

К. ф.-м. н. М. В. ДМИТРИЕВ, к. т. н. И. Н. ЕРИМИЧОЙ,
к. т. н. Л. И. ПАНОВ

Украина, Одесский национальный политехнический университет
E-mail: panov.leonid@gmail.com

Дата поступления в редакцию
25.12 2008 г.

Оппонент д. х. н. В. Н. ТОМАШИК
(ИФП им. В. Е. Лашкарёва, г. Киев)

ОЦЕНКА ПАРАМЕТРОВ КОМПОНЕНТОВ МОНОАРМИРОВАННОЙ СТЕКЛОКЕРАМИКИ СО СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ МАТРИЦЕЙ

Приведены методики оценки объемных долей и диэлектрической проницаемости стекла, кристаллической фазы и наполнителя, реализуемых в стеклокерамике при разных режимах спекания.

Современное развитие и совершенствование композиционных материалов в мировой практике обеспечивается прогрессивными технологиями и новейшими теоретическими разработками. Это позволяет сократить время, средства и объем экспериментов при разработке новых технологий и создавать конкурентоспособные изделия. К таким композициям относятся стеклокерамические композиционные материалы (СКМ) для различных по назначению и конструкции изолирующих изделий радиоэлектроники и электротехники [1—4]. Простейшие из них формируются из одного стекла для матрицы и одного армирующего наполнителя, улучшающего свойства композита и обеспечивающего формоустойчивость заготовки при спекании [5]. Такой СКМ может дополнительно содержать кристаллизующуюся при спекании фазу в стекле [6] или на границе «стекло—наполнитель» [7, 8].

Свойства СКМ легко варьировать, а производство стеклокерамических изделий не требует больших энергетических и материальных затрат [2, 4], благодаря чему можно постоянно совершенствовать материал и его производство.

На параметры СКМ неоднозначно влияют свойства составляющих материалов, их количество, соотношение в композиции и многие другие факторы, создающие необходимость проведения большого количества экспериментов. Время разработки нового или улучшения существующего СКМ можно сократить, если применять комплексные методы исследования (теория + эксперимент), которые позволяют прогнозировать свойства композита и существенно снизить долю экспериментов [9].

В формулы аналитических методов исследования входят параметры компонентов не в исходном их состоянии, а в составе изготовленного СКМ. Поэтому необходимо проведение первичного, натурного, эксперимента. Вторичные, вычислительные, эксперименты базируются на экспериментальных данных и комплексных методах прогнозирования свойств композита. Ранее эти методы были использованы при изучении двухкомпонентного СКМ без кристаллической

фазы [5], двухкомпонентного СКМ с кристаллической фазой в стекле [6] или на границе компонентов [10] и трехкомпонентного СКМ без кристаллической фазы [11]. Объемные доли и диэлектрические параметры компонентов, вычисленные в этих структурах для различных условий изготовления, позволили оценить влияние на свойства СКМ свойств материалов исходных компонентов и материала кристаллической фазы, а также количества и соотношения исходных компонентов.

Целью настоящей работы является изучение влияния на параметры двухкомпонентной стеклокерамики с кристаллизующимся стеклом еще одного воздействующего фактора — продолжительности спекания при фиксированной температуре — в продолжение исследований, начатых в [12].

Первичный (натурный) эксперимент

Для исследований был выбран СКМ, разработанный ранее для широкого применения в промышленности [2—4, 13], представляющий собой гибридный стеклокристаллического материала и стеклокерамического композита, в состав которого стеклофаза входит в качестве одного из компонентов. Его синтез осуществляется методом порошковой металлургии жидкофазным спеканием мелкодисперсного композиционного и гомогенизированного порошка из частиц исходных компонентов. В качестве исходных компонентов использовали свинцовоборосиликатное кристаллизующееся стекло, состав которого приведен в табл. 1, и тугоплавкий кристаллический оксид алюминия — глинозем ГН-1, содержащий 95% α - Al_2O_3 (ГОСТ 6912-87 ТУ) и имеющий температуру плавления 2050°C. Методики получения порошка и изготовления из него образцов для исследований аналогичны приведенным в [5]. Эти образцы позволяют не только получить исходные данные для вычислительных экспериментов, но и экспериментально определить материал кристаллизующейся фазы.

С помощью качественного рентгенофазового анализа в исследуемом материале был выявлен кристобалит — одна из трех основных кристаллических форм SiO_2 (см. табл. 1).

