



На правах рукописи

УДК 666.65

УДК 546.07

Амелина Ольга Дмитриевна

РАЗРАБОТКА БЕСПЕКОВОЙ ТЕХНОЛОГИИ
ВАКУУМПЛОТНОЙ КОРУНДОВОЙ КЕРАМИКИ ГРУППЫ ВК100
ДЛЯ НУЖД ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

Специальность 05.27.06 – Технология и оборудование для производства
полупроводников, материалов и приборов электронной техники

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2016

Работа выполнена в Московском государственном техническом университете имени Н.Э. Баумана и в Научно-исследовательском институте вакуумной техники имени С.А. Векшинского

Научный руководитель: **Нестеров Сергей Борисович**
доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Лукин Евгений Степанович**
доктор технических наук, профессор,
профессор кафедры «Химическая технология керамики и огнеупоров» ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Сушенцов Николай Иванович
кандидат технических наук, доцент,
заведующий кафедрой «Конструирование и производство радиоэлектронной аппаратуры» ФГБОУ ВО «Поволжский государственный технологический университет»

Ведущая организация: Открытое Акционерное Общество Научно-исследовательский институт точного машиностроения (**ОАО НИИТМ**)

Защита состоится «___» _____ 2016 г. в _____ часов на заседании диссертационного совета Д 212.141.18 при Московском государственном техническом университете имени Н.Э. Баумана по адресу: 105005, г. Москва, ул. 2-я Бауманская, д. 5, стр. 1.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке МГТУ им. Н.Э. Баумана и на сайте www.bmstu.ru

Отзывы в двух экземплярах, заверенных печатью организации, просьба направлять по адресу: 105005, г. Москва, ул. 2-я Бауманская, д. 5, стр. 1.

Телефон для справок: 8(499)267-09-63

Автореферат разослан «___» _____ 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.141.18,
доктор технических наук, профессор



Ю.Б. Цветков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В настоящее время наблюдается тенденция к увеличению показателей функциональности и работоспособности изделий электронной техники, что приводит к повышению требований относительно надежности применяемых в этой области керамических и металлокерамических изделий.

С момента разработки и по сей день корундовая керамика является традиционным электроизоляционным материалом для науки и техники. Одна из лидирующих позиций по проявляемому к ней интересу принадлежит прозрачной и непрозрачной вакуумплотной корундовой керамике соответственно марок ВК100-1 (Поликор) и ВК100-2 (КМ) согласно ТУ11-78 «КЕРАМИКА ВАКУУМПЛОТНАЯ. Технические условия» аЯ0.027.002 ТУ.

В нашей стране изготовлением керамических и металлокерамических изделий этих марок преимущественно занимаются в ОАО «Поликор» (Кинешма), ОАО «НИИВТ им. С.А. Векшинского» (Москва), ОАО «Плутон» (Москва) и ХК ОАО «НЭВЗ-Союз» (Новосибирск).

К постоянным потребителям данной керамической продукции, стабильно выпускающим современные изделия электронной техники, можно отнести такие предприятия, как ОАО «НПП «Пульсар» (Москва), ФГУП «ВНИИТФА» (Москва), ЗАО «СНИИП-СИСТЕМАТОМ» (Москва), ОАО «Плутон» (Москва), ХК ОАО «НЭВЗ-Союз» (Новосибирск) и АО «НПП «Исток» им. Шокина» (Фрязино).

Так как керамические материалы марок ВК100-1 и ВК100-2 спекаются без участия жидкой фазы, имеют одинаковый шихтовой состав с минерализующей добавкой в виде оксида магния в количестве 0,3 %(масс.) и практически чисто кристаллическую структуру в спеченном состоянии, то для удобства дальнейшего рассмотрения технологии изготовления керамического порошка для их производства целесообразно объединить керамику марок ВК100-1 и ВК100-2 в одну группу и обозначить ее как вакуумплотная корундовая керамика группы ВК100.

На сегодняшний момент в типовом технологическом процессе изготовления корундовой керамики присутствует обязательная для проведения операция по переводу γ -модификации Al_2O_3 в α -форму. Необходимость содержать и обслуживать с этой целью высокотемпературное печное оборудование для отечественных производителей технической керамики зачастую оказывается весьма дорогостоящим мероприятием, что в свою очередь приводит к сокращению выпуска керамических и металлокерамических изделий марок ВК100-1 и ВК100-2, а также к ухудшению качества готовой продукции.

Сохранить данные виды керамических материалов на рынке электротехнических материалов возможно с применением беспепковой технологии, основанной на использовании оксида алюминия с высоким содержанием α -формы в качестве основного сырьевого компонента. С этой целью изначально применялся ранее доступный глинозем марки ГЛМК

(ЛГМК) с фазовым составом, идентичным составу спека исходных компонентов шихты ВК100 на основе глинозема марки Г-00; и при этом отмечалось перспективное использование активно спекающегося глинозема марки ГН (ГН-1) для снижения брака, сокращения длительности технологического процесса, уменьшения трудоемкости изготовления изделий и их себестоимости.

При совершенствовании технологии изготовления керамики группы ВК100 следует уделить особое внимание вопросу получения порошка минерализующей добавки необходимой дисперсности удобным для керамических производств химическим способом. Специалистами в области создания и исследования оксидных керамических материалов отмечается довольно молодая, но весьма перспективная золь-гель технология получения нанопорошков, основанная на получении геля высокомолекулярного полимера и распределении в нем гомогенного истинного раствора одного или нескольких компонентов. Данный вариант золь-гель технологии разрабатывается и непрерывно совершенствуется с начала 90-х годов прошлого столетия на кафедре химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д.И. Менделеева. Важно освоение и внедрение подобных нанотехнологий начинать с попыток введения высокодисперсных порошковых продуктов синтеза в виде модифицирующих добавок к существующим керамическим массам.

Анализ литературных источников показал, что до настоящего времени этот вариант золь-гель технологии не использовался для получения тонкодисперсного порошка оксида магния. Кроме того, в них отсутствует обоснование и указание таких основных технологических параметров синтеза, как концентрации полимеризатора и раствора исходных солей. В частности, авторам некоторых работ удалось получить ультрадисперсные порошки с применением поливинилового спирта (ПВС) в качестве гелеобразователя при его 8 %-ной концентрации по отношению к воде в растворе.

Проведенная для данной работы оценка экономической эффективности перехода от традиционной (спековой) к беспековой технологии изготовления керамики марок ВК100-1 и ВК100-2 при использовании глинозема марки ГН и порошка оксида магния, синтезированного из нитрата магния по золь-гель методу, показала, что при реализации новой технологии снижаются почти в 7,5 раз общецеховые расходы (расходы массозаготовительного цеха) и в 3 раза себестоимость 1 кг керамического порошка.

