

Л и т е р а т у р а

1. Бережной А.С., Гулько Н.В. Титанат алюминия как огнеупорный материал. -- В кн.: Научные работы по химии и технологии силикатов. М., 1956, 217--237.
2. Брон В.А. О реакции образования Al_2TiO_5 в твердой фазе. -- ДАН СССР, 1, 1953, № 4, 825.
3. Бережной А.С. Многокомпонентные системы окислов. Киев, 1970, 145.
4. Лазарев А.Н. Колебательные спектры и строение силикатов. Л., 1968, 224.
5. Поваренных А.С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. Киев, 1966.
6. Пат DWP 29. 794 on 1964.
7. DAS 1.238. 376 on 1967.
8. Bhattavha - ryuа B.N., Sudnir Sen. Aluminium titanate. -- Centr glass and Ceram. Res. Inst Bull. 10. 4. 1963, 115--123.
9. Hannez Walter. Aluminium titanat - Grundlage für die wechseltemperaturbeschandigen Keramiken. Silikatechnik 1970, bd 21, N9, 304.
10. Nagahiro A., Miyo K. Aluminium titanate. Repts Res. Lab. Asani Glass Co. Japan 1953, 3, 148, Chemical abstr., 1956, 50, 6007.

УДК 666.01

У.М. Дятлова, канд.техн.наук,
В.И. Шамкалович, канд.техн.наук,
Г.Я. Миненкова, Г.И. Протасевич

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЛЕГКОПЛАВКОГО СВИНЦОВО-СИЛИКАТНОГО СТЕКЛА И КОНДЕНСАТОРНОЙ КЕРАМИКИ

Широкое применение в качестве диэлектриков нашли такие неорганические материалы, как керамика, стекло и ситаллы, обладающие целым рядом положительных качеств.

Однако анализ обзора литературных данных по керамическим диэлектрическим материалам показал, что, несмотря на их неоспоримые достоинства, у них имеется ряд недостатков: высокая температура спекания, значительная пористость, пониженная механическая прочность и характерная для сегнетоэлектриков недостаточная термостабильность диэлектрических свойств. Материалы на основе стекла и ситаллов имеют невысокие значения диэлектрической проницаемости, что делает ограниченным их применение в качестве диэлектриков.

Табл. 1. Электрические свойства исходных материалов

Материал	Диэлектрическая проницаемость	$\operatorname{tg}\delta \cdot 10^4$	$\text{ТК}\epsilon \cdot 10^6$
Титанат кальция*	150	3—4	-1500
Титанат бария*	1000	350	не норм.
Свинцовоборосиликатное стекло	15	10—12	+120

*Свойства приведены по данным [1—3]

Некоторые из названных недостатков можно исключить или по крайней мере ограничить путем создания композиционных материалов на основе керамических материалов и электроизоляционных стекол с высокой газо- и водонепроницаемостью, стабильностью диэлектрических свойств и др. Решение этих вопросов — предмет многочисленных исследований, проводимых как в СССР, так и за рубежом.

Целью настоящей работы явилось изучение возможности получения композиционного материала на основе низко- и высокочастотной конденсаторной керамики и легкоплавкого свинцовосиликатного стекла.

В качестве объекта изучения были выбраны низкочастотная керамика на основе титаната бария, высокочастотная керамика на основе титаната кальция и легкоплавкое свинцовоборосиликатное стекло с повышенной диэлектрической проницаемостью. Электрические свойства исходных материалов представлены в табл. 1.

Титанаты кальция и бария были получены в лабораторных условиях в результате реакций высокотемпературного синтеза из химически обработанного сырья: окислов и солей (BaCO_3 , CaCO_3 , TiO_2). Для наиболее полного протекания реакций синтеза в твердой фазе необходимо, чтобы исходные материалы находились в высокодисперсном состоянии, и их частицы равномерно распределились в шихте и по возможности сблизились [2, 4—8]. Поэтому исходные материалы в стехиометрическом соотношении подвергались совместному сухому помолу, просеву через сито № 100. Затем они утрамбовывались в тигли. Спекание производилось в электрической силитовой печи по режимам, описанным в [2, 3].