Выбранное соотношение компонентов СКМ в массовых долях наполнителя m_n и стекла m_c составляло $m_n:m_c=0,55:0,45$ при плотности наполнителя и стекла 3700 [5] и 2970 [12] кг/м³ и их диэлектрической проницаемости 11 [5] и ≈ 4 , соответственно. Оно обус-

Таблица 1

Свойства оксидов стекла [15, с. 29, 220] и кристобалита и результаты расчета их объемных долей для крайних случаев: при отсутствии кристаллизации ($y_{\text{кф}}=0$) и при кристаллизации всего SiO_2 ($y_{\text{кф}}=\text{max}$)

Формула	Параметры компонентов			Расчетные данные			
	Массовая доля m_i	Плотность ρ_i , кг/м ³	Диэлектрическая проницаемость ϵ	$10^5 \frac{m_i}{\rho_i}$		y_i	
				$y_{\text{кф}}=0$	$y_{\text{кф}}=\text{max}$	$y_{\text{кф}}=0$	$y_{\text{кф}}=\text{max}$
Стекло							
SiO ₂	0,38	2200	3,5—4,1 3,7*	17,3	—	0,506	—
PbO	0,19	9530	22	1,99	1,99	0,058	0,060
B ₂ O ₃	0,13	1844	3,1—3,2	7,05	7,05	0,206	0,212
Al ₂ O ₃	0,12	3700	11	3,24	3,24	0,095	0,097
ZnO	0,05	5660	18,0	0,88	0,88	0,026	0,026
MgO	0,06	3650	3,2	1,64	1,64	0,048	0,049
CaO	0,07	3370	3,0	2,08	2,08	0,061	0,063
Кристобалит							
SiO ₂	1	2320**	инф. не найдена	—	16,4	—	0,493
$\sum_{i=1}^7 10^5 \frac{m_i}{\rho_i} :$							
				34,18	33,28		

* [16, с. 48]

** [14, с. 104]

Таблица 2

Экспериментальные данные и результаты расчета параметров СКМ при соотношении $y_{\text{н}}:y_{\text{с}}=0,495:0,505$

Экспериментальные данные		Расчетные данные				
Время спекания τ , ч	Диэлектрическая проницаемость СКМ ϵ	Объемные доли			Диэлектрическая проницаемость	
		$y_{\text{фс}}$	$y_{\text{кф}}$	$y_{\text{ос}}$	$\epsilon_{\text{с}}$	$\epsilon_{\text{ос}}$
$t_{\text{сп}}=900^{\circ}\text{C}; \Delta\tau=0,40; B=0,30$						
0,5	7,90	0,015	0,008	0,497	5,71	5,74
1,0	7,90	0,083	0,042	0,463	5,71	5,90
2,0	7,77	0,193	0,097	0,408	5,53	5,97
3,5	7,54	0,306	0,154	0,351	5,21	5,85
$t_{\text{сп}}=950^{\circ}\text{C}; \Delta\tau=0,25; B=0,60$						
0,5	7,92	0,070	0,035	0,470	5,74	5,90
1,0	8,30	0,183	0,092	0,413	6,30	6,97
2,0	8,21	0,329	0,166	0,339	6,16	7,61
3,5	7,90	0,434	0,219	0,286	5,71	7,50

ловлено необходимостью минимизировать долю стекла для создания сплошной матрицы с тонкой и достаточно прочной скрепляющей прослойкой между частицами наполнителя. Это позволило максимально улучшить диэлектрические параметры СКМ, поскольку у наполнителя они лучше, чем у стекла. Определение диэлектрической проницаемости СКМ ϵ осуществлялось по величине измеренной емкости образцов при температуре 25°C . Измерения выполнены на частоте 1 МГц в соответствии с ОСТ 110303-86 при соблюдении требуемых размеров и количества образцов измерителем Е7-12. Результаты определения ϵ в зависимости от времени спекания τ при двух

фиксированных значениях температуры $t_{\text{сп}}$ приведены в табл. 2.

Приведенный в табл. 1 состав стекла обеспечил возможность создания СКМ с заданными свойствами [2—4]. Отклонение от указанного состава приводило к изменению режимов его изготовления и, как следствие, к ухудшению параметров СКМ, поскольку при этом изменялись диэлектрические свойства стекла и СКМ, качество, плотность и прочность стекла и СКМ, доля кристаллической и некристаллической частей стекла, температура начала его размягчения и диапазон температуры беспористого спекания. Такое отклонение снижало также теплопроводность

стекла и СКМ, их химическую стойкость и влагоустойчивость, повышало время и температуру спекания СКМ и разброс значений линейной усадки, приводило к возникновению пор, деформации изделия при спекании СКМ и др.

Каждый компонент в составе стекла выполняет определенную роль. Оксид свинца обеспечивает беспористое спекание, B_2O_3 является флюсом, Al_2O_3 влияет на диэлектрические и другие свойства и на долю кристаллической фазы, ZnO выступает кристаллизатором, MgO и CaO улучшают химическую стойкость, влияют на электрофизические свойства и снижают температуру спекания. Состав выбранного стекла обеспечил возможность получения беспористого СКМ при спекании в широком диапазоне температур (850—970°C). А так как наличие пор ухудшает параметры материала и влияет на результаты расчетов, была получена возможность проанализировать влияние температуры из этого диапазона на скорость кристаллизации.