В связи с этими положениями актуальной для электронной, керамической и химической промышленности представляется разработка беспековой технологии вакуумплотной корундовой керамики группы ВК100 без изменения шихтового и фазового состава, а также основных свойств вакуумплотного материала, с применением золь-гель метода в качестве технологического приема получения активных к спеканию тонкодисперсных порошков минерализатора – оксида магния.

Исследованием проблем и разработкой технологий получения высокоплотной оксидной керамики занимались многие отечественные и

зарубежные ученые: В.Л. Балкевич, В.Н. Батыгин, Г.А. Выдрик, Е.С. Лукин, А.В. Беляков, Н.Т. Андрианов, В.С. Бакунов, R.L. Coble, У.Д. Кингери и др.

Цель и основные задачи диссертационной работы. Основной целью работы является получение данных о структурных, механических и электрофизических свойствах образцов керамики группы ВК100, изготовленных по беспепковой технологии на обычном для керамических производств технологическом оборудовании из керамической шихты с удельной поверхностью 6000-6500 см²/г и тонкодисперсным порошком оксида магния в качестве минерализатора и спеченных в вакууме при 1720 и 1750 °С и окислительной среде при 1750 °С, с последующей оценкой пригодности разрабатываемой технологии для изготовления изделий электротехнического назначения.

Для достижения поставленной в работе цели необходимо последовательно решить следующие **задачи**.

1. Определить основные технологические принципы осуществления перехода от традиционной (спековой) технологии получения керамической шихты ВК100 к беспепковой технологии.

2. Разработать пространственную модель равномерного распределения частиц порошка минерализатора в объеме порошка основного оксида керамической шихты ВК100 при ее изготовлении по беспепковой технологии и с помощью этой модели определить требования к показателям дисперсного состава порошка оксида магния.

3. Для реализации новой технологии рассмотреть возможность использования в качестве минерализатора керамической шихты ВК100 алюмомагнезиальной шпинели.

4. При синтезе оксида магния золь-гель методом экспериментально установить величины концентраций полимеризатора и раствора исходной соли, способствующих получению тонкодисперсных порошков данного минерализатора.

5. При термической обработке ксерогеля экспериментально установить зависимость размера частиц порошков оксида магния от температуры синтеза.

6. Разработать практические рекомендации по использованию выбранного варианта золь-гель технологии для синтеза оксида магния.

7. Изготовить керамические образцы ВК100 по спековой и беспепковой технологии, провести их комплексные испытания и сравнительный анализ, а также изготовить опытные металлокерамические изделия (МКИ) на основе керамических изоляторов марки ВК100-2, подготовленных по беспепковой технологии, и провести их комплексные испытания.

Методы исследований. Теоретические исследования основаны на классических принципах технологии получения оксидной высокоплотной керамики, теории коллоидной химии, теории твердофазового спекания и теории плотнейших шаровых упаковок и плотных шаровых кладок. Обработка экспериментальных данных осуществлялась с помощью количественного статистического анализа, широко применяющегося в лабораторной практике по технологии керамики и заключающегося в нахождении относительной

погрешности результата при вероятности попадания среднего арифметического значения в доверительный интервал 0,95.

Научная новизна работы

1. Предложена пространственная модель равномерного распределения частиц порошка минерализатора в объеме порошка основного оксида керамической шихты ВК100, получаемой по беспечковой технологии, выполнение условий которой позволили изготовить керамику ВК100-2 со структурой, в которой зерна кристаллической фазы минерализатора более равномерно сегрегируются на границах кристаллов, чем в керамике по спековой технологии.

2. Впервые методом золь-гель технологии выполнен синтез оксида магния из нитрата, хлорида, цитрата и ацетата магния, заключающимся в получении геля из поливинилового спирта и распределении в нем раствора одной из выбранных в работе магнийсодержащей соли, в ходе которого:

- получены результаты синхронного термического анализа ксерогелей на основе выбранных солей магния и изучено их морфологическое строение;
- изучено влияние концентрации поливинилового спирта на размер частиц получаемых порошков минерализатора и установлен характер влияния природы анионов исходных солей магния на процесс синтеза оксида магния;
- изучено влияние концентрации раствора нитрата магния на размер частиц синтезируемого порошка оксида магния;
- установлена зависимость размера частиц синтезируемых порошков оксида магния от температуры термической обработки ксерогелей на основе нитрата магния.

3. Впервые беспечковая технология вакуумплотной корундовой керамики группы ВК100 реализована сухим помолом глинозема марки ГН с оксидом магния, синтезированным в работе золь-гель методом из нитрата магния, и промышленным порошком оксида магния (ГОСТ 4526-75) до удельной поверхности 6000-6500 см²/г и апробирована для керамики марки ВК100-2 при спекании в вакууме на температуру 1720 и 1750 °С и окислительной среде на температуру 1750 °С.

4. Для керамики марки ВК100-2 по беспечковой технологии:

- исследована макро- и микроструктура;
- получена количественная оценка процентного содержания фаз и их среднепоперечного размера;
- получены значения линейной огневой усадки, кажущейся плотности и водопоглощения;
- получены значения предела прочности при статическом изгибе;
- получены значения диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь при частоте 12 ГГц и температуре (25 ± 10) °С.

Практическая значимость работы

1. Разработаны технологические режимы и установлены технологические параметры синтеза тонкодисперсного порошка оксида магния выбранным в работе вариантом золь-гель метода из нитрата магния, а также предложены

рекомендации для получения этим методом тонкодисперсных порошков оксидов простого и сложного состава.

2. Разработана беспреконовая технология получения вакуумплотной корундовой керамики марки ВК100-2 с наибольшей плотностью и наименьшим содержанием пор при использовании в качестве минерализатора оксида магния, синтезированного в работе из нитрата магния.

3. Результаты спекания в вакууме при температуре 1720-1750 °С керамики ВК100-2 с оксидом магния, синтезированным в работе золь-гель методом из нитрата магния, в качестве модифицирующей добавки показали возможность получения прозрачной вакуумплотной корундовой керамики марки ВК100-1 по беспреконовой технологии при пониженной температуре спекания.

4. Алгоритм выполненного в работе расчетно-экспериментального определения размера частиц порошка минерализатора для изготовления керамической шихты ВК100 по беспреконовой технологии можно использовать в качестве технологического подхода к изготовлению керамического порошка высокоплотной оксидной керамики при введении к порошку основного оксида шихты тонкодисперсного порошка модифицирующей добавки.