Во время обжига смеси происходит разложение карбонатов. Окислы в момент своего образования обладают повышенной химической активностью и легко вступают в реакцию в твердой фазе [6—8]. Согласно рентгенофазовому анализу, синтезирован-

ные материалы мономинеральны, их фазовый состав определялся присутствием титаната кальция и титаната бария.

Свинцовоборосиликатное стекло получали сплавлением шихты, приготовленной из химических реактивов квалификации "х.ч.", в корундизовых тиглях в электрической печи при температуре 1350°C. Скорость подъема температуры 200° в час. Сваренная стекломасса вырабатывалась методом отливки в воду.

Из исходных материалов -- керамики и стекла, размолотых и просеянных через сито № 70, -- были приготовлены композиции, состав которых приведен на рис. 1--3.

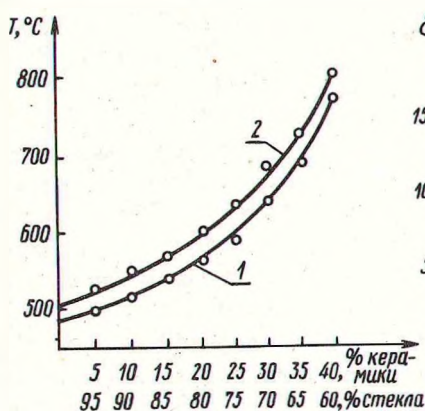


Рис. 1. Температура спекания композиционного материала в зависимости от соотношения исходных компонентов. Стекло: 1 -- BaTiO₃; 2 -- CaTiO₃.

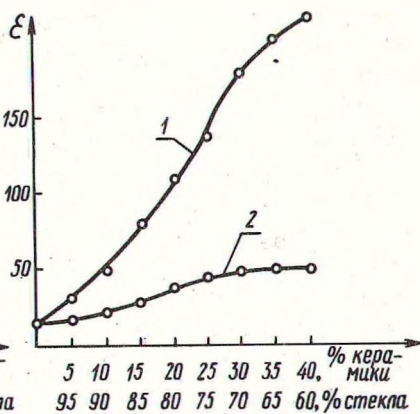


Рис. 2. Зависимость диэлектрической проницаемости от состава композиционной смеси. Усл. обознач. см. на рис. 1.

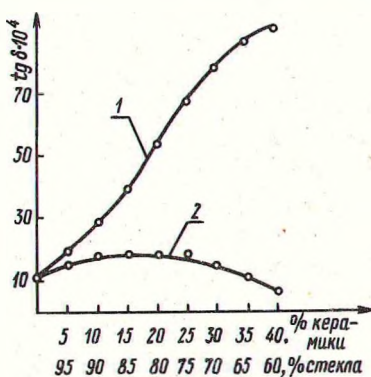


Рис. 3. Зависимость угла диэлектрических потерь от состава композиционной смеси. Усл. обознач. см. на рис. 1.

Из композиционных смесей изготовлены образцы в виде дисков методом прессования из сухих порошков с органической связкой -- парафином в количестве 3% от веса порошка. Спек-

кание образцов производилось в электрической печи на ситалловой подложке. Скорость подъема температуры для всех образцов была одинаковой — 100° в час. Зависимость температуры их спекания от состава композиции представлена на рис. 1.

Оптимальная температура спекания определялась методом последовательных обжигов с исследованием водопоглощения образцов. Как видно из рисунка, с увеличением содержания в композиционном материале спеков $BaTiO_3$ и $CaTiO_3$ температура спекания повышается. Необходимо отметить, что при содержании керамики более 40% получить композиционный материал из данных компонентов не представлялось возможным. Для этого требовалась температура обжига выше 900° , при которой наблюдалось вспенивание стекла и образование очень пористого черепка, что обусловило его высокое водопоглощение и снижение электрофизических свойств.

