
7. Бердов Г.И., Бердникова М.С., Лиенко В.А., Гиндулина В.З. Роль оксида бора в технологии корундовой керамики // Там же. – С. 58-61.
8. Бердов Г.И., Плетнев П.М., Бердникова М.С., Гиндулина В.З., Ефанова Н.Г., Лиенко В.А. Лазерная гранулометрия – эффективный метод определения дисперсности материалов // Международный сборник научных трудов. Использование отходов и местного сырья в строительстве.– Новосибирск.- 2001. – С. 50-54.

¹ На основании свидетельства о заключении брака И-ТО № 565223, выданного Отделом администрации г. Барнаула 07 сентября 2002 г. фамилия Бердникова изменена на фамилию Возная

9. Гиндулина В.З., Лиенко В.А., Бердникова М.С., Ефанова Н.Г. Некоторые аспекты применения глиноземов в алюмооксидной керамике // Материалы Международного научного семинара “Инновационные технологии 2001 (проблемы и перспективы организации наукоемких производств)”/ Под ред. Кирко В.И., Границкой Г.Л.- Красноярск, Красноярский госуниверситет.- 2001. – С.187.

10. Бердов Г.И., Гиндулина В.З., Лиенко В.А., Корпачев М.Г., Манухина Г.Г., Бердникова М.С. Перспективные керамические материалы в системе $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ // Там же. – С. 311 .

11. Бердов Г.И., Бердникова М.С., Плетнев П.М., Лиенко В.А. Упругие свойства композиционных строительных и спеченных керамических материалов // Труды НГАСУ. – Новосибирск, НГАСУ. – 2002. – т. 5.- Вып. 2 (17). – С. 113-117.

12. Бердов Г.И., Плетнев П.М., Бердникова М.С., Гиндулина В.З., Ефанова Н.Г., Лиенко В.А. Анализ дисперсности материалов методом дифракции лазерного излучения // Там же.– С. 118-123.

13. Плетнев П.М., Бердов Г.И., Бердникова М.С., Лиенко В.А., Рогов И.И. Температурная зависимость диэлектрических свойств суперизоляционного алюмооксидного материала // Труды конференции “Электрическая изоляция”. – С-Пб., Нестор. – 2002. – С. 152-153.

14. Бердов Г.И., Плетнев П.М., Бердникова М.С., Лиенко В.А. Повышение диэлектрических свойств корундовой керамики путем оптимизации состава стеклофазы // Там же. – С. 111-112.