5. Результаты синтеза оксида магния золь-гель методом из нитрата магния имеет смысл рекомендовать для изготовления модифицирующей добавки известных керамических составов и основного оксида периклазовой керамики, температура обжига которой может быть даже снижена за счет высокой дисперсности порошка оксида магния.

Достоверность полученных результатов работы обеспечивается использованием высококачественных материалов и реактивов, а также современными методами подготовки и исследований, реализованными на технологичном лабораторном, испытательном и производственном оборудовании. Сформулированные в диссертации научные положения, выводы и рекомендации обоснованы проведенным комплексным анализом теоретических и экспериментальных данных и не противоречат известным положениям.

На защиту выносятся

1. Расчетно-экспериментальное определение размера частиц порошка оксида магния по разработанной пространственной модели равномерного распределения частиц порошка минерализатора в объеме порошка основного оксида керамической шихты ВК100, получаемой по беспреконовой технологии.

2. Результаты применения золь-гель технологии для синтеза оксида магния из нитрата, хлорида, цитрата и ацетата магния с применением в качестве гелеобразователя поливинилового спирта.

3. Результаты исследований свойств керамики ВК100-2, приготовленной по беспреконовой технологии и спеченной в вакууме при температуре 1720 и 1750 °С и окислительной среде при температуре 1750 °С.

Личный вклад соискателя заключается в обосновании актуальности темы диссертационной работы, постановке ее цели и задач. Автором работы проведен литературный обзор по основам технологии изготовления

высокоплотной оксидной керамики, в том числе и прозрачной; рассмотрен золь-гель метод для синтеза тонкодисперсных порошков возможных минерализаторов шихты и разработана пространственная модель равномерного распределения частиц порошка минерализатора в объеме порошка основного оксида шихты с целью изготовления керамического порошка ВК100 по беспечковой технологии. Получены экспериментальные образцы, обработаны данные по исследованию их свойств и сформулированы технологические рекомендации и выводы по проведенной работе.

Апробация результатов работы. Основные положения и результаты диссертационной работы докладывались автором и обсуждались на заседаниях кафедры электронных технологий в машиностроении МГТУ им. Н.Э. Баумана; на 3-ей российской студенческой научно-технической конференции «Вакуумная техника и технология» (Казань, Россия, 2007); 14-ой (Сочи, Россия, 2007), 15-ой (п.Дагомыс, Россия, 2008) и 18, 19-ой (Судак, Украина, 2011, 2012) научно-технической конференции с участием зарубежных специалистов «Вакуумная наука и техника»; 8-ой международной научно-технической конференции «Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка» (Минск, Республика Беларусь, 2008); 6, 8, 9, 10, 11-ой международной научно-технической конференции «Вакуумная техника, материалы и технология» (Москва, Россия, 2011, 2013-2016).

Разработка «Синтез наноразмерного порошка оксида магния для разработки беспечковой технологии вакуумплотной корундовой керамики марок ВК100-1 и ВК100-2», как один из результатов работы, отмечена дипломом финалиста российской молодежной премии в области nanoиндустрии (Москва, Россия, 2015).

Внедрение результатов работы. Получен акт испытаний образцов металлокерамических изделий из керамики марки ВК100-2, произведенных по беспечковой технологии, в том числе с синтезированным золь-гель методом оксидом магния в качестве минерализатора, в котором подтверждена пригодность разработанной технологии для изготовления керамических и металлокерамических изделий электротехнического назначения.

Результаты диссертационной работы можно рекомендовать для внедрения в ОАО «НИИВТ им. С.А. Векшинского» (Москва), ОАО «Поликор» (Кинешма), ОАО «Плутон» (Москва), АО «НПП «Торий» (Москва), ФГУП «ВНИИА им. Н.Л. Духова» (Москва), ХК ОАО «НЭВЗ-Союз» (Новосибирск).

Публикации. По теме диссертации всего опубликовано 19 научных работ общим объемом 4,28 п.л.: 3 статьи в журналах, входящих в перечень ВАК РФ, (1,13 п.л.) и 16 публикаций в виде материалов конференций (3,15 п.л.).

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, общих выводов с основными результатами работы, списка литературы и приложения. Общий объем работы составляет 190 страниц машинописного текста, включая 68 рисунков, 22 таблицы, библиографию из 110 отечественных и зарубежных наименований, а также приложения на 12 страницах.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, поставлена цель и определены задачи работы, сформулированы основные положения научной новизны и практической ценности полученных результатов, а также положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлены данные о составе, свойствах и областях применения вакуумплотной корундовой керамики группы ВК100. При этом конкретизировано, что из материала ВК100-1 для нужд электронной техники, преимущественно, изготавливают керамические подложки, а из материала ВК100-2 – МКИ.

Рассмотрены условия получения прозрачной керамики, современные требования к порошкам исходных компонентов шихты для получения высокоплотной корундовой керамики и влияние добавок на спекание и свойства корундовой керамики. Отмечено, что до сих пор не установлен точный механизм действия модифицирующей добавки (оксида магния) в керамическом материале группы ВК100. Основное мнение сводится к тому, что MgO взаимодействует с Al_2O_3 с образованием шпинели, которая распределяясь по границам кристаллов, препятствует их росту и обуславливает характерную изометрическую форму и достаточно малые размеры.

Особенностью традиционной (спековой) технологии изготовления вакуумплотной корундовой керамики марок ВК100-1 и ВК100-2 является то, что все марки технического глинозема (ГОСТ 30558-98), используемые в настоящее время для изготовления корундовой керамики, требуют обязательного проведения их предварительного обжига. Показано, что на практике при изготовлении шихты ВК100 применяется метод, совмещающий технологические процессы стабилизации глинозема и изготовления минерализатора. Важнейшей проблемой при введении всего 0,3 % (по массе) модифицирующей добавки является технология получения порошка с однородным распределением компонентов шихты. Для этого к глинозему вводят минерализатор в виде водорастворимой соли (обычно в виде $MgCl_2$), разлагающейся в процессе обжига шихты на температуру $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ до MgO, и борную кислоту с целью удаления в процессе изготовления спека исходных компонентов шихты нежелательных примесей щелочных оксидов, присутствующих в техническом глиноземе.

