

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

А. Н. Мурашкевич

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

Раздел I ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ТЕХНОЛОГИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ КЕРАМИКИ

Электронный конспект лекций для студентов
специальности 1-48 01 01 «Химическая технология
неорганических веществ, материалов и изделий»
специализации 1-48 01 01 13 «Химическая технология
квантовой и твердотельной электроники»

Минск 2013

УДК 666.65(075.8)(0.034.44)
ББК 35я73
М91

Рассмотрен и рекомендован редакционно-издательским советом университета.

Рецензенты:

кандидат технических наук,
доцент кафедры «Микро- и нанотехника» БНТУ

Т. В. Колонтаева;

кандидат физико-математических наук, заведующий
лабораторией тугоплавкой керамики и наноматериалов
ГО НПЦ по материаловедению НАН Беларуси

В. С. Урбанович

Мурашкевич, А. Н.

М91 Химическая технология материалов и изделий электронной техники. Раздел I. Физико-химические основы и технология электронной керамики : электронный конспект лекций по одноименному курсу для студентов специальности 1-48 01 01 «Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий» специализации 1-48 01 01 13 «Химическая технология квантовой и твердотельной электроники» / А. Н. Мурашкевич. – Минск : БГТУ, 2013. – 297 с.

Конспект лекций подготовлен в соответствии с типовой учебной программой. В нем изложены физико-химические основы и технологии изделий, обладающих особыми электрофизическими свойствами на основе активных диэлектриков, полупроводников и магнитоупорядоченных материалов. Рассмотрены основные этапы керамического производства, технологии поликристаллических ферритов-шпинелей, керамических конденсаторов, позисторов.

Предназначен для студентов, магистрантов и аспирантов, специализирующихся в области технологии материалов и изделий электронной техники.

УДК 666.65(075.8)(0.034.44)
ББК 35я73

© УО «Белорусский государственный
технологический университет», 2013

ВВЕДЕНИЕ

История керамического производства охватывает большой период времени, а номенклатура изделий и области использования достаточно обширны, включая бытовую, строительную и художественную керамику, а также так называемую «электронную» керамику, обладающую особыми электрофизическими свойствами.

В Республике Беларусь функционируют следующие промышленные производства:

- специальных видов керамики на основе ферритов на РУП «Феррит»;
- керамических конденсаторов и позисторов на основе титаната бария на Витебском заводе радиодеталей «Монолит»;
- корпусов интегральных схем на основе оксида алюминия на филиале завода Транзистор ОАО «ИНТЕГРАЛ»;
- изделий, обладающих пьезоэлектрическими свойствами, на предприятии «Элкерм» ГО НПЦ по материаловедению НАН Беларуси.

Несмотря на кажущуюся простоту керамического производства, включающего три основные стадии (подготовка шихт, формование изделий, спекание), в действующих производствах существует ряд особенностей и проблем: большая доля ручного труда, необходимость аппаратурной модернизации, функциональные свойства получаемых материалов и изделий не всегда удовлетворяют потребителей.

Вышеуказанные обстоятельства обуславливают необходимость проведения исследовательских работ, направленных на разработку новых и совершенствование известных составов, технологических приемов производства, позволяющих не только улучшить конечные показатели изделий, но и уменьшить энергетические затраты керамического производства, которое, по-прежнему, отличает использование значительной доли электрической энергии. Особенно это характерно для специальных видов керамики, где в силу ряда причин ограничено применение других видов энергии: газа, жидкого топлива.

Курс «Химическая технология материалов и изделий электронной техники» состоит из трех самостоятельных разделов:

- физико-химические основы и технология электронной керамики;
- технология материалов квантовой твердотельной электроники;
- химия и технология кристаллофосфоров.

Настоящий электронный конспект лекций включает первый раздел курса и состоит из 10 глав.

Главы 1–7 раскрывают физико-химические основы и технологические аспекты керамического производства, начиная от методов производства порошков, процессов дробления и измельчения, подготовки шихт, методов формования изделий и заканчивая обжигом, в течение которого формируется керамический монолит, обладающий комплексом необходимых свойств. В конспекте уделено должное внимание процессам и явлениям физико-химической механики, методам контроля керамического производства на всех основных этапах: контроль порошков, суспензий, сформованных и спеченных изделий.

Главы 8–10 посвящены физико-химическим основам и технологии производства ферритов и изделий на их основе, свойствам конденсаторных материалов и технологии производства керамических конденсаторов, физико-химическим основам и технологии позисторных изделий.

Пособие может быть рекомендовано в качестве основного источника учебной литературы для студентов, специализирующихся в области твердотельной электроники, а также специалистов, занимающихся проблемами создания новых материалов и изделий по керамической технологии. В качестве дополнительной литературы пособие может быть рекомендовано для студентов, изучающих химию твердого тела, неорганический синтез, для инженеров-технологов, специализирующихся в области химии и технологии строительных материалов, бытовой и художественной керамики.

Глава 1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ДИЭЛЕКТРИКОВ

(Лекции 1–5)

1.1. Отличие свойств диэлектриков от свойств металлов и полупроводников

В рамках макроскопической теории, рассматривающей диэлектрик как сплошную среду, электрические свойства диэлектриков (высокое электрическое сопротивление и способность к поляризации) объясняются тем, что в металлах концентрация свободных электронов практически такая же, как и атомов ($n_e \sim 10^{23} \text{ см}^{-3}$), а в диэлектриках свободных электронов чрезвычайно мало (при комнатной температуре $n_e \sim 10^8 - 10^{15} \text{ см}^{-3}$).

С точки зрения микроскопической теории диэлектриков различная концентрация свободных электронов в диэлектриках и металлах обусловлена разной природой их химических связей (рис. 1).

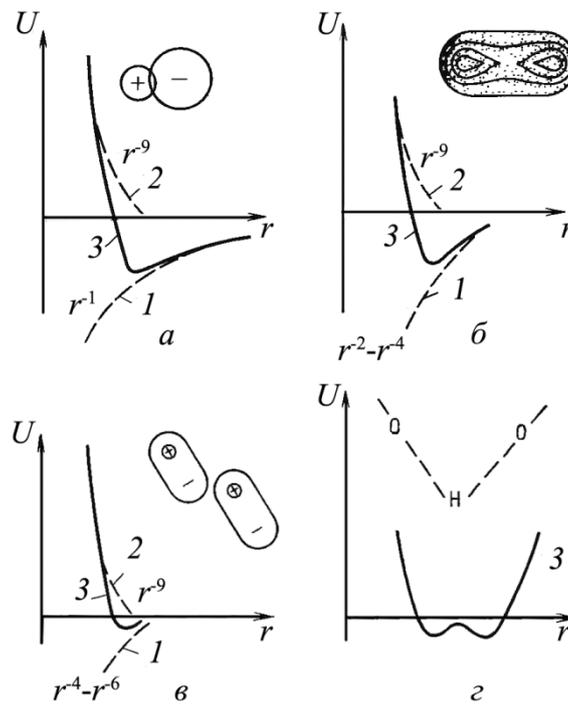


Рис. 1. Зависимость от r энергии притяжения (1), отталкивания (2) и результирующей энергии взаимодействия (3) частиц диэлектрических кристаллов различного типа (r – расстояние между частицами):

- a – ионная связь; $б$ – ковалентная связь атомов;
- $в$ – молекулярная (квадрупольная) связь; $г$ – водородная связь

Любая связь атомов, молекул или ионов представляет собой электрическое взаимодействие. Отталкивание сблизившихся частиц обусловлено перекрытием электронных оболочек. Потенциальная энергия отталкивания быстро убывает с расстоянием $U_{от} \sim \exp(-r/r_0)$ или $\sim r^{-8}-r^{-11}$. Потенциальная энергия притяжения – более дальнедействующая: в ионных кристаллах она пропорциональна r^{-1} , в ковалентных – убывает с расстоянием быстрее ($\sim r^{-2}-r^{-4}$), а в молекулярных кристаллах она изменяется в пределах $r^{-4}-r^{-6}$. В то время как для проводников характерна металлическая связь, основанная на общности всех электронов, в диэлектриках встречается ионная, ковалентная, молекулярная и вторичная (дисперсионная) связь, которая обусловлена связанными состояниями электронов. В результате электрическое поле, приложенное к диэлектрику, практически не приводит к переносу свободных электронов – электропроводности, но вызывает смещение связанных электронов – электрическую поляризацию. При этом в индуцированной внешним электрическим полем поляризации участвуют практически все составляющие диэлектрик частицы, изменяющие свое взаимное расположение, в то время как только очень немногие из заряженных частиц, оказавшись сравнительно свободными, переносят через диэлектрик электрические заряды и обуславливают электропроводность.

При воздействии на диэлектрик различных полей: электрического, магнитного или механического, а также при изменении температуры или освещенности диэлектриков в них происходят разнообразные физические явления, большинство из которых обусловлено поляризацией и поэтому характерно только для диэлектриков. В то же время некоторые из физических явлений, например электропроводность, наблюдаются также в полупроводниках и в металлах. В связи с этим следует рассмотреть принципиальные различия между этими классами веществ.

Диэлектрики и металлы существенно отличаются друг от друга как по электрическим и оптическим, так и по тепловым и механическим свойствам.

Остановимся сначала на электрических свойствах. На рис. 2 сравнивается температурный ход проводимости диэлектриков и металлов.

Эти зависимости противоположны: в то время как в диэлектриках величина σ растет с температурой по экспоненциальному закону (поскольку тепловое движение генерирует новые носители заряда), в металлах σ изменяется примерно как T^{-1} ввиду рассеяния носителей заряда на тепловых колебаниях кристаллической решетки.

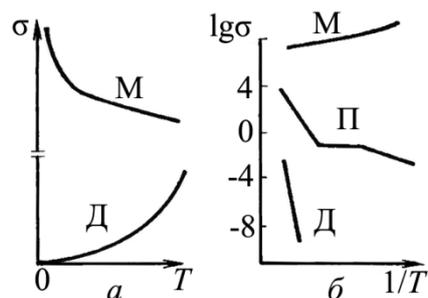


Рис. 2. Температурный ход проводимости диэлектриков (Д), металлов (М) и полупроводников (П): a – обычный масштаб; b – полулогарифмический масштаб (σ – в См/м)

При низких температурах проводимость металлов резко возрастает, придавая им состояние сверхпроводимости. В диэлектриках, напротив, при низких температурах σ стремится к нулю, так как в отсутствие теплового движения и радиационных воздействий свободные носители заряда не генерируются.

Электрическая поляризация, представляющая собой важнейшее явление для диэлектриков, в металлах не возникает из-за высокой концентрации свободных электронов, которые образуют почти свободный электронный газ, окружающий положительно заряженные ионы. Наличие такого газа приводит к экранированию электрического поля. Лишь при очень высоких частотах (около 10^{16} Гц), значительно превышающих частоту видимого глазом света, становится возможной поляризация смещения глубинных электронных оболочек ионов относительно ядер. Эти процессы поляризации металлов, происходящие на частотах, больших, чем оптические, и определяют диэлектрическую проницаемость металлов.

В полупроводниках, а также в диэлектриках при повышенной температуре поляризация и электропроводность во внешних полях проявляются одновременно. Однако их различить нетрудно: электрический ток, обусловленный электропроводностью, изменяется синфазно с приложенным напряжением и существует все время, пока приложено электрическое поле. В то же время поляризация вызывает ток смещения, сдвинутый по фазе на $\pi/2$ относительно синусоидального электрического поля.

Сравнивая оптические свойства диэлектриков и металлов, следует отметить, что свободные электроны в металлах приводят к практически полному отражению электромагнитных волн от поверхности металлов, чем и объясняется их характерный блеск.

Напротив, электромагнитные волны оптической частоты легко проникают в диэлектрики, причем большинство диэлектриков оптически прозрачны (окраска и непрозрачность некоторых из них объясняются наличием поглощающих свет ионов и примесей или рассеянием света на неоднородностях структуры).

Тепловые свойства диэлектриков и металлов отличаются главным образом величиной теплопроводности. Высокая теплопроводность металлов объясняется участием в переносе теплоты газа свободных электронов, в то время как в твердых диэлектриках теплота распространяется в основном за счет колебаний кристаллической решетки. По величине теплового расширения, а также по величине теплоемкости металлы и диэлектрики качественно не различаются (теплоемкость электронного газа металлов благодаря квантовым эффектам очень невелика по сравнению с вкладом в величину теплоемкости от колебаний кристаллической решетки).

По своим механическим свойствам кристаллические диэлектрики отличаются большей хрупкостью и твердостью, в то время как металлы более пластичны и упруги. В этом также сказывается влияние свободных электронов на свойства металлов, которые кристаллизуются в простые, плотно упакованные решетки, где преобладающей силой взаимодействия является металлическая связь. Другие виды электрической связи между атомами в металлах экранируются свободными электронами. В диэлектриках, напротив, часто образуются сложные многоатомные структуры с весьма различными по физической природе взаимодействиями структурных элементов.

Изучение многих свойств диэлектриков и металлов показывает, что их основные различия в рамках классической физики обусловлены наличием в металлах свободных электронов, а в диэлектриках – связанных; в квантовом представлении эти различия объясняются зонной теорией.

Структура энергетических зон электронов в кристаллических диэлектриках и металлах качественно различна. При сближении атомов и образовании кристалла электронные уровни энергии атомов за счет их взаимодействия расщепляются, образуя зоны (рис. 3). Особенно сильное расщепление происходит для энергетических уровней внешних (валентных) электронов, так как они сильнее взаимодействуют друг с другом, чем электроны глубинных оболочек атома. Вид электронных спектров кристаллов зависит от особенностей атомных волновых функций частиц и от степени перекрытия их при сближении атомов в процессе образования кристалла.

Электронные спектры металлов, полуметаллов, полупроводников и диэлектриков сравниваются на рис. 3.

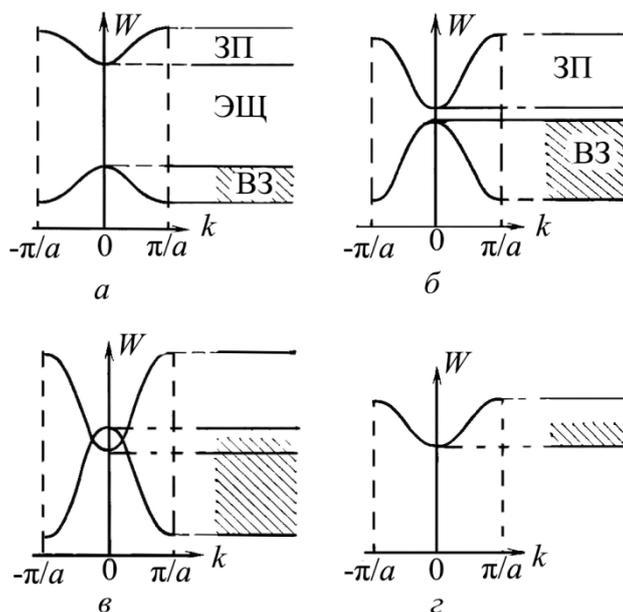


Рис. 3. Сравнение энергетических зон диэлектрика (а), полупроводника (б), полуметалла (в) и металла (г): ЗП – зона проводимости; ВЗ – валентная зона; ЭЩ – энергетическая щель; W – энергия электронов; k – волновое число; a – порядок решетки

В металлах различие между валентной зоной и зоной проводимости несущественно, вследствие чего электроны легко изменяют энергию, переходя с уровня на уровень, и поэтому практически свободны. Электроны в металлах не локализованы – принадлежат всему кристаллу и не образуют пространственно направленных связей между ионами. Во всех остальных кристаллах большинство электронов в той или иной мере локализовано. В полуметаллах, правда, энергия возбуждения практически равна нулю, так что даже при температурах, приближающихся к абсолютному нулю, существуют подвижные электроны, обеспечивающие проводимость.

Тем не менее, уже в полуметаллах большая часть электронов локализована между атомами и образует в кристалле пространственно направленные связи.

В полупроводниках (главным образом – ковалентных кристаллах) валентные электроны образуют четко направленные орбитали, связывающие атомы, а энергия возбуждения (ширина энергетической щели ΔW) превышает тепловую энергию ($\Delta W > kT$), но ниже энергии кванта

видимого света ($\Delta W < 1,68\text{--}3,26$ эВ). В диэлектриках (главным образом – ионных и молекулярных кристаллах) валентные электроны локализованы в еще большей степени: не на связях между атомами, а вблизи отдельных анионов или молекул. Энергия связи электронов в диэлектриках намного превышает не только тепловую ($\Delta W \sim kT$), но и энергию кванта видимого света ($\Delta W > h\nu$). Поэтому вероятность возбуждения электронов мала. Кроме того, малая кривизна зон в диэлектрике в окрестности экстремумов (рис. 3, а) означает большие эффективные массы носителей заряда, т. е. приводит к их низкой подвижности.

Диэлектрики и полупроводники качественно подобны: и те и другие имеют энергетическую щель в спектре электронных состояний. Однако в полупроводниках эта щель (запрещенная зона) гораздо меньше. Поэтому проводимость полупроводников заключена в широком интервале, разделяющем проводимость металлов и диэлектриков. Например, для кремния при 300 К $\sigma = 5 \cdot 10^{-4}$ См/м, а для германия $\sigma = 2,5$ См/м, что в $10^6\text{--}10^{10}$ раз превышает проводимость диэлектриков и в то же время в $10^6\text{--}10^{10}$ раз уступает проводимости металлов. Зависимость $\sigma(T)$ полупроводников лишь в исключительных случаях и в небольшом температурном интервале может носить металлический характер: как правило, и в полупроводниках, и в диэлектриках температурные зависимости проводимости подобны. Ширина энергетической щели в германии равна 0,72 эВ, а в кремнии – 1,12 эВ, в то время как в алмазе – диэлектрике с такой же кристаллической структурой – запрещенная зона равна 7 эВ. Таким образом, с точки зрения зонной теории полупроводники принципиально отличаются от металлов наличием энергетической щели, в то время как между полупроводниками и диэлектриками есть только количественное отличие. Считается, что при $\Delta W < 2\text{--}3$ эВ кристалл можно отнести к полупроводникам, а при больших ΔW – к диэлектрикам.

Количественное различие в ширине запрещенной зоны и величине проводимости приводит к существенной разнице в оптических, магнитных и электрических свойствах диэлектриков и полупроводников. В оптическом диапазоне длин волн диэлектрики прозрачны, а полупроводники отражают свет и характеризуются почти металлическим блеском. Причина в том, что узкая энергетическая щель полупроводников позволяет световым квантам с энергией около 3 эВ возбуждать свободные электроны, что и приводит (как в металлах) к отражению света. В диэлектриках такое отражение происходит в невидимой для глаза ультрафиолетовой части спектра.

Ковалентные кристаллы полупроводников (типа кремния) в отличие от ионных кристаллов-диэлектриков прозрачны в инфракрасной области спектра, так как энергия квантов этой частоты недостаточна для возбуждения свободных электронов. Поэтому кремний и германий на частотах 10^{11} – 10^{13} Гц используются как весьма совершенные и прозрачные материалы оптических элементов инфракрасной техники. Следовательно, эти типичные полупроводники в определенном частотном диапазоне играют роль весьма совершенных диэлектриков, в то время как обычно применяемые в оптике стекла и ионные кристаллы в инфракрасной области сильно отражают и поглощают электромагнитные волны (в этом диапазоне находятся собственные частоты колебаний кристаллической решетки). Таким образом, следует не разделять вещества на диэлектрики и полупроводники, а различать полупроводниковые и диэлектрические свойства кристаллов, обладающих энергетической щелью в спектре электронных состояний.

1.2. Электрические, электромеханические и электротепловые эффекты в диэлектриках

Для краткого описания основных физических явлений в диэлектриках проследим, как изменяются их свойства при различных внешних воздействиях. Свойства любого вещества можно разделить на четыре условных класса: механические, тепловые, электрические и магнитные. К механическим свойствам, отражающим внутренние связи между молекулами и атомами вещества, относятся упругость, прочность, твердость и вязкость. Тепловые свойства, обусловленные внутренней энергией движения молекул, атомов и валентных электронов, характеризуются тепловым расширением, теплоемкостью и теплопроводностью. К электрическим свойствам, связанным с переносом и смещением электрических зарядов в веществе, относятся электропроводность, поляризация, поглощение энергии (потери) и электрическая прочность. Магнитные свойства, обусловленные упорядочением магнитных моментов электронов в веществе, в большинстве диэлектриков (неферромагнитных) не играют особой роли. Однако в диэлектриках следует особо отметить их оптические свойства, которые по сути дела являются частным случаем электромагнитных свойств в оптическом диапазоне частот.

В табл. 1 описываются свойства диэлектриков методом «воздействие – отклик». В первую очередь выделяется изменение свойств диэлектриков под действием электрического поля. При воздействии на диэлектрик других полей (механического, теплового, магнитного), а также при действии излучений (свет, радиоактивность, быстрые частицы и др.) прежде всего рассматриваются изменения электрических свойств под влиянием этих факторов.

Таблица 1

Электрические, механические и тепловые «отклики» диэлектрика на воздействия внешних полей и теплоты

Воздействие	Отклик		
	Электрический	Механический	Тепловой
Электрическое поле E_m	Поляризация $P_n = \epsilon_0 \chi_{nm} E_m$ Электропроводность $J_n = \sigma_{nm} E_m$ Электрический пробой	Электрострикция $x_{kl} = R_{klmn} E_m E_n$ Обратный пьезоэффект $x_{kl} = d_{klm} E_m$	Диэлектрические потери $\Delta Q = \eta_{mn} E_n E_m$ Электротепловой эффект $\Delta Q = \xi_m E_m$
Механическое напряжение X_{kl}	Прямой пьезоэффект $P_i = d_{ikl} X_{kl}$	Упругая деформация $x_{mn} = s_{mnkl} X_{kl}$ Механическое разрушение $X \rightarrow X_{кр}, x \rightarrow \infty$	Упруготепловой эффект $\Delta Q = g_{kl} X_{kl}$
Изменение температуры ΔT	Пироэлектрический эффект $E_i = q_i \Delta T$	Термическое расширение $x_{mn} = \beta_{mn} \Delta T$	Теплопоглощение $\Delta Q = C \Delta T$ Плавление $T \rightarrow T_{кр}, s_{mnkl} \rightarrow \infty$

Многие явления, представляющие интерес для физики и технического применения диэлектриков (особенно в электронике), возникают при совместном воздействии на диэлектрик нескольких факторов, например света и электрического поля, света и механических напряжений и т. п.

Диэлектрические кристаллы и текстуры, применяемые в устройствах электронной техники, как правило, обладают анизотропией свойств (в ряде случаев эта анизотропия специально создается технологически или индуцируется полями). Поэтому, описывая воздействия различных факторов на свойства этих диэлектриков, необходимо использовать тензорные параметры.

Из приведенных в табл. 1 физических величин скалярами (тензорами нулевого ранга) являются: температура T , энергия Q , теплоемкость C . Скалярная величина полностью характеризуется одним числом и записывается без индексов.

Напряженность электрического поля E , поляризованность P , плотность тока I являются векторами, или тензорами первого ранга. Векторная величина характеризуется модулем и направленностью, компоненты векторов задаются обычно в виде трех проекций на координатные оси и условно записываются с одним индексом: E_i , P_j и I_l , где $i, j, l = 1, 2, 3$.

Диэлектрическая проницаемость ϵ_{ij} , проводимость σ_{nm} и другие физические величины, связывающие в линейном соотношении два вектора, являются тензорами второго ранга, и их компоненты принято обозначать с двумя индексами. К тензорам второго ранга относятся также механическое напряжение X_{kl} и механическая деформация x_{nm} . Тензоры второго ранга, описывающие те или иные свойства вещества, симметричны (характеризующая их матрица симметрична относительно главной диагонали), поэтому максимальное количество компонентов не превышает шести.

Ряд свойств кристаллов и текстур, перечисленных в табл. 1, описываются тензорами более высокого ранга – третьего и четвертого. Их компоненты записываются соответственно с тремя и четырьмя индексами.

Электрическое воздействие на диэлектрик приводит к ряду обратимых и необратимых физических явлений – не только электрических, но также механических и тепловых (табл. 1). Из электрических откликов отметим в первую очередь поляризацию, вследствие которой диэлектрик приобретает удельный электрический момент, называемый также поляризованностью P_n . В первом приближении поляризованность пропорциональна полю $P_n = \epsilon_0 \chi_{nm} E_m$, где $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{12}$ Ф/м – электрическая постоянная; χ_{nm} – тензор диэлектрической восприимчивости. Явление поляризации относится к обратимым явлениям – после выключения поля в диэлектрике обычно восстанавливается неполяризованное состояние. В сильных электрических полях пропорциональность между P и E нарушается (рис. 4, а) вследствие диэлектрической нелинейности, которая может быть учтена зависимостью $\chi_{nm} = \chi_{nm}(E_m)$.

На процессы поляризации диэлектриков обычно влияет изменение температуры, вследствие чего $\chi_{nm} = \chi_{nm}(T)$. Кроме того, при переменном напряжении диэлектрическая восприимчивость изменяется с частотой $\chi_{nm} = \chi_{nm}(\omega)$. Таким образом, этот важнейший для диэлектриков

параметр, характеризующий электрическую поляризацию, в ряде случаев является сложной функцией внешних воздействий $\chi_{nm} = \chi_{nm}(\omega, T, E_m)$. В случае сегнетоэлектриков-сегнетоэластиков имеет место также зависимость χ_{nm} от механической напряженности, а для сегнетоэлектриков с магнитным упорядочением – зависимость $\chi_{nm} = \chi_{nm}(H_m)$.

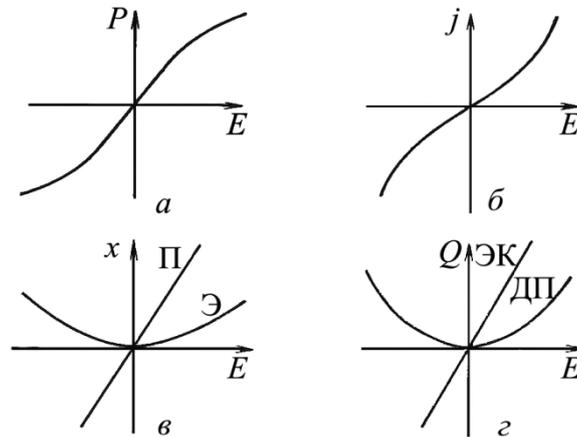


Рис. 4. Линейные и нелинейные отклики на электрическое воздействие на диэлектрики: *a* – поляризация; *б* – электропроводность; *в* – пьезоэффект (П) и электрострикция (Э); *г* – диэлектрические потери (ДП) и электрокалорический эффект (ЭК)

Вторым по значимости явлением, возникающим во всех диэлектриках при воздействии на них электрического поля (см. табл. 1), является электропроводность. Если электрическое поле невелико, то плотность возникающего тока пропорциональна полю $j_n = \sigma_{nm}E_m$, где σ_{nm} – тензор удельной объемной проводимости (или просто проводимости). Электропроводность относится к явлениям переноса.

В сильных электрических полях закон Ома нарушается (рис. 4, *б*), так что $\sigma_{nm} = \sigma_{nm}(E_m)$. Проводимость диэлектриков сильно зависит от температуры (рис. 2, *a*), поскольку тепловое движение атомов или молекул приводит к активации новых носителей заряда $\sigma_{nm} = \sigma_{nm}(T)$. В диэлектриках наблюдается также частотная зависимость проводимости $\sigma_{nm} = \sigma_{nm}(\omega)$. Таким образом, как и восприимчивость, проводимость диэлектриков зависит от температуры, частоты и напряженности электрического поля: $\sigma_{nm} = \sigma_{nm}(\omega, T, E_m)$. На проводимость магнитных диэлектриков могут существенно влиять магнитное поле и механическое воздействие, приводя соответственно к магнито- и тензорезистивным эффектам.

Возрастание проводимости в сильном электрическом поле может вызвать нарушение электрической прочности диэлектрика (устойчивого состояния с малой и неизменной во времени электропроводностью). Быстрый рост $\sigma_{nm}(E_m)$ приводит к электрическому пробое, когда электрический ток за счет ударной ионизации электронов возрастает в миллиарды раз, разрушая диэлектрик и превращая его в проводник тока. Аналогичный механизм наблюдается при оптическом пробое прозрачных диэлектриков при импульсном воздействии лазерных пучков с большой плотностью лучевой мощности.

Рассмотрим различные механические эффекты, возникающие под действием электрического поля, приложенного к диэлектрику.

Во всех диэлектриках во внешнем поле возникает электрострикция – деформация, пропорциональная квадратичной степени поля $x_{kl} = R_{klmn}E_mE_n$, где R_{klmn} – тензор электрострикции. Этот квадратичный электромеханический эффект заметно проявляется лишь в сильных полях (рис. 4, в) и обусловлен смещением электрических зарядов в диэлектрике при поляризации. Поэтому электрострикция, как и поляризация, является обратимым эффектом – при выключении поля деформация исчезает. В некоторых диэлектриках особой структуры наблюдается так называемая гигантская электрострикция, используемая в новейшей технике прецизионного позиционирования.

В твердых диэлектриках, обладающих нецентросимметричной структурой, за счет внутренних электрических полей «электрострикционное» деформированное состояние является основным и равновесным. В этом случае во внешнем поле наблюдается линейный электромеханический эффект, при котором деформация пропорциональна первой степени поля (нечетный эффект): $x_{kl} = d_{klm}E_m$, где d_{klm} – тензор третьего ранга – пьезомодуль (табл. 1). Этот эффект также обратим: при $E_m = 0$ $x_{kl} = 0$. Как видно на рис. 4, в, знак механической деформации при линейном эффекте изменяется при перемене полярности E_m , а сам эффект может быть выражен гораздо сильнее, чем электрострикция. Линейный электромеханический эффект называется обычно обратным пьезоэффектом (прямой пьезоэффект заключается в появлении поляризации при механическом сжатии или растяжении кристалла).

Таким образом, электромеханический эффект, т. е. деформация диэлектрика при воздействии на него электрического поля, в общем случае состоит из линейной и квадратичной частей $x_{kl} = d_{klm}E_m + R_{klmn}E_mE_n$. Линейная часть, обусловленная обратным пьезоэффектом, наблюдается только в твердых диэлектриках с нецентросимметричной структурой и заметно проявляется уже в слабых электрических полях.

Квадратичный эффект имеет место во всех диэлектриках, но в слабых электрических полях практически незаметен (за исключением сегнетоэлектриков).

Кроме электрических и механических «откликов» воздействие поля на диэлектрики приводит к тепловым эффектам (табл. 1). Уравнение $\Delta Q = \eta_{mn} E_m E_n$ характеризует еще один квадратичный по полю эффект – диэлектрические потери (рис. 4, з) – необратимый переход электрической энергии в тепловую. В переменных электрических полях потери в диэлектрике обусловлены главным образом инерционностью медленных механизмов поляризации, а также потерями на электропроводность. В постоянном поле потери обусловлены только электропроводностью (джоулева теплота). Как поляризационные потери, так и мощность джоулевых потерь пропорциональны квадрату поля.

Однако в кристаллах-пироэлектриках возможен не только квадратичный, но и линейный электротепловой эффект, при котором $\Delta Q = \xi_m E_m$. Как видно из формулы, в зависимости от полярности E_m возможен не только нагрев, но и охлаждение диэлектрика в приложенном электрическом поле. Этот эффект является обратимым и называется электрокалорическим, а параметр ξ_m – электрокалорической константой. В полупроводниках линейным электротепловым эффектом является эффект Пельтье.

Таким образом, физические явления, возникающие в диэлектриках при воздействии электрического поля (табл. 1), весьма разнообразны. Одни из этих явлений (связанные с поляризацией) возможны только в диэлектриках; другие (электропроводность) в диэлектриках проявляются незначительно. Некоторые из перечисленных явлений (электрострикция, потери, поляризация) происходят во всех диэлектриках, другие возможны лишь в кристаллах с особенной структурой (пьезоэффект, электрокалорический эффект).

Механическое воздействие на диэлектрик приводит не только к появлению упругой деформации $x_{nm} = s_{mnkl} X_{kl}$ (s_{mnkl} – тензор упругой податливости), но также к электрическим и тепловым эффектам (табл. 1). Особыми свойствами обладают нецентросимметричные диэлектрические кристаллы: в них при воздействии механических напряжений возникает прямой пьезоэффект – возникает поляризованность, пропорциональная механической деформации $P_i = d_{ikl} X_{kl}$. Таким образом, линейный электромеханический эффект (пьезоэффект) может быть как прямым, так и обратным (рис. 4, в). В то же время квадратичный электромеханический эффект (электрострикция) не имеет механоэлектрического аналога: в диэлектрике с центросимметричной

структурой однородные механические напряжения или деформации не могут вызвать электрическую поляризацию.

В табл. 1 упоминается также упруготепловой эффект $\Delta Q = g_{kl}X_{kl}$ (g_{kl} – упруготепловой тензор), когда механическая деформация диэлектрика сопровождается выделением или поглощением теплоты. Величина этого эффекта обычно невелика.

Тепловое воздействие на диэлектрики изменяет практически все их свойства, поскольку влияет и на диэлектрическую восприимчивость, и на проводимость, и на другие параметры, характеризующие электрические, механические и тепловые свойства вещества. Но, кроме того, при изменении температуры диэлектрика возникает ряд линейных эффектов (табл. 1), описываемых простыми соотношениями с различными коэффициентами.

При нагревании или охлаждении диэлектрик, как и любое вещество, запасает или отдает некоторое количество тепла, пропорциональное изменению температуры $\Delta Q = C\Delta T$, где ΔQ – теплота; C – теплоемкость; ΔT – изменение температуры. Неоднородный нагрев диэлектрика и образование в нем градиента температур ΔT_j приводит к переносу тепла (явление теплопроводности $J_{Qi} = \lambda_{ij}T_i$, где J_{Qi} – поток тепла; λ_{ij} – тензор коэффициентов теплопроводности).

Изменение температуры приводит также к термоупругим явлениям, например термическому расширению или сжатию $x_{nm} = \beta_{mn}\Delta T$ (табл. 1), что обусловлено асимметрией колебаний атомов кристалла, роль которой усиливается с повышением интенсивности тепловых колебаний (β_{mn} – коэффициент термического расширения).

Кроме этих тепловых и термоупругих явлений, свойственных всем кристаллам, в диэлектриках в ряде случаев возникают различные тепло-электрические эффекты. В зоне контакта различных диэлектриков и полупроводников (а также металлов) может возникнуть термо-ЭДС, величина которой зависит от разности температур между двумя контактами и различия в работе выхода электронов. При высоких температурах возможны термоэлектронная и термоионная эмиссии с поверхности диэлектриков. В диэлектриках, длительное время подвергавшихся воздействию электрического поля или облучения, нагревание приводит к появлению термостимулированных токов деполяризации (ТСД).

В некоторых нецентросимметричных кристаллах при изменении температуры наблюдается пьроэлектрический эффект: возникает электрическое напряжение, полярность которого изменяется в зависимости от того, нагревается кристалл или охлаждается: $E_i = q_i\Delta T$, где q_i – вектор пьроэлектрического коэффициента (табл. 1). Пьроэлектричество

обусловлено спонтанной (самопроизвольной) поляризацией таких кристаллов (пироэлектриков). В равновесном состоянии при неизменной температуре электрическое поле, сопутствующее спонтанной поляризации, не проявляется, так как оно экранировано электрическими зарядами, притекающими к пироэлектрику из внешней среды или за счет электропроводности кристалла. Однако при изменении температуры изменяющаяся спонтанная поляризованность не успевает скомпенсироваться, вследствие чего и наблюдается пироэффект.

Как следует из табл. 1, в полной мере справедливой только для полярных диэлектриков, для конденсированных фаз при превышении некоторых пороговых величин воздействующих полей происходят необратимые или обратимые изменения агрегатного состояния. Это электрический пробой, механическое разрушение, плавление, возгонка или их некая совокупность.

В пироэлектрических кристаллах упругие, тепловые и электрические свойства взаимосвязаны. На рис. 5 приведена диаграмма этих связей – в виде двух треугольников с соединенными вершинами.

Девять линий, соединяющих вершины, символизируют девять линейных эффектов, возможных в полярных кристаллах. Три линии этой диаграммы, соединяющие вершины внутреннего и внешнего треугольников, относятся соответственно только к тепловым, электрическим и механическим взаимодействиям.

Линия, соединяющая правые вершины, символизирует соотношение $\Delta Q = C\Delta T$, описывающее связь тепловых параметров кристалла. Линия, соединяющая верхние вершины треугольников, связывает электрические параметры кристалла при индуцированной поляризации $P_i = \epsilon_0\chi_{ij}E_j$. В левых вершинах диаграммы отображены механические свойства кристалла $X_{kl} = C_{mnkl}x_{mn}$ – закон Гука (C_{mnkl} – тензор упругой жесткости).

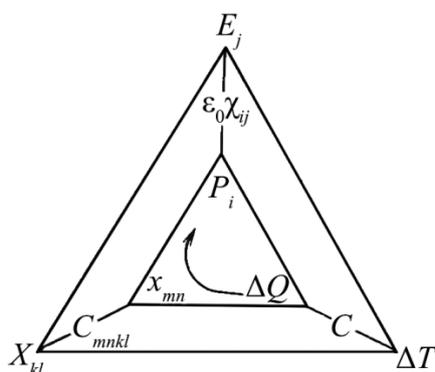


Рис. 5. Диаграмма связей тепловых (ΔT , ΔQ), электрических (P_i , E_j) и механических (X_{kl} , x_{mn}) свойств полярного диэлектрика

Шесть сторон треугольников диаграммы символизируют линейные эффекты, связывающие тепловые, упругие и электрические свойства полярного кристалла. В частности, нижние (горизонтальные) линии относятся к термоупругим явлениям – термическому расширению $x_{mn} = \beta_{mn}\Delta T$ и др. В зависимости от того, как реализуется процесс – адиабатически ($\Delta Q = 0$) или изотермически ($\Delta T = 0$), а также от механических условий, в которых находится кристалл, – «свободен» ($X_{kl} = 0$, т. е. разрешены деформации) или «зажат» ($x_{nm} = 0$, запрещены деформации) – термоупругие эффекты могут описываться различными линейными соотношениями.

При этом возможна и различная направленность этих эффектов: первичным воздействием может быть тепловое, а отклик – механический (изменение деформации x_{nm} или напряжений X_{kl}), или, наоборот, первичным воздействием является механическое возмущение кристалла, а тепловые реакции вторичны (например, при растяжении кристалла он должен охлаждаться, а при сжатии – нагреваться).

Левая часть диаграммы на рис. 5 соответствует электромеханическим явлениям. Если первичным возмущением равновесного состояния является механическая деформация x_{nm} (кристалл свободен) или механическое напряжение X_{kl} (кристалл зажат), то электрическими откликами на это воздействие для разомкнутого кристалла будет появление электрического поля $E_i = h_{imn}x_{mn}$ или $E_i = g_{ikl}X_{kl}$. Для короткозамкнутого кристалла электрическим откликом является возникновение поляризованности $P_j = e_{jmn}x_{mn}$ или $P_j = d_{jkl}X_{kl}$. Таким образом, в зависимости от граничных условий прямой пьезоэффект описывается четырьмя линейными соотношениями.

Обратному пьезоэффекту соответствуют аналогичные соотношения: первичным возмущением в этом случае является электрическое поле (для разомкнутого кристалла) или поляризация (для короткозамкнутого), а отклики также определяются двумя предельными механическими условиями (кристалл свободен и кристалл зажат).