Из приведенных в табл. 2 данных не совсем понятно, почему зависимость диэлектрической проницаемости композита от продолжительности спекания для температуры 900 и для 950°C существенно отличается, от каких параметров СКМ это зависит, как взаимосвязаны между собой эти параметры и происходящие при этом процессы, и чего ожидать от дальнейшего увеличения t . Вместе с тем, ответы на эти вопросы важны и при разработке СКМ с нужными свойствами, и при изготовлении продукции с правильно выбранными режимами спекания, которые должны отличаться для изделий с разными массой и габаритами. Их можно получить после проведения вторичных, вычислительных, экспериментов.

Вторичные (вычислительные) эксперименты

Теоретической базой комплексных методов исследования является простая формула, применимость которой для расчетов была доказана экспериментально [5]. Она отражает логарифмический закон смешивания компонентов, опубликованный в [17]. Для диэлектрических параметров (D -параметров) композита она имеет вид:

$$\ln D = \sum_{i=2}^k y_i \ln D_i, \quad (1)$$

где D, D_i — параметр композита и его i -х компонентов, соответственно;

y_i — объемные доли i -х компонентов;
 k — количество компонентов.

Применимость формулы (1) при расчетах свойств многокомпонентных СКМ была дополнительно подтверждена с помощью степенной формулы [18]

$$D^n = \sum_{i=2}^k y_i D_i^n, \quad (2)$$

где n — показатель степени ($n \leq 10^{-4}$ для любых, практически встречаемых величин D).

Достоверность формул (1) и (2) устанавливали по соответствию вычисленных значений D_i диапазону известных данных либо ожидаемому значению [5, 18,

11]. Объемные доли i -х компонентов композита в отсутствие пор определялись по формуле [19, с. 33]

$$y_i = \frac{m_i / p_i}{\sum_{i=1}^k (m_i / p_i)}. \quad (3)$$

Для диэлектрической проницаемости исследуемого СКМ формула (1) приобретает вид:

$$\ln \epsilon = y_i \ln \epsilon_i + y_n \ln \epsilon_n = y_i \ln \epsilon_i + y_{i\bar{n}} \ln \epsilon_{i\bar{n}} + y_{\bar{o}\bar{o}} \ln \epsilon_{\bar{o}\bar{o}}, \quad (4)$$

где индексы n, c, oc, kf соответствуют наполнителю, стеклокристаллической матрице, остаточному стеклу и кристаллической фазе.

Параметры ϵ и $\epsilon_c, \epsilon_{oc}$ и ϵ_{kf} являются эффективными, т. к. отражают соответствующие характеристики макрообъема, которые отличаются от таких же характеристик микрообъема. Для ϵ это ϵ_n и ϵ_c ; для ϵ_c это ϵ_{oc} и ϵ_{kf} . Параметр ϵ_{oc} является эффективным, поскольку отражает свойство остаточного стекла, степень изменения состава которого в разных частях его макрообъема различна. Параметр ϵ_{kf} является эффективным по двум причинам. Во-первых, стеклокристаллическая матрица, как и ситаллы, представляет собой объединение беспорядочно ориентированных кристалликов, частично сросшихся и расположенных внутри скрепляющего их остаточного стекла [20, с. 5] (отличие от структуры ситаллов состоит в наличии дополнительных тугоплавких частиц наполнителя в матрице СКМ). Во-вторых, в исследуемом СКМ реализуется низкотемпературная модификация кристобалита, который кристаллизуется в тетрагональной (псевдокубической) сингонии с различными свойствами по двум осям симметрии кристалла [21, с. 273].

Аналогичный вид имеет степенная формула, полученная из (2).

Диэлектрические свойства остаточного стекла и стеклокристаллического компонента СКМ отличаются из-за расходования части диоксида кремния на образование кристобалита. Плотность кристобалита выше плотности диоксида кремния в составе исходного стекла, поэтому при спекании СКМ происходит некоторое изменение его объема. Чтобы это изменение не повлияло на результаты определения объемных долей компонентов СКМ, оно не должно быть ощутимым. Для установления изменения объема необходимо сравнить максимально возможные значения объемных долей SiO_2 в составе стекла y_{SiO_2max} для двух крайних случаев: при $y_{kf}=0$, т. е. в отсутствие кристаллизации, и при $y_{kf}=max$, т. е. при кристаллизации всего диоксида кремния.