Принципиальное различие в технологическом процессе получения прозрачной керамики ВК100-1 от плотноспеченной ВК100-2 состоит в том, что ее окончательный обжиг проводится строго в вакууме или специальной газовой среде (обычно водородной) и при более высоких температурах ($1850\text{-}1950\text{ }^{\circ}\text{C}$) по сравнению с непрозрачной керамикой ($1720\text{-}1750\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Во второй главе определены основные технологические принципы перехода от традиционной (спековой) технологии получения керамической шихты ВК100 к беспспековой технологии.

Разработана пространственная модель равномерного распределения частиц порошка минерализатора в объеме порошка основного оксида

керамической шихты ВК100 при ее изготовлении по беспепковой технологии, основанная на представлении исходных порошков монодисперсными системами с частицами сферической формы. Расположение частиц порошка основного оксида принято согласно расположению жестких шаров в гранецентрированной кубической (ГЦК) и гексагональной плотнейшей упаковке (ГПУ), в которых образуются два главных типа пустот – тетраэдрические и октаэдрические (Рис. 1) с радиусом сфер, точно вмещающихся в них, соответственно $r=0,225 \cdot R$ и $r=0,414 \cdot R$. Следовательно, размер частиц и агломератов порошка минерализатора для его равномерного распределения в объеме порошка оксида алюминия с высоким содержанием α -формы должен быть не более размеров тетраэдрических и октаэдрических пустот, образованных частицами порошка основного оксида шихты.

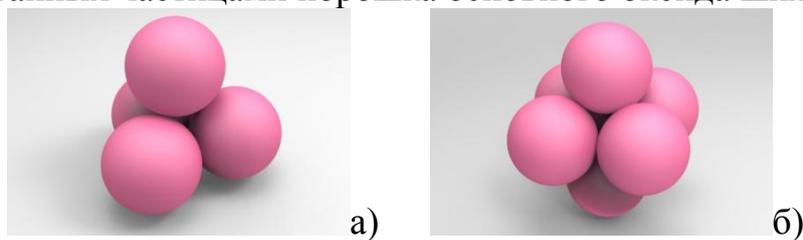


Рис. 1.

Модельное представление видов пустот, образующихся в порошке оксида алюминия в соответствии с ГЦК и ГПУ упаковками его частиц:
 - тетраэдрическая (а) и октаэдрическая (б)

С помощью этой модели после экспериментального определения гранулометрических показателей глинозема марки ГН до помола ($d_v=66$ мкм, $d_n=11$ мкм, $d_a=36,53$ мкм) и с удельной поверхностью $6000-6500$ см²/г ($d_v=3,37$ мкм, $d_n=0,787$ мкм, $d_a=2,18$ мкм), использованного в работе в качестве основного оксида для изготовления керамической шихты ВК100 по беспепковой технологии, установлено, что:

- перед проведением совместного измельчения компонентов керамической шихты ВК100 необходимо вводить в глинозем марки ГН порошок минерализатора со значением среднего объемного (d_v), количественного (d_n) и поверхностного (d_a) диаметра частиц не более 14,85 мкм, 2,475 мкм и 8,22 мкм для заполнения тетраэдрических пустот между частицами глинозема; и не более 27,32 мкм, 4,55 мкм и 15,12 мкм для заполнения октаэдрических пустот между частицами глинозема соответственно;

- в измельченном до удельной поверхности $6000-6500$ см²/г порошке керамической шихты ВК100 значение среднего объемного (d_v), количественного (d_n) и поверхностного (d_a) диаметра частиц порошка минерализатора для заполнения тетраэдрических пустот, образованных частицами глинозема, должно быть не более 0,76 мкм, 0,177 мкм и 0,49 мкм, а для заполнения октаэдрических пустот, образованных частицами глинозема, – не более 1,4 мкм, 0,326 мкм и 0,9 мкм соответственно.

Таким образом, была подтверждена необходимость при изготовлении керамического порошка ВК100 по беспечковой технологии задействовать в работе методы золь-гель технологии для получения тонкодисперсного порошка минерализатора.

Во второй главе помимо этого проведено обзорное представление характеристик оксида магния и системы Al_2O_3 - MgO , в ходе которого отмечено, что фазовый состав керамического порошка ВК100 по спековой технологии содержит две кристаллические фазы – α -форму оксида алюминия (Al_2O_3) и стехиометрическую алюмомагнезиальную шпинель ($MgAl_2O_4$), полностью соответствующие продуктам физико-химического взаимодействия при $1600\text{ }^{\circ}C$ исходных оксидов керамической шихты; а также исследован вопрос о применении выбранного в работе варианта золь-гель метода для синтеза тонкодисперсного порошка оксида магния и алюмомагнезиальной шпинели. Анализ литературных источников показал, что рассматриваемый вариант золь-гель технологии ранее уже был успешно реализован для синтеза шпинели – возможного минерализатора керамической шихты ВК100 по беспечковой технологии, а работы по синтезу оксида магния проводились по классическому варианту этого метода.

В третьей главе произведена постановка работы по применению золь-гель метода для синтеза оксида магния, описана методика синтеза порошков минерализатора керамической шихты этим методом, изложена технология подготовки керамических образцов и опытных МКИ; а также представлены методы исследования на стадиях синтеза минерализатора и приготовления керамической шихты ВК100 и методы исследования керамических образцов и опытных МКИ на основе керамических изоляторов марки ВК100-2 по беспечковой технологии.

В четвертой главе проведено изучение физико-химических свойств промышленного порошка оксида магния (ГОСТ 4526-75), рассмотрены результаты синхронного термического анализа ксерогелей на основе нитрата, хлорида, цитрата и ацетата магния и изучено их морфологическое строение. Изложены практические данные по проведенному синтезу оксида магния (консистенция гелей, специфика их поведения в процессе сушки; время образования и особенности структуры ксерогеля; характеристика дисперсного состава, морфологическое строение, химический и фазовый состав конечных продуктов синтеза).

Показано, что зависимость размера частиц порошков из ксерогелей на основе 30 %-ных растворов нитрата, хлорида и ацетата магния от выбранных значений концентрации ПВС имеет следующий вид (Рис. 2), а в случае с раствором цитрата магния с этой же концентрацией определяющим фактором является степень заполнения объема тигля ксерогелем, как следствие использования различных концентраций ПВС.

В виду того, что серая окраска полученных из хлорида, цитрата и ацетата магния порошков MgO может свидетельствовать о присутствии в них остаточного углерода в окисленной форме, который приведет к снижению сегрегации на межзеренных границах, сдерживающей рекристаллизацию в

процессе спекания керамики группы ВК100, вышеупомянутые соли магния в дальнейших исследованиях по синтезу оксида магния золь-гель методом в работе не использовали.