Правая часть диаграммы (рис. 5) характеризует электротепловые эффекты в полярном кристалле. Пироэлектрический эффект возникает, когда возмущающим фактором является тепловое воздействие, а отклик имеет электрическую природу. В зависимости от характера термодинамического процесса (изотермический при $\Delta T = 0$ или адиабатический, если $\Delta Q = 0$) и от электрических условий, в которых находится кристалл (короткозамкнут или разомкнут), возможны четыре варианта приведенного выше уравнения пироэффекта: $P_i = p_i\Delta T$, $P_i = p'_i\Delta Q$, $E_j = q'_j\Delta T$, $E_j = q'_j\Delta Q$. Электрокалорический эффект, очевидно, обратен

пироэлектрическому и также может быть описан четырьмя различными линейными соотношениями в зависимости от граничных условий.

Одним из важных следствий связи электрических, тепловых и упругих эффектов в полярных кристаллах является появление вторичных («ложных») эффектов, путь которых можно проследить по приведенной диаграмме. Например, в пьезоэлектриках можно наблюдать вторичный пироэффект (путь которого указан стрелкой внутри диаграммы на рис. 5), когда тепловое расширение кристалла приводит к появлению поляризации из-за пьезоэффекта. Другим следствием этой взаимосвязи является зависимость протекания тепловых, электрических или механических процессов в полярных кристаллах от условий, в которых они находятся. Например, теплоемкость короткозамкнутого пироэлектрика C^E отличается от теплоемкости C^P разомкнутого кристалла; разными окажутся и теплоемкости свободного (C^X) и механически зажатого (C^x) кристаллов. Точно так же упругие постоянные в законе Гука для полярного кристалла зависят от того, является кристалл короткозамкнутым (c^E) или разомкнутым (c^P), а также от того, исследуется зависимость $X(x)$ в изотермических (c^T) или адиабатических (c^S) условиях.

Магнитное поле, как отмечалось, в большинстве случаев не изменяет существенно свойств диэлектриков, которые преимущественно являются диамагнетиками или парамагнетиками. Магнитные воздействия на диэлектрик используются главным образом в магнитной спектроскопии, позволяющей исследовать микроструктуру дефектов и критические явления в окрестностях фазовых переходов в диэлектриках. Важнейшие из спектроскопических методов исследования диэлектриков – электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) и ядерный магнитный резонанс (ЯМР).

Различные магнитомеханические явления (магнитострикция, пьезомагнитный эффект) существенно проявляются лишь в диэлектриках с ферро- и парамагнитными свойствами, так же как и магнитокалорический эффект, который в парамагнетиках настолько значителен, что находит применение в криогенной технике для получения сверхнизких температур. Обычно диэлектрические и магнитные свойства веществ в значительной мере независимы. Исключением являются сегнетомагнетики, в которых магнитная (спиновая) подсистема сильно связана со спонтанно поляризованной кристаллической решеткой (фононной подсистемой). В этих веществах могут заметно проявляться различные магнитоэлектрические эффекты. Например, магнитное поле может смещать сегнетоэлектрическую точку Кюри и влиять на диэлектрическую восприимчивость, а электрическое поле может управлять частотой и силой ферромагнитного резонанса.

1.3. Оптические явления в диэлектриках

Техника связи, приборостроение, электроника и вычислительная техника все в большей степени осваивают оптический диапазон частот электромагнитных волн. В соответствующих устройствах наряду с полупроводниками широко применяются различные диэлектрики, в том числе и с управляемыми оптическими параметрами.

Физические явления, которые при этом используются, весьма многообразны (рис. 6). В основе этих явлений лежит зависимость оптических свойств некоторых прозрачных материалов от направления распространения в них света (анизотропия) и воздействия внешних полей и светового излучения.

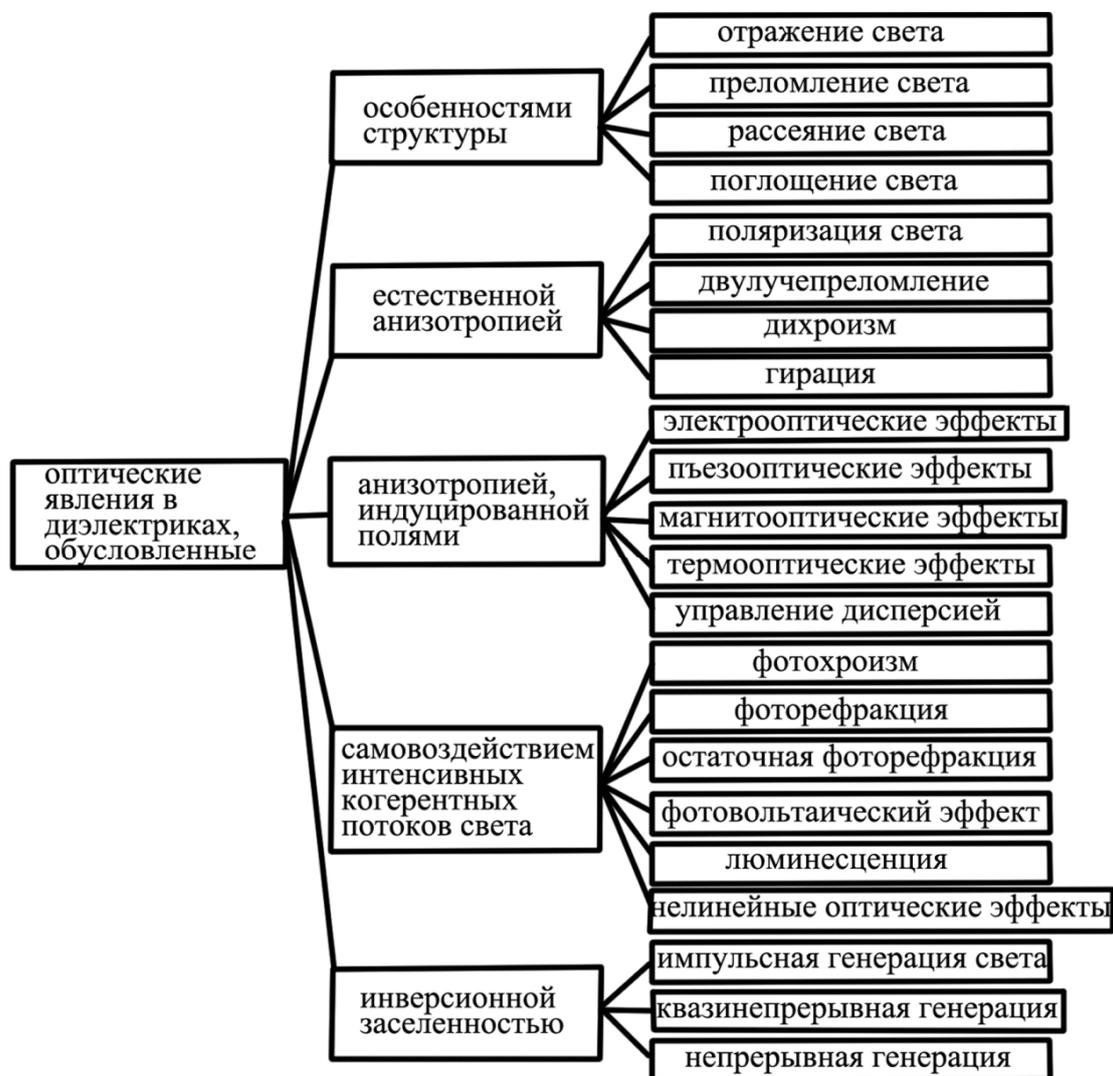


Рис. 6. Классификация оптических эффектов в диэлектриках

Оптическая анизотропия – следствие анизотропии электронной структуры, которая, в свою очередь, определяется кристаллическим строением и физическими свойствами диэлектриков. Эта анизотропия может быть как естественной (присущей равновесному состоянию кристалла), так и индуцированной внешними полями – электрическим, механическим или тепловым. При этом интенсивность света может не иметь принципиального значения или, напротив, играть определяющую роль.

Многочисленные оптические явления в активных диэлектриках обусловлены: естественной анизотропией свойств диэлектрика; воздействием внешних полей; самовоздействием световой волны; появлением инверсной заселенности в лазерных средах; особенностями жидкокристаллического состояния.

Кроме того, в активных диэлектриках, как и в обычных, наблюдаются отражение и преломление света, вызванные оптической плотностью среды.

Как в анизотропных, так и в изотропных средах происходят рассеяние и поглощение (абсорбция) света, а при изменении частоты световой волны наблюдается дисперсия – изменение коэффициентов преломления, отражения и поглощения света.

Оптические эффекты, обусловленные естественной анизотропией (рис. 6). Многие важные оптические явления имеют место только в анизотропных средах, и часть из них обусловлена естественной анизотропией диэлектрических кристаллов и текстур. Одним из важнейших свойств анизотропной среды является поляризация света.

Естественный свет обычно не поляризован, но при его распространении в анизотропном диэлектрике электромагнитные волны возбуждают вторичные осцилляции, интенсивность и поляриность которых определяется анизотропией среды, вследствие чего свет приобретает поляризацию.

В линейно поляризованной волне колебания электрического вектора происходят в одной плоскости. Круговая поляризация света возникает при сложении взаимно перпендикулярных линейно поляризованных волн одинаковой амплитуды. В случае разных амплитуд этих волн свет, проходящий через анизотропный диэлектрик, оказывается поляризованным эллиптически. Кроме поляризации проходящего и отраженного света в анизотропных оптических средах происходят другие оптические явления, важные для технического использования этих материалов.

Двойное лучепреломление возникает в анизотропных диэлектриках вследствие того, что показатель преломления света зависит от направления его распространения и поляризации. Свет, падающий на оптически изотропные среды (стекла, кубические кристаллы, нетекстурированные полимеры), отражается и преломляется по обычным законам оптики. В случае анизотропных сред (низкосимметричных кристаллов, оптически анизотропных текстур и др.) это справедливо лишь для падения света вдоль главных оптических осей кристалла. Световая волна, падающая под углом к оптической оси, индуцирует в анизотропной среде две волны, поляризованные перпендикулярно друг другу.

В одноосных кристаллах скорость одной из этих волн («обыкновенной» волны) не зависит, как и в стеклах, от направления ее распространения. Однако скорость другой («необыкновенной» волны) изменяется с направлением, что и приводит к двойному лучепреломлению. В двухосных кристаллах скорость обеих волн зависит от направления их распространения и также наблюдается двулучепреломление. Его можно индуцировать и в изотропных средах электрическим полем или механической деформацией, превращающих среду в оптически анизотропную.

Дихроизм – свойство анизотропных сред по-разному поглощать свет, распространяющийся в разных направлениях, или свет разной поляризации. От направления распространения световой волны зависит, таким образом, не только коэффициент преломления, но и коэффициент поглощения оптических волн. Это явление обусловлено дисперсией (частотным изменением) показателя преломления, которая в анизотропной среде происходит в разных частотных диапазонах – в зависимости от направления распространения света и его поляризации. Дихроизм (в общем случае – плеохроизм) объясняется анизотропией поглощения света.

Вследствие зависимости дисперсии света от поляризации (или от направления распространения света) в анизотропной дихроичной среде возникает анизотропная окраска кристалла или оптической текстуры, что используется, например, для получения цветных изображений на плоских экранах. Как и двулучепреломление, дихроизм используется для получения линейно поляризованного света из неполяризованных световых пучков (с этой целью обычно применяются дихроичные полимерные пленки – поляризаторы).

Дихроизмом некоторых кристаллов и текстур можно управлять с помощью внешних полей.

Гирация, или вращение плоскости поляризации света, является еще одним примером оптических эффектов в анизотропных кристаллах. Плоскость колебания поляризованного светового луча по мере распространения его в оптически активном кристалле изменяет свою ориентацию – вращается. Величина угла гирации зависит от длины пути оптического луча в кристалле и от структуры кристалла. Наибольшей оптической активностью обладают жидкие кристаллы. Объясняется гирация асимметрией электронного строения оптически активной среды: поляризация светового луча вынужденно следует за «винтовым» структурным расположением связанных в молекулах электронов – вторичных осцилляторов, возбуждаемых в кристалле проходящим светом. В некоторых кристаллах гирация может возникать или изменяться во внешних (управляющих) полях.

Влияние внешних полей на оптические свойства диэлектриков. Изменяя расстояния между атомами и молекулами, их взаимодействие, внешние поля управляют оптическими свойствами диэлектриков. Если управляющее поле электрическое, соответствующий эффект называют электрооптическим; при воздействии на диэлектрик механических напряжений, вызывающих деформации, возникают упругооптические эффекты, а вследствие изменения магнитного поля или температуры происходят соответственно магнито- и термооптические явления.

Например, к электрооптическим эффектам относится явление электрогирации – вращение плоскости поляризации света в приложенном электрическом поле. Электрически управляемая оптическая активность может быть как линейной, так и квадратичной и используется для исследования изменения симметрии в кристаллах при фазовых переходах, а также в некоторых оптических устройствах.

Электрическое управление дихроизмом находит широкое применение в разных областях оптоэлектроники. В жидких кристаллах с красителями этот эффект используется для цветного телевидения с плоским экраном. Близким к электродихроизму является электрохромный эффект – электрическое управление коэффициентом поглощения света. В прозрачных поликристаллических сегнетоэлектриках (керамике типа цирконата-титаната свинца-лантана (ЦТСЛ)) электрохромный эффект обусловлен рассеянием света на стенках сегнетоэлектрических доменов: в отсутствие поля свет рассеивается на доменах и керамика непрозрачна, электрическое поле приводит к ориентации и слиянию доменов и к просветлению оптической керамики. Электрохромный эффект используется не только для модуляции света

в различных оптических приборах, но и, например, для светозащитных очков с электрическим управлением прозрачностью.

Важнейшими электрооптическими эффектами являются эффекты Поккельса и Керра (линейный и квадратичный). Эффект Керра, как и электрострикция, наблюдается в любых диэлектриках, в то время как эффект Поккельса имеет место только в нецентросимметричных кристаллах (подобно пьезоэффекту). Оба эффекта широко используются в технике оптической связи и приборостроении для модуляции, переключения и других видов электрического управления световыми сигналами. Электрическое поле изменяет также коэффициент отражения света; электроотражение – один из современных методов исследования оптических и динамических свойств кристаллов.

Пьезооптические (или упругооптические) явления возникают при деформации различных диэлектриков. При неоднородной деформации оптически изотропное вещество (стекло или полимер) приобретает анизотропные свойства, а в анизотропных кристаллах деформация изменяет оптические параметры. Поэтому в деформированных диэлектриках изменяются условия распространения света, что может быть использовано в целях управления. Соответствующие пьезооптические коэффициенты весьма велики в кристаллах с высокой упругой податливостью – сегнетоэластиках и параэластиках. Создавая в них упругие волны (в динамическом режиме этот эффект обычно называют акустооптическим), можно изменять направление распространения светового луча: волны деформаций большой амплитуды служат своеобразной дифракционной решеткой. Изменяя частоту и амплитуду упругих волн, можно управлять направлением распространения светового пучка (получать пространственное сканирование), что находит применение в вычислительной технике и других областях электроники. Соответствующее научно-техническое направление – акустооптика – использует дифракцию света на упругих волнах в кристалле как для исследования свойств анизотропных кристаллов, так и для разработки технических приборов – дефлекторов, сканеров, перестраиваемых оптических фильтров и др.

Магнитные воздействия на прозрачные диэлектрики исследуются и используются в магнитооптике. Под действием магнитного поля наблюдается магнитогирация (эффект Фарадея), когда плоскость поляризации линейно поляризованного света вращается, причем угол поворота зависит от величины поля, длины пути светового луча в диэлектрике и свойств диэлектрика. Причиной магнитогирации является изменение в магнитном поле электронных свойств диэлектрика,

вследствие чего оптический показатель преломления становится разным для света разной поляризации.

Кроме эффекта Фарадея в магнитооптике исследуются и находят техническое применение линейный и квадратичный магнитооптические эффекты, магнитодихроизм и другие явления, аналогичные электрооптическим. В полупроводниках и диэлектриках с повышенной проводимостью наблюдается также фотомагнитный эффект – появление фото-ЭДС при освещении кристалла в магнитном поле.

Изменения оптических свойств происходят также в температурном поле – в неоднородно нагретых слоях диэлектриков. Соответствующие термооптические эффекты особенно сильно проявляются в жидких кристаллах. На их основе базируется термография и индикация высокочастотных излучений: некоторые жидкие кристаллы изменяют окраску уже при весьма небольшом изменении температуры, причем цветное изображение на пленке жидкого кристалла соответствует исследуемому тепловому полю.

Оптические эффекты, зависящие от интенсивности света (рис. 6). Под действием света в некоторых диэлектриках изменяется коэффициент оптического поглощения (фотохромный эффект), вследствие чего в освещаемой области диэлектрик изменяет прозрачность и окраску. Спектр оптического поглощения фотохромного диэлектрика изменяется под действием световых квантов за счет фотохимических реакций, перестройки валентных связей между атомами и появления центров поглощения (неорганические вещества) или из-за изменения конфигурации молекул (органические вещества). Из различных фотохромных материалов чаще всего используются силикатные стекла с примесями галогенидов серебра или специальные полимеры.

Фотохромный эффект является обратимым и не требует проявления изображения. Время фотозаписи может быть как большим (до 10^5 с), так и малым (до 10^{-8} с). Время хранения изображения также весьма различается для разных фотохромных материалов. «Стирание» фотохромной записи можно осуществить простым прогревом диэлектрика.

Прозрачность фотохромных диэлектриков автоматически изменяется в зависимости от интенсивности и длительности освещения: например, чем ярче свет, тем менее прозрачным становится материал (эффект «автоматической шторы»). Кроме таких очевидных технических применений, как светозащитные очки и окна с управляемой прозрачностью, фотохромные материалы используются в ряде устройств приборостроения и вычислительной техники (при обработке и записи оптической информации).

Эффект фоторефракции состоит в том, что в весьма интенсивном свете (генерируемом лазером) изменяется оптический коэффициент преломления диэлектрика в местах повышенного уровня освещенности. В мощных импульсах лазерного излучения за счет фоторефракции происходит самофокусировка лазерного пучка, распространяющегося в диэлектрике. В центре луча напряженность светового электрического поля выше и поэтому выше коэффициент оптического преломления (который увеличивается с напряженностью поля).

Для оптоэлектроники большой интерес представляет эффект остаточной фоторефракции, имеющий место только в ацентричных кристаллах в лазерных полях невысокой и средней мощности. Суть этого явления заключается в том, что при воздействии света с энергией фотонов, превышающей пороговую, на примесях или ионах переменной валентности (в частности, ниобия в кристалле, например ниобата лития) происходит перераспределение электрических зарядов, локально изменяющее внутреннее электрическое поле. За счет электрооптического эффекта появляются соответствующие локальные изменения коэффициента преломления. Индуцированное светом «оптическое повреждение» может оставаться в кристалле длительное время; оно стирается прогревом или сплошной засветкой кристалла потоком фотонов с надпороговой энергией. Остаточная фоторефракция используется для обратимой записи оптической информации в объеме кристалла, например в виде голограмм.

Фотовольтаический эффект заключается в том, что в некоторых кристаллах при освещении (в примесной или собственной области спектра) свет генерирует стационарный фотовольтаический ток, если электроды, нанесенные на диэлектрик, замкнуты. В случае разомкнутых электродов на кристалле возникает фотовольтаическое напряжение. В сегнетоэлектриках это напряжение достигает 10^4 – 10^5 В, т. е. наблюдается аномальный фотовольтаический эффект. Механизм этого эффекта обусловлен фотоэлектронными переходами (обычно с примесных уровней в зону), причем наличие внутреннего поля в окрестности примесных атомов приводит к высокой энергии фотоэлектронов.

Люминесценция возникает в некоторых диэлектриках и полупроводниках в виде вторичного излучения света с частотой, меньшей, чем частота возбуждающего света. Фотолюминесценция обусловлена наличием в диэлектрике примесных центров, поглощающих фотоны падающего света с частотой ν , которые возбуждают в диэлектрике нестационарные электронные состояния. Затем происходит релаксация этих состояний и испускание квантов вторичного света на частоте $\nu' < \nu$.

Например, кристалл или полимер, поглощающий высокочастотное (невидимое) ультрафиолетовое излучение, может испускать свет в видимом диапазоне. Когда вторичное излучение происходит непосредственно во время облучения диэлектрика более жестким излучением, описанное явление называется флуоресценцией. Если же вторичное излучение происходит со значительной временной задержкой, то эффект называется фосфоресценцией. Оба этих эффекта используются в технике.

Люминесценция может быть следствием не только облучения: источником энергии вторичного излучения может служить электрическое поле (электролюминесценция), упругие волны в кристалле (акустолюминесценция), облучение быстрыми частицами, химические реакции в веществе и др.

Механизм излучения света люминофорами представляет собой квантовые переходы в многоуровневых системах: источник возбуждения переводит электроны некоторых атомов люминофора в возбужденное состояние, которое является метастабильным. Возвращаясь на основной уровень, электроны излучают кванты света – производят люминесценцию.

Принцип действия квантовых генераторов электромагнитных волн (лазеров в оптическом диапазоне и генераторов СВЧ-диапазона) близок к явлению люминесценции. Однако излучение квантового генератора образуется в результате согласованного вынужденного излучения электромагнитных волн во всем объеме активного вещества и поэтому в отличие от люминесценции обладает огромной когерентностью. В создаваемых при этом чрезвычайно высоких плотностях светового потока напряженность электрического поля выше 10^8 В/см. Такие поля соизмеримы с величиной полей в молекулах и атомах, в результате чего в прозрачных веществах – диэлектрических средах – при взаимодействии с ними наблюдается оптическая нелинейность – зависимость коэффициента преломления от напряженности электрического поля.

К нелинейным оптическим явлениям относится большая совокупность оптических взаимодействий, наблюдаемых в тех случаях, когда оптические поля одного или нескольких лазерных пучков, распространяющихся в материале, достаточно велики, чтобы индуцировать поля поляризации, пропорциональные произведению двух или нескольких взаимодействующих полей. Эти нелинейные поля поляризации излучают на кратных или непрерывно параметрически изменяющихся частотах с амплитудой, возрастающей пропорционально увеличению длины когерентного взаимодействия, т. е. при условии оптического

согласования фаз. Таким образом обеспечиваются генерация гармоник основного излучения (при использовании квадратичной и кубической нелинейности), суммовых и разностных частот, сопряжение фаз – обращение волнового фронта, оптическая бистабильность и переключение, параметрическое плавное преобразование частоты и др. Кроме того, к нелинейной оптике относится ряд спектральных эффектов типа когерентного комбинационного антистоксова рассеяния или вынужденного рассеяния Манделъштама – Бриллюэна. Все эти эффекты порознь и в совокупности создают возможность разработки большого многообразия нелинейно-оптических устройств и систем.

1.4. Некоторые физические основы модуляции оптического излучения

Перспективы дальнейшего расширения областей применения лазеров во многом зависят от разработки эффективных методов и устройств управления лазерным излучением. Это целенаправленный процесс изменения основных свойств излучения: амплитуды, частоты, фазы и поляризации, называемый модуляцией. В соответствии с перечисленными управляемыми свойствами различают четыре типа модуляции: амплитудную, частотную, фазовую и поляризационную. Кроме этого различают модуляцию внешнюю и внутреннюю. Внутренняя модуляция – это воздействие на параметры самого квантового генератора, т. е. управление процессом генерации. Внешняя модуляция – это модуляция излучения, покинувшего квантовый генератор. Поскольку регистрация излучения, модулированного по частоте, фазе и поляризации, сопряжена с определенными техническими трудностями, на практике все виды модуляции преобразуют в амплитудную либо непосредственно в модуляторе, либо с помощью специальных устройств.

Распространение плоской монохроматической волны в изотропной среде описывается выражением:

$$A = A_0 \cos \left(\omega t - \frac{2\pi}{\lambda} nl \right) \exp^{(-z/l)}, \quad (1)$$

где A – амплитуда электрического вектора электромагнитной волны; A_0 – начальная амплитуда электрического вектора при вхождении волны в среду; ω – циклическая частота излучения; t – время; λ – длина волны; n – коэффициент преломления среды; l – длина оптического пути в среде; z – коэффициент поглощения.

Из уравнения (1) видно, что модуляция может быть осуществлена путем управления одним из следующих параметров: n , l или z . Изменение оптической длины и коэффициент поглощения используются, главным образом, при управлении генерацией оптических квантовых генераторов. Наибольшее значение для всех видов модуляции имеют методы управления коэффициентом преломления, основанные на электрооптических эффектах зависимости коэффициента преломления от напряженности электрического поля E , приложенного к среде.

Электрооптический эффект в общем виде может быть описан выражением:

$$\Delta\left(\frac{1}{n^2}\right) = rE + RE^2, \quad (2)$$

где r – линейный электрооптический коэффициент; E – напряженность электрического поля; R – квадратичный электрооптический коэффициент; E – напряженность электрического поля.

В твердых телах линейное изменение n в зависимости от E называют эффектом Поккельса, а квадратичную зависимость n от E – эффектом Керра.

Большинство кристаллов оптически анизотропны, поэтому оптические свойства среды в общем случае характеризуют тремя коэффициентами преломления n_x , n_y и n_z . Вследствие анизотропии в кристаллах наблюдается двойное лучепреломление: луч света разбивается на два луча, которые имеют различные скорости распространения в кристалле в одном направлении, т. е. характеризуются различными коэффициентами преломления. Поскольку скорости распространения этих лучей различны, то при прохождении через кристалл толщиной l возникает разность фаз φ , равная:

$$\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} l(n_1 - n_2) = \frac{2\pi}{\lambda} lB_{12}, \quad (3)$$

где l – толщина кристалла; n_1 и n_2 – коэффициенты преломления обоих лучей; $B_{12} = (n_1 - n_2)$ – двойное лучепреломление кристалла в данном его положении по отношению к исходному световому лучу.

Выбрав кристаллографическую систему координат с помощью коэффициентов преломления n_x , n_y и n_z , можно построить некоторую поверхность второго порядка:

$$\left(\frac{x}{n_x}\right)^2 + \left(\frac{y}{n_y}\right)^2 + \left(\frac{z}{n_z}\right)^2 = 1. \quad (4)$$

Эта поверхность, представляющая эллипсоид показателей преломления, называется оптической индикатрисой (ОИ). Оптическая индикатриса строится на величинах показателей преломления, отложенных в направлении колебания вектора индукции электрического поля соответствующей световой волны, т. е. отложенных в направлении, перпендикулярном к направлению распространения волны (см. рис. 7).

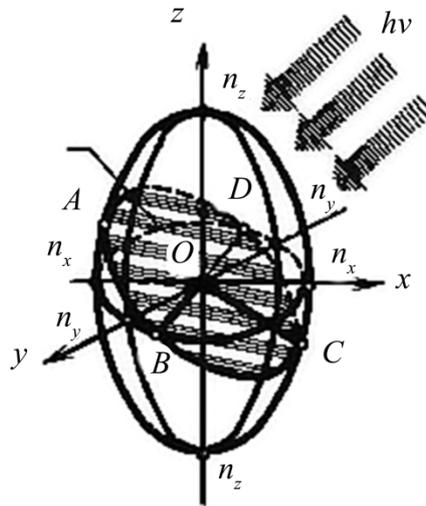


Рис. 7. Оптическая индикатриса одноосного кристалла

При построении ОИ необходимо учитывать диэлектрическую проницаемость кристалла, представляющую собой тензор второго ранга:

$$\epsilon_{ij} = \begin{pmatrix} \epsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{33} \end{pmatrix}. \quad (5)$$

В общем виде в ортогональной системе кристаллофизических координат уравнение ОИ описывает ее как трехосный эллипсоид:

$$\frac{x^2}{\epsilon_{11}} + \frac{y^2}{\epsilon_{22}} + \frac{z^2}{\epsilon_{33}} = 1. \quad (6)$$

Принимая во внимание, что величиной, обратной диэлектрической проницаемости, является диэлектрическая непроницаемость:

$$\frac{1}{\epsilon_{ij}} = a_{ij}, \quad (7)$$

уравнение ОИ в отсутствие электрического поля можно записать через соответствующие компоненты этого тензора второго ранга – поляризационные константы:

$$a_{11}^{\circ}x^2 + a_{22}^{\circ}y^2 + a_{33}^{\circ}z^2 = 1, \quad (8)$$

где индексом $^{\circ}$ отмечаем отсутствие электрического поля.

Таким образом, ОИ предстает перед нами как характеристическая поверхность тензора диэлектрической непроницаемости. Для веществ с электронной поляризуемостью справедливы уравнения:

$$\varepsilon = n^2; \quad n_x = \sqrt{\varepsilon_{11}}; \quad n_y = \sqrt{\varepsilon_{22}}; \quad n_z = \sqrt{\varepsilon_{33}} \quad (9)$$

и уравнение (6) можно представить как:

$$\frac{x^2}{n_x^2} + \frac{y^2}{n_y^2} + \frac{z^2}{n_z^2} = 1. \quad (10)$$

ОИ позволяет определить и показатели преломления двух волн, распространяющихся в кристалле в данном направлении, и направления их колебаний. Для этого через центр ОИ проводят плоскость, перпендикулярную направлению распространения волны. Линия пересечения этой плоскости с эллиптической (в общем случае) поверхностью ОИ представляет собой эллипс, две полуоси которого указывают направления колебаний проходящих волн и (в соответствующем масштабе) величину показателей преломления этих волн. Иными словами, волна, распространяющаяся в кристалле в данном направлении, не может иметь произвольно расположенные взаимно перпендикулярные плоскости колебаний. Эти плоскости строго определяются ОИ. В изотропной среде, где $n_x = n_y = n_z$, индикатриса имеет вид шара, т. е. волна распространяется во всех направлениях с одинаковой скоростью. Среда, которая характеризуется двумя коэффициентами преломления $n_o = n_x = n_y$ и $n_z = n_e$, называется оптически одноосной средой; причем n_o – коэффициент преломления обыкновенного луча, а n_e – коэффициент преломления необыкновенного луча.

В оптически одноосной среде двойное лучепреломление не имеет место лишь вдоль одного направления. ОИ в этом случае представляет собой эллипсоид вращения вокруг оптической оси кристалла (оси 2). Сечение, перпендикулярное этой оси, представляет собой круг с радиусом n_o , т. е. $n_e = n_o$. Любое другое сечение, проходящее через центр эллипсоида индикатрисы, имеет форму эллипса, оси симметрии которого показывают направления колебания двух поляризационных волн, а величины этих полуосей равны показателям преломления n_e и n_o .

Обыкновенный луч поляризован перпендикулярно плоскости, проходящей через оптическую ось кристалла и направление распространения луча; а необыкновенный – параллельно этой плоскости. Коэффициент преломления обыкновенного луча всегда равен радиусу кругового сечения эллипсоида и, следовательно, остается постоянным. Коэффициент преломления необыкновенного луча равен большей полуоси эллипса и изменяется в зависимости от направления исходного луча.

Среда, характеризующаяся тремя различными коэффициентами преломления n_x , n_y и n_z , называется двуосной. Коэффициенты преломления среды зависят от внешнего воздействия на среду: давления, электрического и магнитного поля. Это проявляется в соответствующих пьезо-, электро- и магнитооптических эффектах. Линейный электрооптический эффект (эффект Поккельса) возможен только в кристаллах, не имеющих центра симметрии; при этом ось поляризации, вдоль которой происходит фазовая задержка, перпендикулярна направлению приложенного электрического поля. Эффект Керра имеет место во всех диэлектрических кристаллах.

В произвольной системе координат, не совпадающей с осями трехосного эллипсоида (ОИ), его уравнение усложняется и представляет собой уравнение перехода от одной системы координат к другой:

$$a_{11}^0 x^2 + a_{22}^0 y^2 + a_{33}^0 z^2 + 2 a_{23}^0 yz + 2 a_{31}^0 zx + 2 a_{12}^0 xy = 1. \quad (11)$$

В общем случае изменение поляризационных констант при наложении поля составляет:

$$\Delta a_{ij} = r_{ijk} E_k + R_{ijkl} E_k E_l, \quad (12)$$

где r_{ijk} и R_{ijkl} – электрооптические коэффициенты, представляющие собой тензоры третьего и четвертого рангов соответственно.

При наложении электрического поля индикатриса не только деформируется, но и поворачивается, поэтому ее уравнение (уравнение перехода от одних координат к другим), написанное с поляризационными константами, становится более сложным:

$$a_{11} x^2 + a_{22} y^2 + a_{33} z^2 + 2a_{23} yz + 2a_{31} zx + 2a_{12} xy = 1. \quad (13)$$

Поляризационные константы a_{11}^0 , a_{22}^0 и a_{33}^0 изменились, и появились еще три другие: a_{23} , a_{31} и a_{12} .

Изменение поляризационных констант, как и сами константы, есть компоненты тензора второго ранга, а напряженность поля E – полярный вектор. Поэтому коэффициенты пропорциональности (электрооптические коэффициенты) являются компонентами тензора третьего ранга:

$$\Delta a_{ij} = r_{ijk} E_k. \quad (14)$$

Индексацию однако можно упростить, симметрия тензора второго ранга ($\Delta a_{ij} = \Delta a_{ji}$) вызывает и симметрию тензора третьего ранга: $r_{ijk} = r_{jik}$. Поэтому в только что приведенном уравнении тензор второго ранга можно записать с одним индексом, а тензор третьего ранга – с двумя:

$$\Delta a_i = r_{ik} E_k. \quad (15)$$

Совместное решение уравнений (12) и (13) для данной кристаллографической системы координат дает группу электрооптических коэффициентов r и R , образующих матрицы:

– в случае линейного эффекта:

	E_x	E_y	E_z
ϵ'_{11}	r_{11}	r_{12}	r_{13}
ϵ'_{22}	r_{21}	r_{22}	r_{23}
ϵ'_{33}	r_{31}	r_{32}	r_{33}
ϵ'_{23}	r_{41}	r_{42}	r_{43}
ϵ'_{31}	r_{51}	r_{52}	r_{53}
ϵ'_{12}	r_{61}	r_{62}	r_{63}

– в случае квадратичного эффекта:

	E_x^2	E_y^2	E_z^2	$E_y E_x$	$E_x E_z$	$E_y E_z$
ϵ'_{11}	R_{11}	R_{12}	R_{13}	R_{14}	R_{15}	R_{16}
ϵ'_{22}	R_{21}	R_{22}	R_{23}	R_{24}	R_{25}	R_{26}
ϵ'_{33}	R_{31}	R_{32}	R_{33}	R_{34}	R_{35}	R_{36}
ϵ'_{23}	R_{41}	R_{42}	R_{43}	R_{44}	R_{45}	R_{46}
ϵ'_{31}	R_{51}	R_{52}	R_{53}	R_{54}	R_{55}	R_{56}
ϵ'_{12}	R_{61}	R_{62}	R_{63}	R_{64}	R_{65}	R_{66}

где $\epsilon'_x = 1 / n_x^2$.

Эти матрицы электрооптических коэффициентов являются основными характеристиками электрооптических кристаллов.

Среди 18 линейных электрооптических коэффициентов наиболее важны r_{41} и r_{63} . В кристаллах средних сингоний r_{41} характеризует действие поля, направленного перпендикулярно оси z , тогда как r_{63} характеризует поле, направленное вдоль оси z .

Вид матрицы электрооптических коэффициентов и их количество определяется симметрией кристалла.

На основе линейного электрооптического эффекта Поккельса можно построить электрооптические модуляторы (ЭОМ) трех типов:

амплитудные, фазовые и поляризационные. Амплитудный ЭОМ содержит как минимум три элемента: два идентичных анизотропных кристалла (например, дигидрофосфат калия (KDP)), ориентированных так, что их кристаллические оси взаимно ортогональны, и поляризатор, выполняющий функции анализатора. Такая конструкция ЭОМ позволяет обеспечить компенсацию температурного дрейфа $\Delta\varphi$ и устранить естественное двулучепреломление при отсутствии управляющего напряжения.

Основными параметрами ЭОМ являются: полуволновое напряжение, полосы прозрачности и пропускания, входная апертура, коэффициент контрастности.

Напряжение $U = U_{\lambda/2}$, обеспечивающее фазовый сдвиг $\Delta\varphi = \pi$, называется полуволновым:

$$U_{\lambda/2} = \lambda / (2n_o^3r), \quad (16)$$

где r – электрооптический коэффициент; n_o – показатель преломления обыкновенного луча.

Полуволновое напряжение не зависит от размеров кристалла и может рассматриваться в качестве параметра, характеризующего его электрооптические свойства. Зная полуволновое напряжение, несложно рассчитать сдвиг фаз ($\Delta\varphi = \pi U / U_{\lambda/2}$) и характер поляризации выходного луча. Пропустив его через поляроид, можно осуществить амплитудную модуляцию, так как интенсивность светового потока после поляроида определяется выражением:

$$I_{\text{вых}} = I_{\text{вх}} \sin^2(\Delta\varphi / 2). \quad (17)$$

Характеристики электрооптических модуляторов представлены в табл. 2.

Таблица 2

Характеристики электрооптических модуляторов

Тип модулятора	Материал	Полуволновое напряжение, В (λ , мкм)	Полоса прозрачности, мкм	Входная апертура, мм	Коэффициент контрастности	Полоса пропускания, МГц
МЛ-3	KDP	730 (0,63)	0,35–1,2	3×3	14–20	10 ³ –100
МЛ-4	LiNbO ₃	180 (0,63)	0,5–4,5	1	20	0–10
МЛ-5	LiNbO ₃	185 (0,63)	0,5–4,5	1,5×1,5	20	0–200
МЛ-7	GaAs	3000 (10,6)	0,85–16	3	35	0–25
МЛ-8	GaAs	3100 (10,6)	2–12	3×3	33	0–100
МЛ-102	ДКДР	240 (0,63)	0,4–1,5	4	100	1–150

Требования к материалам модуляторов излучения оптического квантового генератора.

1. Материал должен быть оптически однородным, особенно в диапазоне рабочих частот.

2. Высокая твердость материала способствует более точной обработке поверхностей рабочих элементов и лучшей сохранности их в процессе эксплуатации.

3. Минимальная анизотропия теплового расширения обеспечивает высокую стабильность электрооптических коэффициентов, температурная зависимость которых должна быть небольшой по величине и линейной по характеру.

4. Материал должен быть нерастворим в воде и в обычно применяемых растворителях.

5. Материал должен иметь хорошие диэлектрические характеристики (сравнительно небольшой коэффициент поглощения электромагнитного излучения) в диапазоне рабочих частот и напряженностей полей в интервале рабочих температур.

6. Устойчивость к действию мощного лазерного излучения.

7. Высокая химическая стойкость по отношению к действию окружающей атмосферы (например, CuCl под действием кислорода воздуха может окисляться, дейтерированный аналог дигидрофосфата калия (DKDP) может взаимодействовать с парами воды в атмосфере, что будет приводить к изотопному обмену между D и H).

8. Минимальная величина тангенса угла диэлектрических потерь.

Эффективность использования кристаллов в нелинейных процессах характеризуется коэффициентом, установленным Гюнтером, который определяется показателем преломления и коэффициентом нелинейной восприимчивости: d^2/n^3 .

На рис. 8 представлены значения d^2/n^3 для различных нелинейных кристаллов с указанием диапазона прозрачности.

Видно, что кристалл KTiOPO_4 (КТР) – калий-титанил фосфат – имеет максимальный коэффициент нелинейной восприимчивости за исключением кристалла KNbO_3 .