Для расчета y_{SiO_2max} использовали формулу (3), в которой m_i и p_i рассчитывали не для компонентов СКМ, а для оксидов стекла (табл. 1). Из полученных данных следует, что y_{SiO_2} принимает максимально возможное значение 0,506 в отсутствие кристаллизации и 0,493 — при кристаллизации всего объема SiO_2 . Если в качестве y_{SiO_2max} принимать значение $(0,506+0,493)/2=0,50$, то при объемной доле стекла в СКМ $y_c=0,505$ (см. табл. 2) значение относительно-

го изменения объема СКМ составляет $(0,506 - 0,50) \cdot 0,505 / 0,506 \approx 0,006$ (0,6%). Столь малое изменение объема СКМ при образовании кристобалита практически не влияет на результаты расчетов объемных долей компонентов композита с использованием формул (1)–(4).

Объемные доли наполнителя y_n и стекла y_c у двухкомпонентного СКМ и у такого же СКМ, но с кристаллической фазой, практически не отличаются при одинаковых массовых долях наполнителя m_n и стекла m_c . Поэтому объемные доли y_n и y_c были вычислены по формуле (3), как и для двухкомпонентного материала (табл. 2).

Необходимость в определении объемной доли кристобалита y_{kf} обусловлена его непосредственным влиянием не только на свойства СКМ, но и на долю стекла, расходуемого на образование этой фазы. Это, в свою очередь, приводит к изменению свойств стекла, что отражается на свойствах СКМ. Кроме того, определить объемные доли основных компонентов СКМ можно только после оценки величины y_{kf} .

Для определения объемной доли кристобалита в стекле y_{fc} воспользуемся ее зависимостью от времени:

$$y_{fc} = y_{fc\max} [1 - e^{-B(\tau - \Delta\tau)}], \quad (5)$$

где $y_{fc\max}$ — максимально возможная объемная доля кристобалита в стекле, равная 0,50;

B — коэффициент, зависящий от скорости роста кристаллов и температуры спекания;

$\Delta\tau$ — отрезок времени от начала спекания СКМ до начала кристаллизации стекла.

Известно, что без предкристаллизационной термообработки кристаллизация стекла начинается после некоторого инкубационного периода (≈ 25 мин) [22, с. 10]. Образование ядер или зародышей кристаллизации в этот период стимулирует дальнейшую равномерную и одновременную кристаллизацию стекла. Значение $\Delta\tau$ может равняться инкубационному периоду, если начало последнего совпадает с началом спекания СКМ в момент достижения максимальной температуры, т. е. с началом отсчета времени τ . Если начало инкубационного периода предшествует началу отсчета времени спекания, $\Delta\tau$ может принимать меньшие значения или равняться нулю. Это может быть при повышенной температуре, когда до начала отсчета τ создаются благоприятные тепловые условия для ядрообразования.

Роль катализаторов кристаллизации в порошковой технологии может выполнять либо развитая поверхность мелкодисперсного порошка [23], либо центры ядрообразования, возникающие на поверхности частиц из других материалов [22, с. 8]. Во втором случае происходит гетерогенное катализируемое зарождение центров кристаллизации. Наличие этих явлений при спекании исследуемого СКМ дает основания считать происходящую при этом кристаллизацию самопроизвольной, но самостимулированной, поскольку роль катализаторов выполняет развитая поверхность порошка из частиц разных материалов, и для ядрообразования не предпринимаются специальные дополнительные меры.

В формуле (5) $y_{fc\max} = 0,50$; $\Delta\tau$ может принимать значения из диапазона 0–25 мин; а значение τ задано условиями эксперимента (табл. 2). Незвестным является значение B , которое различно для различных значений температуры и длительности спекания. Это связано с тем, что зависимость скорости роста кристаллов и скорости образования центров кристаллизации от температуры нагрева стекла описывается кривой с максимумом [22, с. 84].

Поскольку значение B неизвестно, то для решения поставленных задач сначала необходимо представить в количественном выражении серию зависимостей объемной доли кристобалита в стекле y_{fc} от произвольно задаваемых значений B при разных значениях τ и $\Delta\tau$. При вычислениях примем $\Delta\tau$ равным 0,4 ч при $t_{\text{сп}} = 900^\circ\text{C}$ и 0,25 ч — при $t_{\text{сп}} = 950^\circ\text{C}$. В последнем случае предполагается, что инкубационный период начинается на 0,15 ч раньше достижения температуры 950°C благодаря тому, что температура достаточно высока для начала ядрообразования. Результаты вычислений по формуле (5) сведены в табл. 3, из которой видно, как влияют на значение y_{fc} значения B , τ и $\Delta\tau$. В частности, при $B \geq 1,60$ с ростом y_{fc} начинается насыщение y_{fc} , вызванное стремлением к нулю остатков диоксида кремния в стекле.