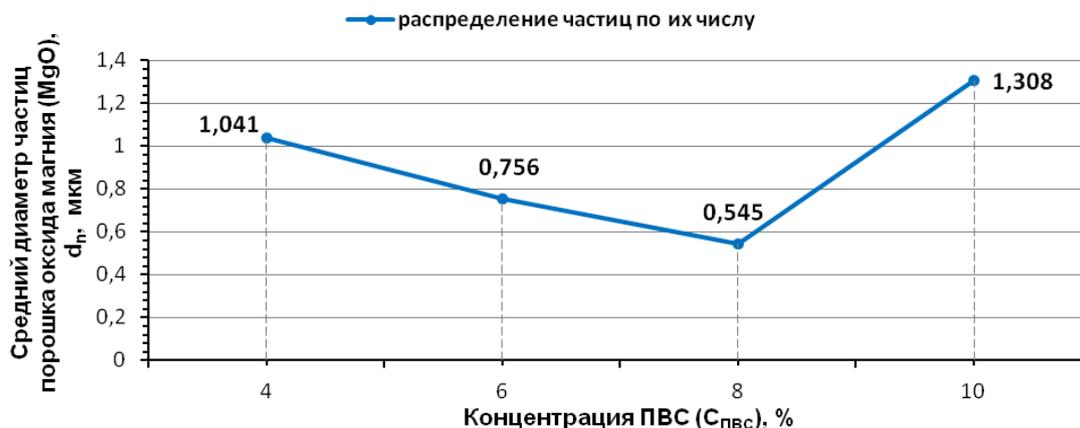


Рис. 2.

График зависимости значения среднего количественного диаметра частиц (d_n) порошков MgO, синтезированных из $Mg(NO_3)_2$ при $800\text{ }^{\circ}C$ золь-гель методом, от концентрации ПВС

Концентрация раствора исходной соли при $C_{ПВС}=8\%$ оказывает существенное влияние на процесс гелеобразования, сушку геля и характер структуры ксерогеля и, как следствие, на размер частиц синтезируемого порошка оксида магния из нитрата магния (Рис. 3).



Рис. 3.

График зависимости значения среднего объемного диаметра частиц (d_v) порошков MgO, синтезированных из $Mg(NO_3)_2$ при $800\text{ }^{\circ}C$ золь-гель методом, от концентрации раствора исходной соли

При термической обработке ксерогелей из нитрата магния с 8 %-ной концентрацией гелеобразователя и 30 %-ной концентрацией раствора прекурсора установлена зависимость размера частиц порошков оксида магния от температуры синтеза (Рис. 4).

Таким образом, порошок оксида магния, обладающий наиболее благоприятным сочетанием гранулометрических ($d_{\min}=0,102$ мкм, $d_v=2,554$ мкм, $d_n=0,173$ мкм, $d_a=7,41$ мкм, $S=14,29$ см²/г) и морфологических (наилучшей степенью кристаллизации) (Рис. 5) характеристик наряду с химическим (Mg:O=1:1,21) и фазовым составом (Рис. 6), был получен в работе золь-гель методом из нитрата магния при $T_{\text{прок}}=1000$ °С.

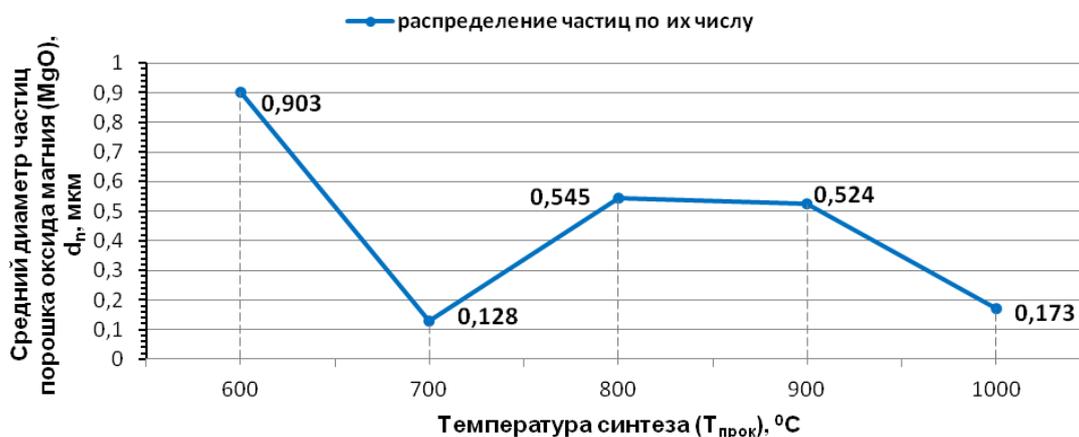
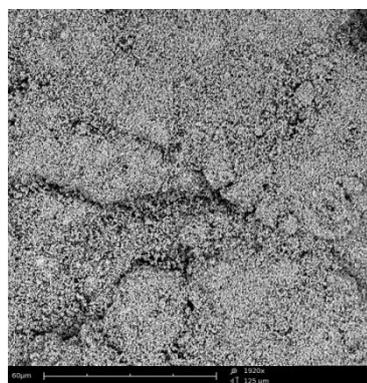


Рис. 4.

График зависимости значения среднего количественного диаметра частиц (d_n) порошков MgO, синтезированных из $Mg(NO_3)_2$ золь-гель методом, от температуры термической обработки ксерогелей



Порошок оксида магния, синтезированный из ксерогеля на основе $Mg(NO_3)_2$ с $C_{\text{ПВС}}=8\%$ и $C_{\text{p-ра}}=30\%$ при температуре 1000 °С

Рис. 5.

Микрофотография ($\times 1920$)

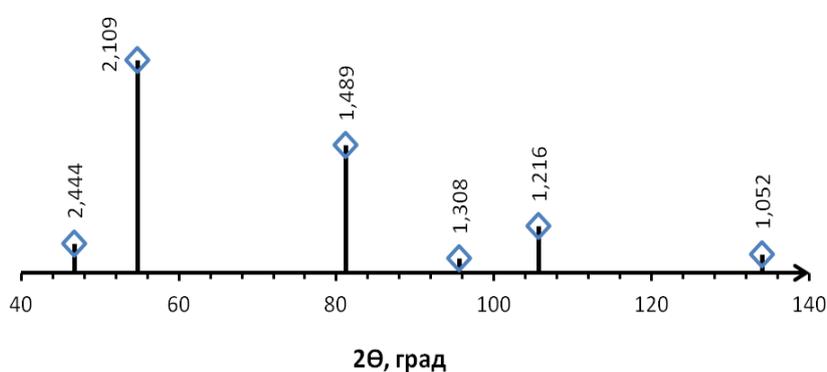


Рис. 6.