Кристалл КТР является перспективным объектом для нелинейной оптики. Интерес к материалам, обладающим высоким коэффициентом нелинейности, в настоящее время растет, несмотря на большое количество используемых материалов, таких как $\text{BaNaNb}_5\text{O}_{15}$ (BNN), LiNbO_3 (LN), LiIO_3 (LI) и KH_2PO_4 (KDP). Каждый из этих материалов обладает как преимуществами, так и недостатками, которые снижают или ограничивают их практическое применение. Так, BNN обладает

высоким нелинейно-оптическим коэффициентом, но сравнительно невысокой лазерной стойкостью и, кроме этого, требует термостатирования вследствие сильной зависимости направления синхронизма от температуры кристалла.

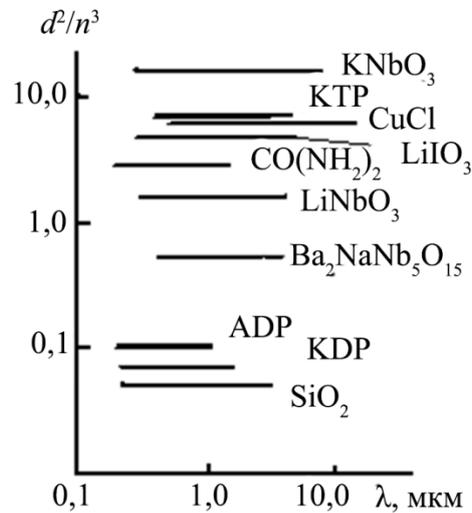


Рис. 8. Величины d^2/n^3 и области пропускания различных нелинейных кристаллов

Кристалл LN подвержен оптическому разрушению и поэтому также требует термостатирования при 60–70°C. В кристалле LI не наблюдается зависимость направления синхронизма от температуры, но его стойкость к лазерному излучению сравнительно невысока и он является водорастворимым кристаллом, требующим защиты от воздействия влаги. Кристаллы группы KDP, хотя и обладают высокой лучевой стойкостью, но их коэффициенты нелинейности сравнительно невысоки и, как всякие водорастворимые кристаллы, они требуют герметизации.

Глава 2. МЕТОДЫ ПРОИЗВОДСТВА ПОРОШКОВ

(Лекция 6)

Керамические порошки получают методами: смешения оксидов (оксидный); термического разложения смеси солей (солевой); совместного осаждения карбонатов, оксалатов или гидроокисей металлов (соосаждения); сжигания распыленных растворов в высокотемпературном потоке; электролитическим, шенитным (бездиффузионным), криохимическим, плазменным и др. Многообразие их обусловлено, с одной стороны, отсутствием единого метода, полностью отвечающего требованиям производства, а с другой – наличием широкого арсенала технологических приемов, позволяющих наиболее рационально и обоснованно выбирать оптимальную технологию.

В каждом методе исходные компоненты (оксиды, соли металлов различных кислот, комплексные соединения) подвергают соответствующей обработке. Но в любом случае конечным продуктом является оксид или смесь оксидов заданного химического состава. В радиоэлектронном производстве промышленное распространение получили три метода – оксидный, солевой и соосаждения (рис. 9).

Независимо от метода, исходные компоненты подвергаются химическому анализу на содержание основного вещества, по результатам которого рассчитывается шихта. Поступающее сырье может иметь различное содержание основного вещества, а также физико-химические характеристики, не регламентированные стандартом или техническими условиями, но важные для технологии. Это может наблюдаться в пределах одной партии поставки сырья, а иногда даже в одной упаковке. Поэтому в промышленных условиях целесообразно предусмотреть операцию усреднения исходных компонентов массой от десятков килограмм до нескольких тонн.

Усреднение – это та же операция смешения, но лишь для одного компонента. Определение основного вещества и других показателей материала в этом случае проводят после усреднения с помощью химического, спектрального и других методов. Если исходное сырье химически чисто, то допускается применение метода прокаливания пробы 25–100 г в корундовых тиглях при 1100–1150°C. При таких температурах большинство соединений и примесей разлагаются на оксиды, и основное вещество можно определить обычным аналитическим взвешиванием. В основном веществе необходимо учитывать влажность материала.

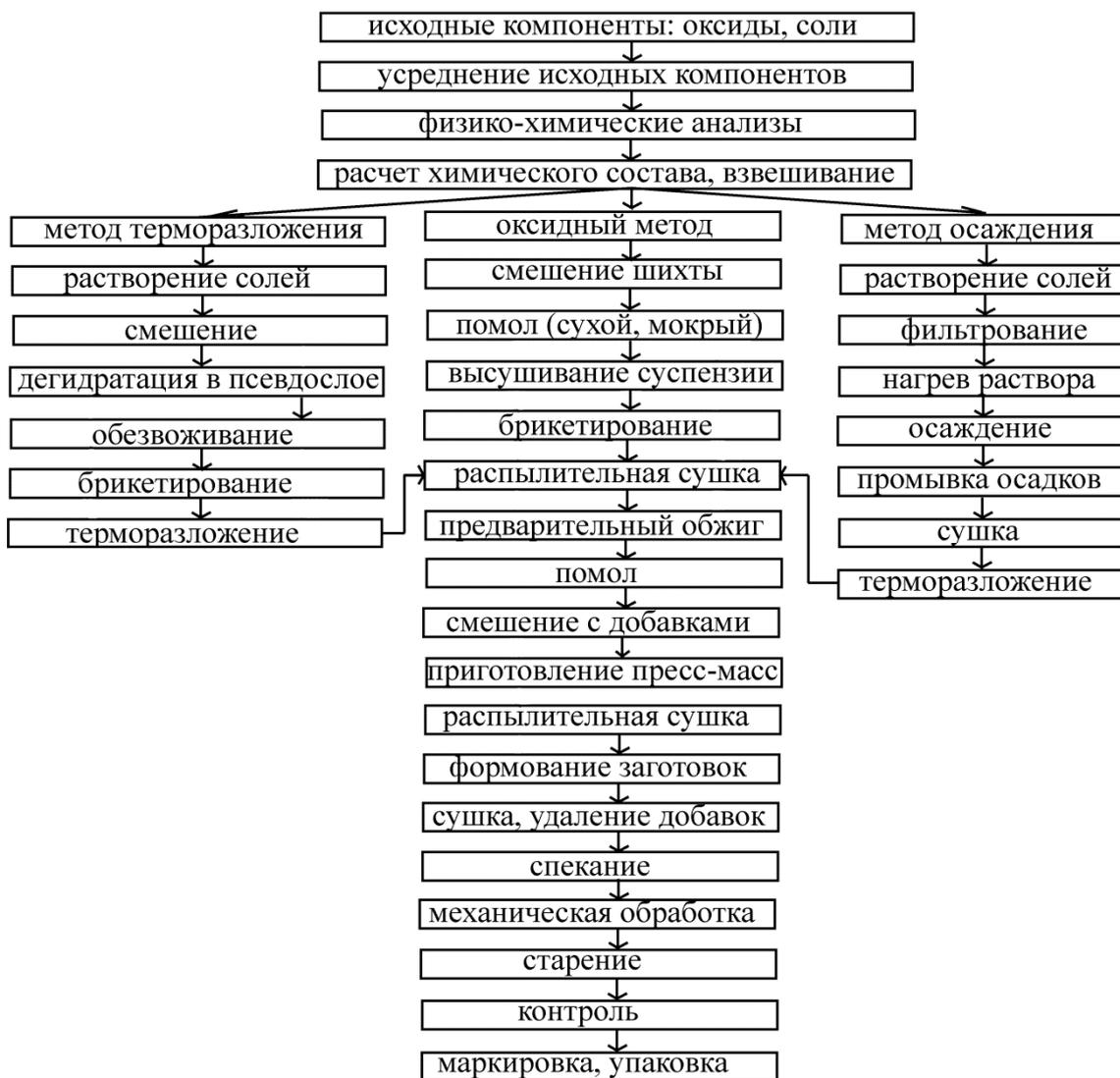


Рис. 9. Схема технологического процесса производства керамических радиоэлектронных материалов

По результатам расчета шихты производят взвешивание исходных компонентов с точностью не ниже $\pm 0,1\%$. Для повышения управляемости технологического процесса и воспроизводимости электромагнитных параметров изделий актуальной является оценка химической активности (реакционной способности) исходных, а в дальнейшем и промежуточных материалов. Эта оценка – одна из решающих факторов в процессе синтеза материалов – определяет выбор технологических режимов.

Стандарт на контроль активности отсутствует. Косвенно об активности материалов можно судить: по удельной поверхности; размеру и форме частиц; усадке при обжиге; скорости растворения в кислотах;

кривым дифференциально-термического анализа; рентгенограммам и др. Для полиморфных материалов характерно разное кристаллографическое строение, поэтому активность различная. Например, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ имеет реакционную способность выше, чем $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, так как первая модификация имеет больше дефектов.

2.1. Оксидный метод

В качестве исходных компонентов при оксидном методе используют оксиды различных квалификаций – ч, чда, хч и др. (чистый, чистый для анализа, химически чистый). Для производства ферритов промышленность выпускает специальные квалификации оксидов и солей.

Оксид марганца входит в состав многих ферритов, диэлектриков и полупроводников. Такая популярность этого вещества объясняется его хорошей шпинелеобразующей способностью (шпинель – кристаллическое соединение с гранецентрированной кубической решеткой). Однако у марганца очень ярко выражено явление полиморфизма, связанное с перестройкой кристаллической симметрии при нагревании. Из-за переменной валентности он может образовывать оксиды MnO , Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , MnO_2 . В состав шпинели марганец входит только в двухвалентном состоянии. В обычных условиях MnO весьма неустойчив, в чистом виде практически существовать не может и в промышленных масштабах не выпускается. Поэтому в качестве исходного компонента используют соли марганца: чаще карбонаты, реже – гидраты и нитриды, например в полупроводниках. При последующей термообработке получается (в шихте) необходимый оксид: $\text{MnCO}_3 \rightarrow \text{MnO} + \text{CO}_2$. Аналогично поступают для Ba-, Na-, Li-содержащих композиций. Иногда целесообразно получать нужную соль или оксид непосредственно на предприятии химическим путем, так как свежесажженные материалы обладают более высокой активностью и более чистые. С точки зрения качества и воспроизводимости свойств ферритов иногда оправданным является получение в общей технологической цепочке оксида железа, являющегося основным компонентом (до 95%) в составе.

Исходные компоненты в расчетных количествах смешивают, обжигают, измельчают и приготавливают массу для последующего формования изделий (рис. 9). В зависимости от вида последнего это может быть: пресс-порошок для прессования, шликер для литья, паста для экструзии. Большинство керамических порошков – это хрупкие,

твердые и абразивные материалы, лишенные природной пластичности. Для улучшения их формуемости, придания полуфабрикатам необходимой механической прочности, иногда в сочетании с эластичностью, в порошки вводят комплекс технологических добавок: связок, пластификаторов, смазок, растворителей, ПАВ различного функционального назначения. Количество добавок может быть 1–40 мас. %. При последующей термической обработке они удаляются.

Главное назначение подготовительных операций в технологии – достижение максимальной гомогенности шихт исходных компонентов и придание им технологичности. Поэтому операции помола проводят дважды в сухом состоянии или в виде суспензии. В последнем случае воду удаляют в распылительных сушильно-грануляционных установках (СГУ), где одновременно материал гранулируется и приобретает хорошую сыпучесть. Гранулирование шихты после первого помола позволяет применить для ее предварительного обжига современные вращающиеся печи, а также печи с псевдоожиженным (виброкипящим) слоем, в которых материал находится постоянно в динамическом состоянии, что значительно интенсифицирует процесс предварительного синтеза материала и улучшает качество смеси. После второго помола сушку материалов в СГУ совмещают с получением пластифицированных пресс-порошков.

По другому варианту технологии гранулированную шихту перед обжигом брикетируют, но в этом случае вводят дополнительную операцию дробления обожженных брикетов перед вторым помолом. На рис. 9 показаны и другие варианты технологии.

Наиболее ответственным этапом технологии получения керамики является спекание изделий, при котором окончательно формируется необходимая кристаллическая структура, обеспечивающая заданные электромагнитные параметры изделий. Для регулирования окислительно-восстановительных процессов, полиморфных превращений и недопущения распада синтезированных твердых растворов в печах создают равновесные атмосферы с регулируемым парциальным давлением кислорода в вакууме или атмосфере защитных газов. Роль подготовительных операций обработки шихты при этом очень велика. Синтез материала сопровождается трудно регулируемой усадкой, что усложняет получение заданных допусков на геометрические размеры и требует механической обработки изделий: шлифования, полировки, притирки. Изделия контролируют на соответствие требованиям технических условий, стандартов и обычно маркируют и упаковывают в специальную тару.

Оксидный метод занимает доминирующее положение в керамическом производстве, основные достоинства которого заключаются: в простоте технологического процесса; достаточной точности сохранения заданного химического состава сложных синтезируемых композиций; отсутствии отходов и вредных примесей; невысокой стоимости сырья. Известно, что склонность материалов к образованию термических трещин (основной вид брака в керамике) уменьшается с увеличением степени окисления порошков. Оксидная технология обеспечивает высокое содержание кислорода в шихте и позволяет уменьшить брак в производстве.

К недостаткам метода следует отнести нестабильную и подчас невысокую реакционную способность оксидов, что объясняется довольно высоким совершенством и стабильностью кристаллической структуры. Для достижения однородности химического состава шихт требуется длительное и тщательное перемешивание, помол, а это приводит к загрязнению материала из-за намола вещества от мелющих шаров и корпусов оборудования. Например, в производстве ферритов и полупроводниковых терморезисторов из-за намола железа, окисляющегося при последующей термообработке, химический состав может измениться до 1% по Fe_2O_3 . В технологии высокопрецизионных радиокомпонентов это недопустимо. При использовании в технологии оксидов очень трудно учесть примеси, физико-химическое состояние частиц порошков, что в ряде случаев отрицательно сказывается на электромагнитных параметрах и особенно их воспроизводимости. Большие резервы для улучшения технологичности оксидных материалов и повышения их характеристик кроются в тщательном соблюдении технологических регламентов и постоянном совершенствовании процесса.

Модернизация оксидной технологии ферритов заключается в совмещении операций смешения, предварительного обжига и помола в вибромельнице, нагретой до 400–500°C.

Сложности и трудности здесь очевидны, но при такой обработке достигается высокая степень ферритизации за короткое время при температуре на 200–250°C меньше, чем при обычной технологии, за счет локального повышения температуры до 1000°C на контактных участках при соударениях вибрирующих шаров. Некоторое снижение активности полученной массы обуславливает необходимость повышения температуры окончательного спекания изделий на 20–30°C.

Обеспечение заданного химического состава материала – непременное условие в технологии, и закладывается оно при расчете шихты.

Ошибки здесь недопустимы. Состав материала, как правило, строго регламентируется. Химический состав материала может быть выражен: в молярных долях; процентах; массовых процентах. Для практических целей удобно последнее. Если состав задан в молярных долях, то переход к массовому составу производится по формуле:

$$C_i = 100 \frac{M_i m_i}{D}, \quad (18)$$

где C_i – заданное содержание данного оксида, например, в готовом феррите, мас. %; M_i – относительная молекулярная масса данного оксида; m_i – молекулярная доля оксида в феррите; $D = \sum_{i=1}^n M_i m_i$ – относительная молекулярная масса смеси оксидов (шихты).

По известному массовому составу феррита производят расчет количеств исходных компонентов с учетом содержания основного вещества (оксида) по формуле:

$$P_i = \frac{P_{\text{ш}} C_i}{C_{\text{осн}}}, \quad (19)$$

где P_i – масса исходного компонента i ; $P_{\text{ш}}$ – общая масса ферритовой шихты; C_i – концентрация компонента i ; $C_{\text{осн}}$ – содержание основного вещества в исходном компоненте (без примесей).

При использовании в качестве исходного компонента чистого оксида формула упрощается и принимает вид формулы (19). Общая масса шихты, состоящей из n компонентов, определяется по формуле:

$$P = \sum_{i=1}^n P_i.$$

2.2. Методы терморазложения и соосаждения

Метод термического разложения сернокислых солей. В отличие от оксидного, в качестве исходных компонентов в данном методе применяют водорастворимые соли серной, азотной, соляной и других кислот, однако первые получили наибольшее промышленное применение. Сернокислые соли содержат прочно связанную кристаллизационную воду, поэтому для производства исходные компоненты берутся в виде кристаллогидратов металлов $\text{MeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Сущность солевой технологии – в дегидратации (удалении кристаллизационной воды) солей и последующем их термическом разложении до оксидов. Остальные операции, вплоть до получения готовых изделий, аналогичны оксидному методу. Технологический процесс дегидратации может быть в двух исполнениях (рис. 10).

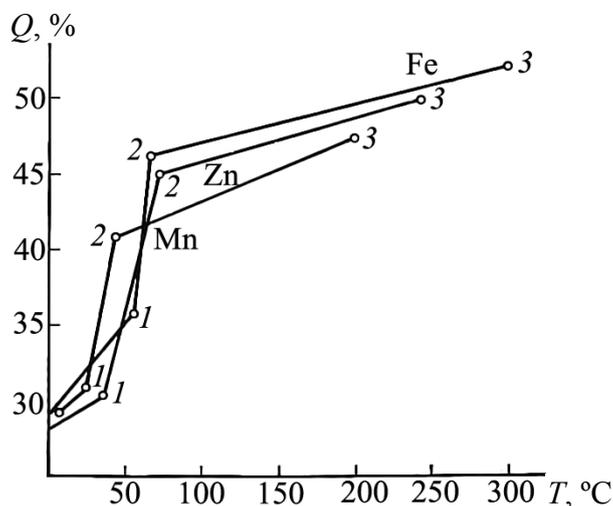


Рис. 10. Кинетика дегидратации сернокислых солей при нагревании: 1, 2, 3 – точки изменения содержания воды в соли

В первом варианте сернокислые соли расплавляют в собственной (кристаллизационной) воде при нагревании и затем ее выпаривают. Для технологичности в соли добавляют свободную воду в соотношении с массой соли 1 : 5. При повышении температуры в смеси протекают химические превращения (рис. 10). При $T = 50–70^{\circ}\text{C}$ начинается расплавление, при $T = 100–120^{\circ}\text{C}$ смесь кипит и при $T \leq 300^{\circ}\text{C}$ вода (свободная и кристаллизационная) удаляется. Каждая соль имеет свои характерные температуры. На рис. 10 точкам 1 соответствуют начальные содержания воды в солях: $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. При температурах в точках 2 часть молекул воды удаляется из солей и остается соответственно: $4\text{H}_2\text{O}$; $6\text{H}_2\text{O}$; $4\text{H}_2\text{O}$. При дальнейшем нагревании соли (точки 3) становятся одноводными ($\text{MeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Me – металл) и процесс прекращается.

Оставшаяся одна молекула воды будет удалена при последующем термическом разложении шихты. Температуры дегидратации до одноводного состояния у каждой соли разные: 200°C – для Mn; 250°C – Zn; 300°C – Fe. Дегидратация обычно производится в шахтных или камерных печах в металлических некорродируемых емкостях. Полученную

отвердевшую массу в виде рыхлых конгломератов подвергают дроблению, затем термическому разложению до оксидов при $T = 950\text{--}1100^\circ\text{C}$ в течение 4–5 ч в шахтных или туннельных печах. В наиболее ответственных случаях проводят повторный обжиг с брикетированием.

Уравнение полного химического превращения при термической обработке сернокислых солей (с учетом дегидратации) имеет вид:



Первый вариант дегидратации солей утрачивает свое значение в крупнотоннажном производстве из-за несовершенства технологии и применяемого оборудования, но он был единственным до 70-х гг. Однако в отдельных производствах и лабораторных исследованиях он до сих пор незаменим.

Второй вариант позволяет практически полностью автоматизировать процесс и активно управлять им. Это достигнуто за счет применения аппаратов псевдокипящего (псевдоожигенного) слоя. Процесс при этом принципиально не изменяется, но исходные соли полностью растворяют в воде и приготавливают смесь растворов, которая по оксидам соответствует химическому составу синтезируемого материала. Для повышения растворимости солей и концентрации растворов, а это связано с увеличением производительности оборудования, их дополнительно подкисляют и подогревают. Полученные растворы контролируют, при необходимости корректируют химический состав, фильтруют и с помощью насосов по трубопроводам направляют в горячую камеру.

Устройство и принцип действия установки (рис. 11): в камеру 3 по трубопроводу 6 под давлением подается раствор и с помощью форсунок 5 распыляется. Газовые горелки 10 подают в камеру теплоноситель с $T = 700^\circ\text{C}$, который создает в области распыления $T = 110\text{--}130^\circ\text{C}$. Капли раствора быстро высыхают и превращаются в твердые частицы с развитой поверхностью. На дно камеры в начале работы через специальный люк 2 загружается постель 4 из частиц материала такого же состава, как и раствор. С противоположной стороны дна (снизу) под постель подается поддавливающий воздух по системе каналов 9. Создавая избыточное давление, воздух поднимает и барботирует частицы постели, создавая псевдокипящий слой. Частички материала, образующиеся из распыленного состава, постепенно налипают на частицы постели, увеличивая их размеры и массу. Достигая критических значений, эти гранулы своей массой превосходят давление поддавливающего воздуха и высыпаются из камеры через специальный затвор 7 в виде готового продукта – обезвоженного гранулята 8.

В слое образуются новые центры будущих гранул. Зародышевые частицы находятся в постоянном сложном движении в камере и, обволакиваясь прилипающими частицами, приобретают правильную шаровую форму $d = 7-8$ мм. Отходящие продукты *1* (пар, газ, пыль) удаляются из камеры и после очистки выбрасываются в атмосферу.

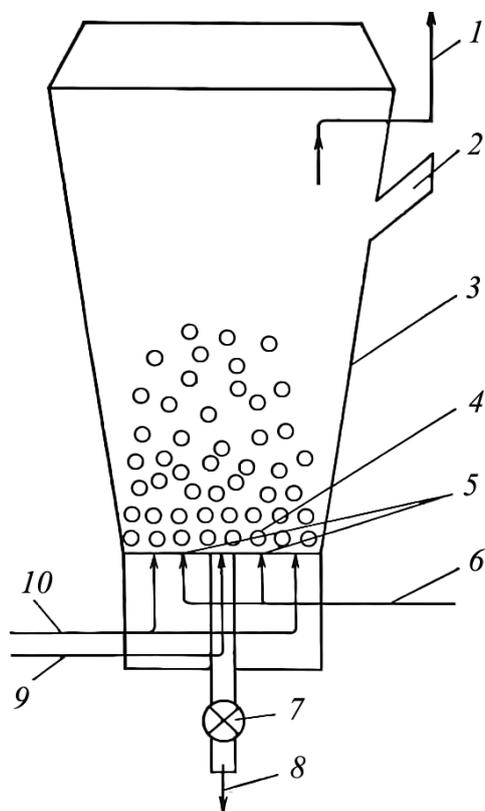


Рис. 11. Схема установки с псевдоожиженным слоем для дегидратации солей:
1 – отходящие продукты; *2* – специальный люк;
3 – камера; *4* – постель; *5* – форсунки; *6* – трубопровод;
7 – затвор; *8* – обезвоженный гранулят;
9 – система каналов; *10* – газовые горелки

Обезвоженный гранулят подвергают термическому разложению. Хорошая сыпучесть позволяет обжигать материал во вращающихся печах. Применяют также и другое оборудование, например толкательные, вагонеточные печи и тому подобное, но в этом случае необходимы жаропрочные тигли. При терморазложении из материала должны быть удалены сернистые газы, что контролируется по содержанию остатка иона SO_4^{2-} , количество которого не должно превышать 0,15–0,20%. При дальнейшей обработке порошков этот остаток может вступить во взаимодействие с технологическими добавками.

Полученные по солевому методу порошки обладают целым рядом преимуществ по сравнению с оксидными композициями, которые обеспечивают более высокий уровень электромагнитных параметров изделий: высокая гомогенность смеси на молекулярном уровне (достигается смешением исходных компонентов в виде истинных водных растворов); высокая химическая активность, что интенсифицирует реакции образования твердых растворов при синтезе материалов на предварительном и окончательном обжиге; сокращается длительность процессов смешения и помола из-за высокой однородности шихты, что уменьшает степень засорения химического состава материала.

Вместе с тем солевому методу присущи и серьезные недостатки. Исходные компоненты берут в виде кристаллогидратов, в которых содержание оксидов составляет примерно одну треть. Выход оксидов из гранулята – 45%. Следовательно, большая часть сырья в виде воды и образующихся газов перерабатывается непроизводительно. Сернистые газы загрязняют воздушный и водный бассейны вредными отходами производства, сильно сокращают стойкость технологического оборудования и оснастки, требуя применения дорогостоящих нержавеющей и кислотоупорных сталей и сплавов. Нежелательными являются кислотные остатки, так как при взаимодействии их с поливинилловым спиртом (ПВС) ухудшаются его связующие способности, что осложняет прессование изделий, а также и реологические свойства литейных шликеров. Солевые порошки могут иметь неравномерность химического состава по объему вследствие различной растворимости некоторых компонентов в смеси.

Расчет шихты по солевой технологии отличается некоторой специфичностью. Кроме определения необходимых количеств солей требуется еще рассчитать потребные объемы воды для растворения, при этом концентрация растворов должна быть максимальной:

$$V_i = P_i b_i 100 / d_i, \quad (21)$$

где V_i – объем потребной воды для данной соли, л; P_i – масса соли в шихте, кг; b_i – содержание основного вещества в соли, доли единицы; 100 – коэффициент пересчета; d_i – концентрация раствора в расчете на основное вещество, мас. %.

Метод совместного осаждения солей. Метод в своей начальной стадии принципиально не отличается и повторяет солевой метод. Процесс дополняется операциями, связанными с осаждением и выделением осадков, являющихся продуктами химического взаимодействия растворов солей или оснований. Исходными компонентами мо-

гут быть те же вещества, что и при солевом методе; азотно-, серно- и солянокислые водорастворимые соли металлов. В их растворы вводят осаждающие вещества: $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ – углекислый аммоний (карбонат); $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ – щавелевокислый аммоний (оксалат); NH_4OH – щелочь (гидроокись). По названию осаждающих веществ получили названия и осажденные материалы: карбонаты, оксалаты и гидроокиси металлов.

Исходные соли и осаждающие вещества растворяют в дистиллированной воде, фильтруют от механических примесей, сливают вместе в определенном соотношении, непрерывно перемешивая. Для ускорения осаждения растворы подогревают. При осаждении идут реакции (на примере марганцевых соединений):



Осадки отфильтровывают или отстаивают с декантированием, несколько раз промывают водой или слабым раствором осаждающего вещества для удаления растворимых примесей. После сушки при $T = 120^\circ\text{C}$, помола и прокалики при $T = 300\text{--}800^\circ\text{C}$ соли разлагаются и переходят в оксиды.

Метод соосаждения может применяться в различных вариантах: совместное осаждение всех компонентов; индивидуальное осаждение с последующим смешиванием осажденных компонентов; осаждение одной или нескольких составляющих с последующим смешением их с оксидами.

Преимущества соосажденных порошков схожи с солевыми. Этим методом получают мелкодисперсные, активные продукты. Так, порошки Fe_2O_3 и NiO получают с размерами частиц около 0,01 мкм, ZnO – 0,1 мкм.

Недостатки метода: большое количество промывочных жидкостей; возможность загрязнения осадков адсорбированными щелочными остатками; неприменимость при разной растворимости компонентов, поскольку возможно непропорциональное осаждение солей. Кроме того, могут быть потери неопределенного количества материала с щелочным раствором и промывочными водами.

Метод совместного осаждения солей применяется в производстве радиоэлектронных материалов (РЭМ). В технологии полупроводниковых резисторов этот метод используется в основном производстве.

2.3. Сжигание растворов

Анализ существующих методов получения порошков РЭМ показывает, что технологические процессы включают в себя большое количество операций и переходов, что приводит к значительной трудоемкости и большому числу нерегулируемых факторов в технологии, затрудняя воспроизводимость характеристик материалов. Для получения ферритовых порошков по оксидной технологии требуется пять операций: смешивание, мокрый помол, сушка, предварительный обжиг и второй помол. В особо ответственных случаях (материалы для СВЧ-техники, магнитной, видео- и звукозаписи и т. п.) в технологию включается дополнительно брикетирование, повторный обжиг, два-три измельчения в разных средах, и число операций и переходов возрастает до 13 с общей продолжительностью до 60 ч.

Внимание технологов все больше привлекают прямые методы получения синтезированных композиций из исходных материалов. К ним относится метод сжигания растворов азотнокислых солей в высокотемпературном газовом потоке (рис. 12).



Рис. 12. Схема процесса сжигания растворов в высокотемпературном потоке

Приготовленная смесь растворов впрыскивается в горячую камеру, в которой происходит синтез материала непосредственно из капель раствора; полученный продукт собирают в специальный сборник. Впервые об этом методе сообщалось в 1956 г.; в 60–70 гг. метод воспроизведен и опробован в Московском высшем техническом университете им. Н. Э. Баумана совместно с промышленными предприятиями.

Схема установки для реализации такого процесса (рис. 13) состоит из пяти основных частей: смесителя газовойоздушной смеси 1, узла подачи и распыления раствора 2, камеры сжигания 4, бака-улавливателя 6 и пульта управления 12. Смеситель газовойоздушной смеси 1 служит для приготовления горячей смеси природного газа и воздуха. Контроль и регулирование их количеств осуществляется расходными ротаметрами 13 и 14 соответственно РС-5 и РС-7. Подаваемый для смеси

сжатый воздух проходит предварительную очистку от воды, масла и механических включений в специальной фильтровальной установке 15. Варьированием соотношения газа и воздуха обеспечивается необходимый коэффициент избытка окислителя (КИ), характеризующий окислительно-восстановительную среду в камере сжигания, необходимую для синтеза получаемого материала. Узел подачи и распыления раствора включает в себя расходную емкость 7, трубопроводы и форсунку 2. В расходной емкости создается небольшое избыточное давление сжатого воздуха ($P \sim 20$ кПа), обеспечивающее подачу раствора на форсунку через расходный ротаметр РС-3 8. Расход сжатого воздуха на пневматическую форсунку контролируется и регулируется редуктором с манометром 10, 11. Аналогично это сделано и для воздуха, подаваемого в расходную емкость. Форсунка обеспечивает необходимую дисперсность капель и расход раствора, определяющих условия термического разложения солей в камере сжигания.

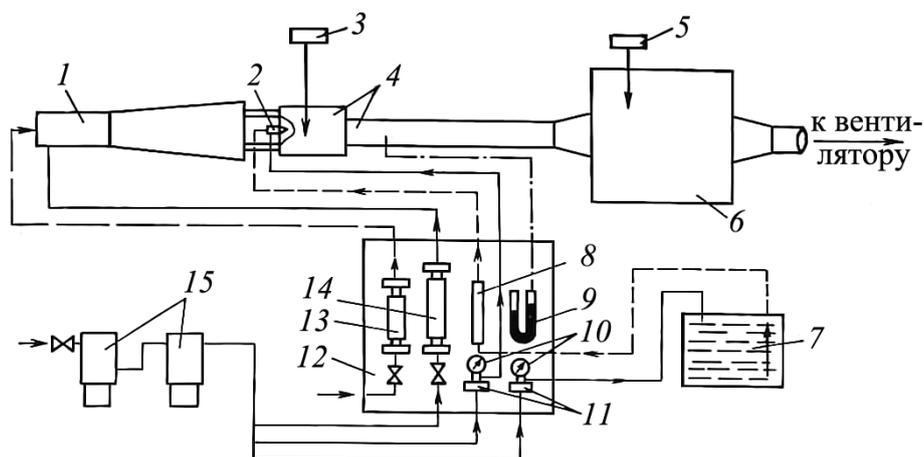


Рис. 13. Схема установки получения порошков методом сжигания растворов: 1 – смеситель газовойоздушной смеси; 2 – форсунка; 3 – потенциометр группы ПП; 4 – камера сжигания; 5 – прибор для контроля температуры; 6 – бак-улавливатель; 7 – расходная емкость; 8 – расходный ротаметр; 9 – манометр; 10, 11 – редукторы с манометром; 12 – пульт управления; 13, 14 – расходные ротаметры; 15 – фильтровальная установка для очистки воздуха

Камера сжигания 4 – проточный реактор вытеснения непрерывного действия – служит для воспламенения углеводородовоздушной смеси, распыления раствора, его испарения, дегидратации, термического разложения и предварительной ферритизации синтезируемого материала при температурах 800–1000°C. Весь процесс длится несколько секунд. Конструктивно камера выполнена в виде трубы, состоящей из двух частей: из керамики (собственно камера сжигания)

и нержавеющей стали (для отвода и охлаждения частиц). Температура и степень разрежения в камере регулируются соответственно потенциометром 3 группы ПП и U-образным манометром 9. Бак-улавливатель служит для сбора твердых частиц и выполнен из магнитной стали, а днище – из нержавеющей немагнитной стали, под которым расположены магниты для улавливания порошка. Температура в баке контролируется прибором 5. Вентиляция обеспечивает необходимое разрежение в системе и удаление отходящих паров и газов в атмосферу.

Синтезированные композиции получают прямым методом непосредственно из раствора: в одной установке происходят процессы смещения, распыления, дегидратации, термического разложения и измельчения. В определенных условиях конструкция установки может быть значительно упрощена, если в качестве растворителя и топлива использовать горючую жидкость, например этиловый спирт. Такой вариант конструкции был испытан и показал свою работоспособность. Возможно также применение специальной муфельной печи с электрическим нагревом.

Степень дисперсности капель определяет дисперсность получаемого порошка, т. е. распылитель осуществляет как бы помол образующихся из капель твердых частиц.

Исходными материалами могут быть в принципе любые растворимые соли, но предпочтение следует отдать азотнокислым, так как они имеют низкую температуру начала термического разложения, равную 400–600°C.

Типичными технологическими режимами в работе установки являются: температура в камере, расход раствора через форсунку и КИ кислорода, который характеризует окислительно-восстановительную способность среды в камере сжигания, необходимую для синтеза заданного твердого раствора из оксидов.

$$\text{КИ} = \frac{Q_{\text{в}} d_{\text{в}} M_{\text{г}}}{k Q_{\text{г}} d_{\text{г}} M_{\text{в}}}, \quad (25)$$

где $Q_{\text{в}}$ и $Q_{\text{г}}$ – объемные количества соответственно воздуха и газа, определяемые по ротаметрам; $d_{\text{в}}$ и $d_{\text{г}}$ – их плотности; $M_{\text{в}}$ и $M_{\text{г}}$ – относительные молекулярные массы; k – стехиометрический коэффициент, зависит от химического состава горючей смеси и определяемый по специальным номограммам для конкретной установки. При $\text{КИ} < 1$ – атмосфера восстановительная, при $\text{КИ} > 1$ – окислительная.

Основные достоинства метода заключаются: в простоте и надежности аппаратного оформления; резком сокращении длительности

технологического процесса и числа оборудования; автоматизации работы установок с возможностью активного регулирования качественных показателей получаемых продуктов. Для ферритов, например, была получена простая математическая модель процесса приготовления порошка, описываемая уравнением регрессии:

$$S_{\text{уд}} = 4,07 + 0,225T + (0,225 + 0,7T) \text{ КИ}, \quad (26)$$

где $S_{\text{уд}}$ – удельная поверхность порошков, $\text{м}^2/\text{г}$; T – температура процесса.

Подобно можно описать зависимости степени предварительной ферритизации, удельной свободной поверхностной энергии порошков, плотности спеченных изделий и др.

Метод сжигания растворов позволяет получать мелкодисперсные порошки 0,1–1,0 мкм с широким регулированием размеров и формы частиц. Характерно, что частицы имеют сильно развитую поверхность с большим количеством дефектов структуры, а это придает им высокую активность при спекании. Однако порошки имеют малую насыпную массу, плохо смачиваются поливиниловым спиртом, при прессовании образуются трещины и расслаиваются заготовки, во время спекания они более склонны к аномальному росту зерен при рекристаллизации. Дополнительная дезагрегация порошков и получение пластифицированных пресс-порошков методом распылительной сушки в значительной степени нивелируют указанные недостатки. Наибольшую эффективность эти порошки дают при горячем прессовании. В настоящее время не решен вопрос нейтрализации и утилизации отходящих окислов азота в методе сжигания растворов азотнокислых солей. Это сдерживает промышленное использование метода. Плазмохимический метод в определенной степени аналогичен предыдущему, но шихта нагревается до более высоких температур. При изменении скорости плазменной струи изменяются морфологические характеристики шихты, обеспечивая эффект, в определенном смысле аналогичный размолу в струйной мельнице. При криохимическом методе распыление растворов солей производится в жидкий, несмешивающийся с растворителем хладагент с получением сферических гранул. Затем растворитель из продукта удаляют с помощью сублимации (возгонки) льда при низких температурах, не превышающих температуру плавления криогранул. Шенитный метод является бездиффузионным, при котором твердые растворы оксидов образуются из смеси солей типа шенитов $\text{MeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ непосредственно при термическом разложении. Можно получать высокую однородность смеси при относительно низких температурах. Эти методы получения порошков РЭМ имеют свои преимущества и недостатки, но при соответствующей доработке могут оказаться полезными.

Глава 3. РАСПЫЛИТЕЛЬНАЯ СУШКА СУСПЕНЗИЙ

(Лекция 7)

Распылительная сушка – процесс дробления суспензии на капли с последующим их быстрым высыханием и образованием гранул шаровой формы с гладкой поверхностью. При этом в одной установке осуществляется несколько технологических операций: распыление и сушка суспензий, образование и сепарация высушенных гранул. Весь цикл длится доли минуты, а получаемые продукты имеют температуру не выше 55–70°C. В России первые опыты по применению распылительной сушки проведены в 1954, 1955 гг.

Распыление – это дробление и распределение суспензии в некотором объеме в виде мелких капель, что позволяет получить развитую поверхность распыленного вещества. В результате механического воздействия на суспензию образуются движущиеся тонкие нити или пленки, распадающиеся на отдельные капли. Это происходит за счет кинетической энергии, передаваемой в зависимости от вида распылителя давлением насоса, сжатого воздуха.

Сущность сушки материалов в распыленном состоянии в том, что диспергированная в виде капель масса при своем движении в замкнутом нагретом объеме обезвоживается вследствие разности парциальных давлений паров жидкости на поверхности капель и в окружающей среде, обусловленных температурными воздействиями. Процесс удаления влаги и эффективность теплообмена в материале определяется уравнением:

$$m = B (P_{\text{п}} - P_{\text{с}}), \quad (27)$$

где m – плотность потока влаги; B – коэффициент испарения; $P_{\text{п}}$ и $P_{\text{с}}$ – соответственно парциальные давления пара у поверхности материала и в окружающей среде под действием температуры.

По современным представлениям распылительная сушка – комплексный процесс, состоящий из переноса тепла и влаги внутри материала, а также обмена энергией и массой между высушиваемым материалом и высушивающей средой. Благодаря большой удельной поверхности диспергированной массы происходит равномерное испарение влаги с поверхности всех капель. Выделение пара из частиц вызывает сильное торможение и снижение скорости полета этих частиц. Хотя начальная температура теплоносителя составляет 350–400°C,

частицы этой температуры не достигнут, так как, перемещаясь с нагретым воздухом, они одновременно охлаждаются в результате испарения влаги. Шаровая форма гранул сохраняется благодаря поверхностной пленке, поверхностное натяжение которой стягивает глубинные молекулы капель суспензии. Этим методом можно получать гранулы с размерами от нескольких микрон до 400–500 и более.

Принцип работы такой установки виден на рис. 14. Насосом *11* суспензия по трубопроводу *12* подается на форсунку *13* и распыляется в камере *5*. Теплоноситель поступает в камеру по воздухопроводу *15* от нагревательного устройства *14* (газового или электрического) через закручивающую улитку *1* и затягивается в сушильную камеру вентилятором *6*.