В табл. 3 приведены также значения τ_m — времени достижения начала насыщения объемной доли кристобалита в стекле для двух значений $\Delta\tau$. Расчет τ_m осуществлялся в предположении, что выражение в квадратных скобках формулы (5) отличается от единицы не более чем на 0,1% и имеет вид

$$e^{-B(\tau_m - \Delta\tau)} = 10^{-3},$$

откуда $B(\tau_m - \Delta\tau) = \ln 10^3 = 6,908$ и

$$\tau_m = \frac{6,908}{B} + \Delta\tau. \quad (6)$$

Подставив в (6) различные значения B и $\Delta\tau$ из табл. 3, получим значения τ_m для диапазона $B = 0,05 - 2,30$. Полученные сведения позволяют выявить зависимость y_{fc} от B , τ и $\Delta\tau$, соответствующую данным натурного эксперимента. Для этого предлагается использовать один из способов определения значения B . Во-первых, можно использовать данные табл. 1–3, не выполняя дополнительных экспериментов, во-вторых, экспериментально определить величину τ_m и, в-третьих, определить значение y_{kf} в СКМ для одного из значений длительности спекания с помощью количественного рентгено-фазового анализа (РФА).

Первый способ нахождения значения B начинается с вычисления диэлектрической проницаемости закристаллизованного стекла ϵ_c с помощью формулы, полученной из (4):

$$\ln \epsilon_c = \frac{\ln \epsilon - y_n \ln \epsilon_n}{y_c}. \quad (7)$$

Рассчитанные зависимости $\epsilon_c = f(\tau)$ для двух значений температуры спекания представлены на рис. 1 и в табл. 2. Общим в этих зависимостях является снижение ϵ_c при $\tau \geq 1$ ч (кривые 1 и 2), что можно объяс-

Таблица 3

Объемная доля кристобалита в стекле $y_{\text{фс}}$ при различных значениях B и τ и время кристаллизации всей массы SiO_2 (τ_m)

B	$y_{\text{фс}}$ при $\Delta\tau=0,4$ ч				$y_{\text{фс}}$ при $\Delta\tau=0,25$ ч				τ_m , ч	
	τ , ч				τ , ч				$\Delta\tau$, ч	
	0,5	1,0	2,0	3,5	0,5	1,0	2,0	3,5	0,4	0,25
0,05	0,003	0,015	0,039	0,073	0,006	0,019	0,042	0,076	138,6	138,4
0,10	0,005	0,029	0,075	0,135	0,012	0,037	0,081	0,140	69,5	69,3
0,15	0,008	0,044	0,108	0,188	0,019	0,054	0,117	0,195	46,5	46,3
0,20	0,010	0,057	0,139	0,234	0,025	0,070	0,149	0,242	34,9	34,8
0,25	0,012	0,070	0,167	0,273	0,031	0,087	0,179	0,281	28,0	27,9
0,30	0,015	0,083	0,193	0,306	0,037	0,102	0,207	0,315	23,4	23,3
0,35	0,017	0,096	0,217	0,335	0,042	0,117	0,232	0,344	20,1	20,0
0,40	0,020	0,108	0,239	0,360	0,048	0,131	0,255	0,368	17,7	17,5
0,45	0,022	0,120	0,260	0,381	0,054	0,045	0,276	0,389	15,8	15,6
0,50	0,025	0,131	0,279	0,399	0,059	0,158	0,295	0,406	14,2	14,1
0,60	0,029	0,153	0,312	0,427	0,070	0,183	0,329	0,434	11,9	11,8
0,70	0,034	0,174	0,341	0,448	0,081	0,207	0,357	0,457	10,3	10,1
0,80	0,039	0,193	0,365	0,064	0,092	0,228	0,381	0,468	9,0	8,9
1,00	0,048	0,228	0,404	0,483	0,112	0,267	0,418	0,486	7,3	7,2
1,10	0,053	0,244	0,419	0,488	0,122	0,284	0,432	0,492	6,7	6,5
1,20	0,057	0,260	0,432	0,494	0,131	0,300	0,444	0,496	6,2	6,0
1,30	0,062	0,274	0,443	0,497	0,140	0,315	0,454	0,499	5,7	5,6
1,40	0,066	0,288	0,452	0,499	0,149	0,329	0,462	0,501	5,3	5,2
1,60	0,075	0,312	0,467	0,502	0,167	0,354	0,475	0,504	4,7	4,6
1,95	0,090	0,349	0,484	0,505	0,195	0,389	0,489	0,505	3,9	3,8
2,30	0,104	0,379	0,493	0,506	0,221	0,416	0,497	0,506	3,4	3,3