Штрихрентгенограмма

Проведен сравнительный анализ изученных свойств порошков MgO: промышленного (ГОСТ 4526-75), полученного термическим разложением кристаллогидрата $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и синтезированного золь-гель методом из $Mg(NO_3)_2$, на основании которого в работе подтверждена уникальность выбранного технологического метода для получения тонкодисперсного порошка минерализатора керамической шихты ВК100, а также показано, что при разработке беспепковой технологии вакуумплотной корундовой керамики

марок ВК100-1 и ВК100-2 целесообразно использовать в качестве минерализатора керамической шихты промышленный порошок оксида магния по ГОСТ 4526-75 и синтезированный золь-гель методом из нитрата магния.

В пятой главе рассмотрены технологические особенности получения в работе керамического материала ВК100 по беспечковой технологии (Таблица 1).

Таблица 1.

Состав керамической массы ВК100 по беспечковой технологии

Компоненты	Обозначение	
	Масса №1	Масса №2
Al ₂ O ₃	Неметаллургический глинозем марки ГН	
MgO	Оксид магния из Mg(NO ₃) ₂ , полученный золь-гель методом	Промышленный оксид магния (ГОСТ 4526-75)

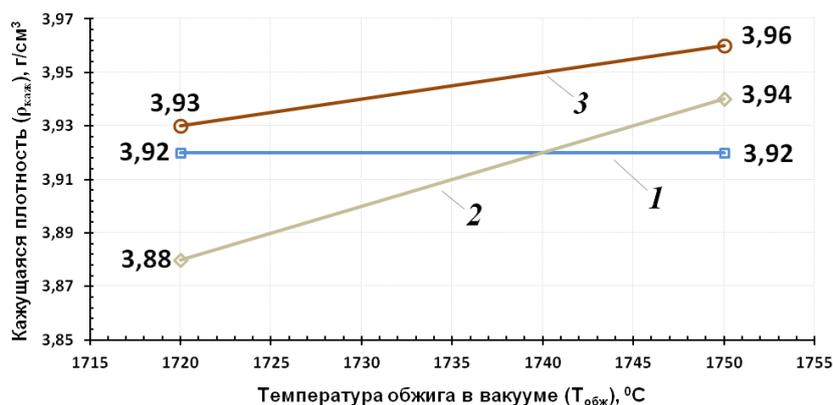
Представлены и проанализированы результаты спекания керамики ВК100-2 в вакууме и окислительной среде, а также произведена попытка объяснить установленные в работе отличия в характере и тенденции изменения конечных свойств и структуры керамических образцов по традиционной и новой технологии.

Спекание керамики ВК100-2 в вакууме при 1720 и 1750 °С

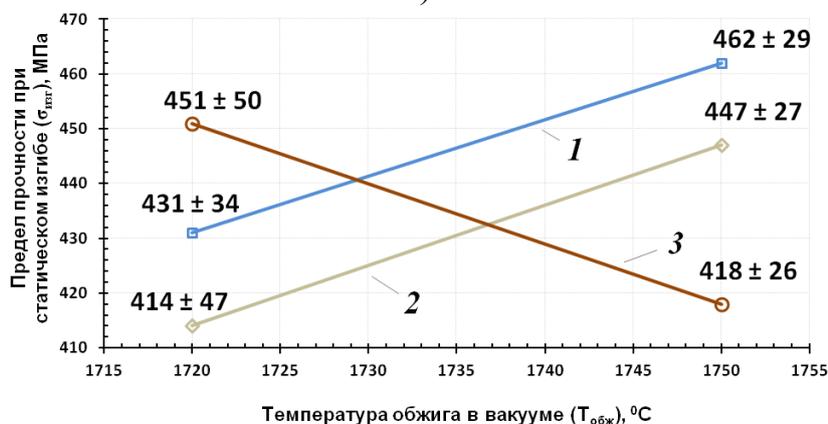
Для керамики ВК100-2 по спековой технологии характерно внутреннее спекание, а по беспечковой технологии – внешнее; наибольшим значением кажущейся плотности обладают керамические образцы по беспечковой технологии из массы №2 (Рис. 7, а). Рекристаллизация керамики ВК100-2 по спековой технологии незначительная, размер основных кристаллов корунда составляет от 3 до 15 мкм (Рис. 8, а). Повышение температуры обжига способствует приобретению керамическим материалом по беспечковой технологии монолитного строения и уменьшения в нем количества поглощающих и рассеивающих центров (Рис. 8, б и Рис. 8, в). Керамика из массы №2 уже при 1720 °С имеет белизну меньше 100 % по сравнению с плотным белым цветом непрозрачной керамики из массы №1, и становится еще более прозрачной после спекания на 1750 °С, вследствие чего резко снижаются ее прочностные свойства (Рис. 7, б). На фоне зерен с размерами от 3 до 15-20 мкм в кристаллической структуре этой керамики доминируют крупные однородные вытянутые участки, достигающие размеров приблизительно до 50 мкм (Рис. 8, в).

Сохраняя мелкокристаллическую структуру (15-25 мкм), керамика из массы №1 при спекании на 1750 °С обретает более цельное строение (Рис. 8, б). Появление в ее составе разрозненных крупных участков кристаллической фазы неправильной формы с размерами до 45-50 мкм с несовершенным срастанием граней образующих их кристаллов приводит к тому, что в этой керамике появляется тенденция к полупрозрачности – ее цвет можно квалифицировать уровнем белизны меньшим 100 %, но большим, чем в керамике из массы №2 после обжига на 1720 °С. Прочностные свойства керамики ВК100-2 из

массы №1 увеличиваются (Рис. 7, б) вследствие уменьшения ее пористости и совершенствования структуры.



а)

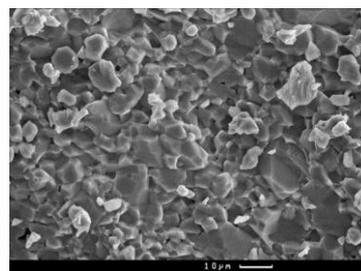


б)

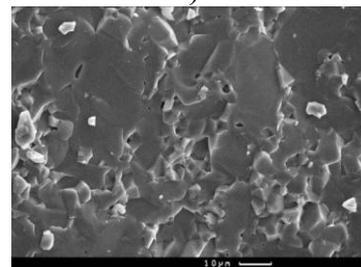
Рис. 7.