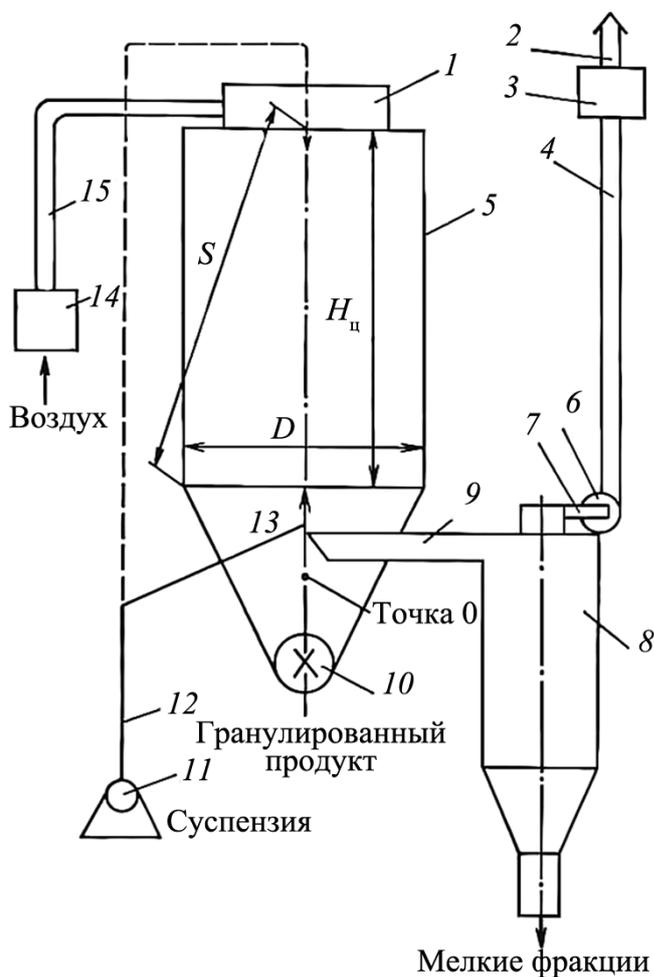


Рис. 14. Схема установки для распылительной сушки суспензий:

- 1* – закручивающаяся улитка; *2, 4, 7, 12, 15* – трубопроводы;
- 3* – фильтр; *5* – сушилка; *6* – вентилятор; *8* – циклон; *9* – выпускная труба;
- 10* – затвор; *11* – насос; *13* – форсунка; *14* – калорифер;
- S* – характеристический размер сушилки; $H_{ц}$ – высота цилиндрической части; *D* – диаметр цилиндрической части

Высохшие гранулы ссыпаются по конической части камеры и через шлюзовый затвор 10 выгружаются в специальные сборники. Отработанные газы, пары влаги и мелкие фракции гранул через выпускную трубу 9 поступают в циклон 8, где происходит отделение последних. Очищенные газы вентилятором через трубопроводы 7 и 4 выбрасываются в атмосферу. Для более тщательной очистки отработанные газы пропускаются через мокрые скрубберы или тканевые фильтры 3. Важная роль в этой системе отводится вентилятору 6, который затягивает в камеру теплоноситель, обеспечивает сепарацию высушенных продуктов в нижней части камеры, отделяет мелкие фракции в циклоне и удаляет отработанный теплоноситель из сушильной камеры. Поскольку воздух не нагнетается, а всасывается, то в камере создается разрежение, степень которого контролируется и является одним из параметров технологического процесса.

Распылительная сушка осуществляется в СГУ, которые могут работать по принципу прямотока, когда теплоноситель и распыливаемая суспензия подаются в одном направлении, обычно сверху (см. штриховые линии на рис. 14), и противотока, когда теплоноситель подается сверху, а суспензия – снизу. Распыление может производиться механическими, пневматическими, дисковыми (турбинными), ультразвуковыми и другими устройствами. От вида СГУ и распылителя в значительной степени зависят технологические режимы процесса и качественные показатели гранулированных продуктов.

Для процесса распылительной сушки суспензий свойственно явление термического удара, обусловленного температурным градиентом в объемах отдельных гранул. На гранулах образуется упрочненная коркообразная оболочка, затрудняющая выход влаги. Это приводит к неравномерному распределению остаточной влажности в грануле – от сухой поверхности до пастообразного состояния в центре. При получении этим методом пластифицированных пресс-порошков в условиях значительного проявления термического удара ухудшается технологичность материала при прессовании изделий: уменьшение механической прочности прессовок; налипание массы порошка на прессующие пуансоны и т. п. Явление термического удара не следует рассматривать обособленно от схемы распыления и подачи теплоносителя в СГУ, так как кинетика сушки от этого меняется. Когда применяются прямоточные установки, термический удар меньше, чем в противоточных. Хотя это явление присуще самому методу распылительной сушки, тем не менее, снижение степени его влияния и улучшение качества высушенных продуктов возможны и являются актуальными

вопросами технологии. Существует несколько путей борьбы с этим явлением: увеличение дисперсности распыла; снижение температуры сушки и разности температур на входе и выходе установки. Наиболее эффективно применение специальных добавок ПАВ.

К достоинствам метода распылительной сушки относятся: быстрота процесса обезвоживания (5–30 с) и образование гранул сферической формы; высокое качество продукции, сравнимое с сушкой в вакууме; возможность регулирования характеристик гранулированных материалов за счет технологических режимов, состава суспензии и введения комплекса ПАВ различного функционального назначения; высокая сыпучесть и стабильность свойств гранулированных порошков; большая производительность при малой трудоемкости, автоматизация процесса; в случае получения гранулированных пластифицированных пресс-порошков у них значительно повышается технологичность.

К недостаткам метода относятся: образование коркообразных оболочек на гранулах, кратеров и пустот в них, что ухудшает процесс прессования изделий; налипание порошков на внутренние поверхности СГУ; трудность сохранения заданного химического состава материалов, содержащих летучие компоненты; повышенные расходы энергоносителей – электричества, газа, сжатого воздуха и воды.

Дисперсность капель при распылении суспензии определяет гранулометрический состав высушенных продуктов, а форма факела – степень налипания суспензии в сушильной камере. Температурные режимы должны обеспечивать образование гранул с заданной остаточной влажностью. Разность температур входа и выхода используется для подсчета количества испаренной влаги и производительности процесса. Разрежение в камере определяет степень турбулентности и скорость тепловых потоков воздуха, которые, в свою очередь, обуславливают время пребывания гранул в камере сушки.

Использование распылительной сушки при гранулировании дисперсных материалов требует:

- выбора типа СГУ и средств распыления суспензии, обеспечивающих необходимую производительность при заданной гранулометрии продукта и стабильность технологического процесса, не допускающего налипания невысохшей суспензии на внутренние поверхности сушильной камеры;

- определения состава суспензии с добавками органических веществ, от которых зависят реологические и технологические свойства суспензии и характеристики высушенных продуктов;

– подбора технологических режимов приготовления и распылительной сушки суспензий, определяющих свойства и технологичность высушенных материалов;

– корректировку технологических режимов на последующих операциях предварительного обжига, прессования и спекания изделий.

Главное при разработке технологии распылительной сушки для конкретных материалов состоит в правильном выборе типа и размеров камеры СГУ, в противном случае будет иметь место налипание материала внутри сушильной камеры и в большой мере проявится отрицательное явление термического удара при образовании гранул, возникнут серьезные трудности при внедрении новой технологии в производство.

На распылительные сушилки имеется стандарт (ГОСТ 18906–80), который нормализует все СГУ и определяет методику выбора и расчета сушильных камер. Однако действие этого стандарта не распространяется на СГУ специального назначения (это в ГОСТ оговорено), к которым следует отнести и оборудование, необходимое в производстве РЭМ.

Согласно нормализованной методике, для СГУ установлен удельный влагосъем в камерах $10 \text{ кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$. В условиях специфичности требований к РЭМ этот показатель нельзя признать удовлетворительным, так как он определенным образом влияет на ход технологического процесса и качество получаемого продукта. Практика показала, что удельный влагосъем должен выбираться $1,5\text{--}3,0 \text{ кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$. Эти значения подтверждаются и разработками по данному виду оборудования ведущих фирм Niro-Atomiser (Дания) и Dorst (ФРГ). Выбор и расчет СГУ производят по двум методикам – по материально-тепловому балансу и геометрическим размерам факела распыла суспензий.

Рациональным и обоснованным является проверка результатов расчетов на специальном макете из полимерной пленки. Учитывая сложность выбора и работы СГУ, зарубежные фирмы прикладывают к технической документации таблицы и графики зависимости технологических режимов (температуры, параметров факела распыла) от расхода и давления суспензии, геометрических размеров распыляющих сопел и завихрительных камер. При этом особое внимание обращается на химический состав и свойства обрабатываемых материалов.

В технологии РЭМ распылительная сушка – прогрессивный технологический процесс. Быстрота превращения капли суспензии в твердую гранулу сохраняет высокую однородность химических составов шихт, полученную на предыдущих операциях мокрого смешения

и помола. При сушке суспензий на поддонах в термостатах имеет место расслоение компонентов с разными физико-химическими свойствами. Пресс-порошки, полученные распылительной сушкой, не требуют подсушки, так же, как и прессованные изделия, обладают хорошими технологическими характеристиками, что позволяет увеличить точность и стабильность геометрических размеров, плотность структуры и качество изделий. Износостойкость пресс-оснастки также значительно возрастает. В технологическом процессе сушка распылением может применяться трижды. В технологии сложных композиций отдельные исходные компоненты подлежат обезвоживанию еще до смешения их в шихте, как, например, Al_2O_3 в вакуумно-плотной керамике. Оксид подвергается мокрому измельчению с последующей сушкой. В этом случае рационально применять распылительную сушку. Шихты исходных компонентов различных РЭМ, как правило, после смешения и помола подвергают предварительному обжигу. Если материал получить в гранулированном состоянии с хорошей сыпучестью, обжиг можно проводить в динамическом состоянии, например, в печах вращающихся, виброкипящих и т. п. Другими методами трудно получать гранулированную шихту. И, наконец, получение пластифицированных пресс-порошков методом распылительной сушки трудно переоценить. Однако технология сушки распылением, особенно в последнем случае, имеет свои специфические особенности и трудности. Стандартные установки предназначены для сушки и обезвоживания материалов, а в технологии РЭМ СГУ должны обеспечить формирование определенного комплекса технологических характеристик материалов для последующего изготовления изделий с заданными электрическими и геометрическими параметрами.

Специфичность технологии распылительной сушки определяется:

– присутствием в составе распыливаемых суспензий связующих, пластифицирующих и смазывающих веществ, большинство которых обладает адгезионными свойствами, интенсифицирует налипание невысохших гранул на внутренние поверхности сушильной камеры. К тому же некоторые вещества при нагреве претерпевают структурные изменения (стеклование, дегидратация, образование конденсационно-кристаллизационных фаз), гранулы прочно «схватываются» со стенками и из-за плохой растворимости их трудно отмывать;

– высокими вязкостью и плотностью при низкой влажности суспензий (для улучшения технологичности материалов), которые затрудняют процессы факелообразования суспензий при распылении в сушильной камере;

– наличием незначительной (0,1–0,5%) и однородной влажности гранул пресс-порошков, обеспечивающей качественное прессование изделий;

– большой номенклатурой изделий РЭМ, обуславливающей разные требования к гранулометрическому составу пресс-порошков и оборудованию.

При получении гранулированного материала с заданными свойствами важными являются вопросы состава суспензий с комплексом различных ПАВ, факелообразование при распылении, скорость сушки, температура, давление, степень разряжения в камере.

В некоторых технологических процессах изготовления РЭМ операции смешения и помола шихты исходных компонентов проводят в среде этилового спирта, так как вода не позволяет достичь нужного эффекта.

Вода при взаимодействии с некоторыми окислами образует гели на поверхности частиц (MgO , TiO_2) или не смачивает материал (сажа, стеараты) ввиду его гидрофобности. Эти обстоятельства препятствуют достижению гомогенности смеси и затрудняют измельчение. Этиловый спирт обладает значительно меньшим (в 2–3 раза) значениями поверхностного натяжения, сил межмолекулярного взаимодействия, параметра растворимости и значительно технологичнее воды, а также является ПАВ (табл. 3).

Таблица 3

Сравнительная характеристика воды и этилового спирта

Характеристика	Вода	Этиловый спирт
Относительная молекулярная масса	18	46
Поверхностное натяжение, Дж/м ²	0,073	0,023
Относительная плотность, г/см ³	1,000	0,789
Параметр растворимости, (Дж/см ³) ^{1/2}	98,0	53,2
Сила водородных связей, отн. ед.	39,0	18,7
Теплота испарения, кДж/кг	539,4	205,0

После обработки спирт подлежит удалению. Распылительная сушка в этом случае оказывается весьма эффективным технологическим приемом. Этиловый спирт имеет теплоту испарения в 2,6 раза меньше, чем вода, что позволяет принципиально изменить конструкцию СГУ.

В распыленном состоянии испарение спирта происходит довольно интенсивно при комнатной температуре или небольших подогревах, поэтому камера СГУ может быть выполнена из полимерного материала. Технологичность получаемых материалов возрастает.

Глава 4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА В ТЕХНОЛОГИИ КЕРАМИКИ

(Лекция 8)

4.1. Основные положения

Физико-химическая механика дисперсных систем и материалов (ФХМ) – новая пограничная область науки и техники, объединяющая вопросы реологии, физики твердого тела, химии и механики материалов. Она зародилась на основе изучения поверхностных явлений на границах раздела дисперсных фаз и дисперсионных сред, развивается на базе технологии гетерогенных процессов. ФХМ устанавливает зависимости и закономерности формирования механических свойств тел от их состава, структуры, температуры, адсорбционного и химического взаимодействия с окружающей средой. Главная задача этой науки состоит в использовании совместного действия физических, химических и механических факторов для регулирования и оптимизации технологических процессов получения дисперсных материалов с заданными свойствами.

С позиций ФХМ синтез новых материалов происходит на основе механизмов двух процессов: деформации и разрушения материалов; образования новых структур. Это диаметрально противоположные процессы. В первом случае при обработке материалов следует понижать сопротивление деформации и разрушать их. Это процессы дробления, измельчения, смешения, обработки давлением, резанием и т. п. В другом, наоборот, создаются дисперсные материалы с помощью формования и спекания частиц, первоначально не связанных между собой. Таким образом, ФХМ можно определить как науку о разрушении материалов и образовании новых твердых тел на принципе «упрочнение – через разрушение». Для получения прочного материала, будь то тонкая керамика, огнеупоры, металлокерамика или бетон, необходимо измельчить, равномерно перемешать, предельно уплотнить смесь с наименьшим количеством жидкой фазы и затем подвергнуть термообработке. Следовательно, ФХМ – это составная часть общего материаловедения, науки о свойствах, методах исследования, получения и применения материалов.

В основу ФХМ легли выдающиеся исследования академика П. А. Ребиндера. Он обосновал следующие принципиальные положения:

для проведения процессов обработки и формирования материалов недостаточно только механических воздействий; важны поверхностные физико-химические явления (адсорбция, смачивание, адгезия, электрохимические процессы, химические реакции и т. п.); дисперсность материалов рассматривается как универсальное состояние материалов в природе и различных технологических процессах. Такой подход позволил развить представление о взаимодействиях в дисперсных структурах, создать теоретические основы регулирования, интенсификации и оптимизации гетерогенных процессов получения материалов. Фундаментальными в ФХМ являются процессы адсорбционного понижения прочности на основе эффекта Ребиндера и учение о ПАВ.

Работы по ФХМ уже дали возможность развить и усовершенствовать процессы измельчения твердых веществ, формирования металло-керамических тел, разработать ряд новых направлений в использовании ПАВ, оптимизировать технологические процессы изготовления материалов с необходимыми свойствами. Применение методов ФХМ при изучении деформационных процессов в керамических материалах позволяет не только исследовать физическую сущность явлений и процессов обработки и формования масс, но и теоретически обосновать методы конструирования технологического оборудования.

Основной объект изучения ФХМ – дисперсные структуры, лежащие в основе процессов образования керамических материалов, которые можно рассматривать как совокупность операций по получению таких структур. Методами ФХМ изучаются: форма и размеры частиц материалов, теплота смачивания; поверхностная энергия; гидрофильно-гидрофобные характеристики; реологические и деформационные показатели дисперсий; кинетика и динамика процессов образования материалов в зависимости от концентраций, времени, температуры и внешних воздействий. Дисперсные структуры, которыми оперирует ФХМ, относятся к коллоидно-химическим системам, размеры частиц которых 0,1–10 мкм и менее. Это в полной мере можно отнести к исходным компонентам, предварительно синтезированным композициям, пресс-порошкам, суспензиям, шликерам, отформованным и спеченным изделиям из керамики.

Молекулярно-кинетические процессы в дисперсных системах характеризуются явлениями типа адсорбции, хемосорбции, диффузии, частичной растворимости, конденсации в капиллярах и т. п. Помимо сил химического сродства в таких системах действуют слабые силы Ван-дер-Ваальса, водородные связи и силы кулоновского притяжения. Реология изучает деформационные свойства и течение реальных тел

или неупругое их поведение. Реологические явления постоянно сопровождают технологический процесс изготовления керамических материалов.

Свободная поверхностная энергия дисперсных частиц возникает в результате неполной компенсации молекулярных сил и меньшего координационного числа элементарных частиц поверхностного слоя по сравнению с частицами, находящимися в объеме кристалла. Особое значение здесь имеют пограничные слои, молекулы которых обладают избыточной (свободной) энергией. Ее относят к единице поверхности и получают значение удельной поверхностной энергии, которая и определяет все виды взаимодействия частиц в дисперсной системе.

Адсорбция (физическая) – одно из главных явлений и движущая сила многих превращений в дисперсных системах, процесс поглощения поверхностью компонентов из газовой или жидкой смеси. При этом повышается концентрация (сгущение) адсорбированного вещества на поверхности за счет межмолекулярного притяжения. Адсорбция сопровождается выделением тепла (экзотермический эффект) и уменьшает свободную энергию вещества. Закон адсорбции выражается уравнением Гиббса:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC}, \quad (28)$$

где C – концентрация вещества; R – постоянная Больцмана; σ – поверхностное натяжение.

Если $d\sigma/dC < 0$, то это ПАВ, которое положительно адсорбируется на поверхности; при $d\sigma/dC > 0$ – это поверхностно-инактивные вещества (ПИВ), которые своим присутствием вызывают повышение натяжения, поэтому не адсорбируются, а сами являются адсорбентами. При адсорбции электролитов адсорбируются ионы, в случае неэлектролитов – молекулы. Дифильные (обладающие сродством) молекулы ПАВ ориентируются на границе раздела «адсорбент – среда» так, что своей полярной частью молекулы обращены к полярной фазе, а неполярной – к неполярной фазе.

При химической адсорбции происходит частичное химическое взаимодействие между адсорбентом и адсорбатом – это хемосорбция. Она протекает с поглощением тепла (эндотермический эффект) и необратима, в то время как физическая адсорбция – обратимый процесс (десорбция, или отрицательная адсорбция).

Адсорбция электролитов не укладывается в рамки учения о молекулярной адсорбции, так как адсорбент может по-разному поглощать

ионы, на которые распадаются молекулы электролита в растворе. Здесь может иметь место обменная адсорбция с образованием двойных электрических слоев. Это тонкий слой, образующийся на границе двух фаз из пространственно разделенных электрических зарядов противоположного знака. Такое разделение всегда сопровождается возникновением разности потенциалов – электрохимического потенциала.

Особо следует остановиться на состоянии и связи воды в дисперсных системах, так как вода является постоянным спутником материалов на протяжении всего технологического процесса и ее связи с частицами во многом зависят от структуры и характеристики промежуточных полуфабрикатов. Известны четыре формы связи воды с дисперсными материалами: 1) свободная вода, захваченная структурой механически; 2) адсорбционно-связанная вода – вследствие сродства поверхностей частиц с силами взаимодействия – ван-дер-ваальсовыми (0,4–4,0 кДж/моль) и водородными (20–28 кДж/моль); такая вода связана и наибольшее взаимодействие проявляет при мономолекулярных слоях; 3) химически связанная вода удерживается поверхностью твердого тела за счет более мощных химических сил (40–400 кДж/моль) в виде гидроксильных ионов, гидратов и кристаллогидратов; 4) капиллярно-связанная вода, свойства которой определяются поверхностным натяжением и радиусом кривизны капилляра; при положительном смачивании давление пара над мениском жидкости будет всегда положительное; такая вода может быть в порах материала.

Связанная вода существенно отличается по своим свойствам от свободной воды: плотность может возрастать до 1,2 (1,4) г/см³, уменьшается теплоемкость, диэлектрическая проницаемость. Переход воды из связанного состояния в свободное равносителен фазовому переходу. Связанная вода, отнесенная к единице массы, характеризует гидрофильность вещества.

4.2. Структуры дисперсных материалов и эффект Ребиндера

Реальное твердое тело в ФХМ схематически представляется в виде мозаичного, пространственного, разноразмерного и хаотически расположенного набора частиц (зерен, кристаллитов), которые связаны между собой гораздо слабее, чем внутри, где главным образом действуют сильные кристаллические связи. Разрыв сплошности в таких телах происходит по межкристаллитным зонам и дефектам структуры.

Определяющую роль играют размеры зерен, условия их расположения и пористость. Прочность тела, при которой наступает разрушение, в тысячи раз меньше, чем для идеальных кристаллов: чем меньше размеры частиц, тем выше их прочность.

Термин «структура» в ФХМ распространяется и на дисперсные системы типа шликер, суспензия, паста, гранула, прессованное изделие и тому подобное, где также имеется пространственный каркас из элементообразующих частиц. В дисперсных системах различают два вида структур: коагуляционные и конденсационно-кристаллизационные; и те и другие имеют место в керамических материалах на разных стадиях технологического процесса их изготовления.

Коагуляционный тип структур – наиболее прост и широко распространен в дисперсных системах. Эти структуры возникают из-за сцепления частиц межмолекулярными и ионными силами взаимодействия в рыхлые некомпактные конгломераты и каркасы из первичных частиц, их самопроизвольных скоплений в дисперсионной среде.

Для коагуляционных структур характерны: низкая прочность, высокая пластичность, способность к высокоэластичной деформации, ярко выраженной тиксотропии.

В связи с наличием равновесных прослоек жидкости в участках коагуляционных контактов сцепления, препятствующих дальнейшему сближению частиц, эти структуры обладают характерными свойствами вязкости, упругости, ползучести и т. п. Основным принципом управления дисперсными структурами в коагуляционной стадии их развития сводится к изменению сольватных (гидратных) прослоек между частицами дисперсной фазы, ее концентрации и адсорбционных слоев ПАВ вокруг частиц. Этого можно достичь различными методами: химическим модифицированием за счет ПАВ; ионообменными процессами; вибрационными, механическими, ультразвуковыми, электрическими и магнитными воздействиями.

Другой вид структур – структуры с прочными фазовыми контактами, которые развиваются на площадях, значительно превосходящих молекулярные размеры, являются результатом действия максимально возможных сил сцепления (химических и электрических) при непосредственном контакте между частицами и образуются при твердении, прессовании и термообработке. Ребиндер назвал эти структуры конденсационно-кристаллизационными. Коагуляционные структуры при удалении жидкости между частицами и их сближении могут переходить в конденсационные. Рассмотренные виды структур могут иметь все виды формовочных полуфабрикатов.

Эффект Ребиндера – фундаментальная основа физико-химической механики – открыт в 1956 г. В настоящее время это понятие прочно вошло в научно-техническую литературу, и для научно обоснованного подхода к вопросам технологии керамических РЭМ знание его необходимо.

Открыты явления понижения сопротивления пластическому деформированию и самопроизвольного диспергирования твердых моно- и поликристаллических металлов под влиянием жидких поверхностно-активных металлов. Установлено, что эти явления, а также известное в практике явление возникновения хрупкости металлов под действием металлических расплавов, имеют общую физико-химическую природу – понижение свободной поверхностной энергии под влиянием обратимой адсорбции (в отсутствие коррозионных процессов).

В работах Ребиндера показано, что прочность на растяжение монокристаллов цинка ($T_{пл} = 420^{\circ}\text{C}$) понижается в десятки раз при нанесении на их поверхность слоя жидкого поверхностно-активного металла олова ($T_{пл} = 232^{\circ}\text{C}$) толщиной до 1 мкм при температурах выше точки плавления эвтектики Sn–Zn ($250\text{--}400^{\circ}\text{C}$) или ртути при комнатной температуре. При этом совершенно исключается влияние растворимости материала, так как тонкий слой жидкого металла сейчас же насыщается исследуемым веществом. Пластичность, столь характерная для монокристаллов цинка, не успевает проявиться, и разрыв становится хрупким. На воздухе удлинение чистого монокристалла, составляющее сотни процентов, завершается образованием узкой шейки после того, как первоначальная монокристаллическая проволока круглого сечения превращается в тонкую ленту. В активной же среде удлинение перед разрывом почти незаметно и составляет несколько процентов, образец не изменяет своего сечения и хрупко разрушается.

Те же монокристаллы проявляют значительную ползучесть в адсорбционно-активной среде при действии очень малых напряжений, при которых на воздухе скорость деформации незначительна. Подобные эффекты понижения прочности наблюдаются у обычных поликристаллических металлов, тугоплавких и жаропрочных сплавов. В активных средах (содержащих ПАВ) даже стекла проявляют упругость и ползучесть. Сущность эффекта Ребиндера заключается в явлении понижения свободной поверхностной энергии твердого тела за счет адсорбционно-активных сред, в результате чего снижается адсорбционная (поверхностная) прочность материала. Самые сильные понижения поверхностной энергии вызываются расплавленными средами, близкими по молекулярной природе деформируемому телу.

Прочность в такой среде может оказаться ничтожной, что соответствует приближенному условию: $\sigma S_m < RT$ или $\sigma < \sigma^* = RT / S_m$, где σ – удельная поверхностная энергия при данной температуре; σ^* – удельная поверхностная энергия, соответствующая максимальному понижению прочности при разрушении материала; $S_m = \delta^2_m$ – средняя поверхность одного блока с размерами δ между раскрывающимися дефектами структуры (площадь дефекта).

Работа распада твердого тела по сетке развивающихся дефектов структуры в этом случае может быть произведена за счет тепловой энергии, когда межзеренные связи (адсорбционная прочность) понижены до нуля. Для этого энергия разрушения σ^* больше энергии поверхности при данной температуре. Безразмерная величина $D_i = \sigma S_m / RT$ дает условие самопроизвольного диспергирования в данной среде: $D_i < 1$ или $\sigma < RT / S_m$.

Однако это случай идеальный, чисто теоретический. На практике $\sigma > \sigma^*$, и работа образования новых поверхностей требует, кроме тепловой, еще и дополнительной упругой энергии $\sigma S_m - RT = \beta P_m V_{mi}$, где P_m – разрушающее напряжение; $V_{mi} = \delta_m^3$ – средний объем блока между дефектами; β – безразмерная величина (коэффициент), представляющая относительную деформацию.

При σ намного больше величины σ^* $\beta P_m \delta_m^3 = \sigma - \sigma^*$. Это приводит к выводу, что отношение прочности в вакууме P_0 и в данной поверхностно-активной среде P_m определяется отношением соответствующих поверхностных энергий с учетом условия Гриффитса $P_0 / P_m = \sqrt{\sigma_0 / \sigma_m}$. По Гриффитсу разница между теоретической и практической прочностями заключается в том, что в реальных телах имеются многочисленные трещины, концентрация напряжений такова, что на участках, свободных от трещин, напряжения достигают критических значений, равных и превышающих теоретическую прочность. Напряжение материала у трещин неодинаково; на конце трещины оно больше и зависит от размера трещины:

$$\sigma_{\max} = 2\sigma_{\text{ср}} \sqrt{\frac{l}{r}}, \quad (29)$$

где l – длина трещины ($\sim 10^4$ нм); r – радиус кривизны трещины, равен примерно межатомному расстоянию 0,1–0,4 нм; тогда $\sqrt{\frac{l}{r}} = 10^2$, т. е. σ_{\max} на два порядка может быть больше $\sigma_{\text{ср}}$ (локальной).

Адсорбционные эффекты понижения прочности неметаллических твердых тел, хрупко разрушающихся в обычных условиях, имеют в ряде случаев решающее значение. Так, весьма тонкое (коллоидное) измельчение на различного рода вибрационных, струйных и других мельницах нельзя осуществить без участия ПАВ. Сущность адсорбционного понижения прочности состоит в том, что акт адсорбции должен происходить одновременно с актом разрыва связи в самый момент возникновения новой элементарной ячейки поверхности. Решающую роль приобретает своевременное проникновение в зону разрушения активных атомов и молекул, которые стабилизируют дефекты, замедляя обратные смыкания их поверхностей в периоды разгрузки. Это особенно сильно понижает усталостную прочность. Возникающие поверхностные дефекты должны успевать покрываться адсорбционными слоями, для миграции которых требуется определенное время. Механизмы передвижения ПАВ в этом случае – поверхностная диффузия и течение по стенкам трещин к их вершинам.

Свободная поверхностная энергия металлических монокристаллов составляет $0,5-1,0$ Дж/м². В случае органических ПАВ понижение свободной энергии невелико и составляет сотые доли Дж/м², т. е. менее 10%, однако и это может привести к существенным эффектам диспергирования, особенно в условиях Гриффитса. По отношению к ионным кристаллам, составляющим основу керамических РЭМ, родственными по химическому составу веществами являются, очевидно, расплавы солей, растворы электролитов, вода и некоторые органические соединения.

4.3. Поверхностно-активные вещества

Поверхностно-активные вещества имеют полярное (асимметричное) строение молекул, способны адсорбироваться на границе двух сред и понижать свободную поверхностную энергию системы. Совершенно незначительные добавки ПАВ могут изменить свойства поверхности частиц и придать материалу новые качества. В основе действия ПАВ лежит явление адсорбции, которое приводит одновременно к одному или двум противоположным эффектам: уменьшению взаимодействия между частицами и стабилизации поверхности раздела между ними вследствие образования межфазного слоя. Для большинства ПАВ характерно линейное строение молекул, длина которых значительно превышает поперечные размеры (рис. 15).

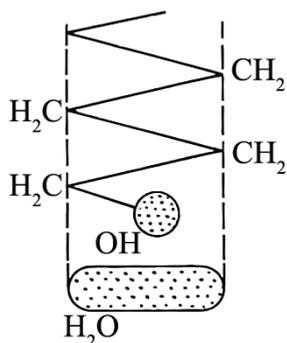


Рис. 15. Молекулы ПАВ

Радикалы молекул состоят из групп, родственных по своим свойствам молекулам растворителя, и из функциональных групп со свойствами, резко отличными от них. Это полярные гидрофильные группы, обладающие резко выраженными валентными связями и оказывающие определенное влияние на смачивающее, смазывающее и другие действия, связанные с понятием поверхностной активности.

При этом уменьшается запас свободной энергии с выделением тепла в результате адсорбции. Гидрофильными группами на концах углеводородных неполярных цепей могут быть гидроксил – OH, карбоксил – COOH, amino – NH₂, сульфо – SO и другие сильно взаимодействующие группы. Функциональные группы представляют собой гидрофобные углеводородные радикалы, характеризующиеся побочными валентными связями. Гидрофобные взаимодействия существуют независимо от межмолекулярных сил, являясь дополнительным фактором, способствующим сближению, «слипанию» неполярных групп или молекул. Адсорбционный мономолекулярный слой молекул ПАВ свободными концами углеводородных цепей ориентируется от поверхности частиц и делает ее несмачиваемой, гидрофобной.

Эффективность действия той или иной добавки ПАВ зависит от физико-химических свойств материала. ПАВ, дающее эффект в одной химической системе, может не оказать никакого действия или явно противоположное – в другой. При этом очень важна концентрация ПАВ, определяющая степень насыщенности адсорбционного слоя. Иногда действие, аналогичное ПАВ, проявляют высокомолекулярные соединения, хотя они и не изменяют поверхностного натяжения воды, например поливиниловый спирт, производные целлюлозы, крахмал и даже биополимеры (белковые соединения). Действие ПАВ могут оказывать электролиты и вещества, нерастворимые в воде. Поэтому определить понятие «ПАВ» очень трудно. В широком смысле это понятие относится к любому веществу, которое в небольших количествах заметно изменяет поверхностные свойства дисперсной системы.

Классификация ПАВ очень разнообразна и в отдельных случаях противоречива. Предпринято несколько попыток классификации по разным признакам. По Ребиндеру все ПАВ по механизму действия разделяются на четыре группы:

– смачиватели, пеногасители и пенообразователи, т. е. активные на границе раздела «жидкость – газ». Они могут снизить поверхностное натяжение воды с 0,07 до 0,03–0,05 Дж/м²;

– диспергаторы, пептизаторы;

– стабилизаторы, адсорбционные пластификаторы и разжижители (понижители вязкости);

– моющие вещества, обладающие всеми свойствами ПАВ.

За рубежом широко используется классификация ПАВ по функциональному назначению: разжижители, смачиватели, диспергаторы, дефлокулянты, пенообразователи и пеногасители, эмульгаторы, стабилизаторы дисперсных систем. Выделяются также связующие, пластифицирующие и смазывающие вещества.

По химическому строению ПАВ классифицируют в зависимости от природы гидрофильных групп и гидрофобных радикалов. Радикалы разделяют на две группы – ионогенные и неионогенные, первые могут быть анионо- и катионоактивные.

Неионогенные ПАВ содержат неионизирующиеся конечные группы с высоким сродством к дисперсионной среде (воде), в состав которых входят обычно атомы кислорода, азота, серы. Анионоактивные ПАВ – соединения, в которых длинная углеводородная цепочка молекул с низким сродством к дисперсионной среде входит в состав аниона, образующегося в водном растворе, например COOH – карбоксильная группа, SO₃H – сульфогруппа, OSO₃H – группа эфира, H₂SO₄ и др. К анионоактивным ПАВ относятся соли карбоновых кислот, алкилсульфаты, алкилсульфонаты и т. п. Катионоактивные вещества образуют в водных растворах катионы, содержащие длинный углеводородный радикал, например 1-, 2-, 3- и 4- замещенный аммоний и др. Примерами таких веществ могут быть соли аминов, аммониевые основания и т. п. Иногда выделяют третью группу ПАВ, куда входят амфотерные электролиты и амфолитные вещества, которые в зависимости от природы дисперсной фазы могут проявлять как кислые, так и основные свойства. Амфолиты нерастворимы в воде, но активны в неводных средах, например олеиновая кислота в углеводородах.

Японские исследователи предлагают классификацию ПАВ по физико-химическим свойствам: молекулярный вес, молекулярная структура, химическая активность и т. п. Возникающие за счет ПАВ гелеобразные оболочки на твердых частицах в результате различной ориентации полярных и неполярных групп могут вызывать разнообразные эффекты: разжижение; стабилизацию; диспергирование; пеногашение; связывающие, пластифицирующие и смазывающие действия.

Положительное действие ПАВ оказывает только при определенной концентрации. По вопросу оптимального количества вводимых ПАВ имеются очень разнообразные мнения. П. А. Ребиндер указывает, что для частиц 1–10 мкм необходимое количество ПАВ должно составлять 0,1–0,5%. В других источниках приводятся значения 0,05–1,00% и более для разной дисперсности. Для ферритов было найдено, что для образования мономолекулярного слоя при сухом помоле ПАВ необходимо брать из расчета 0,25 мг на 1 м² удельной поверхности начального продукта; для мокрого помола – 0,15–0,20 мг/м². Практика показывает, что концентрация ПАВ в каждом конкретном случае должна подбираться экспериментально.

В технологии керамических РЭМ можно выделить четыре направления применения ПАВ, которые позволяют интенсифицировать физико-химические изменения и превращения в материалах и управлять ими в процессе синтеза:

- интенсификация процессов тонкого измельчения порошков для повышения дисперсности материала и сокращения времени помола при достижении заданной дисперсности;

- регулирование свойств физико-химических дисперсных систем (суспензий, шликеров, паст) в технологических процессах. Здесь важны процессы разжижения (или понижения вязкости с увеличением текучести без понижения влагосодержания), стабилизации реологических характеристик, пеногашения в дисперсных системах и т. п.;

- управление процессами факелообразования при распылении суспензий при получении заданных размеров, формы и дисперсности факела распыла;

- повышение пластичности формовочных масс, особенно получаемых при воздействии повышенных температур, и плотности изготовленных заготовок в результате введения комплекса связующих, пластифицирующих и смазывающих веществ.

4.4. Механизмы и кинетика действия поверхностно-активных веществ

Измельчение. Кинетика и механизм измельчения существенно изменяются при введении ПАВ.

На рис. 16 показана кинетика измельчения. Адсорбция ПАВ понижает поверхностную энергию частиц, интенсифицируя процесс. Дефекты структуры и границы зерен, обладая избыточной энергией,

являются местами преимущественной адсорбции ПАВ и вместе с тем каналами для их быстрой миграции. Под действием капиллярных сил и разной полярности вещества вклиниваются в микрощели, предотвращают их самозалечивание во время промежутков между ударными воздействиями мелющих тел и способствуют накапливанию разрушающих напряжений.

Механизм действия ПАВ можно представить следующим образом (рис. 17). В устье трещины происходит объемное течение вещества в зазоре или капилляре и растекание под действием поверхностного натяжения. В тупиковой части вязкое течение из-за малой ширины зазора затруднено. Здесь преобладает поверхностная миграция монослоев ПАВ вследствие быстрой двумерной диффузии.

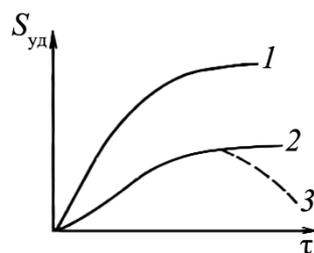


Рис. 16. Характер кинетики измельчения:
1 – с ПАВ;
2 – без ПАВ;
3 – агрегирование

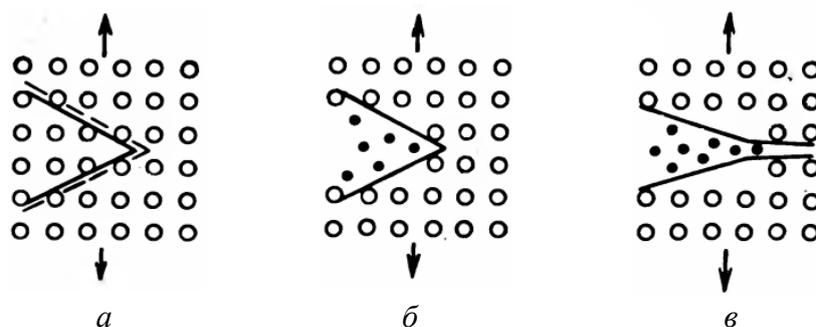


Рис. 17. Механизм действия ПАВ в трещине вещества:
а – область дефекта структуры; б – образование трещины;
в – разрушение

Располагаясь в микротрещинах, молекулы ПАВ ориентируются полярными радикалами по кристаллической поверхности трещины, а неполярными углеводородными цепями – в стороны середины трещины. Полярные концы частично насыщают свободную поверхностную энергию кристаллической решетки, а неполярные, находясь между плоскостями, снижают молекулярные и электростатические силы притяжения между поверхностями трещины и уменьшают необходимую энергию для разрушения частицы. Следует применять ПАВ с большим поверхностным натяжением, которые наряду с капиллярным действием имеют сродство к данному материалу и могут смачивать мономолекулярным слоем всю поверхность образующихся частиц. Сорбируясь на наружной поверхности молекулы, ПАВ могут образовывать

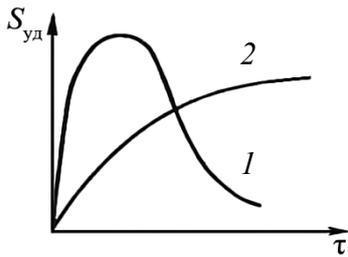


Рис. 18. Кинетика измельчения с ПАВ:
1 – первого типа;
2 – второго типа

сплошные полимолекулярные оболочки с обратной ориентацией молекул или вообще с расстройством ориентации. При этом ПАВ не только не ускоряет процесс помола, но даже замедляет его.