Титанаты кальция и бария относятся к керамическим материалам, которые спекаются в твердом состоянии без участия жидкой фазы [5—10]. По данным ряда авторов [5—10], твердофазовое спекание носит диффузионный характер. В подобном случае перенос вещества осуществляется направленным перемещением атомов и образующихся вакансий в кристаллической решетке. При этом происходит превращение смеси отдельных зерен в плотное механически прочное образование, приближающееся по свойствам к однофазной системе. В конечных стадиях превращения идет рост кристаллов, продолжающийся и после окончания процесса уплотнения. Особое значение здесь приобретает степень дисперсности исходного материала. С увеличением тонкости помола возрастает суммарная поверхность зерен, на которой имеются незавершенные узлы кристаллической решетки. Завершение кристаллизации по этим узлам при последующем нагревании создает условия для рекристаллизационного спекания [2].

При введении в состав композиции стекла характер процесса спекания значительно изменяется. Он протекает с участием жидкой фазы, и в этом случае перенос вещества осуществляется путем его вязкого течения и с помощью диффузии. При нагревании на контакте между зернами образуется перемычка из жидкости, толщина которой с повышением температуры увеличивается. Смачивая зерна, жидкая фаза образует на них пленку.

Принимая во внимание, что полученный расплав имеет очень низкую вязкость, можно предположить, что титанаты в некото-

рой степени растворяются в жидкой фазе, по крайней мере на границах контакта с зернами, образуя стекло более сложного состава. Степень растворения, естественно, зависит от соотношения стекловидной и кристаллической фаз и будет увеличиваться при повышении содержания первой. Таким образом, структуру полученного композиционного материала можно представить как кристаллическое образование BaTiO_3 или CaTiO_3 , сцементированное стекловидной фазой сложного состава.

Изучение фазового состава композиционных материалов с помощью рентгенофазового анализа подтверждает эти предположения. Кроме того, идентификация дифракционных максимумов рентгенограмм указывает, что в состав кристаллической фазы, кроме титанатов кальция и бария, входят в небольшом количестве титанат свинца, который выкристаллизовывается из стекла сложного состава.

Электрические свойства (диэлектрическая проницаемость и $\text{tg}\delta$) композиционных материалов были изучены на образцах в виде диска диаметром 18 мм, толщиной 1—1,5 мм с серебряными электродами, нанесенными методом вжигания серебрянодержавшей пасты. Измерения электрических параметров проведены при комнатной температуре на частоте 10^6 Гц.

На рис. 2 представлена зависимость диэлектрической проницаемости образцов от состава композиционной смеси. Видно, что с увеличением содержания CaTiO_3 и BaTiO_3 ϵ образцов значительно увеличивается. Причем в смесях с BaTiO_3 значения намного выше, чем в образцах с CaTiO_3 . Это, естественно, объясняется структурными особенностями кристаллической фазы титаната бария. Известно, что как титанат кальция, так и титанат бария имеют кристаллическую структуру типа перовскита. Но с возрастанием радиуса иона металла в решетке увеличивается расстояние между ионами. Это приводит к уменьшению жесткости связей между ними, и как следствие — к увеличению поляризуемости [1—3, 11—12].

Диэлектрическая проницаемость полученных композиционных материалов определяется поляризацией составляющих частиц. Поскольку в состав композиционного материала входят кристаллические фазы, имеющие структуру перовскита, и стекловидная фаза — типично ионный диэлектрик — поляризация материала, безусловно, носит сложный характер. При повышенных содержаниях стекла преобладает ионно-деформационная поляризация, обусловленная упругими смещениями ионов и характерная для

любого ионного диэлектрика [2]. С введением перовскитовых кристаллических фаз характер поляризации изменяется: кроме ионно-деформационной, имеет место электронно-деформационная поляризация, вызванная смещением и деформацией электронных орбит и присущая кристаллическим перовскитовым диэлектрикам. Электронно-деформационная поляризация выражена намного резче, поэтому с увеличением ее доли наблюдается значительное повышение величины диэлектрической проницаемости.

Тангенс угла диэлектрических потерь образцов в зависимости от состава композиционной смеси представлен на рис. 3. В композициях с титанатом кальция $\text{tg } \delta$ изменяется незначительно, поскольку и стекловидная, и кристаллическая фазы CaTiO_3 обладают невысокими диэлектрическими потерями одного порядка и обусловлены главным образом неоднородной структурой материала.

