

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
25.02 2009 г.

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

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ СТЕКЛОКЕРАМИКИ СО СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ МАТРИЦЕЙ ДЛЯ РАЗНЫХ СООТНОШЕНИЙ КОМПОНЕНТОВ И РЕЖИМОВ СПЕКАНИЯ

Представлены способы прогнозирования диэлектрической проницаемости стеклокерамики и ее компонентов и их долей для разных соотношений стекла, наполнителя и кристаллической фазы при разной температуре и длительности спекания.

Стеклокерамические композиционные материалы (СКМ) успешно заменяют керамику, традиционно используемую в производстве изолирующих изделий радио- и электротехники. Они выгодно отличаются от других материалов, главным образом, быстрым спеканием при низкой температуре и возможностью изменять их физические и эксплуатационные характеристики в широких пределах [1—5].

Разновидностью стеклокерамики является СКМ, состоящий из стекла, функционального наполнителя и образуемой при спекании новой кристаллической фазы в составе стекла, которая оказывает влияние на свойства СКМ как непосредственно, так и за счет изменения состава исходного стекла из-за расхода его доли на образование кристаллической фазы. Это приводит к изменению соотношения компонентов. Кроме того, соотношение компонентов СКМ можно существенно изменять, используя разные количества стекла и наполнителя [1, 6] или разные продолжительности спекания при заданных фиксированных значениях температурах [7, 8].

Очевидно, что соотношение компонентов влияет на свойства СКМ, поскольку их параметры отличаются друг от друга.

Одним из важных параметров изолирующего СКМ и его компонентов является диэлектрическая проницаемость ϵ . Прогнозирование ее величин для разных соотношений компонентов позволяет существенно ускорить поиск СКМ с оптимальными свойствами, благодаря открывающейся возможности его выбора из числа материалов с различными свойствами, теоретически предсказываемыми для разных составов. Целесообразность аналитического прогнозирования свойств композитов обусловлена также получаемой возможностью значительно сокращать затраты времени и материальных средств в процессе разработки материала.

Чем больше будет создано аналитических методов прогнозирования свойств СКМ для разных условий их изготовления, тем ощутимее будет эффект от их использования. Их применение позволит на порядок сократить объем экспериментов при разработке новых и усовершенствовании ранее созданных композитов.

Возможность реализовывать при использовании СКМ энергосберегающие, наукоемкие и постоянно сменяемые технологии, обеспечивающие комбинацию улучшенных свойств материала, позволяет создавать конкурентоспособные изделия.

Целью статьи являлось показать, каким образом можно прогнозировать диэлектрическую проницаемость кристаллизующейся композиционной стеклокерамики и ее компонентов при совместном влиянии на них двух независимо действующих факторов: соотношения компонентов и длительности спекания при фиксированных значениях температуры. При этом ставилась задача получить численные значения диэлектрической проницаемости и объемных долей всех компонентов СКМ для широкого диапазона соотношения компонентов при разной длительности спекания и двух значениях температуры синтеза.

При решении задачи был использован комплексный метод исследований, позволяющий определить параметры синтезированного СКМ.

Исходными данными для прогнозирования были результаты экспериментов, полученные в [7, 8] и приведенные в **табл. 1**. При этом использовался СКМ на основе свинцовоборосиликатного стекла, кристаллического наполнителя $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и новой кристаллической фазы — крестобалита. Методики изготовления экспериментальных образцов и измерения аналогичны приведенным в [7—9].

Прогнозирование основано на использовании степенной связи параметров композиционного материала и его компонентов. В работе [10] подтверждено соответствие такой связи экспериментам на двух- и многокомпонентных СКМ.

Для диэлектрических параметров D (диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь и удельного объемного электросопротивления) в общем виде формула степенной связи параметров СКМ имеет вид [10]

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

где D_i — диэлектрический параметр i -го компонента СКМ;
 n — показатель степени ($n \leq 10^{-4}$ для любых, практически встречаемых величин D_i);
 k — количество компонентов в составе синтезированного СКМ;
 y_i — объемные доли i -х компонентов.