При измельчении порошков используют ПАВ-диспергаторы двух видов (рис. 18):

1) ПАВ, эффективность которых с повышением концентрации в водном растворе обнаруживает максимум при малых концентрациях, а затем падает. Это неорганические соединения типа электролитов, например соли соляной кислоты, причем чем выше валентность ионов электролита, тем меньше требуется концентрация и выше эффект;

2) ПАВ-разжижители, эффективность которых непрерывно возрастает с повышением концентрации в растворе. Это органические вещества: углеводороды, фенолы, амины, сульфонафтеновые кислоты и их щелочные соли и др. Здесь значение приобретает адсорбция нейтральных молекул, по мере увеличения которой растет и гидратация поверхности. При действии ПАВ могут иметь место гетерогенные химические реакции, продукты которых и дают эффект разжижения.

В настоящее время отсутствует научно обоснованный выбор ПАВ того или иного назначения. Наиболее хорошо изучен этот вопрос в технологии глинистых материалов, составляющие которых входят и в РЭМ.

Неплохим ПАВ-диспергатором является вода. Ее молекула ведет себя как расклинивающий диполь и экранирует действие межмолекулярных сил вещества (рис. 19, а); послойное расположение на частицах твердого вещества показано на рис. 19, б.

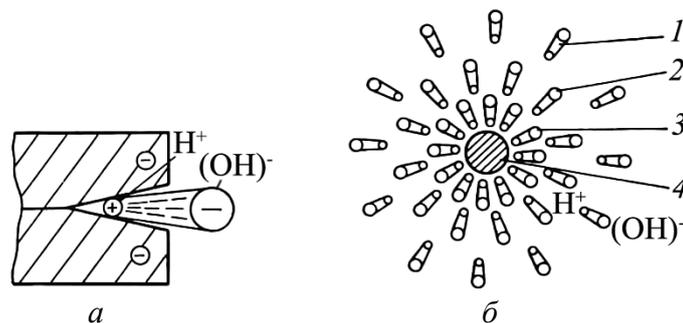


Рис. 19. Схема расклинивающего действия адсорбируемого диполя воды (а) и водной оболочки вокруг частицы глинообразующего материала (б):

1 – диффузионный слой; 2 – полимолекулярный слой;
3 – мономолекулярный слой; 4 – частица

Мокрый помол значительно интенсифицирует процессы измельчения, однако воду можно применять как ПАВ при сухом помоле, определив оптимальное содержание. Например, для гидрофильного кварца воды берут из расчета 0,2%, и процесс измельчения интенсифицируется. По мере увеличения дисперсности указанного количества уже недостаточно, его надо увеличить и иметь некоторый избыток.

Недостатком мокрого помола является тенденция к гелеобразованию некоторых оксидов. Мелющие тела не столько дробят материал, сколько разрушают непрерывно восстанавливающиеся структуры гелей. В таких случаях воду следует заменить другой дисперсионной средой – полярной (этиловый спирт для MgO) или неполярной (керосин для Fe₂O₃, бензин, четыреххлористый углерод), при этом неполярные предпочтительнее. Известно также применение метанола, гликолей, изоамилового и децилового спиртов и др. Они могут резко повышать дисперсность материалов, но дороги и не всегда безопасны.

Один из критериев выбора ПАВ-диспергатора – химическая природа измельчаемого материала. При помоле керамики кислого характера (SiO₂, TiO₂, ZrO₂) применяют ПАВ с основной активной группой – гидроксильной, аминной, например фосфатиды (лецитин). Для материалов основного характера (титанаты Ba, Ca, магниевые алюмосиликаты) – кислые ПАВ, например нафтеновые и жирные кислоты, окисленный парафин и др.

Механизм действия одного из анионогенных ПАВ-сульфанола при измельчении диэлектрического материала титаната кальция показан на рис. 20.

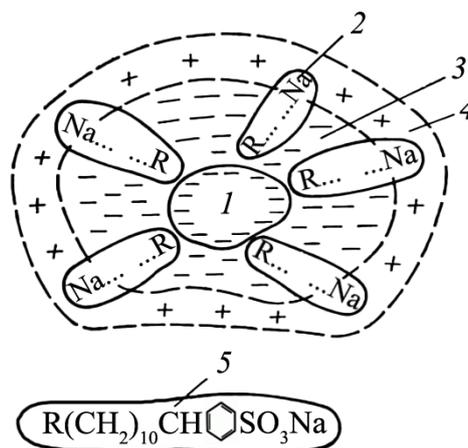
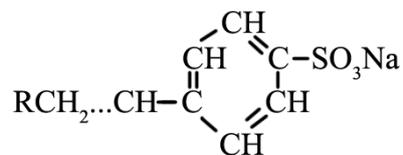
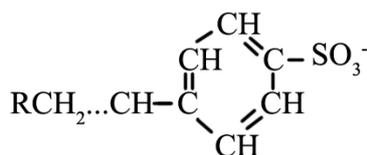


Рис. 20. Схема частицы CaTiO₃ с сорбированным ПАВ-сульфанолам:
 1 – частица CaTiO₃; 2 – молекулы сульфанола;
 3 – адсорбционный слой мицеллы; 4 – диффузионный слой; 5 – формула молекулы сульфанола

Сульфано́л – это продукт алкилирования сульфобензойной кислоты, структурная формула которого



В воде он диссоциирует на гидрофобный микроанион



и катион Na^+ . Микроанионы сорбируются на поверхности керамических частиц, сообщая им отрицательный заряд. При введении вещества 0,3–0,6% от сухой массы из-за изменения поверхностного натяжения достигается наилучший эффект.

Для мокрого помола наибольшее применение нашли: хлористые соли Ca, Mg, Al в виде истинных или коллоидных растворов; соли одновалентных металлов (в основном Na) соляной, щавелевой, углеродной кислот; кремнийорганические жидкости и особенно жидкое стекло ($\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2$, реже $\text{K}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2$) в смеси с танином, сульфитно-спиртовая барда (ССБ), фосфатиды, триэтаноламин и другие при концентрации 0,01–0,02%. При мокром вибропомоле материалов с содержанием Al_2O_3 75–100% высокую эффективность дают добавки сульфанола, ОП-10, сульфолингоната Na и NH_3 , сульфонафтаната и нафтаната натрия при весьма малой концентрации ~0,01%.

Для сухого помола рекомендуется применять гидрофобизирующие ПАВ: олеиновую и другие жирные кислоты, их соли в количестве до 0,1%; органические кислоты с углеводородными цепями, содержащими 6–18 атомов углерода; кремнийорганические жидкости, ССБ марок КБА и КБТ с концентрацией 1–2%; окисленные нефтепродукты и др. Известно также применение вязких и твердых веществ с линейной структурой гетерополярного строения, имеющих число атомов углеводородной цепочки 7–25 и др.

Влияние различных видов помола с добавками ПАВ на дисперсность оксида алюминия показано на рис. 21.

Вводить ПАВ желательно по частям, отдельными порциями на различных стадиях помола, так как при крупных частицах излишки ПАВ затрудняют измельчение. Целесообразно перед мокрым помолом проводить сухой. Вязкие ПАВ следует разбавлять 5–10-кратным

объемом дисперсионной среды. Анализ показывает, что полученные эффекты при измельчении разных материалов с ПАВ составляют 6–30% и более по приросту удельной поверхности. За счет ПАВ прочность измельчаемого материала может быть снижена на 50–60%, что равносильно снижению энергозатрат на 20–30%.

Разжижение. В ряде технологических процессов, связанных с переработкой суспензий, шликеров и паст, актуальным вопросом является снижение вязкости, повышение текучести, стабилизация реологических свойств при минимальном содержании жидкой фазы. Этот процесс называют разжижением (дефлокуляцией), достигается с помощью ПАВ-разжижителей и электролитов (понизителей вязкости). Снижение влагосодержания повышает плотность суспензий, что способствует получению более плотных и однородных по размерам гранул при изготовлении пресс-порошков. Разжижение улучшает процесс факелообразования при распылительной сушке, снижает энергозатраты и повышает производительность оборудования.

Механизм и кинетика действия ПАВ-разжижителей принципиально не отличается от описанных выше. Монослой ПАВ, адсорбируясь на поверхности твердых частиц в дисперсионной среде, вытесняют адсорбционно-связанную воду, которая переходит в свободное состояние и разжижает систему. Для разжижения применяют химические соединения с ароматической структурой, например полифенольные соединения. Это танинсодержащие продукты и производные их сульфирования, а также нафтолы. При щелочной экстракции танинсодержащего растворимого сырья конечным продуктом гидролиза является галловая и дигалловая кислоты, а также водорастворимые соли Na. Сорбируясь, они резко понижают молекулярные взаимодействия и уменьшают вязкость. Эффективны при разжижении фосфаты ряда $\text{Na}_x\text{P}_y\text{O}_z$, мочевины, тиомочевины и др. Часто разжижающее действие оказывают продукты взаимодействия (слабых химических реакций) ПАВ с дисперсной фазой, что приводит к стабилизации реологических свойств системы.

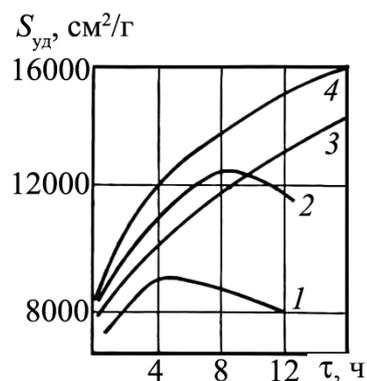


Рис. 21. Эффективность вибрационного помола $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с ПАВ:
 1 – сухой помол без ПАВ;
 2 – сухой помол с добавкой олеиновой кислоты;
 3 – мокрый помол без ПАВ;
 4 – мокрый помол с добавкой ССБ

Пример разжижения нетекучей суспензии с влажностью 25,5% рассмотрен на обожженных ферритовых порошках Mn–Zn системы. В качестве разжижителя выбран сульфитный щелок, очищенный от солей кальция. Эффективность разжижения оценивали по изменению динамической вязкости суспензии (табл. 4).

Таблица 4

Влияние концентрации ПАВ на вязкость суспензии

ПАВ, %	Вязкость, Па·с
0	0,137
0,10	0,113
0,25	0,090
0,50	0,083
0,80	0,080
1,00	0,078
1,20	0,076
1,40	0,079

Видно, что при использовании ПАВ без изменения влагосодержания вязкость снизилась почти в два раза.

Хорошими разжижающими способностями обладают электролиты. С коллоидно-химической стороны процесс дефлокуляции тонкодисперсных систем состоит в обмене двухвалентных катионов сольватного слоя на одновалентные, в значительном увеличении при этом электрокинетического потенциала, что является причиной высвобождения связанной воды. Чем больше обменных катионов, тем больше требуется электролита-разжижителя, но до определенного предела (рис. 22). Вязкость при этом становится минимальной. Дальнейшее увеличение электролита (при неизменном количестве воды) вызывает понижение потенциала из-за увеличения диффузионного слоя; происходит сближение частиц и вязкость системы возрастает. Вязкость проходит через минимум, при котором определяется оптимальная концентрация электролита. На разжижение влияет также и анионная часть электролита. Концентрация электролита влияет и на другие химические показатели суспензии (рис. 23): рН увеличивается, т. е. среда приобретает щелочной характер, ζ -потенциал изменяется противоположно вязкости, при этом оба показателя хорошо коррелируют.

Регулирование рН является эффективным методом разжижения и стабилизации водных систем. При химическом взаимодействии поверхности частиц с водой часть образующихся продуктов реакции переходит в дисперсионную среду, изменяя рН. На этот процесс суще-

ственно влияет введение электролитов; рН суспензий ZrO_2 и TiO_2 без добавок 6–7 (нейтральные); для SiO_2 – 4–5 (кислые); Al_2O_3 – 9 (слабо-основные); MgO – 11 (основные).

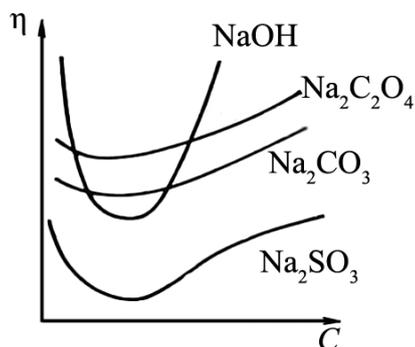


Рис. 22. Характер разжижения суспензии электролитами

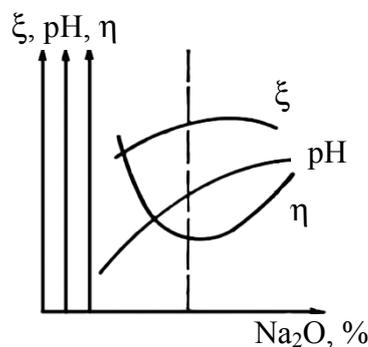


Рис. 23. Кинетика изменения электрохимических свойств суспензий от содержания катионов натрия

Определенные значения рН характерны и для других оксидов, хотя они и считаются практически нерастворимыми. Растворенные частицы становятся заряженными ионами, а молекулы воды поляризуются. Адсорбция соответствующих ионов на поверхности суспензированных частиц создает заряд и изменяет рН. В результате изменения рН можно наблюдать две области максимального разжижения и противоположных значений ξ -потенциала (рис. 24).

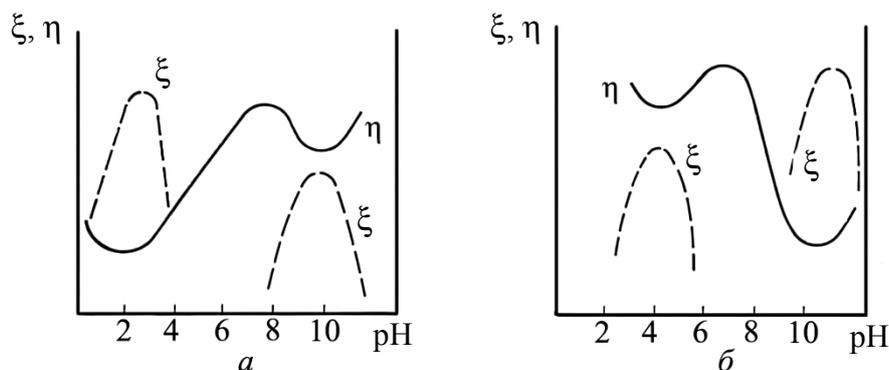


Рис. 24. Влияние рН на разжижение суспензий:
a – кислые суспензии; *б* – основные

В промежуточной области, где происходит перезарядка частиц, значение ξ снижается, а вязкость возрастает. При этом условно кислые материалы лучше разжижаются при добавке щелочи (например, $KaOH$), а основные – при добавке кислоты (например, HCl).

На рис. 25 видно наличие двух интервалов рН с удовлетворительными свойствами, так называемых литейных интервалов. В кислой среде создаются наиболее благоприятные условия, так как литейный интервал шире, а значение вязкости при той же влажности несколько ниже. Дефлокулянты снижают вязкость литейных шликеров (рис. 26).

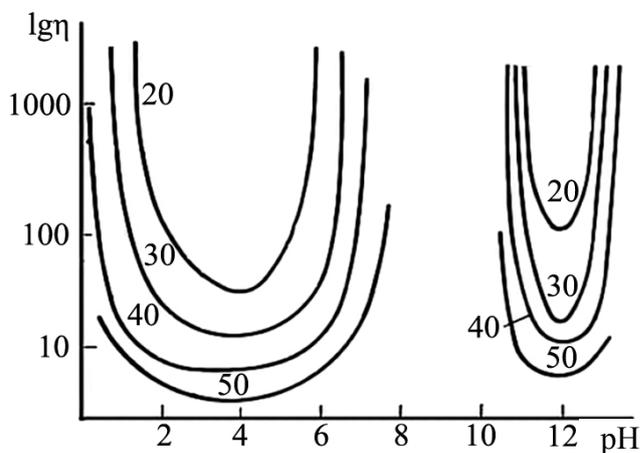


Рис. 25. Изменение вязкости кислых и основных суспензий в зависимости от рН и влажности

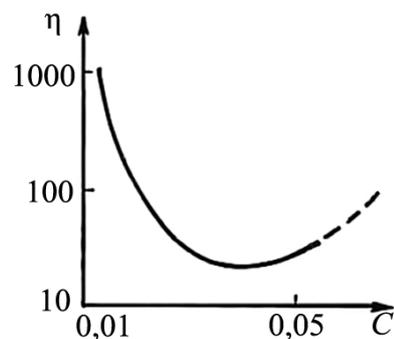


Рис. 26. Снижение вязкости литейных шликеров за счет дефлокулянтов

В нейтральной среде суспензия резко загустевает, даже при повышенном значении влажности литье почти невозможно. Суспензии на основе Al_2O_3 удовлетворительно дефлокулируют при значениях рН 3–4 и 9–10.

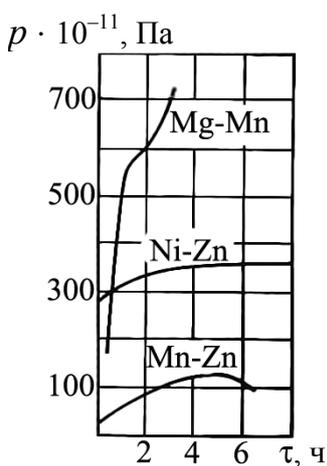


Рис. 27. Кинетика структурообразования суспензий ферритовых материалов

Стабилизация суспензии. В технологических процессах важна временная стабильность дисперсий. Это в первую очередь относится к реологическим характеристикам. Изучение структурообразования суспензий шихт ферритовых порошков разных химических составов показывает, что поведение их во времени различно (рис. 27). Марганец-цинковые (марка 2000 НМ) и никель-цинковые (марка 600 НН) композиции после незначительного тиксотропного упрочнения в течение 1–2 ч стабилизируют свои структурные характеристики. Совершенно другая картина наблюдается у магнийсодержащих ферритов (2,1 ВТ).

Из-за некоторой растворимости оксида в воде (0,007 г/л) наблюдается склонность суспен-

зий к загустению. Исследование кинетики этого процесса показало, что через 5–6 ч после приготовления суспензия становится непригодной для распыления (рис. 28), о чем можно судить по возрастающему модулю деформации E . Молекулы MgO , находящиеся в растворе, взаимодействуют с водой и образуют довольно прочные связи между твердыми частицами в виде цепей $OH-Mg-O-(MgO)_n-Mg-OH$.

Со временем эти цепи создают пространственный каркас и переходят в конденсационно-кристаллизационные структуры, проявляя вяжущие свойства MgO . Для предотвращения явления необходимо

ограничение роста цепей и их взаимодействия. Это было достигнуто с помощью введения в состав суспензии 0,5–1,0% лимонной кислоты $C_3H_5O(COOH)_3$, которая вступает в химическое взаимодействие с гидратированной поверхностью частиц MgO и его молекулами, находящимися в растворе.

Константа диссоциации лимонной кислоты мала, поэтому реакция протекает медленно. Образующиеся продукты реакции блокируют поверхности частиц MgO и стабильность свойств системы возрастает (рис. 28, кривая 2), т. е. суспензия становится текучей и стабильной. Аналогичный эффект дает соляная кислота, но так как это сильная кислота, то время стабильного существования суспензии мало и неприемлемо для производственных условий.

Некоторые органические соединения с сильной полярной группой и цепочкой углеводородных атомов не адсорбируются на поверхности твердой фазы, а размещаются на поверхности раздела жидкой фазы с воздухом. Тогда в дисперсных системах происходит крайне нежелательное для технологии явление дестабилизации суспензий – пенообразование. Это результат того, что понижение поверхностной энергии на указанной границе больше, чем на границе раздела «жидкость – твердое тело». Такое явление может иметь место, например, у поливинилового спирта при мокром смешении, измельчении и т. п., а также у некоторых ПАВ-диспергаторов. Пенистая суспензия имеет в два и более раз меньшую плотность, что ухудшает технологичность получаемых из нее пресс-порошков. Разрушить пену можно введением ПАВ-декомпенсатора (пеногасителя), например октилового спирта, сивушного

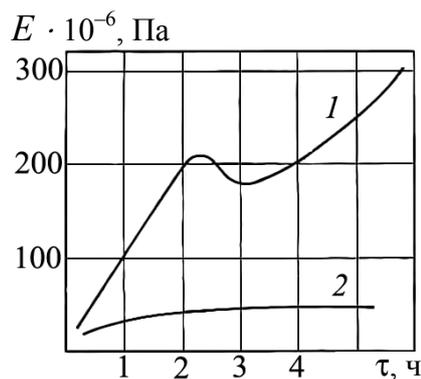


Рис. 28. Кинетика структурообразования суспензии MgO : кривая 1 – без ПАВ; кривая 2 – в присутствии 1%-й лимонной кислоты

масла и т. п. Октиловый спирт $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}$, не растворяясь в воде, адсорбируется на границе «жидкость – воздух», вытесняет пенообразователь внутрь раствора, значительно понижая при этом прочность пленок пузырьков воздуха. Они лопаются и происходит пенногашение (концентрация пеногасителя 0,05%).

4.5. Влияние поверхностно-активных веществ и подогрева на распылительную сушку

К сложностям метода распылительной сушки при получении пресс-порошков относятся: трудоемкость подбора факела распыла суспензии; налипание порошка на внутренние поверхности сушильных камер; недостаточная пластичность; малая насыпная масса пресс-порошков вследствие термического удара при сушке. Применение ПАВ и предварительного подогрева распыляемых суспензий позволяет эффективно уменьшить влияние этих недостатков.

При получении пластифицированных пресс-порошков на гранулах образуются коркообразные оболочки, которые ухудшают пластичность материала и механическую прочность отпрессованных изделий. Это следствие термического удара при превращении капли суспензии в твердую гранулу (под действием температуры сушки). Поливиниловый спирт (ПВС), выполняющий роль связки, при температуре 80–100°C частично стеклуеться и приводит к указанным явлениям. Для снижения степени отрицательного действия термического удара нужно снизить температуру стеклования ПВС подбором соответствующего пластификатора. Лучшим пластификатором ПВС является вода. Но ПВС под действием температуры дегидратируется, поэтому воду надо заменить другой дисперсионной средой, которая бы подобно воде связывалась свободными гидрофильными радикалами с макромолекулами спирта, значительно ослабляя при этом взаимодействие гидроксильных групп при сушке. В качестве такой среды был выбран глицерин $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$. При таком взаимодействии повышается температура дегидратации ПВС (снижается температура стеклования) и пластифицируются его прослойки между частицами порошка. Эти прослойки (микропоры) позволяют выходить влаге из глубинных слоев гранулы, одновременно увлажняя пересыхающую поверхность гранул высушиваемого материала и предотвращая отрицательное действие термического удара.

Смазывающие вещества уменьшают трение прессуемого материала с элементами пресс-форм (наружная смазка) и между частицами материала после разрушения гранул под давлением (внутренняя смаз-

ка), т. е. во время пластической деформации. Действуя вместе со связующими и пластифицирующими веществами, они уменьшают усилия прессования и распрессовки, улучшают текучесть порошка под давлением, повышают плотность, механическую прочность и стабилизируют процесс прессования. Смазки в большинстве случаев содержат длинные неполярные молекулы, которые способствуют лучшему скольжению частиц относительно друг друга. Мигрируя на поверхность, такое вещество образует промежуточный слой между частицами материала или между ними и стенкой формы. Распылительная сушка создает благоприятные условия для равномерного распределения внутренних и внешних смазок.

В качестве смазок широко применяются воскообразные вещества и парафины, различные масла, кислоты и их соли, продукты нефтехимического синтеза. Часто смазки вводят совместно с ПАВ, которые способствуют равномерному распределению первых по поверхностям частиц, например соли стеариновой кислоты, не смачиваемые водой, с веществом ОП-10. В производстве электроизоляционных материалов применяют ПАВ, растворенные в керосине. В качестве ПАВ применяют олеин, оксидол-мылонафт и др. Олеин – это смесь кислот, получаемых при расщеплении жиров, а оксидол-мылонафт состоит из ряда органических кислот, извлекаемых из отходов щелочной очистки соляровых дистиллятов нефти. В фарфоровую массу олеин вводят в количестве 0,4–0,6%, оксидол-мылонафт 0,7–0,9%. Одно из ПАВ предварительно растворяют в 2–3% керосина (от массы фарфора), а затем вводят в порошок. Такая комбинация является хорошей смазкой. Изучение влияния ПВС на процесс прессования привело к выводу, что этот водорастворимый полимер способствует образованию в прессованных изделиях напряжений, ведущих к возникновению трещин. Смазочными свойствами ПВС не обладает и его нужно применять в сочетании с ПАВ. Хороший эффект дают пластификаторы ПВС, например глицерин. Эффективность действия различных смазывающих веществ была проверена на алюмооксидном материале ВК-94 (рис. 29).

Во всех случаях при прессовании поддерживалось постоянное удельное давление $P = 120$ МПа ($1,2$ т/см²). Видно, что с помощью смазок можно увеличить плотность прессовок на 5–10%.

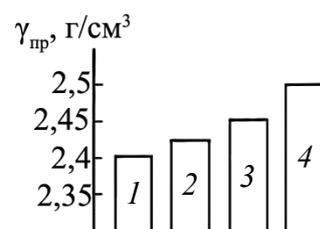


Рис. 29. Влияние смазок на плотность прессованных изделий при удельном давлении 120 МПа: гистограмма 1 – без смазки; 2 – стеарат цинка; 3 – олеиновая кислота; 4 – комплексная смазка

Действенным методом совершенствования и интенсификации технологии распылительной сушки является предварительный подогрев суспензий, содержащих органические добавки. При повышении температуры разность парциальных давлений у поверхности распыленных капель суспензии и окружающего нагретого воздуха возрастает. При 15°C она составляет 1,7 КПа, а при 90°C – 70 КПа. Скорость испарения находится в прямой зависимости от указанной разности Δp :

$$dW/d\tau = a_m F_m \Delta p, \quad (30)$$

где W – количество испаряемой влаги; τ – время; a_m – коэффициент массообмена; F_m – поверхность капли.

Кроме того, поверхностное натяжение воды в суспензии снижается с 0,07 до 0,06 Дж/м². Органические вещества и растворы при нагревании также подвержены изменениям. Раствор ПВС при повышении температуры с 25 до 80°C снижает вязкость в три раза, а его текучесть увеличивается в 1,5–2,0 раза. Это изменяет структурообразование суспензий и интенсифицирует процесс сушки и образования гранул.

Суспензии Mn–Zn ферритовых порошков с $W = 32\%$ при нагреве до 60°C снижают вязкость почти на 50%. В результате при распылительной сушке становится возможным снизить температуру на выходе СГУ с 160–170 до 110–130°C. Это создает более мягкие режимы образования гранул, снижает степень действия термического удара, повышает

пластичность и насыпную массу пресс-порошков. Влияние подогрева на реологию разных суспензий показано на рис. 30.

В технологии распылительной сушки суспензий при использовании механических форсунок подчас очень трудно подобрать факел распыла, определяющий расход (производительность) суспензии, гранулометрический состав пресс-порошка и вписываемость распыленных потоков суспензии в сушильную камеру.

Правильно подобранный факел должен иметь форму пустотелого конуса, т. е. в сечении представлять кольцо. Однако в ряде случаев, несмотря на варьирование размерами элементов форсунки, давлением распыления и расхода суспензии, не представляется возможным раскрыть факел и получить заданные параметры (раз-

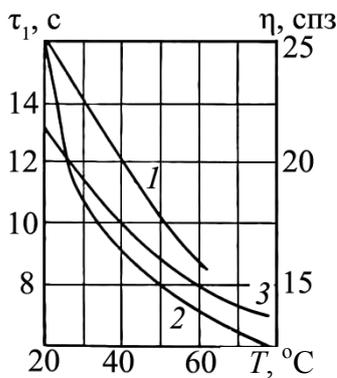


Рис. 30. Зависимость реологии суспензии РЭМ от температуры подогрева:
 1 – вязкость Mn–Zn суспензий без ПАВ; 2 – текучесть алюмооксидной суспензии с сульфатным щелоком; 3 – текучесть алюмооксидной суспензии с лимонной кислотой

меры, угол, дисперсность). Иногда отпечатки факела имеют форму сплошного круга с ореолом подвижных капель, эллипса, подковы, интеграла, треугольника, многоконечной звезды и т. п. Причины этих явлений практически не изучены. Видимо, они обуславливаются технологическими и физико-химическими факторами, высокой вязкостью суспензий, их гидравлическим сопротивлением, характеристиками порошков, полярностью вводимых органических добавок, конструктивными особенностями форсунок и т. п. Положительное влияние подогрева суспензий Mn–Zn ферритов показано на рис. 31 при $W = 30\%$, диаметре сопла 0,9 мм, давлении 0,8 МПа, расходе суспензии 35–40 л/ч. До температуры 30–35°C факел вообще не раскрывался; в диапазоне 40–50°C $\alpha = 1,05$ рад, а отпечаток представлял собой сплошной круг. При дальнейшем повышении температуры за счет изменения реологических свойств суспензии при 80°C угол сужался до 0,44 рад и отпечаток факела имел форму правильного кольца. Подобную зависимость для каждого материала можно использовать в процессе регулирования факелообразования при распылительной сушке.

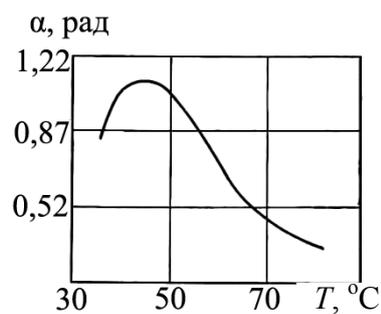


Рис. 31. Зависимость угла раскрытия факела распыла от температуры подогрева суспензии

При регулировании процесса факелообразования эффективны ПАВ. Сульфитный щелок облегчает раскрытие факела с заданным углом, уменьшает ореол подвижных капель. Если же в процессе работы параметры факела будут изменяться, то дополнительное введение лимонной кислоты стабилизирует их. Увеличению угла и стабильности факела способствуют карбамид, галловая кислота, низкомолекулярные спирты. При подогреве суспензии эффективность ПАВ в факелообразовании возрастает. Предварительный подогрев суспензий улучшает материально-тепловой баланс СГУ. Расчеты показывают, что для установок производительностью до 400 кг/ч благодаря подогреву суспензии до 80–90°C можно сэкономить до 40 000 кДж/ч. Это позволяет сократить расход природного газа или электроэнергии. Для подогрева можно использовать отходящие горячие газы. Нецелесообразен общий нагрев суспензии, так как он затрудняет работу насосов, манометров, запорной арматуры. Кроме того, создается повышенная температура в зоне обслуживания СГУ. Рационален локальный нагрев небольших объемов движущихся в трубопроводах суспензий непосредственно перед форсункой. Движение суспензии в этом случае предотвращает образование тиксотропных структур. Подогреватель может быть выполнен в виде змеевика, помещенного в котел с горячей водой.

Глава 5. ПОДГОТОВКА ШИХТ И ФОРМОВАНИЕ ИЗДЕЛИЙ

(Лекции 9, 10)

5.1. Смешение, предварительный обжиг

Смешение в технологии керамических РЭМ заключается в разрушении конгломератов частиц порошков и достижении максимальной гомогенности (степени однородности распределения) шихты исходных компонентов, определяемой наибольшей поверхностью контактов между составляющими. От гомогенности шихты зависят диффузионные процессы при последующих обжигах, структурно-фазовый состав материала и электромагнитные параметры изделий.

Теоретические основы процесса смешения разработаны еще слабо, для объяснения его используют две гипотезы:

1) перемешивание – кинетический процесс и его можно предсказать во времени. Количественный критерий – непрерывно увеличивающаяся поверхность раздела между компонентами смеси. Соотношение этой поверхности и продолжительности ее достижения отражает кинетику процесса смешения. Эта теория не имеет экспериментального подтверждения;

2) процесс смешения связан с внедрением (диффузией) компонентов при непрерывном увеличении поверхности раздела между ними и носит вероятностно-статистический характер. Теория имеет экспериментальные подтверждения.

Уравнение кинетики смешения имеет вид:

$$dS/d\tau = -R(S_{\max} - S), \quad (31)$$

где S – поверхность в данный момент; τ – время смешения; R – коэффициент пропорциональности; S_{\max} – максимально достижимая поверхность.

Решение этого уравнения дает закон кинетики смешения:

$$S = S_{\max} (1 - e^{-R\tau}). \quad (32)$$

Контроль качества смеси можно проводить различными методами анализа: химическим, спектральным, рентгеновским, радиационным с помощью меченых атомов и др.

Критерием качества смешения служит коэффициент неоднородности смеси:

$$V_H = 100 \frac{\sqrt{\sum_{i=0}^n (C_i - C_o)^2 \cdot \left(\frac{n_i}{n-1}\right)}}{C_o} = 100 \frac{\sigma}{C_o}, \quad (33)$$

где V_H – коэффициент неоднородности смеси; C_i – фактическая концентрация ключевого компонента в пробах; C_o – заданная концентрация ключевого компонента – вещества, содержание которого в смеси минимально, по нему проводят анализ; n_i – число проб с концентрацией C_i ; n – общее число проб, отобранных из смеси; σ – стандартное среднеквадратическое отклонение.

Для достоверности полученных данных по V_H отбирают не менее 25 проб. Существует косвенный (относительный) способ оценки однородности смеси по цвету отпрессованных брикетов в сечении после излома. По мере увеличения времени смешения V_H должен стремиться к нулевому значению, однако на практике может иметь место зависимость, указанная на рис. 32.

Такое явление объясняется агрегацией частиц, с учетом которой по кинетике смешения определяют оптимальное время, соответствующее τ_1 .

На качество смеси влияет большое количество факторов, которые можно разделить на две группы – конструктивные и физико-механические.

К первым относятся:

- вид смесителя;
- скорость перемещения рабочих органов (шнек, барабан, шары, диск, мешалка и др.);
- направление воздействия смешивающих органов (вверх, вниз, вправо, влево, под углом, комбинированные направления);
- степень заполнения смесителя (обычно 80%).

Физико-химические факторы определяются свойствами смешиваемых материалов: насыпная масса, относительная плотность, влажность, величина и форма частиц, коэффициент трения. Лучшее смешение получается при близких по размерам фракциях: крупные частицы выжимаются наверх (в этом нетрудно убедиться в опыте с солью), легкие фракции также стремятся наверх.

Для более качественного смешения используют водные или спиртовые суспензии. В этом случае после смешения необходима операция сушки.

Часто в смеси вводят различные технологические добавки, а процесс смешения совмещают с помолом.

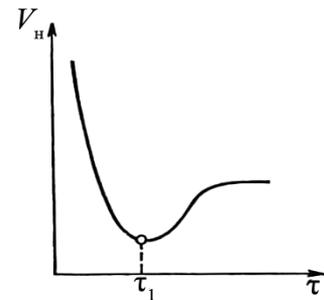


Рис. 32. Кинетика смешения шихт

Применяемое для смешения порошков оборудование весьма разнообразно: бегуны; Z-образные и волчковые смесители; вибрационные и шаровые мельницы. В последнее время получили широкое применение планетарно-шнековые смесители. В результате вращения шнека вокруг собственной оси и планетарно вдоль внутренней конической поверхности материал перемещается снизу вверх и по окружности; при этом достигается коэффициент неоднородности не хуже 2–5% (в бегунах – до 15% и более). Для мокрого смешения применяют различные мешалки и реакторы. Из последних разработок лучшими установками для совместного смешения и помола являются атритторы.

Предварительный обжиг позволяет повысить степень гомогенизации шихты за счет диффузионных процессов при нагревании; при этом происходит частичное образование новой кристаллической решетки из смеси оксидов и уменьшение усадки материала при спекании изделий, понижение химической активности смеси. Исходные компоненты при предварительном обжиге вступают в химическое взаимодействие в твердом состоянии. При обжиге ферритов имеет место реакция ферритизации с образованием кристаллической решетки, например, типа шпинели: $\text{MeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{MeFe}_2\text{O}_4$. В полупроводниковых терморезистивных составах образуется сложная композиция твердых растворов. При обжиге алундовой керамики в материале происходит превращение $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Реакция взаимодействия в твердой фазе между оксидами начинается при $T = 0,5T_{\text{пл}}$. Поверхностное спекание может происходить при меньшей температуре. При $T = 2/3T_{\text{пл}}$ процесс происходит интенсивно. Время выдержки при обжиге составляет 4–6 ч. Температура начала и окончания ферритизации зависит от химического состава феррита и физико-химического состояния оксидов и находится в пределах: $T_{\text{н.ф}} = 300\text{--}600^\circ\text{C}$; $T_{\text{к.ф}} = 800\text{--}1200^\circ\text{C}$. Температура окончания должна быть на $100\text{--}200^\circ\text{C}$ ниже температуры окончательного спекания изделий. Повышение температуры увеличивает степень ферритизации, но затрудняет спекание изделий при окончательном обжиге, так как увеличение количества шпинельной фазы сопровождается уменьшением дефектности кристаллической структуры материала и химической активности частиц. Если в состав шихты кроме оксидов входят соли, например MnCO_3 при оксидной технологии, то в процессе предварительного обжига происходит их диссоциация с выделением газов. По мере нагревания из материала удаляется влага и технологические добавки органических веществ, которые иногда вводят в шихту (например, ПВС для повышения прочности гранул шихты). В результате при обжиге

происходит уменьшение массы материала на Δm (рис. 33). До T_1 удаляется влага и органические компоненты, до T_2 – газы из солей. Течение реакции в твердой фазе сильно зависит от дисперсности частиц исходных компонентов.

При предварительном обжиге шихты Mn феррита установлено, что при среднем размере частиц оксида магния 0,03 мм, оксида железа 0,05 мм, $T_{\phi} = 700^{\circ}\text{C}$; при размере частиц оксида магния 0,20 мм и размере частиц оксида железа 0,05 мм $T_{\phi} = 1000^{\circ}\text{C}$.

Шихта может подвергаться предварительному обжигу в различных состояниях:

1) в виде порошка. В свободном насыпанном состоянии масса шихты имеет развитую поверхность, что обеспечивает хороший обмен с кислородом воздуха. Для такого обжига необходимы дорогостоящие тигли, изготавливаемые из сплава мегалит (55% Fe + 37,5% Cr + 7,5% Al), алунда или шамота. Недостаток – неоднородность температуры по объему порошка из-за низкой теплопроводности массы;

2) в брикетах. Порошок перед обжигом спрессовывается в брикеты при удельных давлениях 50–100 МПа. Подвергнутые сжатию порошки интенсивнее взаимодействуют в твердой фазе. Большое число контактов между частицами улучшает диффузионный процесс и повышает степень взаимодействия. При повышении плотности материала возможна неравномерность распределения температуры внутри синтезируемой структуры. При брикетировании возрастает нагрузка печей и увеличивается трудоемкость технологии, так как необходимы дополнительные операции прессования на гидравлических прессах и дробления обожженных брикетов;

3) в виде гранул. Перед обжигом шихту гранулируют методом распылительной сушки, иногда для этой цели получают и дробят ленту материала. При обжиге в таком состоянии сочетаются преимущества первых двух способов и получается наибольший эффект. Материал приобретает хорошую сыпучесть, что позволяет применять для обжига прогрессивные вращающиеся печи непрерывного действия. Скорость движения V материала в них определяется формулой:

$$V = 4,2Dn(0,786 - \varepsilon) \cdot (\operatorname{tg}\alpha / \sin\phi), \quad (34)$$

где D – диаметр печи (трубы) в свету; n – число оборотов в минуту; ε – коэффициент заполнения по объему; α – угол наклона печи; ϕ – угол взаимного трения материала.