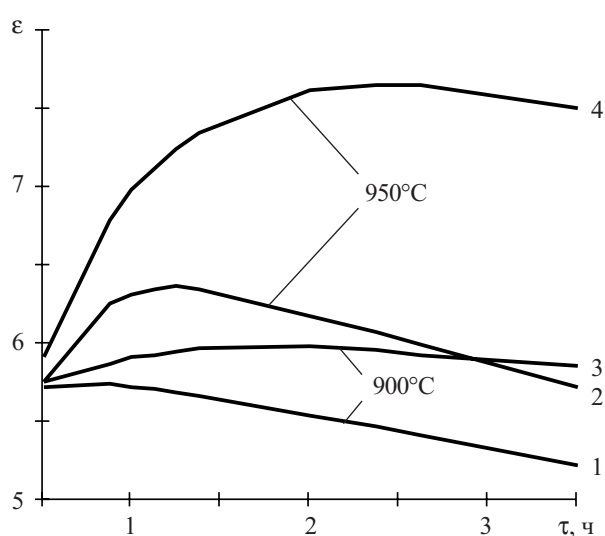


Рис. 1. Зависимость диэлектрической проницаемости стекла (1, 2) и остаточного стекла (3, 4) от времени спекания при различной температуре спекания

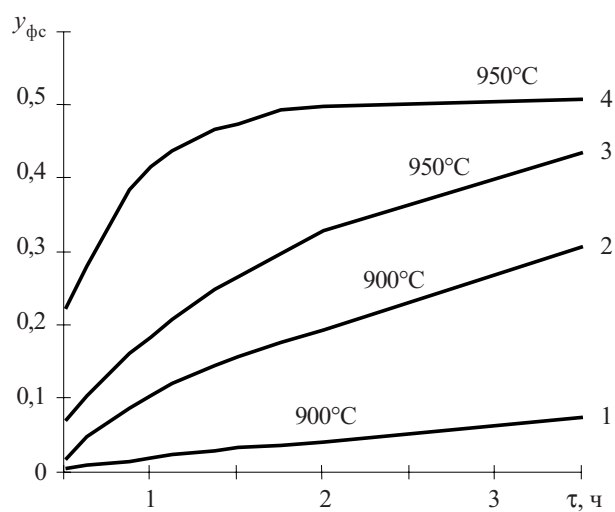


Рис. 2. Зависимость объемной доли кристобалита в стекле от времени спекания при различной температуре спекания для различных значений B : 1 — 0,05; 2 — 0,30; 3 — 0,60; 4 — 2,30

нить уменьшением объемной доли остаточного стекла y_{oc} с ростом τ из-за роста доли кристобалита y_{fc} , т. к. $y_{oc} = y_c - y_{fc}$. В начале процесса спекания, когда $\tau = 0,5 - 1,0$ ч, наблюдается различие зависимостей $\epsilon_c = f(\tau)$: при 900°C значения ϵ_c одинаковые; при 950°C их увеличение обусловлено большей скоростью роста кристаллов.

Уменьшение доли SiO_2 в исходном стекле из-за его расходования на образование кристобалита приводит к относительному повышению в остаточном стекле доли PbO , диэлектрическая проницаемость которого в несколько раз больше, чем у SiO_2 (табл. 1), что увеличивает ϵ_{oc} , причем при 950°C эффективнее, чем при 900°C . По-видимому, при 900°C в диапазоне $\tau = 0,5 - 1,0$ ч процессы уменьшения y_{oc} и роста ϵ_{oc} компенсируют друг друга таким образом, что произведение $y_{oc} \ln \epsilon_{oc}$ в формуле (4) не изменяется.

На рис. 2 представлены графики зависимости $y_{fc} = f(\tau)$ при $t_{сп} = 900^\circ\text{C}$ и $B = 0,05$ (кривая 1) и при $t_{сп} = 950^\circ\text{C}$ и $B = 2,30$ (кривая 4), демонстрирующие крайние случаи из табл. 3. Особенность их заключается в том, что на кривой 1 величина y_{fc} мала ($< 0,08$), а на кривой 4 имеется участок насыщения y_{fc} при больших значениях τ . Эти данные, в сочетании с приведенными в табл. 2 значениями ϵ_c , позволяют определить расположение графиков зависимости $y_{fc} = f(\tau)$, соответствующих полученным экспериментально.

Но во-первых, для обеих температур значения y_{fc} должны быть ощутимо больше, чем представленные кривой 1 на рис. 2, иначе слабее выражалось бы снижение ϵ_c с ростом τ при $\tau \geq 1$ ч (рис. 1). Во-вторых, для обеих температур значения y_{fc} должны быть ощутимо меньшими, чем представленные кривой 2 на рис. 2, иначе наблюдалось бы насыщение кривых 2 и 3 на рис. 1 при исследованных значениях τ , которое должно происходить при $\tau > 3,5$ ч. Поэтому искомые зависимости $y_{fc} = f(\tau)$ должны соответствовать или мало отличаться от кривых 2 и 3 на рис. 2 с соответствующими коэффициентами B . В табл. 3 эти зависимости и значения τ_m для них выделены.

Второй способ определения значений B является более точным, но требует проведения дополнительных экспериментов по определению значений τ_m . Для этого в образцах СКМ, аналогичных использованным в первичном, натурном, эксперименте, определяется несколько значений ϵ_c вблизи предполагаемого значения τ_m , которое определяется по началу насыщения диэлектрической проницаемости СКМ. Для сокращения необходимого количества дополнительных образцов следует использовать результаты, полученные при использовании первого способа, в котором значения τ_m оценены приближенно. По найденному значению τ_m по табл. 3 определяется искомое значение коэффициента B .