Применив формулу (1) к относительной диэлектрической проницаемости ϵ беспористого СКМ из стеклокристаллической матрицы и наполнителя, получим выражения для экспериментального образца и образца СКМ с i -м составом:

$$\epsilon_{\text{нз}}^n = y_{\text{нз}} \epsilon_{\text{нз}}^n + y_{\text{сз}} \epsilon_{\text{сз}}^n; \quad (2)$$

$$\epsilon_i^n = y_{\text{ни}} \epsilon_{\text{ни}}^n + y_{\text{си}} \epsilon_{\text{си}}^n, \quad (3)$$

где индексы ϵ и i соответствуют экспериментальным образцам и произвольно задаваемым i -тым составам СКМ;
 $\epsilon_{\text{н}}, \epsilon_{\text{с}}$ — диэлектрическая проницаемость наполнителя и стекла, соответственно;
 $y_{\text{н}}, y_{\text{с}}$ — объемные доли тех же компонентов.

Для используемого тугоплавкого наполнителя (температура плавления Al_2O_3 равна 2050°C) $\epsilon_{\text{нз}} = \epsilon_{\text{ни}} = \epsilon_{\text{н}}$ для всех составов и режимов спекания. При одинаковых режимах спекания $\epsilon_{\text{сз}} = \epsilon_{\text{си}}$. В этом случае решение системы уравнений (2) и (3) позволяет получить выражение для искомой прогнозируемой диэлектрической проницаемости СКМ ϵ_i в виде

$$\epsilon_i^n = y_{\text{ни}} \epsilon_{\text{ни}}^n + \frac{y_{\text{си}} (\epsilon_{\text{сз}}^n - y_{\text{нз}} \epsilon_{\text{н}}^n)}{y_{\text{сз}}}. \quad (4)$$

Поскольку в рассматриваемом СКМ наполнитель не расходуется на образование кристаллической фазы, его объемную долю $y_{\text{нз}}$ можно приравнять к объемной доле наполнителя в двухкомпонентном СКМ с некристаллизующимся стеклом. Для такого ком-

позита она была определена по методике, изложенной в [9] для случая, когда концентрация пор равна нулю. По определению, $y_{\text{сз}} = 1 - y_{\text{нз}}$. Для прогнозируемых i -х соотношений компонентов $y_{\text{си}}$ и $y_{\text{ни}}$ задаются произвольно, причем $y_{\text{ни}} = 1 - y_{\text{си}}$.

При расчете ϵ_i по формуле (4) достаточно использовать значения только трех параметров, приведенных в табл. 1: $\epsilon_{\text{с}}, y_{\text{нз}}, y_{\text{сз}}$. Преимущество столь простого способа прогнозирования величин ϵ_i состоит в том, что при этом не требуется знания объемных долей и диэлектрической проницаемости кристаллической фазы и остаточного стекла.

Как видно из табл. 1, изменение соотношения стекла и наполнителя приводит к ощутимым изменениям диэлектрической проницаемости СКМ, спекаемых в одинаковых условиях, что обусловлено различиями величин диэлектрической проницаемости наполнителя $\epsilon_{\text{н}} = 11$ [9] и стекла: $\epsilon_{\text{с}} = \epsilon_i$ при $y_{\text{си}} = 1,00$ и для различных режимов спекания $\epsilon_{\text{с}} = 5,21 - 6,30$. Видно также, что характеры изменения $\epsilon_{\text{с}}$ и ϵ_i (для всех соотношений компонентов) при увеличении продолжительности спекания аналогичны и это изменение менее ощутимо в зависимости $\epsilon_{\text{с}} = f(\tau)$, чем в зависимости $\epsilon_i = f(y_{\text{си}}, y_{\text{ни}})$. Значения $\epsilon_{\text{н}}$ во всех рассмотренных случаях одинаковы, а величины ϵ_i и $\epsilon_{\text{с}}$ для всех i -х составов СКМ зависят от времени спекания τ .

Для установления факта зависимости диэлектрической проницаемости стекла $\epsilon_{\text{с}}$ от соотношения компонентов были вычислены значения $\epsilon_{\text{си}}$ для всех составов (табл. 1) по формуле

$$\epsilon_{\text{си}}^n = \frac{\epsilon_i^n - y_{\text{ни}} \epsilon_{\text{н}}^n}{y_{\text{си}}}, \quad (5)$$

полученной из (3).

Выполненные расчеты показали, что для всех соотношений $y_{\text{си}}:y_{\text{ни}}$ значения $\epsilon_{\text{си}}$ одинаковы и совпадают со значениями $\epsilon_{\text{с}}$ при $y_{\text{си}} = 1,00$, приведенными в табл. 1.