Влияние температуры обжига в вакууме на значение кажущейся плотности (а) и предела прочности при статическом изгибе (б) керамики ВК100-2, полученной по спековой (1) и беспспековой технологии из массы №1 (2) и массы №2 (3)

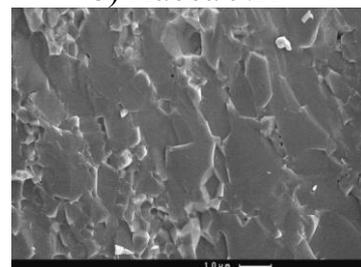
Обжиг при 1750 °С:



а)



б) масса №1



в) масса №2

Рис. 8.

Микрофотографии со скола керамики ВК100-2 по спековой (а) и беспспековой (б, в) технологии

Спекание керамики ВК100-2 в окислительной среде при 1750 °С

В отличие от обжига в среде вакуума при спекании керамики марки ВК100-2 в воздушной среде максимальное уплотнение затруднено (Рис. 9, а), так как газ закрывается в изолированных порах. Поэтому керамические образцы после обжига в окислительной среде на температуру 1750 °С, обладая практически одинаковыми с образцами, спеченными на эту же температуру в вакууме, значениями линейной огневой усадки (Рис. 9, б) содержат заметно больше пор.

Следствием особенностей полученных микроструктур керамики ВК100-2 из рассматриваемых в работе шихтовых составов (Рис. 10) являются показатели ее механической прочности. Самым механически прочным материалом оказалась керамика по спековой технологии со значением предела прочности при статическом изгибе (460 ± 30) МПа. Это значение хоть и несколько выше,

но все же сопоставимо со значением аналогичного показателя керамики марки ВК100-2 по беспечковой технологии из массы №1 (444 ± 27) МПа и массы №2 (440 ± 24) МПа.

При частоте 12 ГГц и температуре $(25 \pm 10)^\circ\text{C}$ диэлектрическая проницаемость керамики ВК100-2 по спековой и беспечковой технологии после проведенных обжигов в вакууме и окислительной среде находится на уровне $7 \pm 0,2$, а тангенс угла диэлектрических потерь при этом не превышает 10^{-4} .

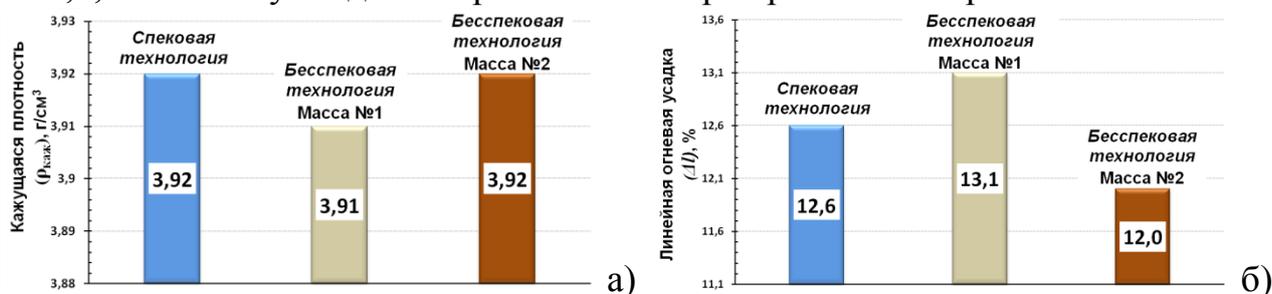


Рис. 9.

Кажущаяся плотность (а) и линейная огневая усадка (б) керамики марки ВК100-2, полученной по спековой и беспечковой технологии и спеченной в окислительной среде при температуре 1750°C

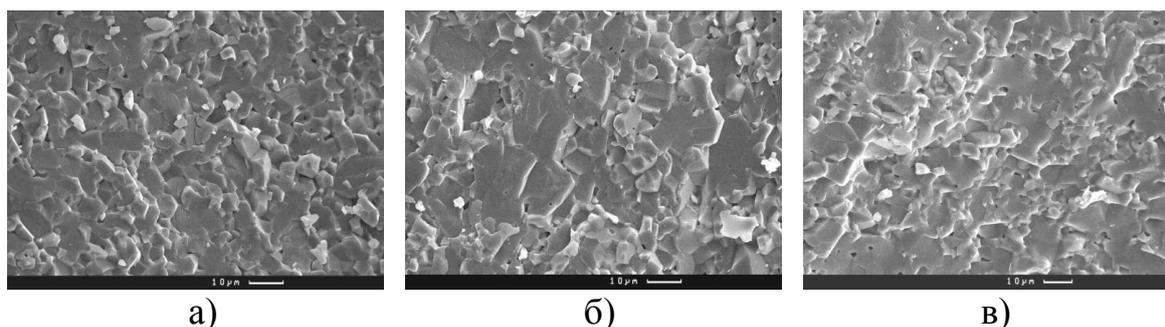


Рис. 10.

Микрофотографии со скола керамики марки ВК100-2, полученной по спековой (а) и беспечковой технологии из массы №1 (б) и массы №2 (в) и спеченной в окислительной среде при температуре 1750°C

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ И ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

1. После рассмотрения различных подходов к изготовлению порошка высокоплотной оксидной керамики в работе были определены основные технологические принципы осуществления перехода от традиционной (спековой) технологии получения керамической шихты ВК100 к беспечковой технологии, а именно:

- достижение равномерного распределения минерализатора по всему объему основного оксида;
- использование тонкодисперсного порошка модифицирующей добавки, полученной золь-гель методом;
- допустимое использование в качестве модифицирующей добавки выпускаемого промышленностью по ГОСТ 4526-75 порошка оксида магния;

- применение совместной обработки (измельчения) исходных компонентов шихты, полностью соответствующих химическому составу материала в оксидах или продукту их химического взаимодействия.

2. Модельное представление укладки частиц порошка глинозема марки ГН, использующегося в работе для изготовления керамической шихты ВК100 по беспепковой технологии, в соответствии с расположением монодисперсных жестких шаров в гранецентрированной кубической (ГЦК) и гексагональной плотнейшей (ГПУ) упаковках позволили изготовить керамику марки ВК100-2 со структурой, в которой зерна кристаллической фазы минерализатора более равномерно сегрегируются на границах кристаллов корунда, чем в керамике по спековой технологии.

3. Установлено, что зависимость размера частиц синтезированных в работе золь-гель методом порошков оксида магния от концентраций поливинилового спирта (ПВС) и раствора прекурсоров носит нелинейный характер, и при этом, главным фактором, повлиявшим на размер частиц порошков оксида магния, является природа анионной части исходной соли магния.