Третий способ определения значения B основан на определении y_{fc} методом количественного РФА, который является более сложным, трудоемким и дорогостоящим, чем метод качественного РФА [21, с. 209]. Поэтому сокращение таких измерений до одного значения τ является предпочтительным. Резуль-

тат такого определения y_{fc} позволяет в табл. 3 найти искомое значение B .

Второй и третий способы завершаются, по аналогии с первым, определением зависимости $y_{fc} = f(\tau)$ для $t_{сп} = 900$ и 950°C с помощью найденного значения B и данных табл. 3. В табл. 2 эта зависимость оценена с помощью первого способа. Полученные результаты позволяют вычислить объемные доли кристобалита y_{kf} в СКМ и остаточного стекла y_{oc} по формулам $y_{kf} = y_{fc} y_c$ и $y_{oc} = y_c - y_{kf}$ (табл. 2).

Значение диэлектрической проницаемости остаточного стекла ϵ_{oc} можно вычислить с помощью формулы, полученной из (4):

$$\ln \epsilon_{oc} = \frac{y_c \ln \epsilon_c - y_{kf} \ln \epsilon_{kf}}{y_{oc}}. \quad (8)$$

Значение диэлектрической проницаемости кристобалита y_{kf} в литературных источниках не обнаружено. Вышеприведенный анализ особенностей поликристаллического строения кристобалита в синтезированном СКМ и анализ диэлектрической проницаемости диоксида кремния как в виде незакристаллизованного спеченного порошка (табл. 1), так и в виде других форм, позволил оценить ϵ_{kf} и сделать вывод, что $\epsilon_{kf} \approx 4$, что и было использовано при расчете по формуле (8). Результаты вычислений ϵ_{oc} для разных τ и $t_{сп}$ сведены в табл. 2.

Первый способ оценки коэффициента B по сравнению с двумя другими обладает меньшей точностью, но меньшими трудо- и материальными затратами. Он предпочтительнее для использования на многократно повторяющихся начальных стадиях разработки СКМ, когда достаточно приблизительной информации. Его также целесообразно применять в сочетании со вторым способом.

Обсуждение результатов

Приведенные в табл. 2 результаты вторичных (вычислительных) экспериментов позволяют не только оценить вклад каждого компонента в величину параметра всего СКМ, но и связать полученные величины с процессами кристаллизации стекла. О процессах ядро- и кристаллообразования можно получить информацию лишь непрямым путем, наблюдая количественные изменения физических характеристик стекла. В нашем случае оказалось возможным это сделать, наблюдая изменение диэлектрической проницаемости и объемных долей части компонентов СКМ: доли кристобалита, диэлектрической проницаемости и доли остаточного стекла и диэлектрической проницаемости стеклокристаллической матрицы (табл. 2).

Анализ табличных данных показывает, что эффективность отмеченного влияния компонентов зависит от абсолютных величин их параметров и от характера изменения их объемных долей. Наблюдаемое увеличение ϵ_{oc} (рис. 1) тем больше, чем больше $t_{сп}$ и τ , т. к. с повышением температуры спекания уменьшается вязкость стекла и повышается скорость роста кристаллов, а с ростом τ увеличивается расход SiO_2 . В результате величина $y_c \ln \epsilon_c$, отражающая в формуле (4) стеклокристаллическую матрицу, с ростом $t_{сп}$ и τ изменяется сложным образом. Определенные с помо-

щью предложенных способов значения коэффициента B позволяют прогнозировать величину объемной доли кристобалита в стекле для любых значений $\tau = \tau_m$, используя для этого формулу (5).

Предложенные методики могут использоваться при изготовлении крупногабаритных изделий из СКМ. В этом случае необходимо увеличивать время спекания, чтобы обеспечить равномерную по всему объему усадку, выдержку геометрии и исключение внутренних напряжений.