Помимо описанных, к числу прогнозируемых параметров относится объемная доля кристаллической

Таблица 1

Результаты прогнозирования параметров СКМ при разном соотношении долей стекла и наполнителя

Экспериментальные данные			Расчетные данные													
$y_{\text{сз}}=0,505$, $y_{\text{нз}}=0,495$			$y_{\text{си}}=0,45$, $y_{\text{ни}}=0,55$		$y_{\text{си}}=0,55$, $y_{\text{ни}}=0,45$		$y_{\text{си}}=0,65$, $y_{\text{ни}}=0,35$		$y_{\text{си}}=0,75$, $y_{\text{ни}}=0,25$		$y_{\text{си}}=0,85$, $y_{\text{ни}}=0,15$		$y_{\text{си}}=0,95$, $y_{\text{ни}}=0,05$		$y_{\text{си}}=1,00$, $y_{\text{ни}}=0$	
τ , ч	$\epsilon_{\text{с}}$	$y_{\text{ф}}$	ϵ_i	$y_{\text{оци}}$	ϵ_i	$y_{\text{оци}}$	ϵ_i	$y_{\text{оци}}$	ϵ_i	$y_{\text{оци}}$	ϵ_i	$y_{\text{оци}}$	ϵ_i	$y_{\text{оци}}$	ϵ_i	$y_{\text{оци}}$
Температура спекания 900°C																
0,5	7,90	0,007	8,19	0,443	7,67	0,543	7,18	0,643	6,72	0,743	6,30	0,843	5,90	0,943	5,71	0,993
1,0	7,90	0,041	8,19	0,409	7,67	0,509	7,18	0,609	6,72	0,709	6,30	0,809	5,90	0,909	5,71	0,959
2,0	7,77	0,095	8,07	0,355	7,53	0,455	7,03	0,555	6,54	0,655	6,13	0,755	5,72	0,855	5,53	0,905
3,5	7,54	0,151	7,86	0,299	7,29	0,399	6,77	0,499	6,28	0,599	5,83	0,699	5,41	0,799	5,21	0,849
Температура спекания 950°C																
0,5	7,92	0,035	8,20	0,415	7,69	0,515	7,21	0,615	6,75	0,715	6,33	0,815	5,93	0,915	5,74	0,965
1,0	8,30	0,092	8,56	0,358	8,09	0,458	7,66	0,558	7,24	0,658	6,85	0,758	6,48	0,858	6,30	0,908
2,0	8,21	0,166	8,48	0,284	8,00	0,384	7,55	0,484	7,11	0,584	6,72	0,684	6,34	0,784	6,16	0,834
3,5	7,90	0,219	8,19	0,231	7,67	0,331	7,18	0,431	6,73	0,531	6,30	0,631	5,90	0,731	5,71	0,781

Таблица 2

Прогнозируемые объемные доли y_{ϕ} при разной длительности τ и температуре спекания

Температура 900°C, $B=0,30$, $\Delta\tau=0,40$ ч												
τ , ч	0,5	0,1	2,0	3,5	5,0	8,0	11,0	14,0	17,0	20,0	23,0	26,0
y_{ϕ}	0,007	0,041	0,095	0,151	0,187	0,224	0,240	0,246	0,248	0,249	0,250	0,250
Температура 950°C, $B=0,60$, $\Delta\tau=0,25$ ч												
τ , ч	0,5	1,0	2,0	3,5	5,0	6,0	7,0	8,0	9,5	11,0	12,5	14,0
y_{ϕ}	0,035	0,092	0,166	0,219	0,269	0,242	0,246	0,257	0,256	0,255	0,255	0,255

фазы y_{ϕ} при разной длительности спекания τ для двух фиксированных значений температуры.

Прогнозирование можно осуществить не только для используемого в экспериментах диапазона времени спекания τ , равного 0,5—3,5 ч, но и за его пределами, вплоть до наступления насыщения зависимости $y_{\phi}=f(\tau)$ при максимальной степени кристаллизации стекла. Для этого можно воспользоваться формулой, приведенной в [6, 8]:

$$y_{\phi} = y_{\phi\max} y_{ci} [1 - e^{-B(\tau - \Delta\tau)}], \quad (6)$$

где $y_{\phi\max}$ — максимально возможная величина объемной доли кристобалита в стекле, равная, согласно [8], 0,50 (при этом $e^{-B(\tau - \Delta\tau)} = 0$);

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

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

Прогнозируемые значения y_{ϕ} рассчитывались при $\tau=0,5$ —3,5 ч, и двух значениях температуры спекания — 900 и 950°C, при этом, согласно [7, 8], $y_{\phi\max} y_{ci} = 0,25$, а параметры B и $\Delta\tau$ принимают значения, приведенные в табл. 2. Как и следовало ожидать, насыщение y_{ϕ} при $B=0,60$ (950°C) происходит значительно быстрее, чем при $B=0,30$ (900°C). Это связано с тем, что зависимость скорости роста кристаллов и скорости образования центров кристаллизации от температуры нагрева стекла описывается кривой с максимумом [11, с. 84], который расположен ближе к режиму спекания 950°C.