Кристаллическая фаза BaTiO_3 имеет высокие диэлектрические потери ($\text{tg } \delta \sim 350 \cdot 10^{-4}$), представленные главным образом потерями при поляризации. Поэтому при увеличении содержания BaTiO_3 в образцах $\text{tg } \delta$ значительно повышается и достигает $100 \cdot 10^{-4}$.

Вывод. Таким образом, проведенное исследование показало возможность синтеза композиционных материалов на основе радиотехнической конденсаторной керамики и легкоплавкого свинцовоборосиликатного стекла.

Л и т е р а т у р а

1. Богородицкий Н.П., Пасынков В.В. Материалы в радиоэлектронике. М.-Л., 1961. 2. Богородицкий Н.П. и др. Радиокерамика, М.-Л., 1963. 3. Богородицкий Н.П., Пасынков В.В. Материалы радиоэлектронной техники. М., 1969. 4. Комаров В.Д., Турик А.В. Влияние размеров зерен на нелинейные свойства керамического BaTiO_3 . -- "Изв. АН СССР. Неорган. мат-лы", 11, 1975, № 10, 1831--1834. 5. Комаров В.Д., Турик А.В., Молчанов Р.А. Электрические свойства системы сегнетоэлектрик-несегнетоэлектрик. -- "Изв. АН СССР. Неорган. мат-лы", 12, 1976, № 11, 2020--2022. 6. Шейнкман А.И. и др. Влияние структуры компонентов на твердофазовое взаимодействие в мелкодисперсной системе. -- "Изв. АН СССР. Неорган. мат-лы", 11, 1975, № 9, 1677--1680. 7. Приседский

В.В., Гусакова Л.Г., Климов В.В. Кинетика начальной стадии спекания керамики цирконата-титаната свинца. — "Изв. АН СССР. Неорган. мат-лы", 12, 1976, № 11, 1995—1999. 8. Верба Л.И., Дегтярева Э.В., Квасман Н.М. Спекание перовскита CaTiO_3 в процессе синтеза. — "Изв. АН СССР. Неорган. мат-лы", 11, 1975, № 9, 1622—1625. 9. Богородицкий Н.П., Фридберг И.Д. Высокочастотные диэлектрики. М., 1948. 10. Мамыкин П.С., Стрелов И.К. Технология огнеупоров. М., 1970. 11. Машкович М.Д. Электрические свойства неорганических диэлектриков в диапазоне СВЧ. М., 1969. 12. Скана-ви Г.И. Диэлектрические поляризация и потери в стеклах и керамических материалах с высокой диэлектрической проницаемостью. М.—Л., 1952.

УДК 666.293.5

М.Т. Мельник, канд.техн.наук,
Л.Г. Ходский, канд.техн.наук

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СУСПЕНДИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА БЕЗГЛИНИСТЫХ ЭМАЛЕВЫХ ШЛИКЕРОВ

В связи с тем, что глины, применяемые в качестве суспендирующих добавок в эмалевых шликерах, ухудшают качество получаемых покрытий, в ряде стран осуществляются исследования, направленные на изыскание заменителей глины 1—4. Тем не менее имеющиеся в литературе сведения по этому вопросу весьма ограничены [4].

Целью настоящей работы явилось изыскание мельничных добавок, способных заменить глину в эмалевых шликерах, изучение их влияния на реологические и другие свойства безглинистых шликеров.

В качестве суспендирующих добавок (объектов исследования), вводимых в шликеры некоторых эмалей (ЛК-1, Т-1, 54, 13—111 и др.), использовались кремневая кислота, алюмогель, поливиниловый спирт, натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ), крахмал, полиакриламид (ПАА).

Изучались реологические свойства безглинистых шликеров по методу НПИ [5] (скорость истечения, густота, кроющая способность, предельное напряжение сдвига) в зависимости от их состава, а также механизм взаимодействия некоторых ПАВ с частицами эмалевой фритты в этих шликерах.