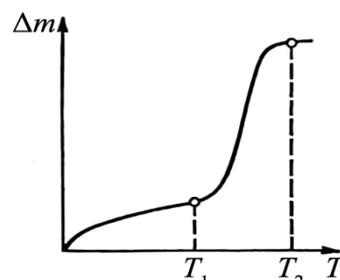


Рис. 33. Изменение массы шихты при предварительном обжиге

Хорошая сыпучесть гранулированного порошка позволяет уменьшить угол ϕ и увеличить производительность процесса. Динамическое состояние материала в таких печах существенно интенсифицирует процесс предварительного синтеза структуры. Превосходные результаты дает предварительный обжиг гранулированной шихты в печах с виброкипящим слоем. Постоянное объемное перемешивание материала позволяет значительно сократить время и уменьшить температуру процесса. При этом резко улучшается качество материала. Недостатком обжига порошков в таких печах является дискретность процесса, но при небольших объемах производства она нивелируется. В отдельных случаях предварительный обжиг по ходу технологического процесса проводят дважды, например для СВЧ ферритов. Это уменьшает усадку материала, улучшает распределение частиц порошка после помола и зерен в микроструктуре спеченных изделий. Но плотность в последних в значительной мере будет зависеть от режимов прессования, в то время как при однократном обжиге такой зависимости практически не наблюдается. Повторный обжиг может излишне засорить шихту.

После предварительного обжига важно оценить степень произошедших в материале превращений, от которых зависят технологичность при последующей обработке и условия окончательного синтеза материала. Для контроля степени синтеза применяют различные методы: рентгеновский, химический, магнитный, дифференциально-термический и др.

5.2. Измельчение

Измельчение – это один из методов увеличения активности порошков, степени гомогенности химического состава и накопления свободной поверхностной энергии, которая при дальнейшем спекании материала выступает как одна из движущих сил процесса. Сущность измельчения – в разрыве поверхностного слоя материала, частицы которого связаны поверхностной энергией, и разъединении внутренних слоев частиц, которые связаны объемными кристаллическими силами сцепления. При этом зарождаются и накапливаются микротрещины, микрощели, уменьшаются размеры частиц, деформируется кристаллическая решетка; рост микроискажений увеличивается при приближении к пределу максимальной удельной поверхности S_{\max} . В результате возрастает свободная поверхностная энергия порошка. При дроб-

лении крупных частиц (кусков) на несколько частей эта энергия по сравнению с объемными силами ничтожна; при увеличении дисперсности она сильно возрастает.

Степень искажения кристаллической решетки Δa (рис. 34) определяет активность порошка и может быть взята за некоторый критерий, характеризующий процесс измельчения. Области, содержащие такие искажения, имеют повышенное значение плотности дислокаций и свободной энергии. Величину накопленной энергии при размоле можно приближенно оценить по формуле:

$$W = 3(\Delta a/a)^2 E, \quad (35)$$

где W – энергия микроискажений; Δa – изменение параметра решетки; a – параметр решетки; E – модуль упругости Юнга.

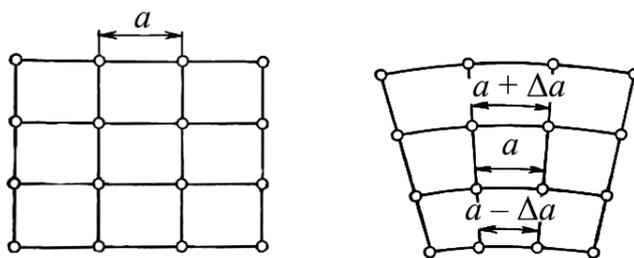


Рис. 34. Искажение атомных плоскостей в решетке при измельчении материала

Помол не только обеспечивает механическое измельчение частиц, но и наклепывает материал, что увеличивает в частицах структурные несовершенства и повышает общий запас избыточной свободной энергии, хотя с определенного времени помола дисперсность может не изменяться. Скорость измельчения при помоле замедляется по мере приближения размеров частиц к 1 мкм, а для частиц значительно меньших размеров (коллоидных) процесс вообще прекращается.

На поверхностях разрыва межатомных связей некоторое время существуют свободные радикалы, которые приводят к повышению химической активности частиц и порождают обратные измельчению процессы агрегации и коагуляции.

В процессе измельчения на микродефектах концентрируются напряжения; при достижении значений, соответствующих какому-либо пределу прочности (разрыв, изгиб, скол и т. п.) вещества, образуются трещины и частицы разрушаются, преодолевая силы химической связи по фронту разрушения.

Работа разрушения частицы порошка складывается из следующих составляющих:

$$A = A_{\text{упр}} + A_{\text{пласт}} + A_s + A_k, \quad (36)$$

где $A_{\text{упр}}$, $A_{\text{пласт}}$ – работа упругой и пластической деформации; A_s – работа образования новой поверхности; A_k – работа на придание разделяющимся частицам кинетической энергии.

Только небольшая часть затраченной при измельчении энергии (10–15% всей работы) деформации полезная, идет на увеличение удельной поверхности и поверхностной энергии твердого тела. Большая часть энергии в мелющем агрегате расходуется непроизводительно: на потери на трение; изменение упругой и пластической деформации частиц; кинетической и потенциальной энергии материала и т. п.

Формулой (законом) измельчения принято называть зависимость между дисперсностью порошка и затратами энергии $A = f(S)$, которая устанавливается экспериментально и справедлива только в области $S < 10 \text{ м}^2/\text{г}$. Предложено несколько законов:

$A = kS$ – закон Риттингера для тонкого измельчения, где S – поверхность измельчаемого материала;

$A = kV$ – закон Кика–Кирпичева для крупного измельчения, где V – объем измельчаемого материала.

Зависимость $S = f(\tau)$ – уравнение кинетики измельчения:

$$dS/d\tau = -K(S_{\text{max}} - S), \quad (37)$$

где S – поверхность в данный момент; τ – время смешения; K – коэффициент пропорциональности; S_{max} – максимально достижимая поверхность.

Решение этого уравнения дает закон кинетики измельчения:

$$S = S_{\text{max}}(1 - e^{-K\tau}). \quad (38)$$

Можно воспользоваться тем же уравнением, что и при смешении, так как в принципе в процессе измельчения так же достигается приближение к максимально возможной (теоретической) S_{max} . Решение уравнения даст возможность определить время измельчения:

$$e^{-K\tau} = \frac{S_{\text{max}} - S}{S_{\text{max}}}; \quad (39)$$

$$-K\tau = \ln\left(\frac{S_{\text{max}} - S}{S_{\text{max}}}\right); \quad (40)$$

$$\tau = \frac{\ln\left(\frac{S_{\max}}{S_{\max} - S}\right)}{K}. \quad (41)$$

Графическое представление уравнения поясняет кинетику измельчения (рис. 35).

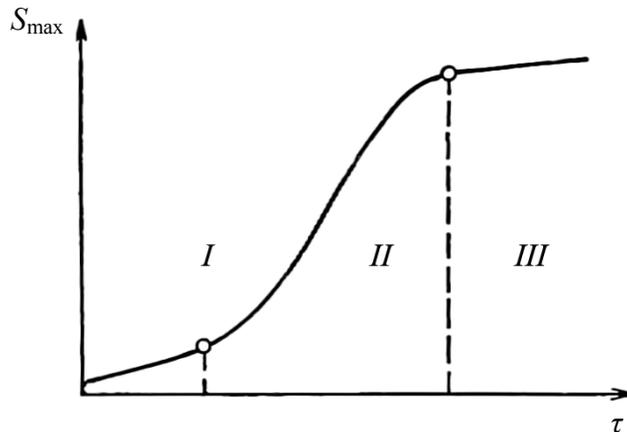


Рис. 35. Кинетика измельчения

Можно выделить три участка: *I* – прямолинейный; *II* – достигается наибольшая эффективность измельчения, конец второго участка соответствует оптимальному времени измельчения; *III* – соответствует S_{\max} для данного вида измельчителя и среды.

Измельчение проводят в сухом и мокром состояниях. При сухом помоле по мере возрастания дисперсности порошка дробящий эффект становится все менее ощутимым, так как образующиеся тонкие частицы защищают крупные от ударов. При достижении определенной дисперсности происходят процессы агрегации и конгломерации, степень которых возрастает с увеличением S и температуры. К тому же помольный агрегат разогревается, так как при смыкании трещин на частицах поверхностная энергия переходит в тепло. Перед сухим помолом целесообразно порошок просушивать, поскольку влага в большом количестве способствует указанным выше процессам.

Измельчение и разрушение твердых тел в значительной степени определяется природой среды, в которой осуществляется помол. Эффективность измельчения возрастает при мокром помоле (в виде суспензии). Отношение «твердая фаза/жидкость» принимается в пределах (1–2)/(1–6). Жидкость оказывает расклинивающее действие в дефектах кристаллов и препятствует слипанию трещин. Этому способствуют и капиллярные силы. В качестве сред для помола применяют воду

и органические вещества. Последние – это спирты, керосин, бензин, толуол – применяются лишь в исключительных случаях, так как они дороги и не всегда безопасны из-за токсичности и пожароопасности.

Известны случаи применения газовых сред при помоле. При мокром измельчении преобладает эффект истирания частиц между мелющими телами, не требуется большая масса, а нужна большая поверхность. Достоинством мокрого помола является лучшее распределение частиц по размерам. Особое место в измельчении занимают ПАВ диспергирующего типа.

Измельчать материал до частиц заданного размера можно раздавливанием, раскалыванием, разламыванием, истиранием, ударом и различной комбинацией этих действий. Они лежат в основе работы разных мельниц и помольных агрегатов.

Оборудование для измельчения очень разнообразно по конструкции и степени измельчения.

В последнее время для измельчения РЭМ используют помольные агрегаты – атритторы. В принципе это те же шаровые мельницы, только вертикального исполнения и с принудительным перемешиванием шаров в горизонтальной и вертикальной плоскостях. Разработаны конструкции атритторов сухого помола с классифицированным отбором фракций порошков по размерам.

Исследованиями установлено, что при сухом помоле в местах контактов шаров при ударах возникают удельные давления до 1500 МПа на площадях 10^{-5} – 10^{-3} см², что приводит к локальному повышению температуры до 1000°С. Время при этом составляет примерно 10^{-4} с, и сильного разогрева порошка не происходит. В таких условиях возможны локальные превращения в структурно-фазовом составе материала, например образование феррита из смеси оксидов.

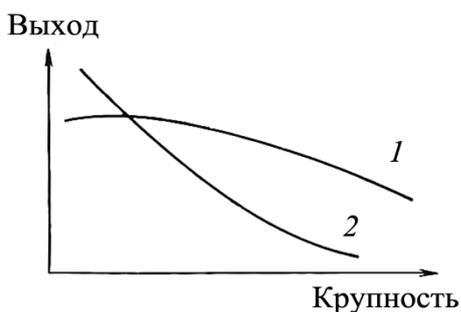


Рис. 36. Помольная характеристика материала:
1 – относительное преобладание крупных частиц; 2 – мелких

Для контроля степени измельчения используют показатели удельной поверхности и размеров частиц с их гранулометрическим распределением. В производственных условиях первый показатель используется чаще. Гранулометрический состав измельченного материала – это помольная характеристика (рис. 36).

В большинстве случаев функции распределения по фракциям не укладываются в закон нормального распределения Гаусса.

5.3. Приготовление пресс-порошков

При прессовании изделий порошок должен обладать пластичностью, под которой понимают свойство структурированных систем из твердой и жидкой фаз принимать под влиянием внешнего усилия желаемую форму и сохранять ее после прекращения воздействия или уменьшения его до значения ниже предела текучести. Порошки оксидных РЭМ, находясь после обжига и помола в мелкодисперсном состоянии, не сыпучи и не пластичны. При засыпке в пресс-формы они образуют полости, арки, своды, мостики, которые могут привести к появлению трещин, расслоений в заготовках в результате сжатия заключенного в массе воздуха и упругого расширения частиц после снятия давления в заготовках. К тому же заготовки будут обладать низкой механической прочностью, что затруднит их выгрузку из пресс-формы, транспортировку, укладку на обжиг и т. п.

Классические керамические смеси на основе фарфора, стеатита обладают природной пластичностью, так как содержат в своем составе глинистые материалы, на поверхности которых находятся крепко связанные силами адсорбции слои ориентированных молекул воды. Непластичные по природе порошковые смеси РЭМ требуют добавления связующих, пластифицирующих и смазывающих веществ для изготовления упрочненных заготовок различных форм и размеров. Количество добавок зависит от способа формования. На свойства изделий, формируемых из порошков, большое влияние оказывают процессы возникновения и роста контактной поверхности. Введение технологических добавок облегчает процессы пластической деформации порошков, позволяет увеличить плотность их укладки и механическую прочность изделий. При полусухом прессовании порошки гранулируют, при литье – приготавливают шликер, при экструзии – пасту.

Технологические добавки должны удовлетворять следующим требованиям:

- быть органического происхождения, исключая засорение материала;
- адсорбироваться и придавать пластичность массе, иметь хорошую смачиваемость;
- придавать формованным изделиям достаточную механическую прочность (до спекания);
- разлагаться и обладать летучестью при температурах 200–600°C;
- быть химически нейтральными к порошкам и материалам пресс-форм (не прилипать);

- не образовывать зольного остатка и неорганических примесей;
- достигать эффекта при минимальных количествах;
- иметь невысокую стоимость.

Гранулирование – это операция, придающая веществу, порошку (суспензии) форму гранул (зерен) приблизительно одинакового размера. Перед гранулированием порошок перемешивают со связующими и другими добавками. Известно применение таких веществ, как эфиры целлюлозы, декстрин, искусственные воски, полиэтиленгликоли, смолы и смольные эмульсии, акрилаты, пшеничная мука, керосин и др. Наибольшее применение для приготовления пресс-порошков нашел поливиниловый спирт $[-CH_2CH(OH)-]_n$, который является высокомолекулярным полимером, растворимым в воде и не растворимым в органических веществах. В порошок он вводится в виде 10-15%-го водного раствора в количестве 10% массы порошка (1% в пересчете на сухой продукт).

Механизм связывания порошков раствором ПВС состоит в образовании большого количества водородных связей с поверхностями кристаллических частиц, а также между собственными макромолекулами. Образуется довольно прочная коагуляционная структура, в которой между твердыми частицами находятся тонкие прослойки раствора спирта, которые как бы склеивают их друг с другом. Данное объяснение построено на основе пачечной структуры полимеров. Структурообразование в присутствии наполнителя (порошка) происходит при взаимодействии пачек макромолекул со свободными гидроксильными группами на поверхности твердых частиц, которые, очевидно, сильнее, чем взаимодействие макромолекул внутри пачек.

Из множества методов гранулирования в производстве керамических РЭМ наибольшее применение получили традиционные методы просеивания и протирки через металлические сита с ячейками 0,3–1,0 мм. В первом случае через сита просеивается пластифицированная масса порошка, во втором – протираются отпрессованные брикеты. Получаемые гранулы – это рыхлые конгломераты неопределенной формы с непостоянными и низкими физико-механическими характеристиками, с большим количеством пыльных фракций, затрудняющих процесс прессования. Такие пресс-порошки требуют подсушки (естественной или искусственной). Для этого необходимы специальные стеллажи, дополнительные площади и удлинение технологического процесса.

Для получения пластифицированных пресс-порошков широко используется метод распылительной сушки суспензий. Сферическая форма гранул, их гладкая поверхность, широкий спектр грануломет-

рического состава, повышенные значения насыпной массы, сыпучести, пластичности повышают технологичность пресс-порошка при формировании заготовок, что позволяет увеличить точность геометрических размеров (класность) изделий, плотность структуры, износостойкость пресс-оснастки и т. п. Регулируя состав суспензий и режимы распылительной сушки можно эффективно управлять свойствами пресс-порошков. Следует отметить особенности и некоторые закономерности, присущие любым керамическим материалам при получении из них пресс-порошков с комплексом технологических добавок.

Метод сушки распылением при получении пресс-порошков в отличие от традиционных методов просеивания и протирки пластифицированных масс через металлические сита имеет две принципиальные особенности. Во-первых, образование твердых гранул происходит из капель суспензии; во-вторых, процесс формирования макроструктуры гранул – при нагревании. Термический удар может вызвать коркообразование на гранулах с потерей пластичности, нарушение их формы, что осложняет прессование изделий.

Гранулометрический состав пресс-порошков определяет сыпучие свойства и плотность засыпки в пресс-форму. Если частицы одного размера, то наблюдается беспорядочная упаковка, которая обуславливает около 40% пористости. При введении более мелких частиц промежутки заполняются и плотность упаковки возрастет. На практике значительного уменьшения пористости достичь не удается, так как нельзя получить совершенного распределения фракций. При смешении частиц двух размеров были получены следующие результаты. Минимум пористости имеет место в массе, содержащей около 70% грубой фракции. При смешении трех фракций можно достичь пористости около 25%. Пористость упаковки частиц равна усадке материала при спекании при получении полностью уплотненной керамики (25–40% объемных равно 8–13% линейных). Наилучшим образом отвечают требованиям прессования пресс-порошки, полученные распылительной сушкой суспензий.

5.4. Прессование

Формование заключается в придании заготовке из порошка формы, размеров, плотности и механической прочности, необходимых для последующего изготовления изделий. Понимание процессов формования необходимо для правильного выбора методов изготовления

заготовок и проектирования соответствующей оснастки, так как они оказывают существенное влияние на свойства изготавливаемых изделий.

На процесс формования влияет множество факторов: способ, удельное давление, концентрация связок, размер, состояние поверхности и форма зерен порошков; гранулометрический состав, наличие смазок, состояние стенок форм и т. п. В зависимости от метода формования состав масс может быть очень сложным.

Известны различные способы формования изделий и полуфабрикатов из порошков:

- прессование в металлических или твердосплавных формах (холодное, полусухое прессование);

- пластическое формование (литье в формы или в кокиль), горячее литье под давлением;

- мундштучное прессование (экструзия или протяжка); горячее прессование; изостатическое (объемное) прессование;

- вибрационное уплотнение; вибрационное литье с прокаткой; прокатка ленты с вырубкой изделий;

- прессование взрывом;

- электрофоретическое формование (осаждение частиц на электроде под током);

- выдувание;

- получение пленок распылением, испарением, эпитаксией и др.

При выборе того или иного способа формования необходимо руководствоваться следующими основными факторами (показателями): конфигурацией и размерами изделий, требуемой плотностью структуры, точностью размеров изделий, составом и свойствами материалов, масштабом производства, экономическими показателями.

Прессование – доминирующий метод формования изделий в производстве РЭМ. Принципиальная схема кинетики прессования представлена на рис. 37.

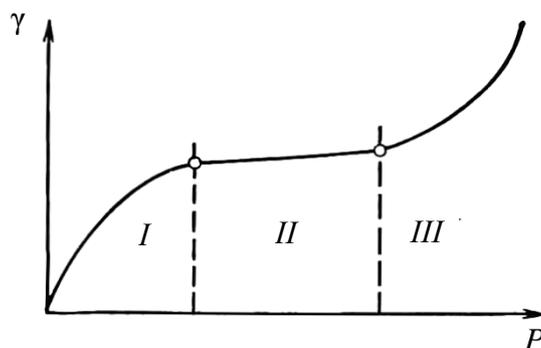


Рис. 37. Кинетика уплотнения при прессовании

В процессе можно выделить три стадии. На I стадии приложения давления P происходит укладка частиц, нарастание контактов, удаление воздуха, разрушение мостиков, арок, интенсивное перемещение частиц в направлении приложения усилия (в меньшей степени – в поперечном направлении). Заполняются поры, и частицы занимают устойчивое положение. В результате увеличения суммарной контактной поверхности частицы приобретают механическое сцепление. С дальнейшим увеличением P (II участок) нарастание плотности происходит из-за деформации частиц в области контактов. Этот участок представляет собой упругую деформацию. При выпрессовке в этой области давлений изделия сохраняют размеры. При чрезмерном давлении (III участок) происходит хрупкое разрушение или пластическое течение материала. При выпрессовке в результате упругого последствия изделия увеличивают размеры на 0,5–1,0%.

Причины расширения: упругость (особенно при деформации изгиба неизометрических частиц); растягивающие напряжения, создаваемые запрессованным воздухом; расклинивающий эффект жидкости, вытесненной в крупные поры и возвращающейся после снятия давления в межчастичные прослойки под влиянием поверхностных сил.

Основное теоретическое уравнение прессования, выражающее зависимость между давлением P , относительным объемом прессованного изделия β и свойствами прессуемого материала m – это приведенный закон Гука:

$$\lg P = -m \lg \beta + \lg P_{\max}, \quad (42)$$

где m – постоянная величина, учитывающая природу и свойства прессуемого материала: чем она больше, тем лучше прессуемость; ее называют показателем прессования, за который можно принять, например, насыпную массу, пластичность пресс-порошка и др.; $\beta = \gamma / d$ при P_{\max} $\beta \rightarrow 1$; γ и d – соответственно плотности прессованных изделий и материала.

Установлено множество эмпирических уравнений, которые являются удовлетворительными на практике для конкретных материалов. Для керамических РЭМ наиболее приемлемыми являются уравнения А. С. Бережного:

$$\Pi = a - b \lg P_{\text{уд}}; \quad \rho = a_{\rho} + b_{\rho} \lg P_{\text{уд}}; \quad (43)$$

$$a_{\rho} = (1 - a / 100) \gamma_{\text{ТВ}}; \quad b_{\rho} = b \gamma_{\text{ТВ}} / 100, \quad (44)$$

где Π – пористость; a и b – постоянные величины (из опытов для разных материалов установлено $a = 25-70$; $b = 3-10$); ρ и $\gamma_{\text{ТВ}}$ – соответственно кажущаяся плотность и удельная масса.

Для определения a и b в каждом конкретном случае в опытном порядке прессуют одну и ту же массу при двух различных давлениях, существенно различающихся (обычно в соотношении 1 : 5). Определив пористость изделий и подставив значения удельного давления, решают систему уравнений и находят значения постоянных для данного материала.

При прессовании из-за трения по высоте прессуемого столба пористость появляется неоднородность распределения давления и плотности (пористости). Такое распределение по вертикали в случае одностороннего прессования подчиняется уравнению Баландина:

$$P_h = P_0 e^{\left(\frac{Rh}{R_r}\right)}, \quad (45)$$

где P_h – давление на расстоянии h от плоскости приложения давления (для нижнего края в пределе h равно высоте прессованного изделия); P_0 – давление в плоскости приложения; R_r – гидравлический радиус прессованного изделия, равный отношению площади сечения к периметру (для круглого сечения – радиус окружности, характеризует линейные размеры сечения применительно к процессу внешнего трения).

$$R = f' \operatorname{tg}^2(45 - \varphi / 2), \quad (46)$$

где R – величина, представляющая собой произведение коэффициента бокового распора на коэффициент внешнего трения f' массы о стенки формы (для стали $f' = 1,3$); φ – угол естественного откоса или внутреннего трения пресс-порошка.

Из анализа уравнений видно, что при стабильных свойствах прессуемого материала перепад давлений зависит от соотношения h / R_r . Решая систему уравнений 43 и 45:

$$\begin{cases} P_h = P_0 e^{\left(\frac{Rh}{R_r}\right)}; \\ \rho = a_p + b_p \lg P_{уд}, \end{cases}$$

получаем уравнение распределения пористости по высоте заготовки:

$$\Pi_h = \Pi + Ch / R_r, \quad (47)$$

где Π – истинная пористость в плоскостях приложения давления и на расстоянии h ; C – постоянная, характеризующая пластические свойства пресс-порошка.

Уравнение справедливо для $h / R_r \leq 6$ и показывает линейную зависимость пористости от h , а при изменении формы изделия – от h / R_r .

Трение порошка вызывает потери прессового усилия (рис. 38).

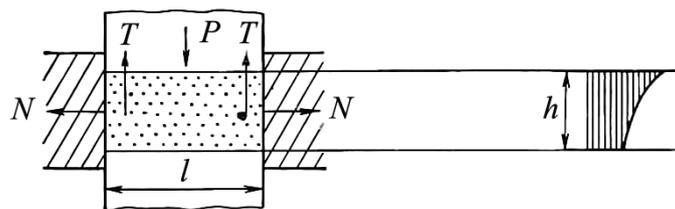


Рис. 38. Распределение усилий при прессовании

Сила трения $T = Nf$, где N – нормальное давление на стенку формы, вызываемое боковым распором массы порошка при сжатии; $N = P\eta$, где η – коэффициент бокового распора, который определяется экспериментально. Удельное давление на боковые стенки $g = \eta P$, где P и g – соответственно усилие и удельное давление прессования. Тогда $T = f\eta Phl$, где h и l – соответственно высота и периметр боковой поверхности прессованного изделия. В результате потерь давления может быть уменьшена плотность по высоте изделия до 10%. Здесь эффективны смазки. Было проведено исследование распределения пористости по высоте прямоугольной заготовки h от плоскости приложения усилия (рис. 39).

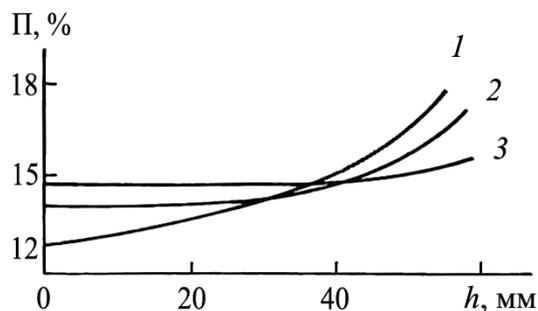


Рис. 39. Распределение пористости в прессованном изделии прямоугольного сечения:
 1 – на угловых участках;
 2 – в середине боковых поверхностей;
 3 – в центральной части

Видно, что в центральной части заготовки разброс уменьшается, так как влияние трения затухает. Причинами неравномерности плотности могут быть также неравномерная засыпка пресс-порошка в форму, не равное по высоте сечение заготовки и т. п.

Процесс прессования состоит из четырех операций.

1. Расчет навески и дозировка пресс-порошка. Навеску рассчитывают по формуле:

$$F = Vd_k\theta k_1 k_2, \quad (48)$$

где V – объем спеченного изделия; d_k – удельная плотность материала; $\theta = 1 - \Pi / 100$ – относительная плотность изделия с учетом пористости Π ; $k_1 = 1,005-1,010$ – коэффициент, учитывающий потери порошка при прессовании и зависящий от точности изготовления формы; $k_2 = 1,01-1,03$ – коэффициент, учитывающий потери при спекании в результате выгорания добавок и примесей.

Для крупных изделий применяют весовое дозирование и прессование ведут до заданного давления. При автоматическом прессовании дозирование объемное и прессование ведут до упора прессующего пуансона.

2. Засыпка порошка в форму (матрицу). Высота загрузочной камеры рассчитывается по формуле:

$$H = \gamma_o / \gamma_p h, \quad (49)$$

где γ_o и γ_p – соответственно кажущаяся плотность прессованного изделия и насыпная масса пресс-порошка; h – высота прессуемого изделия (рис. 40).

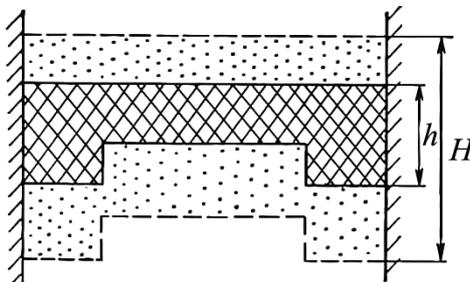


Рис. 40. Схема уплотнения порошка в пресс-форме

3. Упрессовка материала определяется по формуле:

$$K_{сж} = \gamma_o / \gamma_p = H / h = 1 + \Delta / h; \quad \Delta = H - h. \quad (50)$$

Прессование заготовки осуществляют при заданном удельном давлении, которое, как правило, подбирают экспериментально. Оно должно быть примерно на 20% меньше, чем давление образования трещин на заготовках. По кинетике уплотнения (рис. 37) оно не должно выходить за пределы второй области. Для различных РЭМ удельное давление составляет 100–600 МПа, для ферритов 150–200 МПа.

4. Выпрессовка производится при давлениях, на 20–35% меньших давления прессования. При выталкивании заготовки из матрицы имеют место два противоположных процесса: расширение материала ΔD и сжатие его матрицей Δd . В результате появляется деформация разрушения $\Xi = \Delta D + \Delta d$. Экспериментально установлено, что при прессовании порошка железа трещины и расслоения наблюдались при $\Xi = 0,364\%$, а при собственной деформации брикета $\Delta D = 0,24\%$.

Главное требование к прессованию – обеспечение заданных размеров готовых деталей с учетом усадки при обжиге. В каждом конкретном случае экспериментально подбирают пресс-формы с соответствующим коэффициентом усадки. На практике для каждого изделия должны быть наборы пресс-форм с различными коэффициентами усадки.

Неравномерность плотности из-за трения наблюдается и в горизонтальных сечениях. Степень сжатия очень велика на участках, прилегающих к стенкам формы (особенно со стороны подачи давления, минимальна – на противоположной стороне). В радиальном направлении неравномерность распределения давления максимальна на участках, соприкасающихся со стенками формы. Плотность прессованных изделий в верхних горизонтальных сечениях уменьшается к центру, в нижних – наоборот. У стенок плотность меньше, чем в центре.

Режимы прессования определяются: удельным давлением; направлением действия усилия прессования; порядком приложения давления (непрерывный, ступенчатый); скоростью нарастания давления; временем выдержки под давлением; температурой прессования; конструкциями пресс-форм; технологическими характеристиками пресс-порошков и др. Распределение давления по объему прессуемой заготовки (эпюры) улучшается при двухстороннем и особенно изостатическом прессовании (рис. 41).

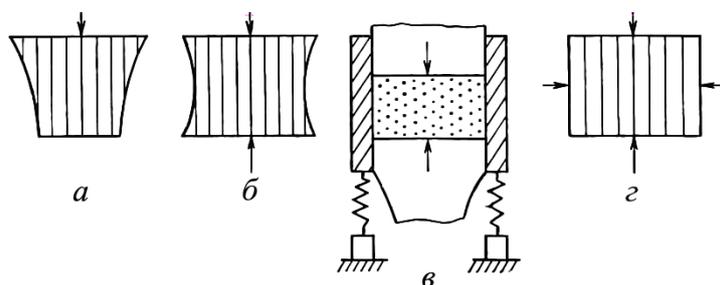


Рис. 41. Эпюры распределения давления при разных схемах прессования:
a – одностороннее; *б* – двухстороннее;
в – схема прессования с плавающей матрицей;
г – изостатическое

Двустороннее прессование можно осуществить или одновременным ходом верхнего и нижнего пуансонов пресса или по принципу плавающей матрицы. Применение изостатического прессования позволяет достичь высокой однородности плотности по всему объему формируемой заготовки.

На рис. 42 показана схема изостатического прессования. В изостатах за счет эластичных, жидких или газовых сред давление подается равномерно по всему объему сжимаемой массы, но при этом мала точность размеров изготовленных изделий.

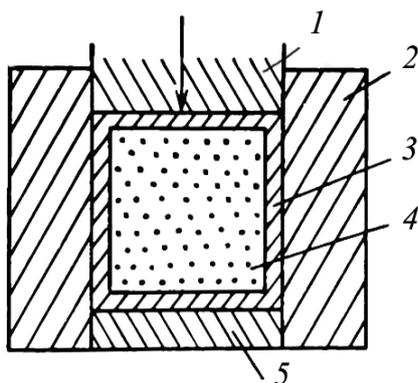


Рис. 42. Схема изостатического прессования в эластичных оболочках:
1 – пуансон; 2 – матрица; 3 – резиновая оболочка; 4 – изделие; 5 – подставка

Основной дефект при прессовании (особенно автоматическом) – трещины, которые в основном проявляются при спекании во время физико-химических и структурно-фазовых превращений в материале. Причины трещинообразования очень разнообразны: перепрессовка в результате чрезмерного удельного давления, неравномерность плотности и влажности в прессовке, этот дефект наиболее широко проявляется в изделиях сложной формы с четко выраженными переходами сечений и углами; износ пресс-формы (повышенная шероховатость, отслоение хромового покрытия); захват и сжатие воздуха; большое трение между порошком и матрицей; неправильное извлечение заготовки (перекос); изгиб прессующего пуансона и др.

При существенных соотношениях высоты заготовки L к ее диаметру D ($L/D > 0,3-0,4$) имеет место большой разброс плотности. Сложно, а в ряде случаев и невозможно получить заготовки сложной конфигурации. Стоимость пресс-оснастки высокая, а из-за больших удельных давлений износостойкость ее низкая.

Для технологической оценки отпрессованных заготовок используют следующие показатели: кажущаяся плотность, степень ее однородности по объему заготовки, механическая прочность и др.

Преимущество прессования заключается, прежде всего, в простоте процесса, что обусловило ему доминирующую роль в производстве РЭМ. Процесс прессования легко механизуется и автоматизируется, включая засыпку пресс-порошка в пресс-форму и удаление отформованных заготовок из зоны прессования. Производительность на однопозиционных прессах-автоматах может быть доведена до 2500 шт./ч и более. На многопозиционных прессах типа роторных съем продукции можно увеличить в несколько раз. Прессование дает возможность высокой воспроизводимости размеров изделий, при этом расход пластификатора минимальный (1,0–1,5%) по сравнению с другими способами.

Отпрессованное изделие – это система, состоящая из трех агрегатных состояний. Основной объем занимает твердая масса формируемого материала. В ее состав вводится комплекс технологических добавок – связка, пластификатор, смазка, ПАВ (в жидком состоянии). Если даже вода не вводится в состав массы порошка, то органические вещества могут адсорбировать влагу из воздуха до 1,5 мас. %. Следовательно, в изделии имеется жидкая фаза. При прессовании в массу порошка захватывается воздух, который присутствует в изделии в виде пор (газовая фаза). При термообработке (сушка, спекание) влага и органические соединения удаляются и пористость возрастает. В технологических расчетах иногда учитывают только основную твердую фазу, так как все добавки при спекании выгорают.

Если содержание связки обозначить b , а воды – h , то относительная плотность заготовки определится из уравнения $\gamma' = \gamma(1 - h) \cdot (1 - b)$. Для увеличения плотности прессованных изделий целесообразно уменьшать количество добавок до определенного предела, ниже которого ослабляются силы сцепления и затрудняется получение прочных заготовок. Пример влияния количества ПВС на плотность прессовок и спеченных изделий из BaTiO_3 при различных удельных давлениях прессования показан на рис. 43 (цифры показывают содержание ПВС).

Разная плотность прессованных изделий обуславливает разные плотности и после спекания. Оптимальное содержание связки в данном случае составляет 1%. Чем сложнее форма изделия, тем больше неравномерность в распределении плотности. Можно применить такое удельное давление прессования, что произойдет разогрев материала и начнется бездиффузионный процесс его синтеза без спекания, что приближит плотность прессовки к плотности обожженного материала.

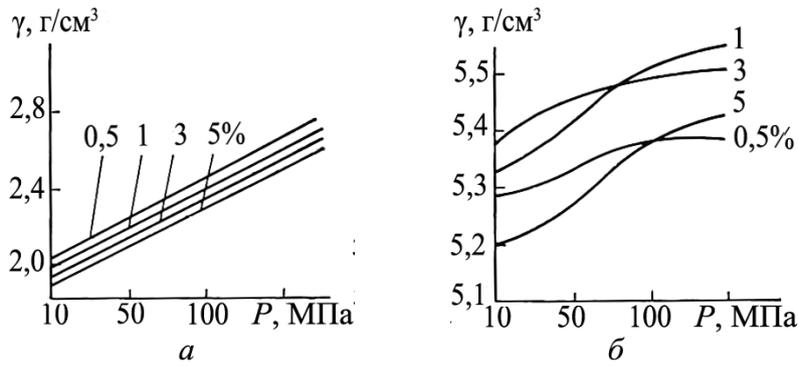


Рис. 43. Зависимость плотности от содержания связки:
a – отпрессованных; *б* – спеченных изделий

Удельные давления 10–100 ГПа по энергии соответствуют температурам выше 1000°С. Если техника сверхвысоких давлений позволит обеспечить технологию соответствующим оборудованием для получения сверхплотных прессованных изделий, то вполне возможна коренная модернизация производства керамических материалов.

5.5. Пластичное формование

Изделия с большим соотношением длины к поперечным размерам, сложной формы, длинномерные и ажурные заготовки, пленочные композиции и т. п. изготавливаются методами пластичного формования: литье шликера, горячее литье под давлением, экструзия, получение лент и пленок и др. Некоторые из этих методов иногда совмещают, например литье пленок с подпрессовкой. Общая схема таких прессов показана на рис. 44.



Рис. 44. Схема технологического процесса при пластичном формовании изделий из порошков

Для пластического формования приготавливают шликеры, пасты (суспензии), которые представляют собой смеси дисперсной фазы с комплексом различных веществ, объединяемых общим названием пластификатор, или связка.

Шликер, паста – это устойчивые дисперсные системы, способные изменять агрегатные состояния от жидкого до твердого. Четкая терминология и определение пластификатора не установлены.

В керамической технологии пластификатор – это смесь веществ, образующих жидкую вязкую фазу дисперсных систем формовочного материала и придающих массе требуемые технологические свойства. Пластификатор может состоять из одного вещества, выполняющего различные функции, или из ряда веществ, имеющих разные свойства и назначение – пластификатор (связка), смазка, растворитель, ПАВ и т. п.

В химической технологии, например в производстве полимеров и пластмасс, пластификатор – это вещество, применяемое для модифицирования органических связующих для сохранения их структурных свойств при температурных воздействиях и облегчения формуемости материала. Действие пластификатора всегда выражается в понижении температуры стеклования полимера.

Ввести единую формулировку термина «пластификатор», очевидно, весьма сложно. По химической природе пластификаторами могут быть водные органические и неорганические, неводные органические и комплексные материалы: вода, спирты, полимеры, каучук, масла, парафины, воски, твердые жиры, смолы, кремнийорганические соединения и т. п. Некоторые из них являются ПАВ – одновременно позволяют регулировать различные физико-химические, реологические и технологические характеристики дисперсных систем. Выбор веществ обуславливается требованиями обеспечения хорошей текучести массы и максимальной плотности упаковки твердых частиц при минимальном содержании пластификатора. Это может быть достигнуто при наименьшей толщине жидких прослоек между твердыми частицами. Кроме того, выбранные вещества должны придавать сформованному изделию достаточную механическую прочность, минимальную усадку, не быть токсичными и дорогостоящими.

Шликер представляет собой коллоидно-химическую систему, гетерогенную, в которой между твердыми и жидкими фазами имеется поверхность раздела. Пример строения водного шликера показан на рис. 45.