К следующему прогнозируемому параметру СКМ относится диэлектрическая проницаемость остаточного стекла ϵ_{oci} — одного из двух компонентов стеклокристаллической матрицы с диэлектрической проницаемостью ϵ_{ci} . Вторым компонентом является кристобалит с диэлектрической проницаемостью ϵ_{ϕ} .

Поскольку стеклофаза представляет собой композит в составе СКМ, степенную связь параметров ϵ_{ci} , ϵ_{oci} , ϵ_{ϕ} можно выразить формулой

$$y_{ci} \epsilon_{ci}^n = y_{oci} \epsilon_{oci}^n + y_{\phi} \epsilon_{\phi}^n, \quad (7)$$

где y_{oci} — объемная доля остаточного стекла i -го состава.

Из (7) следует, что подлежащая прогнозированию диэлектрическая проницаемость ϵ_{oci} определяется как

$$\epsilon_{oci}^n = \frac{y_{oci} \epsilon_{ci}^n - y_{\phi} \epsilon_{\phi}^n}{y_{oci}}. \quad (8)$$

Рассчитанные с помощью (8) значения ϵ_{oci} представлены в табл. 3. Для расчета были использованы численные значения параметров y_{ci} , y_{ϕ} , приведенные в табл. 1 и 2, и объемная доля y_{oci} , равная $y_{ci} - y_{\phi}$. Диэлектрическая проницаемость кристобалита, согласно [8], принималась равной 4 во всех случаях.

Табл. 3 демонстрирует сложный характер изменения прогнозируемых величин диэлектрической проницаемости остаточного стекла ϵ_{oci} , как при изменении только y_{ci} , так и при изменении только продолжительности спекания τ .

Таблица 3

Результаты прогнозирования диэлектрической проницаемости остаточного стекла при различных соотношениях компонентов

τ , ч	ϵ_{oci}						
	$y_{ci}=0,45$	0,55	0,65	0,75	0,85	0,95	1,00
Температура спекания 900°C							
0,5	5,74	5,74	5,73	5,73	5,73	5,73	5,72
1,0	5,91	5,87	5,84	5,83	5,81	5,80	5,80
2,0	6,03	5,92	5,85	5,80	5,76	5,73	5,72
3,5	5,95	5,76	5,64	5,57	5,52	5,47	5,46
Температура спекания 950°C							
0,5	5,91	5,88	5,86	5,84	5,83	5,82	5,82
1,0	7,08	6,90	6,79	6,71	6,66	6,61	6,60
2,0	7,93	7,40	7,14	6,96	6,84	6,75	6,71
3,5	8,00	7,23	6,84	6,61	6,46	6,35	6,31

В первом случае, с ростом y_{ci} растет также и величина y_{oci} , остальные параметры — y_{fi} (табл. 1), ϵ_f и ϵ_{ci} — постоянны. Это приводит к уменьшению ϵ_{oci} с ростом y_{ci} (формула (8) и табл. 3).

Во втором случае, с ростом τ при неизменном y_{ci} уменьшается объемная доля y_{oci} , следовательно, увеличивается объемная доля y_{fi} , кривая $\epsilon_{ci}=f(\tau)$ содержит максимум, не изменяется ϵ_f . При этом ϵ_{oci} изменяется сложным образом (формула (8) и табл. 3).

Все наблюдаемые изменения ϵ_{oci} проявляются ощутимее при большей температуре спекания СКМ.

Приведенные методики позволили осуществить теоретическое прогнозирование следующих параметров трехкомпонентного СКМ для различных соотношений компонентов при разных режимах его спекания:

- диэлектрической проницаемости СКМ ϵ_s ;
- диэлектрической проницаемости стеклокристаллического компонента ϵ_{ci} ;
- диэлектрической проницаемости остаточного стекла ϵ_{oci} ;
- объемной доли кристаллической фазы y_{fi} ;
- объемной доли остаточного стекла y_{oci} .

Входящие в формулы для расчетов соотношения всех исходных компонентов задаются в объемных долях (для массовых соотношений формулы отсутствуют), которые после выбора материала с нужными параметрами для изготовления СКМ необходимо пересчитать в массовые доли, что можно сделать с помощью общепринятых формул.