4. При объяснении роста значений гранулометрических показателей полученных порошков оксида магния с увеличением количества гелеобразователя от 8 до 10 %-ной его концентрации в ксерогелях сделано предположение о существовании предельного значения концентрации ПВС (> 10 %), выше которого образование устойчивого ксерогеля происходить не будет.

5. Для получения тонкодисперсных порошков оксидов простого и сложного состава выбранным в работе вариантом золь-гель метода можно рекомендовать:

- изготовление геля осуществлять при использовании 30 %-го раствора прекурсора и 8 %-ной концентрации ПВС по отношению к воде в растворе;

- проводить выбор прекурсоров таким образом, чтобы в конечном результате процесса образования ксерогелей получались пористые, вспученные, однородные и хорошо просушенные ксерогели;

- осуществлять подъем температуры в силитовой печи при прокаливании ксерогелей с максимально допустимой скоростью нагрева для нагревателей из карбида кремния.

6. Показано, что при реализации беспепковой технологии керамики ВК100-2 с глиноземом марки ГН следует использовать оксид магния, синтезированный в работе золь-гель методом из нитрата магния при $C_{\text{ПВС}}=8\%$, $C_{\text{р-ра}}=30\%$ и $T_{\text{прок}}=1000^{\circ}\text{C}$, так как он, по сравнению с промышленным порошком оксида магния (ГОСТ 4526-75), позволяет получить после обжига:

- в окислительной среде при температуре 1750°C керамику марки ВК100-2, соответствующую ТУ 11-78 «КЕРАМИКА ВАКУУМПЛОТНАЯ. Технические условия» аЯ0.027.002 ТУ с наименьшим содержанием пор и наибольшей плотностью;

- в вакууме при температуре 1720°C керамику ВК100-2 с показателями физико-механических и диэлектрических свойств не хуже аналогичных

показателей керамики ВК100-2 по спековой технологии после обжига в вакууме при температуре 1750 °С;

- в вакууме уже при температуре 1750 °С керамику с физико-механическими и диэлектрическими свойствами керамики ВК100-1, соответствующими ТУ 11-78 «КЕРАМИКА ВАКУУМПЛОТНАЯ. Технические условия» аЯ0.027.002 ТУ, а также составом, стремящимся с увеличением температуры обжига в вакууме к приобретению монолитного строения и, как следствие, к появлению прозрачности.

7. Для получения при спекании в окислительной среде мелкокристаллической структуры керамики марки ВК100-2 целесообразно вводить в керамическую шихту ВК100 по беспспековой технологии тонкодисперсный порошок алюмомагнезиальной шпинели, возможность использования которой в качестве минерализатора рассмотрено и обосновано в настоящей работе.

8. Беспспековая технология, апробированная для процесса получения металлокерамических изделий на основе изоляторов из вакуумплотной корундовой керамики марки ВК100-2 с модифицирующей добавкой в виде промышленного порошка оксида магния и полученного в работе золь-гель методом, пригодна для изготовления изделий электротехнического назначения.

9. Совершенствование технологии изготовления керамики марок ВК100-1 и ВК100-2, с одной стороны, позволяет снизить почти в 7,5 раз общецеховые расходы (расходы массозаготовительного цеха) и в 3 раза себестоимость 1 кг керамического порошка, а с другой стороны, обязывает задействовать в процессе приготовления шихты по беспспековой технологии современное аналитическое оборудование.

ОСНОВНЫЕ РАБОТЫ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Амелина О.Д., Нестеров С.Б. Вакуумплотная корундовая керамика ВК100-1 для нужд электронной техники // Наноинженерия. 2012. № 7. С. 3-8. (0,38 п.л./0,34 п.л.)

2. Амелина О.Д., Нестеров С.Б. Оценка экономической эффективности производства керамического порошка по беспспековой технологии для изготовления изделий из вакуумплотной корундовой керамики марок ВК100-1 и ВК100-2 // Вакуумная техника, материалы и технология: Мат. VIII Международ. науч.-техн. конф. / Под ред. С.Б. Нестерова. М.: НОВЕЛЛА, 2013. С. 134-139. (0,36 п.л./0,32 п.л.)

3. Амелина О.Д., Нестеров С.Б. Исследование гранулометрического и фазового состава порошков шихты для изготовления группы керамических материалов марок ВК100-1 и ВК100-2 // Вакуумная техника, материалы и технология: Мат. IX Международ. науч.-техн. конф. / Под ред. С.Б. Нестерова. М.: НОВЕЛЛА, 2014. С. 93-98. (0,34 п.л./0,31 п.л.)

4. Амелина О.Д., Нестеров С.Б. Физико-химические свойства порошка оксида магния, получаемого термическим разложением кристаллогидрата магнийсодержащей соли, на примере нитрата магния // Вакуумная техника,

материалы и технология: Мат. X Международ. науч.-техн. конф. / Под ред. С.Б. Нестерова. М.: НОВЕЛЛА, 2015. С. 96-100. (0,25 п.л./0,23 п.л.)

5. Амелина О.Д., Нестеров С.Б. Синтез тонкодисперсного порошка оксида магния золь-гель методом: результаты термического анализа ксерогелей прекурсоров и исследование их морфологических особенностей // Высокие технологии в промышленности России: Сборник науч. трудов XX Международ. науч.-техн. конференции. М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2015. С. 23-28. (0,34 п.л./0,31 п.л.)

6. Амелина О.Д., Нестеров С.Б. Концепция разработки беспылевой технологии вакуумплотной корундовой керамики марок ВК100-1 и ВК100-2 (группы ВК100): математический аспект моделирования распределения частиц порошка минерализатора в объеме основного оксида керамической шихты // Наноинженерия. 2015. № 10. С. 29-34. (0,44 п.л./0,39 п.л.)

7. Амелина О.Д., Нестеров С.Б. Разработка беспылевой технологии вакуумплотной корундовой керамики марок ВК100-1 и -2 (группы ВК100): расчетно-экспериментальное определение размера частиц порошка минерализатора для изготовления керамической шихты // Упрочняющие технологии и покрытия. 2016. № 3. С. 44-48. (0,31 п.л./0,28 п.л.)

8. Амелина О.Д., Нестеров С.Б. Синтез оксида магния золь-гель методом из цитрата магния // Вакуумная техника, материалы и технология: Мат. XI Международ. науч.-техн. конф. / Под ред. С.Б. Нестерова. М.: НОВЕЛЛА, 2016. С. 56-61. (0,31 п.л./0,28 п.л.)