Выполненная работа показывает один из путей решения задач, возникающих при разработке СКМ, и нацелена на проведение небольшого объема экспериментов с применением большого объема теоретических расчетов и может быть полезной при разработке композитов.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Shimada Y., Utsumi K., Nakayama M. et al. Firing low temperature multilayer glass-ceramic substrate // IEEE Transaction of Components, Hybrids and Manufacturing Technology.— 1983.— Vol. 6, N 4.— P. 382—386.
2. Дмитриев М. В. Композиционная радиостеклокерамика // Тр. Одесск. политехн. ун-та.— 1999.— Вып. 2 (8).— С. 209—211.
3. Дмитриев М. В. Стеклокерамические основания резисторов // Тр. Одесск. политехн. ун-та.— 1999.— Вып. 1 (7).— С. 89—91.
4. Дмитриев М. В., Еримичой И. Н., Панов Л. И. Стеклокерамические основания конденсаторов // Тр. 8-й Междунар. науч.-практич. конф. «СИЭТ-2008».— Одесса.— Т. II.— С. 84.
5. Дмитриев М. В. Влияние концентрации компонентов и пор на диэлектрическую проницаемость стеклокерамики // Технология и конструирование в электронной аппаратуре.— 1997.— № 4.— С. 34—38.
6. Дмитриев М. В. Прогнозирование диэлектрических свойств композиционной стеклокерамики с кристаллизуемым стеклом для разных соотношений компонентов // Материалы электронной техники.— 2000.— № 3.— С. 35—37.
7. Дмитриев М. В. Стеклокерамика с продуктом взаимодействия стекла и наполнителя: диэлектрическая проницаемость // Технология и конструирование в электронной аппаратуре.— 1999.— № 4.— С. 44—46.
8. Дмитриев М. В. Диэлектрические свойства стеклокерамики для разных соотношений стекла, наполнителя и продукта их взаимодействия // Изв. вузов. Электроника.— 2000.— № 6.— С. 11—14.
9. Дмитриев М. В. Комплексные методы определения и прогнозирования параметров для оптимизации диэлектрических свойств композитов // Тр. 2-й Междунар. науч.-практич. конф. «СИЭТ-2001».— Одесса.— С. 198.
10. Дмитриев М. В. Прогнозирование доли продукта взаимодействия стекла и наполнителя для разных соотношений компонентов стеклокерамики // Порошковая металлургия.— 2000.— № 1/2.— С. 57—61.
11. Дмитриев М. В., Еримичой И. Н., Панов Л. И., Панова Е. Л. Прогнозирование диэлектрических свойств некристаллизующейся моноармированной полиматричной стеклокерамики // Технология и конструирование в электронной аппаратуре.— 2008.— № 5.— С. 58—62.
12. Дмитриев М. В. Влияние режимов спекания на параметры стеклокерамики с кристаллизуемым стеклом // Технология и конструирование в электронной аппаратуре.— 2000.— № 1.— С. 36—39.
13. А. с. 1782947 СССР. Стеклокерамический композиционный материал / Л. В. Буран, М. В. Дмитриев, В. Д. Лемза, Л. Н. Тартаковская.— 1992.— Бюл. № 3.
14. Справочник химика: Основные свойства неорганических и органических соединений Т. 2 / Под ред. О. Н. Григорова.— Л.: Химия, 1971.
15. Физико-химические свойства окислов / Под ред. Г. В. Самсонова.— М.: Металлургия, 1978.
16. Чайлдс У. Физические постоянные.— М.: Гос. изд. физ.-мат. литер., 1962.
17. Lichteneker K., Rother K. Die Herleitung des logarithmischen Mischungsgesetzes des Allgemeinen prinzipien der stationären stromung // Physikalische Zeitschrift.— 1931.— Bd. 32, N 6.— S. 255—267.
18. Дмитриев М. В. Степенная связь параметров композиционного материала и его компонентов // Технология и конструирование в электронной аппаратуре.— 2002.— № 4—5.— С. 58—61.
19. Дульнев Г. Н., Заричняк Ю. П. Теплопроводность смесей и композиционных материалов.— Л.: Энергия, 1974.
20. Структурные превращения в стеклах при повышенных температурах / Под ред. Н. А. Торопова, Е. А. Порай-Кошица.— Москва, Ленинград: Наука, 1965.
21. Торопов Н. А., Булак Л. Н. Кристаллография и минералогия.— Л.: Изд. литер. по строит., 1972.
22. Безбородов М. А. Стеклокристаллические материалы.— Минск: Наука и техника, 1982.
23. Тахер Е. А., Федосеева Т. И., Дайн Э. П. и др. Катализируемая кристаллизация стекол // Тр. Всесоюз. симпозиума.— Москва.— 1982.— С. 124—127.

НОВЫЕ КНИГИ

У. Наундорф. Аналоговая электроника: основы, расчет, моделирование.— М.: Техносфера, 2008.— 472 с.

В книге подробно рассмотрены основные электронные элементы и базовые схемы на них. Особое внимание уделяется нелинейным элементам, они анализируются посредством соответствующего приближения, затем их характеристики моделируются на компьютере.

На CD записаны используемые в процессе изучения программы SPICE и GNUPLLOT, а также документация и программы-примеры для систем LINUX и Windows.

Большое количество упражнений, возможность проверять расчеты посредством компьютерного моделирования, наглядность делают книгу прекрасным современным учебником, особенно полезным студентам первых курсов, изучающим электронику в технических университетах. Книга предназначена также инженерам-практикам, техникам и всем интересующимся электроникой и схемотехникой.