В результате взаимодействия на поверхности раздела «частица – пластификатор» вокруг частиц образуются развитые ионные слои и

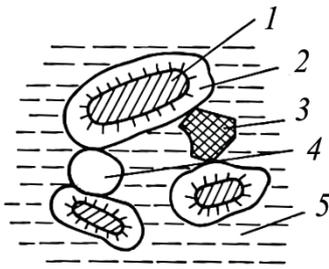


Рис. 45. Схема строения водного керамического шликера:

- 1 – частица порошка;
- 2 – связанная вода;
- 3 – инертный материал включения;
- 4 – пора;
- 5 – свободная вода

сольватные оболочки, которые создают пространственную коагуляционную структуру определенной прочности, характеризуемой вязкостью, которая является функцией взаимодействия между дисперсной фазой и дисперсионной средой. Прочность таких структур невелика, поэтому при формировании изделий не нужны большие давления; при определенной консистенции масса может течь под собственной тяжестью. Под действием приложенного напряжения такие структуры разрушаются, т. е. не обладают постоянной вязкостью (неньютоновские жидкости).

К недостаткам пластических методов формирования следует отнести возможность образования воздушных включений (поры, флакены, полости). Для исключения этого в технологический процесс вводят операцию вакуумирования формовочных масс.

Наиболее старым способом пластичного формирования является литье в гипсовые формы водных шликеров. После заливки в форму масса обезвоживается за счет поглощения воды гипсом.

После просушки форма приходит в начальное состояние. Литье можно осуществлять в пористых и бумажных формах. При заливке шликера в форму начинается всасывание жидкости в материал и твердая фаза, принесенная потоками к стенкам, отлагается на них в виде корочки, толщина которой увеличивается со временем. После получения нужной толщины изделия остаток шликера сливают и сушат изделие вместе с формой. Это – сливной метод (рис. 46).

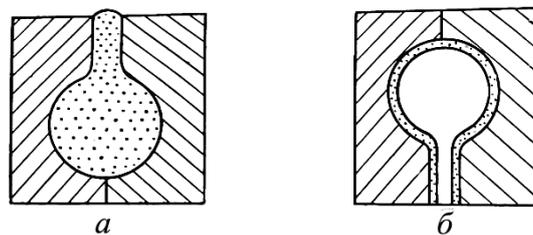


Рис. 46. Получение литых полых изделий:
а – после заливки; б – после слива

Так же можно получать полые изделия, в том числе шаровой формы (практически единственный метод). Если не делать слива шликера,

то получают сплошные изделия (наливной метод). При сушке в результате усадки материал отстает от стенок, и изделие легко извлекается при разборке формы. В случае сцепления массы с формой применяют смазки. Требования, которым должен удовлетворять шликер, довольно противоречивы:

- низкая вязкость;
- малая скорость оседания и расслоения частиц;
- отсутствие пены и включений;
- удовлетворительная скорость заполнения;
- низкая усадка при сушке;
- высокая чистота поверхностей форм;
- быстрое высвобождение литых изделий из форм;
- высокая прочность изделий в высушенном состоянии.

Целесообразно применение частиц твердой фазы с размером $<0,5$ мкм с хорошим распределением гранулометрического состава. Составы, близкие к монодисперсности, образуют высоковязкие шликеры, которые дают высокую усадку и низкую прочность изделий. Метод прост и в этом его достоинство, но у него невысокая производительность, сложно извлечение изделий из форм, низкая механическая прочность отливок, но литье имеет большие перспективы для получения плотных изделий сложной конфигурации.

Горячее литье под давлением в технологии РЭМ стало применяться сравнительно недавно. Основная особенность – получение шликерных композиций в текучем маловязком состоянии с помощью подогрева до температур, вызывающих плавление твердой технологической связки. По молекулярному строению связующие вещества могут быть термопластичными и термореактивными. Метод литья на термопластичной основе разработан в СССР. В качестве связки в основном применяют парафин – это углеводороды ряда C_nH_{2n+2} , где $n = 19–35$ с добавлением до 5% масел. Существуют две группы твердого парафина: спичечный $T_{пл} = 45–50^\circ C$ и содержание масла до 5% и свечный – $T_{пл} = 53–54^\circ C$ и содержанием масла до 1%. Затвердевание сформованных изделий осуществляется при естественном охлаждении. При последующей термообработке изделий происходит вновь размягчение массы, это требует определенных мер предосторожности для исключения деформации отливок. Метод на термореактивной основе (для связок используют смолы) имеет более высокую температуру плавления $150–200^\circ C$. Отверждение происходит при нагреве до температур, обеспечивающих явления конденсации и полимеризации, и процесс этот необратим.

Недостаточная смачиваемость парафина не позволяет неполярным молекулам углеводородов существенно адсорбироваться поверхностями твердых частиц, имеющих ионное строение, так как они не создают ориентированных сольватных оболочек, предотвращающих агрегацию. Поэтому в состав парафина добавляют ПАВ, которые и адсорбируются на частицах. Полярные группы ориентируются к поверхностям частиц, а направленные наружу неполярные радикалы взаимодействуют с парафином. При этом важно, чтобы концентрация ПАВ соответствовала мономолекулярному слою. В качестве ПАВ используют олеиновую и стеариновую кислоты, пчелиный воск, церезин и др. Хорошие результаты дают комбинации олеиновой кислоты и пчелиного воска в концентрации 0,3–1,5% к массе порошка, хотя расчетное количество составляет 0,05–0,20%. Значительная часть ПАВ остается в объеме парафина, снижая его вязкость. В производстве ферритов в состав шликера вводят 10–12% парафина и 2–5% (от парафина) пчелиного воска и олеиновой кислоты.

Обязательным требованием является просушивание (прокаливание) порошка, так как присутствие влаги даже в количестве 0,1–0,2% ухудшает качество смеси. Смешивание производят при температуре 60–80°C для расплавления парафина. Вакуумирование – при давлении 1,33–2,00 КПа при перемешивании. Параметры шликера: вязкость, скорость затвердевания, литейная способность, плотность и однородность упаковки твердых частиц, устойчивость (нерасслаиваемость) в горячем состоянии, усадка при охлаждении. Очень важно отсутствие конгломератов порошка в шликере.

Формование изделий проводят на литьевых машинах (рис. 47). Шликер 4 с температурой 65–70°C находится в баке 5, подогреваемом нагревателем 7 и термостатируемом водной рубашкой 6. Под давлением 300–800 КПа сжатого воздуха 1 через трубку 3 шликер подается в форму 2 для заполнения. Форма отводится от литника для остывания, на ее место становится следующая форма. Температуру шликера показывает термометр 8. Основные режимы литья: время заполнения (объемная скорость), давление, время выдержки, температуры шликера и формы, размеры и форма литниковых отверстий, момент среза и извлечения литника, время охлаждения (твердения) в форме. Временные составляющие цикла горячего литья под давлением представлены на рис. 48.

Шликер заливают в холодную форму. Усадка отливок составляет 3–5% объемных, что соответствует 1–2% линейных. Внешняя часть отливки (корка) усаживается меньше 0,2–0,3%, что достаточно для

бездефектного извлечения изделий из формы. В результате охлаждения всей массы и объемной усадки может появиться внутренняя усадка, что приведет к образованию рыхлот, раковин и т. п. Это – недостаток метода, который необходимо учитывать при выборе режимов.

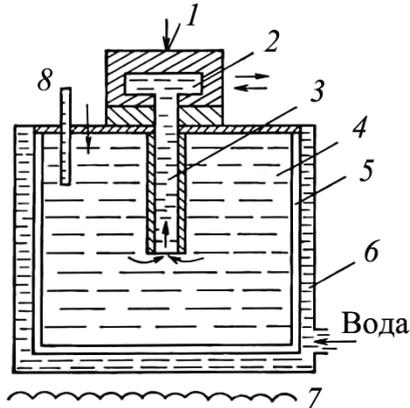


Рис. 47. Схема литейной машины:
 1 – сжатый воздух;
 2 – форма для заполнения;
 3 – литниковая трубка;
 4 – шликер; 5 – бак;
 6 – водяная рубашка;
 7 – нагреватель;
 8 – термометр

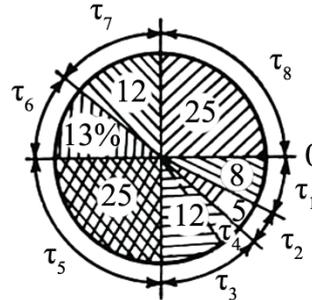


Рис. 48. Типовая циклограмма горячего литья под давлением:
 τ_1 – время подвода формы к питающей трубке;
 τ_2 – время заполнения шликером;
 τ_3 – время выдержки под давлением;
 τ_4 – время отделения литника от заготовки;
 τ_5 – время твердения;
 τ_6 – время отхода формы от литниковой трубки;
 $\tau_3 + \tau_5 + \tau_6$ – полное охлаждение;
 τ_7 – время распрессовки;
 τ_8 – время снятия заготовки

Получаемые отливки обладают прочностью, достаточной для механической обработки, позволяющей получать более сложные формы изделий. Производительность метода для мелких деталей сравнима с прессованием. Так как затвердевание массы происходит быстро, с ростом габаритных размеров производительность снижается. Удаление связки связано с тем, что расплавление парафина при последующей термообработке понижает прочность изделий, и в то же время удаление связки упрочняет изделия. Эти противоречия требуют специфического подхода к технологии. Метод позволяет получать изделия весьма сложной формы из высокообразивных материалов при сравнительно недорогой и долговечной оснастке. Можно использовать многоместные формы, что резко повышает производительность оборудования, при этом можно отливать изделия с большим числом отверстий, пазов, выемок, переходных сечений и других усложнений

формы изделия, а также изделия асимметричной формы. Отлитые и спеченные заготовки отличаются изотропностью, высокой однородностью довольно плотной структуры.

Усложненный состав шликера требует введения предварительно или двухступенчатого обжига изделий в засыпке или на адсорбирующих подложках. Поэтому для изделий простой формы и массового выпуска этот метод становится менее рентабельным.

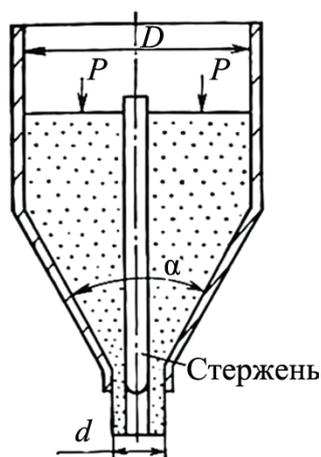


Рис. 49. Схема
экструзии

Экструзия (или протяжка, выдавливание через мундштук) – это метод формования длинномерных (бесконечных), симметричных, тонкостенных, сплошных и полых изделий (стержней, трубок и т. п.). На рис. 49 показано получение трубчатых заготовок. Формовочную массу готовят в виде пасты на основе органических веществ: ПВХ, карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ), тунгового масла, декстрина, реже воды. Концентрация пластификатора из одного или нескольких веществ составляет в общей сложности 8–12% массы порошка. Массу вакуумируют, иногда неоднократно. Для более полного протекания процессов структурообразования, повышения пластичности и однородности массу подогревают и подвергают вылеживанию без высыхания в закрытой таре.

В процессе вытяжки вводят операцию резки или отрыва изделий из непрерывного полуфабриката. Заготовки укладывают в профильные плитки (деревянные или пластмассовые) для последующего высыхания и твердения. Усилие выдавливания через мундштук зависит от множества факторов, в том числе и от структурно-механических свойств пасты.

Для протяжки применяют прессы (экструдеры) периодического (поршневые) и непрерывного (шнековые) действия. Скорость протяжки составляет десятки метров в минуту. При экструзии получают высокую чистоту поверхности и однородность плотности структуры формуемых заготовок, но последняя зависит от концентрации жидкой фазы и давления при протягивании. К недостаткам метода следует отнести большой расход пластификатора, который вызывает повышенную пористость спеченных изделий и длительность сушки (в естественных условиях длится 1–2 суток). Метод незаменим для получения длинных стержневых и полых изделий.

Пленки, ленты используются при изготовлении элементов интегральной техники. Технология позволяет получать пленки и ленты с толщиной 10–100 мкм и выше. Это требует очень сложных по составу шликеров на каучуковой основе в бензине, керосине, органических растворителях и др.

Широкое применение нашел метод разлива через фильеру керамического шликера на непрерывно движущуюся подложку, материал которой должен обеспечивать получение ровной, гладкой поверхности пленки и не допускать прилипания ее к подложке. Применяют различные методы литья, каждый из которых имеет свои особенности, преимущества и недостатки, показанные на рис. 50.

Есть два варианта литья на движущуюся подложку (рис. 50 *а*, *б*). В первом случае толщина жидкого слоя задается формирующим ножом, выравнивающим слой по высоте; во втором толщина шликера задается только размером литьевой щели, бункер выполнен плавающим (при получении особо тонких и точных по толщине пленок).

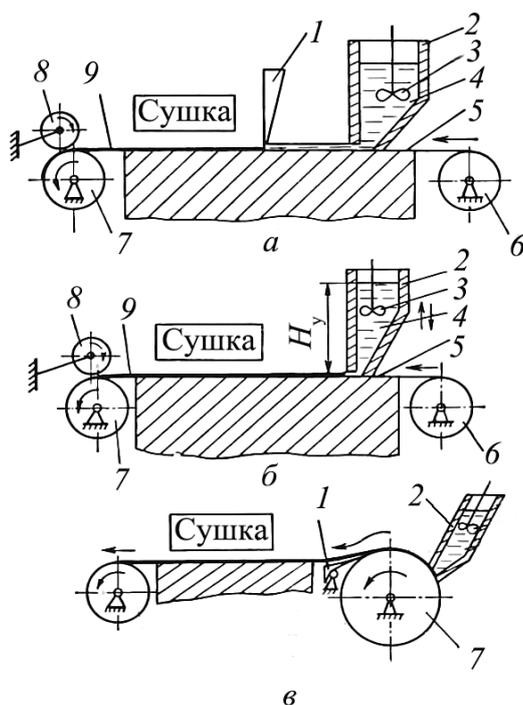


Рис. 50. Схема литья пленок:

а и *б* – на движущуюся подложку:

1 – формирующий нож; 2 – бункер с фильерой;

3 – мешалка; 4 – шликер; 5 – подложка;

б – рулон с пленкой подложки;

7 – формирующий барабан;

8 – прижимной барабан; 9 – отливаемая пленка;

в – на барабан: 1 – подрезающий нож

Схема литья на барабан (рис. 50, в) применяется при изготовлении толстых пленок 1,5–3,0 мм. Поверхность барабана обрабатывается с высоким классом чистоты и точности. Пленка, снятая ножом, укладывается на любую поверхность, например на бумажную ленту, что облегчает дальнейшую сушку. Если барабан подогреть, то процесс сушки интенсифицируется.

Для всех приведенных схем литья имеется ряд общих закономерностей, отражающих влияние технологических факторов на процесс литья и качество получаемых полуфабрикатов.

В зависимости от схемы предъявляются разные требования к пленке-подложке. В первой схеме она должна быть с минимальными колебаниями по толщине и с высокой чистотой поверхности. Применяют полиэтиленовую, фторопластовую, лавсановую подложки. Недостаток полиэтилена – в низкой температуростойкости, что ограничивает температуру сушки и производительность. Фторопласт термостоек, но имеет повышенную способность к деформируемости. Лавсановая лента имеет хорошую термостойкость, прочность, химическую стойкость, стабильную толщину и высококачественную поверхность. После сушки отлитая пленка хорошо отделяется от ленты.

Во второй схеме требования к стабильности толщины пленки могут быть снижены, так как плавающий бункер компенсирует неровности ее поверхности и качество пленки не снижается, поэтому лавсановая пленка предпочтительнее.

В схеме литья на барабан подложка выполняет роль несущей основы, предотвращающей деформацию пленки при протягивании ее через зону сушки, требования к ней минимальные. На шликер в бункере можно воздействовать сжатым воздухом, при избыточном давлении скорость литья возрастает. Важным показателем шликера является его вязкость и плотность, которые в основном регулируются содержанием растворителя. При высокой вязкости шликер неравномерно растекается по подложке, пленка получается толще и имеет неровности. Жидкий шликер требует больше энергии для испарения растворителя, кроме того, плотность пленки снижается. Поэтому вязкость шликера выбирается в каждом конкретном случае экспериментально в соответствии с предъявляемыми к пленке требованиями и поддерживается постоянной.

В состав шликера входят вещества различного функционального назначения: наполнитель, пленкообразователь, растворитель, различные ПАВ, улучшающие литейные свойства шликера и характеристики готовой пленки.

В качестве наполнителя при изготовлении пленок используют порошки различных материалов: стеатит, форстерит, TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 и другие более сложные композиции. Чем выше дисперсность порошка (около 1–2 м²/г), тем лучше качество отлитой пленки, возрастает ее прочность, стабильнее усадка.

Условия сушки (температура, скорость, способ нагрева) выбирают из условий максимальной производительности и получения качественного продукта. Общепринято прогрев шликера после его растекания по подложке производить инфракрасными лучами, а сушку пленки вести нагретым воздухом. Слой шликера при этом быстро и равномерно прогревается без преимущественного испарения растворителя с поверхности, что исключает возможность образования поверхности, которая растрескивается при дальнейшей сушке. Из предварительно прогретого слоя шликера в зоне конвективной сушки растворитель равномерно и по всему объему испаряется, при этом температура теплоносителя не должна быть высокой во избежание образования поверхностного слоя. Когда основная усадка материала стабилизируется, остатки растворителя удаляются при более высокой температуре.

Пленкообразователями могут служить различные полимеры: полистирол, метилметакрилат, нитроклетчатка, каучук, поливинилбутираль и др. Основные требования к ним: придание достаточной прочности и эластичности получаемой на их основе пленке, равномерность толщины и плотности, легкость отделения от подложки после сушки. При этом пленка должна хорошо прокатываться и пресовываться.

5.6. Сушка и удаление связок

Сушка. В зависимости от метода формования заготовок в них могут содержаться различные технологические добавки, подлежащие удалению перед обжигом. Если шликер приготовлен для формования на водных или неводных растворах полимеров, то получаемые заготовки подвергают естественной (искусственной) сушке. Иногда ее совмещают в одном агрегате с обжигом, предусмотрев в конструкции специальную камеру.

Более сложным процессом является удаление неиспаряющихся связок и пластификаторов (парафина, воска, смол, каучука, бакелита, полимеров и др.). В этих случаях требуется удаление веществ при

высоких температурах. Образование объемных коллоидных структур, развитых ионных слоев и сольватных оболочек вокруг частиц порошка делают отформованные изделия весьма чувствительными к режимам сушки и удаления связок. Нередко эти операции вносят существенную долю брака в производстве.

Наиболее проста сушка испаряющихся систем, которая возможна при условии, что давление водяных паров на поверхности тела, подвергаемого сушке, больше давления их в окружающей среде. Перемещение влаги из внутренних слоев происходит из-за разности концентраций внутри и на поверхности, с которой влага испаряется. Она может перемещаться в виде жидкости или пара. Керамические сырые изделия относятся к коллоидно-капиллярно-пористым системам, в которых возможны все виды перемещения влаги. Влага в твердом теле может перемещаться вследствие влагопроводности и термовлагопроводности. При различных способах сушки в изделиях могут иметь место один или оба процесса одновременно. Влагопроводность включает в себя диффузию и капиллярные перемещения. Процесс сушки делят обычно на четыре периода (рис. 51, 52).



Рис. 51. Кинетика сушки

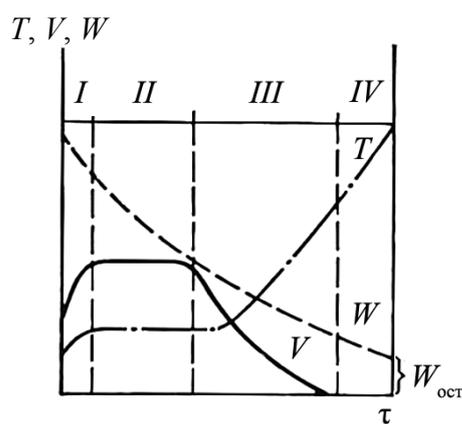


Рис. 52. Изменение параметров сушки в разных периодах

Первый период – подогрев. Устанавливается постоянная температура, т. е. наступает равновесие между количеством тепла, сообщаемого телу, и расходом на испарение влаги, влагосодержание в системе уменьшается. Этот период самый короткий.

Второй – это период ее постоянной скорости. Температура повышается только до температуры мокрого термометра, стабилизируется и происходит адиабатическое испарение (при постоянных температуре и давлении).

Начинается интенсивная объемная усадка материала из-за сближения частиц. При том значении влагосодержания, когда частицы входят в контакт, пленка жидкости исчезает с поверхности и создается сопротивление для поступления воды к поверхности; скорость сушки и усадка начинают затухать. Такая влажность называется критической (рис. 53). Удаление механически связанной воды приводит к нарастанию пористости. Этот период наиболее опасен для изделий, так как мала скорость диффузии изнутри. Усадка поверхностных слоев становится больше, чем в глубине материала, создаются внутренние напряжения, которые могут привести к образованию трещин. Здесь необходимы мягкие режимы, т. е. невысокие температуры и достаточная влажность теплоносителя, который иногда специально увлажняют. В естественных условиях изделия покрывают влажным полотном.

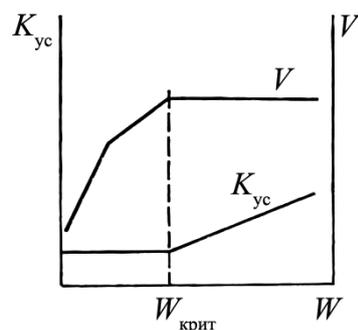


Рис. 53. Соотношение усадки и скорости сушки от влагосодержания в керамической массе

В третьем периоде происходит снижение скорости сушки с дальнейшим снижением влажности. Температура изделий повышается, так как поверхность испарения перемещается внутрь изделия. Разность между температурами воздуха и поверхности изделия выравниваются. В таких условиях сушку можно интенсифицировать повышением температуры и снижением влажности среды.

Четвертый — период равновесной влажности. Скорость сушки приближается к нулю, можно применять жесткие режимы.

При сушке удаляется свободная, капиллярная и рыхлосвязанная вода. Химически связанная вода удаляется при более высокой температуре, обычно при нагреве под обжиг. При сушке до влажности, менее равновесной, изделия будут поглощать влагу из окружающего воздуха. Вследствие расклинивающего действия этой гигроскопичной влаги на изделиях могут появиться микротрещины. Такое же явление может возникнуть из-за неравномерности влаги как результат усадочных напряжений. Тонкодисперсные материалы из-за небольших размеров капилляров обезвоживаются медленно и дают высокую усадку, грубозернистые — наоборот.

Удаление связок. Температура выгорания всех используемых в технологии органических веществ не превышает 500°C , а иногда и 300°C . В отличие от сушки, процесс удаления связок медленный и очень чувствительный к режимам — температуре, времени выдерж-

ки, среде. Высокая температура приводит к размягчению материала и деформации изделий; бурное газовыделение продуктов разложения органики сопровождается трещинообразованием.

Для обеспечения механической прочности отформованных изделий не следует полностью удалять связку, остаток должен быть 1–3%. Если в массу для формования вводят не более 3% добавок, то выгорание не опасно при нагреве под обжиг и операцию удаления можно не проводить.

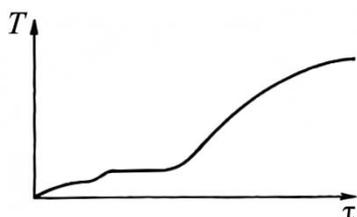


Рис. 54. График нагрева изделий при удалении связок

При повышении температуры удаление связок происходит поэтапно (рис. 54).

Вначале плавятся, затем испаряются легкие фракции, далее происходит пиролиз тяжелых углеводородов, выгорание углеродистых остатков и, наконец, начало спекания. Наиболее опасными являются фазовые переходы связок из твердого в жидкое при $T = 50–60^{\circ}\text{C}$ и из жидкого в газообразное при $T = 150–170^{\circ}\text{C}$ состояния. Здесь

необходимы медленный подъем температуры и выдержка, обеспечивающие равномерный прогрев по всему объему заготовки. Режимы удаления связок зависят от вида и молекулярной природы веществ. При добавке в порошок 10% раствора глицерина температура его удаления (при степени 90–95%) на 100° выше, чем для воды. Зависимость степени удаления ПВС от температуры показана на рис. 55, а.

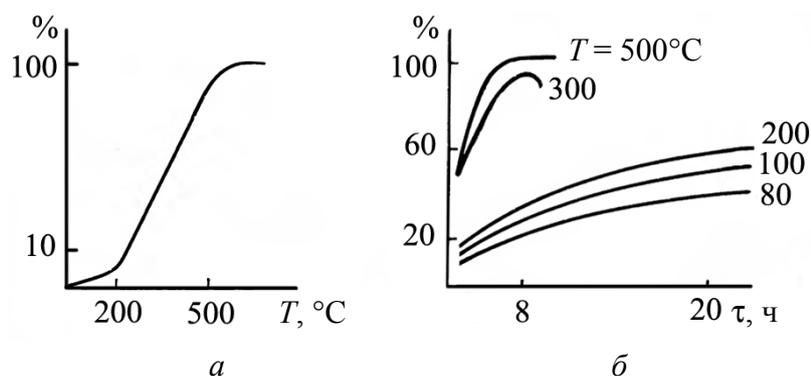


Рис. 55. Кинетика удаления поливинилового спирта (а) и парафина (б)

Наиболее сложным является процесс удаления парафина из горячелитых изделий: при $T = 50–60^{\circ}\text{C}$ он плавится и растекается; при $T > 120^{\circ}\text{C}$ испаряется и диффундирует в виде газа. Оптимальной тем-

пературой выгорания считается $T = 180^{\circ}\text{C}$, при которой сохраняется достаточная механическая прочность и легкая очистка изделий от засыпки. Удаление связок в слое засыпки (глинозем, тальк через 2–3 см) обеспечивает нахождение изделий во взвешенном состоянии и предотвращает их деформацию. Газы адсорбируются поверхностями частиц засыпки и диффундируют в нее. При некоторой оптимальной температуре процесс приобретает постоянную скорость. Для полного удаления связки следует повышать температуру. Температура процесса для связки может быть разная в зависимости от вида и сечения изделий и определяет кинетику процесса (рис. 55, б).

Таблица 5

Режимы удаления парафина из литых заготовок

Этап	$T, ^{\circ}\text{C}$	Время, мин, при толщине заготовки, мм			
		до 5	5–10	10–20	20–40
Разогрев	–	1	2	4	8
Выдержка	100	6	12	24	36
—«—	150	4	8	18	27
—«—	180	3	6	12	18

Время выдержки зависит от размеров изделий. Некоторое представление об этом дает табл. 5.

Глава 6. ОСНОВЫ СПЕКАНИЯ КЕРАМИКИ

(Лекции 11, 12)

6.1. Стадии спекания

Спекание – это процесс уплотнения и упрочнения пористых порошковых изделий под влиянием термической обработки, который сопровождается увеличением плотности и усадки, уменьшением пористости, изменением механических и физико-химических характеристик материала и приближением их к характеристикам компактного материала.

При нагревании в сформованных заготовках могут происходить очень разнообразные процессы. На начальных стадиях: удаление механически и химически связанной воды; выгорание органических веществ; термическое разложение кристаллических соединений (карбонатов, сульфатов) с выделением газов и паров; линейное (объемное) расширение; другие структурообразования, интенсифицирующие процесс. На последующих стадиях происходят твердофазные химические реакции, взаимные растворения компонентов с образованием новых фаз, плавления отдельных составляющих, полиморфные превращения, концентрация внутренних напряжений и т. п. Поэтому спекание можно определить как физико-химический процесс и как технологическую операцию. Ход процесса монокомпонентных систем в значительной мере определяется характером диаграмм состояния.

Отформованная заготовка перед спеканием представляет собой рыхлую, сильно неравновесную систему, причины которой весьма разнообразны. Пористость прессованных изделий составляет 25–60%, а после спекания – 10–15%.

До спекания в изделиях имеются концентрационная неоднородность, дефекты кристаллической решетки, структурно обособленные частицы, развитая система межзеренных границ, совокупности трех- и двухмерных макродефектов, несовершенств контактов между частицами и т. д. С этих позиций спекание можно определить как кинетический процесс освобождения дисперсной системы от указанных дефектов. Это типичный случай релаксационного процесса, само протекание которого обусловлено стремлением системы к равновесному (с меньшей энергией) состоянию.

Помимо собственно спекания в материале параллельно протекают процессы рекристаллизации, гетеродиффузии, заключающиеся в образовании и миграции межзеренных границ, формирующих структуру изделий. Они тоже приближают систему к равновесию, но не сопровождаются уплотнением и усадкой. Образование новых фаз не является общим признаком спекания. Все эти процессы происходят в материалах, но их не относят к спеканию, и в этом есть определенный парадокс. В настоящее время не существует общепринятого и строгого определения процесса спекания.

Движущая сила спекания – избыточная поверхностная энергия системы, проявляющаяся в поверхностном натяжении, стремящемся сократить свободные поверхности. Механизмы переноса вещества могут быть разными: вязкое течение, объемная и поверхностная диффузия, пластическая деформация, испарение – конденсация. С атомистической точки зрения перенос вещества при спекании определяется различиями в значении давлений и изменений свободной энергии на поверхностях с разной кривизной. Влияние усиливается, когда радиусы кривизны меньше нескольких микрометров. При спекании велика роль дефектов структуры и примесей. Это является одной из главных причин того, что керамическая технология базируется на дисперсных материалах с небольшими размерами частиц. Получение керамики из химически чистых исходных материалов осложняется, так как спекание затрудняется и сохраняется значительная пористость.

В общем случае кинетика всех механизмов переноса вещества может быть выражена уравнениями:

$$X = kR^{mn}; \quad (51)$$

$$\Delta l / l = m + n\sqrt{\tau}, \quad (52)$$

где X – контактная площадка зарастающей перешейка частиц; k , m , n – постоянные; R – радиус частицы; $\Delta l / l$ – линейная усадка; τ – продолжительность спекания.

Есть множество других уравнений и констант, но все они служат для качественной оценки процесса, а не строгого учета.

Температура спекания $T_{сп} \sim 0,8T_{пл}$. Иногда пользуются понятием относительной температуры $Q = T_{сп} / T_{пл} = 0,8$. Температура спекания на 200–300°C выше, чем температура предварительного обжига шихты. Изотермическая выдержка создает условия для прохождения процессов в материалах и устранения неравномерностей распределения температуры. Процессы спекания порошковых систем изучены недостаточно. Удовлетворительно исследованы только механизмы

спекания металлов и простых кристаллических соединений (Cu, Ni, Ag, Au, Al₂O₃ и др.). Теория формирования микроструктуры спекаемых многокомпонентных систем практически не разработана. Но ряд наблюдаемых в таких системах явлений с достаточной точностью может быть объяснен с позиций соответствующих теорий для металлов и сплавов.

Оценку спекания проводят с помощью различных показателей: кажущаяся плотность, пористость, усадка, изменение массы и др. Зависимость показателей от температуры обжига в общем виде показана графиком на рис. 56: $\Pi_{и}$, $\Pi_{з}$, $\Pi_{о}$ соответственно истинная, закрытая и открытая пористости. На стадии спекания (область ΔT) начинает образовываться замкнутая (закрытая) пористость.

Процесс спекания условно разбивают на три стадии (рис. 57). На начальной стадии заготовки, поступающие на спекание, имеют большую пористость. Даже понятие «пора» здесь не совсем уместно, так как все поры представляют собой систему сообщающихся сосудов. Контактных на атомном уровне мало, основная их площадь состоит из микропор, пустот, трещин, остатков жидкой фазы. С повышением температуры происходит интенсивное нарастание контактов, сближение частиц и значительная усадка, но механическая прочность увеличивается мало. Поры препятствуют перемещению границ между частицами и они еще не являются границами зерен.

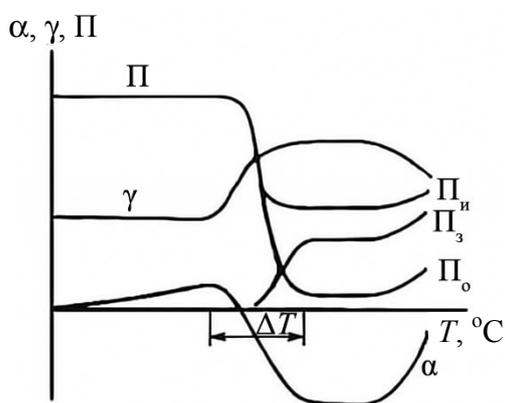


Рис. 56. Зависимость изменения параметров спекаемого материала от температуры

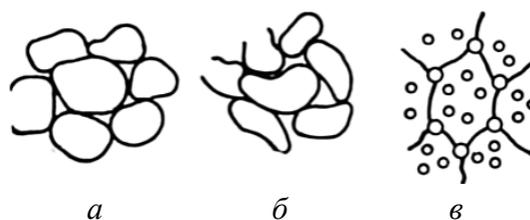


Рис. 57. Стадии спекания керамики: а – начальная; б – промежуточная; в – заключительная

Общая пористость изменяется в основном за счет открытых пор. Очевидно, при таком соприкосновении частиц большое значение приобретают ван-дер-ваальсовы силы; уплотнение происходит в резуль-

тате скольжения частиц остаточными напряжениями после прессования, а также, что наиболее вероятно, силами поверхностного натяжения, значение которых существенно для малых пор и частиц (<10 мкм) и эквивалентно капиллярному давлению. Возможен здесь и механизм поверхностной диффузии. Движущие силы создаются в основном избыточной поверхностной энергией в системе.

Для области большой пористости П. П. Будниковым было предложено уравнение кинетики спекания на основе изменения пористости в области существования открытых и закрытых пор:

$$\frac{1 - 2\Pi}{\Pi(3 - \Pi)(1 - \Pi^2)} d\Pi = -\frac{3}{2} \frac{\sigma}{r_0 \eta} d\tau, \quad (53)$$

где Π – пористость; σ – поверхностное натяжение; r_0 – начальный радиус частицы; η – коэффициент вязкости; τ – время.

Возможен и принципиально отличный механизм спекания на начальной стадии: высокая пористость прессовки обеспечивает значительную подвижность частиц, которые под влиянием капиллярных сил скользят по формирующимся границам зерен. Это обуславливает высокую скорость усадки до момента, когда будет достигнута плотная упаковка частиц. Скорость уплотнения может быть существенно повышена увеличением активности порошка, например, в результате наклепа при длительном измельчении в мельницах, когда возрастает число вакансий и других дефектов. Влияет на это и степень предварительного обжига шихты. Начальная стадия спекания наименее изучена, поэтому изложенные механизмы не имеют достаточных экспериментальных доказательств, однако они весьма вероятны.

Промежуточная стадия характерна припеканием частиц в зонах контактов, которые начинают уплотняться. Образуется сетка зерен. Поры, имеющие вид сообщающихся каналов, постепенно уменьшаются и образуют изолированные области, которые могут размещаться как по границам зерен, так и внутри их. С увеличением плотности растет и механическая прочность материала. На припекание оксидов оказывает влияние состав газовой среды. Восстановительная атмосфера предпочтительнее, так как на поверхности вещества могут оказаться атомы металлов, которые, как правило, имеют большой коэффициент диффузии и ускоряют спекание. Оксид хрома в обычной воздушной среде вообще не спекается, а в восстановительной среде или вакууме спекается хорошо.

Результирующая сил, действующих на любую поверхность частиц, направлена внутрь зерна и всегда обладает тенденцией к сокращению

поверхности. Движущая сила тем больше, чем больше поверхностная энергия, значение на которой растет с увеличением кривизны поверхности, т. е. с уменьшением радиуса ($1/R$ – кривизна). Термодинамически обоснован перенос вещества из зон с меньшей кривизной в зоны с большей. При спекании порошков зонами с большей кривизной являются места контактов частиц, поэтому за счет их уменьшается пористость и общая поверхность. На промежуточной стадии перенос вещества может осуществляться всеми механизмами, но только вязкое пластическое течение и объемная диффузия обеспечивают усадку материала. Поверхностная диффузия и перенос через газовую среду не являются спеканием.

Примером процесса, определяемого чисто вязким течением, может служить спекание стеклянных шариков, нагретых до размягченного состояния (рис. 58). Под действием сил поверхностного натяжения они стягиваются, стремясь к уменьшению поверхности, а затем сливаются в шарик большего диаметра. Вязкое течение имеет место при постоянном коэффициенте вязкости и под действием сил капиллярного давления (лапласовых сил) на выпуклых и вогнутых поверхностях. Процесс сопровождается увеличением площадей контактов Δx и сближением центров частиц l (рис. 59) под действием силы $p = \alpha / r$. Радиус по мере спекания увеличивается, и сила уменьшается. Для математического выражения припекания шарообразных частиц получены уравнения:

$$(x/R)^2 \cong 3\alpha / 2R\eta; \quad (54)$$

$$\Delta l / l \cong 3\alpha\tau / 8R\eta, \quad (55)$$

где x – радиус площади контакта; R – начальный радиус частицы; α – удельная поверхностная энергия; η – коэффициент вязкости; l и Δl – соответственно расстояние между частицами и его изменение; τ – время.

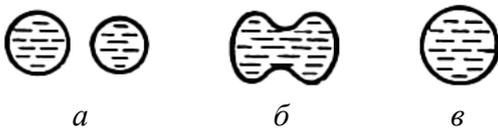


Рис. 58. Схема слияния двух стеклянных шаров: *a* – начальная; *б* – промежуточная; *в* – заключительная стадии слияния

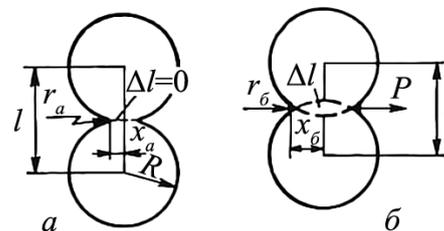


Рис. 59. Модель спекания шарообразных частиц: *a* – начальный момент; *б* – спекание

В процессе вязкого заплывания уменьшается поверхность пор, значит, выделяется часть свободной энергии; энергия одновременно расходуется и на преодоление сопротивления вязкой среды, текущей в поры.

Объемная самодиффузия обусловлена наличием в структуре дефектов и несовершенств. Механизм объемной диффузии определяется разницей концентраций вакансий. Вблизи вогнутой поверхности их больше, чем в объеме, поэтому вакансии будут диффундировать из перешейка в объем частиц, а вещество – в обратную сторону, и перешеек, пополняясь веществом, увеличивается, кривизна при этом уменьшается. Усадки при таком механизме не будет. Но если вакансии стекают по границам между частицами перешейка, изменяя направление диффузии, то центры частиц сближаются, вызывая усадку материала. По мере роста температуры увеличивается амплитуда колебаний элементов решетки, а значит, увеличивается их энергия и подвижность. При некоторой температуре, более низкой, чем $T_{пл}$, амплитуда колебаний становится достаточной для отрыва элемента решетки от ее основного положения в кристалле и его перемещения. Возникают вакансии, которые создают возможность диффузии ионов в решетке и через границу контакта между частицами.

В основу феноменологической теории диффузии положены законы Фика. Первый закон показывает, что поток вещества J через единичное сечение в единицу времени пропорционален градиенту концентрации:

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x}, \quad (56)$$

где D – коэффициент диффузии. Знак «минус» указывает, что поток направлен в область с пониженной концентрацией вещества.

Например, для гематита Fe_2O_3 : $Fe^{+3} - D = 3,5 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2/\text{с}$; $O^{-2} - D = 10^{-15} \text{ см}^2/\text{с}$. Из опытов по спеканию ферритов $D = 2 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$. Приближенная температурная зависимость коэффициента диффузии описывается уравнением:

$$D = D_0 e^{\left(\frac{E}{RT}\right)}, \quad (57)$$

где E – энергия активации.