Обсуждение результатов

В работе установлено, что к ощутимым изменениям диэлектрических свойств СКМ приводят изменение соотношения стекла и наполнителя из-за различия диэлектрической проницаемости этих компонентов при одинаковых условиях спекания, а также изменение температуры и продолжительности синтеза композита.

Для стеклокристаллической матрицы ϵ_s не зависит от соотношения компонентов при одинаковых режимах спекания, однако зависит от продолжительности и температуры спекания и определяет такой же характер зависимости для композита.

Диэлектрическая проницаемость остаточного стекла ϵ_{oc} изменяется сложным образом при изменении соотношения компонентов и режимов спекания.

Рассчитанные параметры позволяют не только оценить влияние каждого компонента на величину диэлектрической проницаемости СКМ, но и связать полученные результаты с процессом кристаллизации стекла. Наблюдаемое увеличение диэлектрической проницаемости остаточного стекла ϵ_{oc} с ростом температуры становится тем больше, чем выше температура спекания композита. Это объясняется уменьшением вязкости стекла, что способствует повышению скорости роста кристаллов. Такое изменение ϵ_{oc} связано с увеличением расходования диоксида кремния из состава стекла на образование кристобалита. Уменьшение доли SiO_2 в остаточном стекле приводит к относительному повышению объемных долей других окислов стекла с более высокой диэлектрической проницаемостью, что приводит к увеличению ϵ_{oc} .

Чем больше различается диэлектрическая проницаемость компонентов, тем большим становится влияние изменения их соотношения и режимов спекания на величину диэлектрической проницаемости СКМ.

Использованное в исследованиях свинцовоборосиликатное стекло начинает кристаллизоваться после некоторого инкубационного периода (≈ 25 мин), поэтому при $\tau \leq 25$ мин оно может использоваться в качестве некристаллизующего, как это сделано в работе [1], в которой использовался режим спекания 900°C в течение 10 мин.

Выполненная работа показывает путь сокращения трудоемкости разработки новых СКМ за счет замены части первичных натурных экспериментов быстро-выполняемыми несложными аналитическими расчетами, что в свою очередь, снижает затраты на вторичные вычислительные эксперименты.

Предложенные способы прогнозирования позволяют оценить все искомые параметры СКМ и выбрать состав с диэлектрическими свойствами, нужными для конкретного применения.

Полученные результаты могут использоваться при разработке новых и усовершенствовании существующих материалов, подобных рассмотренному СКМ, в том числе, более сложных композитов и простых стеклокристаллических материалов, получаемых методом порошковой металлургии или методом литья стекла.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. 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.
2. Дмитриев М. В. Композиционная радиостеклокерамика // Труды Одесского политехнического университета. — 1999. — Вып. 2(8). — С. 209—211.
3. А. с. 1782947 СССР. Стеклокерамический композиционный материал / Л. В. Буран, М. В. Дмитриев, В. Д. Лемза, Л. Н. Тартаковская. — 1992. — Бюл. № 3.
4. Дмитриев М. В. Стеклокерамические основания резисторов // Труды Одесского политехнического университета. — 1999. — Вып. 1(7). — С. 89—91.
5. Дмитриев М. В., Еримичой И. Н., Панов Л. И. Стеклокерамические основания конденсаторов // Тр. 9-й Междунар. науч.-практич. конф. «СИЭТ-2008». — 2008. — Одесса. — Т. II. — С. 84.
6. Дмитриев М. В. Прогнозирование диэлектрических свойств композиционной стеклокерамики с кристаллизующим стеклом для разных соотношений компонентов // Материалы электронной техники. — 2000. — № 3. — С. 35—37.
7. Дмитриев М. В. Влияние режимов спекания на параметры стеклокерамики с кристаллизующим стеклом // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. — 2000. — № 1. — С. 36—39.
8. Дмитриев М. В., Еримичой И. Н., Панов Л. И. Оценка параметров компонентов моноармированной стеклокерамики со стеклокристаллической матрицей // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. — 2009. — № 2. — С. 51—57.
9. Дмитриев М. В. Влияние концентрации компонентов и пор на диэлектрическую проницаемость стеклокерамики // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. — 1997. — № 4. — С. 34—38.
10. Дмитриев М. В. Степенная связь параметров композиционного материала и его компонентов // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. — 2002. — № 4-5. — С. 58—61.
11. Безбородов М. А. Стеклокристаллические материалы. — Минск: Наука и техника, 1982.