Процесс диффузии в твердом теле не является стационарным, т. е. концентрация диффундируемого вещества является временной функцией. Это учитывает второй закон Фика:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right). \quad (58)$$

По существу это закон изменения скорости диффузии. В зависимости от типа элементарного акта перехода атома из одного положения равновесия в другое различают несколько механизмов диффузии: вакансионный, прямого перемещения атомов по междуузлиям, эстафетный, релаксационный, краудионный, дислокационный, по границам зерен и по внешней поверхности. Для каждого случая имеются соответствующие кинетические уравнения процессов твердофазного взаимодействия. Тот или иной механизм зависит от свойства вещества и температуры. Факторы, облегчающие диффузию: дисперсность порошка, хорошая смачиваемость, повышение температуры спекания, удаление адсорбированных газов, увеличение плотности при прессовании и т. п. Припекание взаиморастворимых тел происходит по вакансионному механизму гетеродиффузии. Если коэффициенты диффузии обоих веществ равны, то контактная часть перешейков будет беспористой; если же не равны, то на контактах образуется диффузионная пористость, а сам контакт будет содержать неодинаковое количество взаимодействующих веществ.

Поверхностная диффузия обычно разделяется на две стадии: диффузия атомов (ионов), адсорбированных поверхностью, и диффузия в поверхностном слое, который имеет повышенную дефектность по сравнению с объемом. Усадки материала при поверхностной диффузии не происходит, так как вещество переносится с одного участка поверхности на другой без уплотнения. Существование поверхностной и граничной диффузии делает возможным образование протяженных дефектов, дислокаций, поверхностей границ зерен. При нарушении изотермических условий, когда температура не будет постоянной, может иметь место спекание с усадкой, т. е. поверхностная диффузия перейдет в объемную.

Испарение – конденсация – это механизм, при котором вещество переносится через газовую среду. Различие в кривизне поверхностей частиц обуславливает различие в упругости пара в разных частях системы. На поверхности с положительным радиусом кривизны упругость пара несколько больше, чем на плоской. Когда сомкнутся частицы, получается отрицательный радиус кривизны, и упругость паров будет меньше, чем для самой частицы. Образующаяся разница равновесных давлений вблизи выпуклой и вогнутой поверхностей контакта и обуславливает перенос вещества к поверхности перемычки. При этом с выпуклых поверхностей происходит испарение, на вогнутых – конденсация. Хотя перешеек и увеличивается, центры частиц не сближаются, поэтому усадки не происходит. Для частиц с размерами по-

рядка 1 мкм необходима упругость пара около 1–100 Па; у оксидов – больше. Поверхностная диффузия и испарение – конденсация спеканием не являются, но они способствуют сфероидации пор, увеличению контактов, что может привести к упрочнению, но не уплотнению системы, а также изменению его некоторых свойств (электропроводности и др.). Уменьшение давления пара ΔP над участком поверхности с радиусом r описывается уравнением:

$$\Delta P = \frac{\alpha VP_0}{RT r}, \quad (59)$$

где α – коэффициент пропорциональности; V – молекулярный объем вещества; P_0 – давление над плоской поверхностью.

Конечная стадия характеризуется ликвидацией отдельных пор и дефектов решетки в результате уменьшения свободной поверхности. В результате происходят залечивание пор; коалесценция пор, приводящая к уменьшению их поверхности при неизменном объеме за счет слияния; собирательная рекристаллизация, приводящая к уменьшению общей поверхности границ зерен. Только процесс залечивания пор является спеканием; ни коалесценция, ни рекристаллизация усадки не дают.

В распределении пор можно выделить по крайней мере три варианта: на границе зерен, внутри отдельных зерен и на границе большого числа зерен (рис. 60).

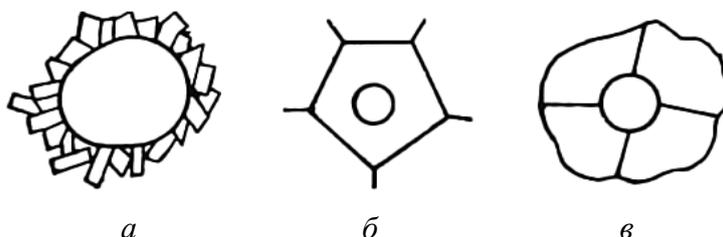


Рис. 60. Возможные варианты расположения пор в структуре:
a – на границе зерен; *б* – внутри отдельных зерен;
в – на границе большого числа зерен

По современным представлениям межзеренные границы представляют собой участки с нарушенным кристаллическим строением и места скопления примесей. Роль границ могут играть и различного рода макроскопические капилляры, линейные размеры которых соизмеримы с межатомными расстояниями. Наличие вариантов расположения пор по-разному влияет на их залечивание в конце процесса спекания. Оно, очевидно, не может происходить вследствие поверхностной

диффузии и испарения – конденсации, так как изомерность пор исключает возникновение движущих сил от данных процессов. Остаются три возможных механизма: вязкое течение, объемная диффузия и под действием внешнего давления (горячее прессование).

Вязкое, упруго-вязкое и пластичное течение в пору происходят под действием сил капиллярного давления, направленных внутрь, т. е. вещество втягивается в пору (рис. 61, *а*).

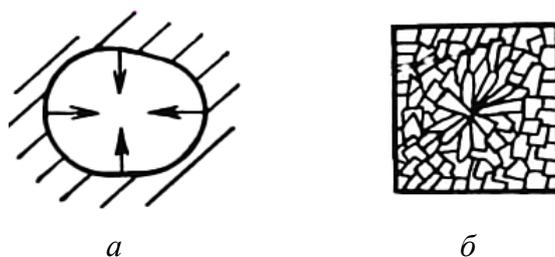


Рис. 61. Залечивание изолированной поры:
а – направление течения материала;
б – радиальная структура зерен

Характер уплотнения зависит от реологических свойств материала и температуры. Вязким течением залечиваются изолированные поры в аморфных материалах. В кристаллическом теле такой механизм возможен в тех случаях, когда пора больше окружающих ее зерен. При этом на месте бывшей поры образуется радиальная структура кристаллов (рис. 61, *б*). Течение материала – это элемент спекания, сопровождаемый усадкой; объемная усадка равна уменьшению общей пористости.

Механизм объемной диффузии залечивания пор в кристаллическом теле происходит в тех случаях, когда радиус поры меньше размера кристаллов. Выход пор на поверхность зависит от их близости к границам, которые поглощают вакансии. При близком расположении после ухода пор по периферии зерен образуется беспористая корка (ореол), которую можно видеть на микрошлифах. Это признак спекания по механизму объемной диффузии (рис. 62).

Если расстояние между порами, расположенными в глубине частиц, меньше расстояния до стока вакансий, т. е. поры далеко от границ, то их выход, как это было при диффузионном механизме, сильно затруднен. С термодинамической точки зрения убыль свободной поверхностной энергии в таких условиях может быть реализована явлением коалесценции пор, конкурирующим со спеканием (коалесценция спеканием не является). Уменьшения пористости и усадки при этом

не происходит, а свободная поверхность убывает вследствие уменьшения поверхности пор при увеличении их размеров в результате слияния. Большая пора растет, меньшая – залечивается, так как выход материала в пору с большей кривизной происходит легче. Наличие стоков вакансий приводит к полному залечиванию пор.

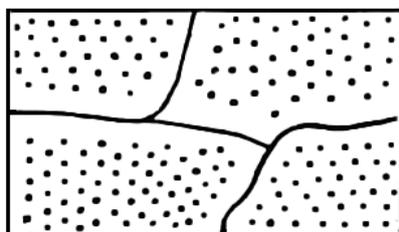


Рис. 62. Беспористая корка в зернах спеченного материала

Снижение закрытой пористости зависит от скорости роста кристаллов, поэтому для получения беспористого материала надо замедлить рост кристаллов до полного удаления из них пор. Залечивание закрытых пор с помощью объемной диффузии эффективно может протекать только в мелкозернистой структуре. Залечивание пор вблизи границ иногда называют внешним спеканием, а коалесценцию – внутренним. Последняя особенно развивается в крупных (десятки микрометров) зернах. После спекания материал приобретает зональное строение: плотная зона (корка, ореол) увеличивается, зона крупных пор – уменьшается. Соотношение убыли поверхностной энергии при спекании ΔF_c и коалесценции ΔF_k определяется уравнением:

$$\frac{\Delta F_c}{\Delta F_k} = \left(1 - \frac{1}{n^{\frac{1}{3}}} \right)^{-1}, \quad (60)$$

где n – число пор в единице объема, при $n \geq 10^5 \Delta F_c / \Delta F_k \cong 1$, т. е. спекание и коалесценция равноцелесообразны, но последняя никогда не может быть выгодней, чем спекание, так как скорость коалесценции меньше скорости спекания. Отметим, что при спекании разнородных кристаллических веществ происходят диффузионные процессы выравнивания концентрации разных атомов. Из-за различия коэффициентов диффузии возникают неравномерности, приводящие к нежелательным структурным явлениям. Если в процессе спекания границы зерен не будут стоками вакансий, то возможно явление коагуляции и образования микроскопических пор в самих зернах.

6.2. Теории спекания

Основные теоретические положения о спекании носят самый общий универсальный характер, притом справедливы для простых одно- и двухкомпонентных веществ. Разные ученые и их школы, изучающие процесс спекания, предлагали различные теории. Единого механизма спекания в настоящее время нет, но предложенные теории признаются, действуют и используются в углублении познания сложного процесса спекания дисперсных систем.

Теория Френкеля. Я. И. Френкель – основоположник теории спекания и ее математического анализа, в основу которой положены закономерности вязкого течения аморфных тел. Френкелем введено понятие «самопроизвольное перескакивание атомов по кавернам» (вакансиям, пустым узлам) и определена ее зависимость от диффузии: при внешнем напряжении этот процесс становится упорядоченным и представляет собой вязкое течение. Спекание происходит вследствие слияния соприкасающихся капель под действием сил поверхностного натяжения. Механизм спекания связывается с самопроизвольным объемно-вязким течением материала в полость поры с помощью перемещения вакансий. В этом процессе имеет место диффузия вакансий в кристаллической решетке. Кинетика спекания определяется вязкостью η и поверхностной энергией σ . В результате спекания имеет место уменьшение свободной энергии и усадка материала. Коэффициент вязкости определяется из сопоставления формулы Стокса и соотношения Эйнштейна:

$$\frac{1}{\eta} = \frac{Da}{kT}, \quad (61)$$

где a – параметр решетки; k – постоянная Больцмана.

Приравняв работу сил внутреннего трения в объеме тела к работе поверхностного натяжения, Френкель получил уравнение, описывающее кинетику (скорость) заплывания изолированных пор:

$$\frac{dr}{d\tau} = -\frac{3\sigma}{4\eta} \quad (62)$$

и определил время полного закрытия поры:

$$\tau_0 = 4/3(\eta r_0)\sigma, \quad (63)$$

где r_0 и r – соответственно начальный и текущий радиусы пор.

Теория Френкеля не учитывает реальную геометрию системы, ее изменения при спекании и решающее влияние на кинетику усадки и активности порошка. Кроме того, вязкость тел ученый брал явно заниженную (10^9 Па) и ошибся на 6–8 порядков. Тем не менее, теория Френкеля до сего времени является основополагающей в спекании.

Теория Пинеса. П. Я. Пинес осуществил другой подход к спеканию: процесс он рассматривал как чисто диффузионный, без привлечения вязкого течения вещества. Как и Френкель, за движущую силу он принял силы поверхностного натяжения. Коэффициент диффузии для тел с искаженной решеткой в 10^2 – 10^3 раз больше этого коэффициента для тел с идеальной кристаллической структурой – отсюда и ведущее положение диффузии. Ученый ввел понятие «капля пустоты» (пора), которая испаряется в кристалл и исчезает вследствие ее повакансионного растворения в течение времени, пропорционального объему поры (ошибся на четыре порядка). Он установил зависимость равновесного давления пара от радиуса кривизны. Пинесу принадлежит одно из самых фундаментальных положений теории спекания, состоящее в том, что вблизи поверхности поры равновесная концентрация вакансий C_p повышена по сравнению с плоской поверхностью на величину:

$$\Delta C = \frac{2\sigma}{r} \cdot \frac{V_p C_p}{RT}, \quad (64)$$

где V_p – равновесный объем поры.

Поэтому между плоской поверхностью и внутренней частью пористого тела устанавливается градиент концентрации вакансий, под влиянием которого они устремлены к поверхности, что эквивалентно обратному потоку атомов и приводит к диффузионному зарастанию пор. Скорость уменьшения радиуса поры определяется уравнением:

$$\frac{dr}{d\tau} = D \cdot \frac{2\sigma}{r^2} \cdot \frac{a}{RT}. \quad (65)$$

В отличие от теории Френкеля, эффективный коэффициент самодиффузии определяется не равновесной концентрацией тепловых вакансий, а их избытком, обусловленным кривизной поверхности пор.

По Пинесу теория лучше согласуется с экспериментальными данными. В частности, подтвердился вывод из теории Пинеса, в соответствии с которым высокая концентрация вакансий вблизи пор малых размеров должна приводить к их поглощению крупными порами (коалесценция). Однако образование беспористой корки, а также зависимость времени спекания от размеров тела, следующие из теории

Пинеса на начальной и промежуточной стадиях спекания поликристаллов, не наблюдались. Причины этого явления были выявлены в результате выдвинутой теории о наличии внутренних стоков для вакансий в реальных телах. Этими стоками оказались границы зерен и их блоков.

Необходимо указать и на работы В. А. Ивенсена, который установил, что спекание протекает сначала с большей скоростью, а затем резко замедляется, и это связано с закрытием пор. Давление газа в порах противодействует уплотнению, и сил поверхностного натяжения для продолжения спекания становится недостаточно. Ученый пришел к выводу, что беспористое тело с помощью спекания получить невозможно. В развитие теории спекания много внес Я. Е. Гегузин. Новую интерпретацию процесса спекания позволяет сделать эффект Ребиндера.

Теория спекания ферритов. Ферриты – сложные оксидные соединения, состоящие из 4–6 и более элементов. Рассуждения и выводы для простых материалов здесь недостаточны. Относительно хорошо изучен только механизм образования ферритов-шпинелей, и то с большим количеством допущений и предположений. Для практики важно кинетическое уравнение процесса. Провести перед спеканием термодинамические расчеты для получения данных о фазовых равновесиях и кислородном балансе продукта синтеза очень сложно, так как в настоящее время известны только немногие термодинамические функции. Экспериментальное их определение представляет собой нелегкую задачу.

При реакциях в твердых смесях типа ферритов непосредственный контакт между частицами возможен только в первый момент спекания (рис. 63, *а*). По мере процесса синтеза (рис. 63, *б*) реагирующие компоненты будут разделяться прослойкой образующейся шпинели MeFe_2O_4 . Теперь для продолжения реакции ионам Me^{2+} и Fe^{3+} необходимо преодолеть эту прослойку. Затем между шпинелью и исходными компонентами образуются новые прослойки продукта реакции (рис. 63, *в*), и дальнейшее течение процесса возможно только с помощью массопереноса через слои этих промежуточных продуктов.

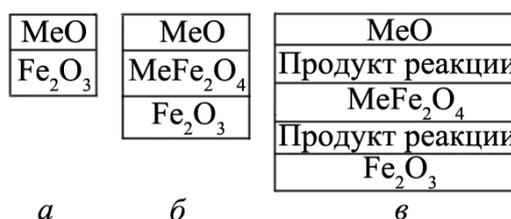


Рис. 63. Схема образования шпинели по Вагнеру:
а – начальный момент; *б* – синтез прослойки шпинели;
в – образование промежуточных продуктов реакции

Из многообразия процессов, влияющих на протекание твердофазных реакций, имеет смысл выделить два основных, которые в большинстве случаев и определяют механизм и кинетику шпинелеобразования: диффузия реагирующих частиц (ионов, атомов) через слой продуктов реакции (лимитирующей стадией в диффузии является массоперенос); химическое взаимодействие на границе «исходный материал – продукт реакции». В некоторых случаях вопросы диффузии отступают на второй план, например когда ферриты получают методом соосаждения компонентов и процесс ферритообразования начинается еще до начала спекания (на стадии химического взаимодействия при соосаждении).

Было много попыток математически описать процесс образования шпинели. Одно из уравнений разработал С. Вагнер (1936 г.). При описании диффузии он сделал два допущения: диффундируют только катионы Me^{2+} и Fe^{3+} , а анионы O^{2-} , образующие плотнейшую упаковку шпинели, можно считать неподвижными; катионы диффундируют через слой шпинели в поперечном сечении диффузионной системы навстречу друг другу в эквивалентных количествах с сохранением электронейтральности. Движущей силой в этом случае является градиент электрохимического потенциала. Вагнер вывел теоретическое уравнение:

$$\left(\frac{\Delta m}{S_c}\right)^2 = k\tau, \quad (66)$$

где Δm – количество ионов (привес шпинели); S_c – площадь поперечного сечения системы; τ – время; $k = 8AV$; A – постоянная величина; V – объем моля шпинели.

По Вагнеру связь привеса шпинели во времени – это параболический закон кинетики ее образования. Механизм Вагнера фиксирует тот факт, что при образовании ионных соединений (в том числе и шпинели) массоперенос осуществляется диффузией ионов (а не атомов, молекул), а также электронов и вакансий, если это необходимо для соблюдения электронейтральности. В настоящее время это положение общепринято, но этот закон справедлив для случаев, когда площадь контакта постоянна во времени, т. е. реагирующие компоненты представляют собой бесконечные пластины. Это дает возможность производить качественные расчеты, но для практики такой случай нереален.

Другое уравнение шпинелеобразования вывел В. Яндер. Если Вагнер взял случай контакта реагирующих частиц по прямой линии, то Яндер рассмотрел этот процесс для шарообразной частицы B , находящейся в компоненте A (рис. 64).

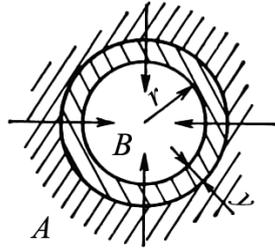


Рис. 64. Схема образования шпинели согласно Яндеру

В результате взаимодействия материалов на частице B образуется слой продуктов реакции (шпинели) толщиной y . По мере протекания процесса $y \rightarrow r$. Для определения скорости реакции Яндер исходил из следующего эмпирического уравнения:

$$\frac{dy}{dr} = \frac{k}{v}. \quad (67)$$

Объем непрореагировавшего вещества составляет:

$$V_b = 4/3\pi(r - y)^3. \quad (68)$$

Если ввести понятие «степень превращения материала» x , тогда уравнение (68) примет вид:

$$V_b = 4/3\pi r^3(1 - x). \quad (69)$$

Решение (67) и (69) позволило получить уравнение Яндера:

$$y = r[1 - (1 - x)^{1/3}]^2; \quad (70)$$

$$2kD\tau / r^2 = K_{я}\tau = [1 - (1 - x)^{1/3}]^2, \quad (71)$$

где $K_{я}$ – постоянная Яндера.

Эти уравнения получили экспериментальное подтверждение, но их справедливость сохраняется только в начальной стадии спекания. Причина тому – два необоснованных допущения ученого:

1) при интегрировании уравнения (67) нельзя считать y не зависящей от τ , так как это может быть правомерно только для реагирующих плоских поверхностей, а не шарообразных частиц;

2) уравнение справедливо при $(1 - x) \rightarrow 0$, но объем продуктов реакции необязательно равен объему исходных компонентов.

Предлагались варианты уточнения уравнения Яндера. Например:

$$[1 + (V_{пр} - 1)x]^{2/3} + (V_{пр} - 1)(1 - x)^{2/3} = V_{пр} + 2(1 - V_{пр})r\tau, \quad (72)$$

где $V_{пр}$ – относительный объем продукта реакции на единицу объема израсходованного исходного компонента.

Однако и это уравнение не соответствует действительности, как и другие эмпирические и полуэмпирические уравнения.

На практике смеси реагирующих порошков полидисперсны, и кинетика их взаимодействия может быть описана уравнениями лишь для небольшого интервала степеней превращения x . Подсчитано, что если частицы с радиусом r прореагируют полностью, то степень превращения частиц с $2r$, $3r$ и $4r$ будут равны 70, 50 и 40% соответственно. Очевидно, после того, как частицы более мелких фракций прореагируют полностью, взаимодействие продолжается в более крупных частицах, и скорость процесса уже не описывается уравнением начального периода. В случае неполного взаимодействия мелких и крупных частиц не будет достигнута однородность заданного фазового состава материала и создадутся большие внутренние напряжения в структуре. Уравнение Яндера описывает кинетику реакций, определяемых скоростью диффузии реагирующих компонентов, и принять его к другим случаям (для других движущих сил спекания) нельзя.

6.3. Жидкофазное спекание и горячее прессование

Жидкофазное спекание в технологии РЭМ используют все шире. Отличительной его особенностью является возможность проведения синтеза структуры в присутствии жидкой фазы, создаваемой введением в шихту легкоплавких химически нейтральных композиций обычно эвтектического происхождения. Появление жидкой фазы в большинстве случаев приводит к активизации процесса спекания и залечиванию пор. Важное значение приобретают следующие явления: смачивание и растекание жидкой фазы по границам зерен, облегчающие перемещение частиц пограничным скольжением; капиллярные явления и проникновение жидкой фазы в щели; увеличение скорости диффузии. Все это способствует увеличению плотности материала.

При жидкофазном спекании реализуются несколько последовательных, частично перекрывающихся механизмов уплотнения – перегруппировка частиц с помощью взаимного проскальзывания. Жидкая фаза появляется на ранней стадии спекания при $T = 650\text{--}700^\circ\text{C}$, распределяется между частицами, уменьшая межчастичное трение и облегчая взаимное перемещение частиц. Кроме того, из-за частичного растворения поверхностных неровностей с малым радиусом кривизны изменяется форма частиц. В результате происходит интенсификация

упаковки частиц, их переориентация, усадка и увеличение плотности; перенос материала через жидкую фазу с помощью растворения-осаждения. Пересыщение жидкой фазы происходит в результате растворимости, хотя и незначительной, наиболее мелких частиц и их контактных участков. Области, прилегающие к порам, находятся под влиянием растягивающих напряжений, поэтому избыток атомов в жидкости кристаллизуется в этих областях, обеспечивая уплотнение материала. Зерно растет из-за относительно медленного процесса диффузии отдельных атомов через жидкую фазу. Тонкая пленка расплава по границам зерен препятствует их росту и процессу межзеренной собирательной рекристаллизации. Это замедление создает благоприятные условия для уменьшения пористости в объеме зерен за счет стока вакансий в граничные слои. На заключительной стадии при наличии жидкой фазы скорость спекания уменьшается в связи с образованием жесткого скелета. При полной смачиваемости формируется мелкозернистая структура, так как образующаяся на поверхностях частиц и по границам зерен жидкая пленка приводит к их изоляции друг от друга. Однако с повышением температуры вследствие испарения и частичного вытекания жидкой фазы становится возможным непосредственный контакт между зернами, что приводит к росту кристаллов и собирательной рекристаллизации. Без жидкой фазы рост зерен начинается на 250–300 градусов ниже, кристаллы растут в основном локально, неоднородно, что способствует рекристаллизации. Если жидкой фазы недостаточно, то происходит припекание, миграция, рост отдельных зерен, которые могут оказаться центрами вторичной рекристаллизации. Таким образом, в результате жидкофазного спекания уменьшается температура спекания и имеет место другой механизм формирования структуры (чем без жидкой фазы).

Механизм действия жидкой фазы при спекании показан на рис. 65. В случае смачивания между твердыми частицами жидкая фаза образует манжету. Ее капиллярные силы направлены так, что они стягивают (приближают) частицы друг к другу, т. е. силы направлены к центру кривизны мениска (положительная капиллярная контракция) и облегчают спекание.

Сила F , сближающая частицы, выражается уравнением:

$$F = \sigma [\pi R^2 \sin^2 \varphi (1/r_1 + 1/r_2) + 2\pi R \sin \varphi \sin(\varphi + \theta)], \quad (73)$$

где R – радиус частицы; r_1, r_2 – радиусы мениска, они зависят от количества жидкой фазы, ее поверхностного натяжения, угла смачивания и радиуса частиц.

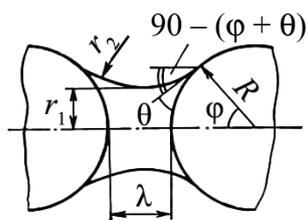


Рис. 65. Модель жидкофазного спекания

Перенос вещества, направленный на уменьшение свободной энергии системы, обуславливается механизмами вязкого течения жидкости и взаимодействия с твердой фазой.

Возможны два случая жидкофазного спекания: отсутствуют реакции между твердыми телами и жидкостью; твердая фаза расплавляется в жидкой. Второй случай нехарактерен для РЭМ.

Горячее прессование совмещает в себе одновременно две операции – прессование и спекание. Главное преимущество метода – возможность получения из порошков материала с плотностью, близкой к теоретической. В известной мере метод конкурирует с выращиванием монокристаллов. При горячем прессовании температура более низкая, чем при обычном спекании. К поверхностным силам здесь добавляется сила внешнего давления, которая принципиально изменяет кинетику и механизмы уплотнения материала. Спекание в основном протекает в результате пластического течения, диффузия оказывает значительно меньшее влияние.

В процессе горячего прессования, так же, как и при спекании, можно выделить три стадии уплотнения, но они по содержанию отличны от обычного спекания. На первой стадии под действием давления происходит перегруппировка частиц и интенсивный рост плотности до 90% с помощью сдвига и скольжения границ частиц, приводящих к деформации приконтактных зон. При больших давлениях в объем пор могут перемещаться целые кристаллические блоки. На второй стадии эти процессы становятся более эффективными и возрастают силы диффузии. На третьей стадии происходит объемная деформация всех зерен структуры. Уплотнение при горячем прессовании можно рассматривать как высокотемпературную деформацию (ползучесть) материала под давлением, обусловленную скольжением по границам, течением поверхностной и объемной диффузии. При горячем прессовании P намного больше α / r . Для кинетики уплотнения на второй и третьей стадиях предложено уравнение:

$$-\ln\left(\frac{1-\gamma}{1-\gamma_0}\right) = \frac{3 P \tau}{4 \eta}, \quad (74)$$

где γ – текущее значение плотности; γ_0 – плотность в момент приложения давления; P – удельное давление горячего прессования; η – вязкость материала.

Оно не учитывает изменение вязкости и влияние размера частиц. Теоретическое уравнение горячего прессования:

$$-\frac{dQ_\tau}{d\tau} = -\frac{3 P}{4 \eta} Q_0 \tau. \quad (75)$$

Скорость уплотнения:

$$\ln\left(\frac{Q_\tau}{Q_0}\right) = -\frac{3 P \tau}{4 \eta}, \quad (76)$$

где Q_τ – пористость во времени; Q_0 – пористость в начале уплотнения ($\tau = 0$).

Имеются экспериментальные подтверждения этих уравнений.

Типичный график горячего прессования приведен на рис. 66. В начальной заготовке имеется значительная пористость, поэтому при температуре на 50–70°C ниже заметной усадки необходимо дать возможность для выхода газов. Это обеспечивается выдержкой до 10 мин без увеличения давления (ступенька на графике). Плотность горячепрессованных изделий значительно зависит от давления и времени выдержки под давлением при температуре прессования (рис. 67).

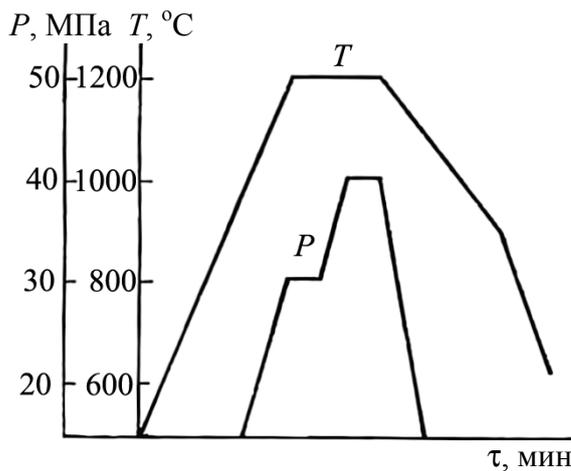


Рис. 66. График горячего прессования

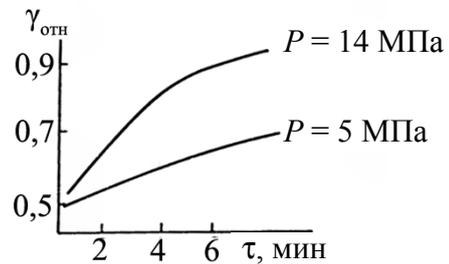


Рис. 67. График зависимости плотности материала от удельного давления при горячем прессовании

При горячем прессовании к шихте предъявляются довольно жесткие требования: высокая однородность химического состава и реакционная способность шихты; отсутствие рыхлых агрегатов частиц; высокая и однородная дисперсность материала. Для эффективного уплотнения размеры частиц порошка желательно иметь не более 1 мкм, так как такие порошки имеют объемную усадку 20%, а с частицами 0,1 мкм – 50%.

В горячепрессованных заготовках – высокие внутренние напряжения, что может привести к взрывоопасному трещинообразованию в холодном состоянии, поэтому изделия целесообразно подвергать обжигу, при котором можно также в случае необходимости вырастить зерна и улучшить электромагнитные параметры материала. Однако процессы рекристаллизации трудно управляемы. Изготовленные изделия обычно подвергают механической обработке для придания формы и допусков на размеры. С этой точки зрения горячее прессование трудно назвать методом формования изделий. В горячепрессованных заготовках – высокие внутренние напряжения, что может привести к взрывоопасному трещинообразованию в холодном состоянии, поэтому изделия целесообразно подвергать обжигу, при котором можно также в случае необходимости вырастить зерна и улучшить электромагнитные параметры материала. Однако процессы рекристаллизации трудно управляемы. Изготовленные изделия обычно подвергают механической обработке для придания формы и допусков на размеры. С этой точки зрения горячее прессование трудно назвать методом формования изделий.

Один из главных вопросов в технологии горячего прессования – это выбор материалов пресс-оснастки. В зависимости от вида прессуемого материала и режимов прессования могут быть использованы жаропрочные сплавы, карбид кремния и др. Между изделием и торцами пуансонов просыпают Al_2O_3 , ZrO_2 . Анализ работ по горячему прессованию различных РЭМ показывает, что метод следует применять там, где требуется высокая плотность и твердость материалов с малой и однородной пористостью. Считают, что при горячем прессовании можно значительно снизить температуру спекания. При значительной разности этих температур и при условии получения высокой плотности у ферромагнитных материалов ухудшаются некоторые электромагнитные параметры. Следовательно, снижение температуры эффекта не дает. Применение горячего прессования расширяет возможности получения новых материалов с легкоуправляемыми твердофазными реакциями.

6.4. Основы рекристаллизации

В самом общем виде рекристаллизация может быть определена как самопроизвольно протекающий при нагреве многостадийный процесс полной или частичной замены одних зерен данной фазы другими зернами этой же фазы, обладающими меньшей энергией и более высоким структурным совершенством. Разница между спеканием и рекристаллизацией в том, что в первом случае атомы, ионы перемещаются, главным образом, внутри отдельных частиц, а при рекристаллизации – от одного зерна к другому. Температура рекристаллизации несколько выше, чем при спекании. Движущие силы рекристаллизации обусловлены стремлением системы перейти в более равновесное состояние с меньшей суммарной поверхностью зерен.

Процесс рекристаллизации происходит в результате формирования и миграции или только миграции большеугловых границ. Это области контактов (сочленения) кристаллических решеток соседних зерен, различно ориентированных в структуре и представляющих собой внутрифазовые межзеренные границы. В принципе, это величина разориентирования зерен в структуре, и углы этих границ могут достигать до 180° . Малоугловые границы – это границы между кристаллическими субзернами (блоками) внутри зерна, слегка разориентированными между собой, обычно не больше, чем на несколько градусов. Коэффициент диффузии по границам $D_{гр}$ в 10^2 – 10^3 раз превышает объемные значения $D_{об}$. Разница между указанными величинами зависит не только от разориентировки границ, но и от температуры (рис. 68), с понижением которой $D_{гр}$ убывает медленнее.

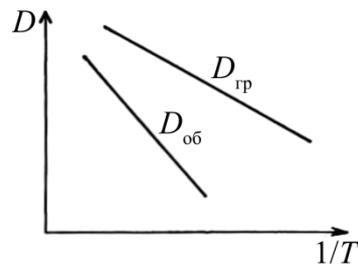


Рис. 68. Разница граничной и объемной диффузии при изменении температуры

Это связано с повышенной энергией границ из-за большой дефектности и некоторого различия в прочности межатомных связей поверхностных слоев по сравнению с объемом зерен. Энергию таких

границ и натяжение называют зернограничными – $\gamma_{гр}$. При нагреве до температуры, обеспечивающей достаточную диффузионную подвижность атомов и миграцию границ, происходит самопроизвольный процесс уменьшения протяженности границ. Он является следствием миграционных процессов, роста одних зерен за счет других и выражает сущность рекристаллизации. При этом изменяется структурное совершенство, размеры и форма зерен, их распределение и даже кристаллографическая ориентировка (текстура).

Процесс рекристаллизации наиболее ярко проявляется у металлических материалов при их нагреве после холодной пластической деформации, когда кристаллическое строение основательно разрушается. После снятия внутренних напряжений (отдых) зарождаются новые центры зерен (возврат), образуется их новая сетка и происходит рост (полигонизация). Существующая теория рекристаллизации в основном и разработана для металлических материалов. Отдельные ее положения, очевидно, можно использовать и для керамических материалов.

В отличие от металлов оксидные композиции обладают хрупкостью, пористостью и имеют в своем составе дисперсные частицы разных фаз, что повышает концентрацию дефектов в структуре. Если к тому же фазы отличаются по химическому составу и взаимодействуют между собой, то из-за встречной диффузии при высокой температуре могут дополнительно образовываться вакансии и микропоры при спекании материала. Неоднородность дефектов в микрообъемах приводит к градиенту распределения, что создает дополнительные движущие силы рекристаллизации. Избыточная свободная поверхностная энергия межзеренных границ составляет около 30% от значения энергии всего материала (поверхностной и объемной). Это вызывает термодинамическую нестабильность системы, приводящую при диффузии к самопроизвольному уменьшению площади межкристаллических границ.

Различают три стадии рекристаллизации: первичную, собирательную и вторичную. Одновременное их протекание встречается редко. Обычно проявляется одна из стадий, притом любая, или две.

Движущие силы. Основное уравнение рекристаллизации в общем виде выражает скорость миграции границ зерен и имеет вид:

$$V = \mu(P_{дв} - P_{торм}), \quad (77)$$

где μ – подвижность границы; $P_{дв}$, $P_{торм}$ – движущие и тормозящие силы процесса.

Объектами, препятствующими рекристаллизации, могут быть дисперсные включения других фаз, поры, атомные сегрегации и тому подобное, при обходе которых происходят задержка и отклонение фронта движения частиц (рис. 69).

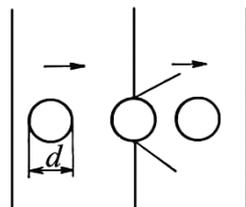


Рис. 69. Торможение фронта миграции границы дисперсным включением в зерне

Значение $P_{\text{торм}}$ определяется уравнением Мак-Лина:

$$P_{\text{торм}} = \frac{3f\gamma_{\text{гр}}}{d}, \quad (78)$$

где f – объемная доля барьерных частиц; d – размер барьерных частиц.

Движущие силы процесса составляют комплекс сил (ΔE , $\Delta\alpha$, ΔD , ΔR и $\Delta\sigma$), которые зависят от большого числа факторов.

Градиент объемной энергии активации ΔE зависит от разориентировки кристаллов в различных кристаллографических направлениях и количества дислокаций в структуре. В хрупких материалах из-за отсутствия пластичности эта энергия очень мала, в то время как у металлов она составляет одну из главных движущих сил.

Модуль отклонения углов в тройных стыках зерен от 120° ($\Delta\alpha$). Для общего случая (рис. 70, *a*), когда силы натяжения и углы между ними на стыке трех зерен разные, то для равновесия системы необходимо условие $\sigma_1/\sin\alpha_1 = \sigma_2/\sin\alpha_2 = \sigma_3/\sin\alpha_3$, из которого следует, что если границы между зернами образуют тупые углы ($>90^\circ$) и обладают одинаковой энергией, то двугранные углы равны 120° . Тогда стык, в котором пересекаются границы, будет обладать равновесным зернограницным натяжением. Такое равновесие может быть только при числе сторон зерен $n = 6$ с равными размерами и прямыми границами (рис. 70, *b*). Это идеальный вариант, когда зерна будут уравновешены и их рост при рекристаллизации исключен. Чем больше угол стыка отличается от 120° , т. е. больше модуль $\Delta\phi$, тем больше движущая сила миграции стыка. В реальных условиях $6 > n > 6$.

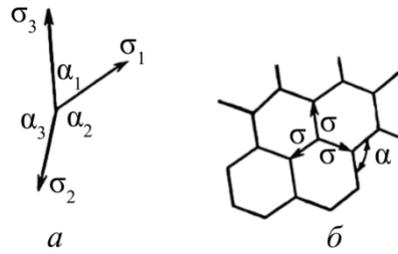


Рис. 70. Изображение поверхности трех стыкующихся зерен:
a – общий случай;
б – стабильная структура

В условиях воздействия температур за счет зернограничного натяжения структура зерен будет стремиться к равновесию, т. е. каждый угол – к 120° . Механизм в этом случае будет зависеть от числа сторон зерна.

Стремление к равновесию приводит к изгибу границ стыка, и угол между ними будет определяться касательными к поверхностям изгиба (рис. 71).

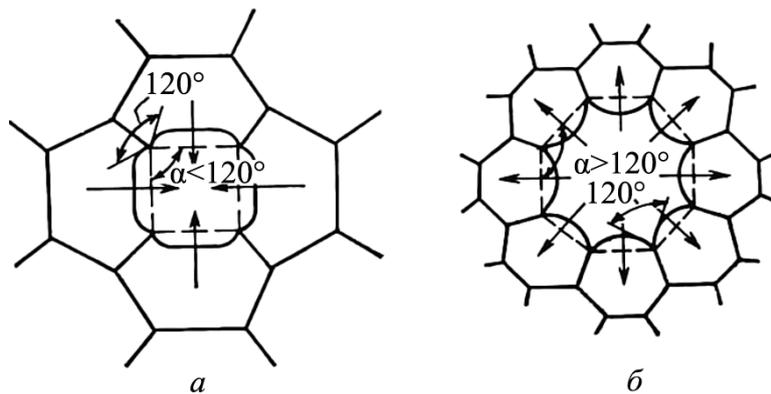


Рис. 71. Миграция границ зерен с числом сторон:
a – менее 6; *б* – более 6

При $n < 6$ (рис. 71, *a*, в данном случае $n = 4$) границы стремятся к выпуклости, т. е. выгибаются в сторону соседних зерен и центр кривизны будет в зерне с $n < 6$. Это создает движущую силу $F = 2\sigma / r$ (r – радиус выпуклости) для миграции границ, которая направлена к центру данного зерна.

Во втором случае $n > 6$ (рис. 71, *б*, в данном случае $n = 8$) имеет место обратная картина, т. е. границы стремятся к вогнутости, и это порождает силу, движущую границу в сторону соседних зерен. На вогнутой стороне границ положение атомов более устойчивое, чем на

выпуклой, поэтому частота перескока их на вогнутую сторону больше, чем в обратном направлении. В результате граница между зернами одной фазы, приближаясь к равновесному состоянию, мигрирует к центру своей кривизны и должна спрямляться.

И зерна с $n > 6$ будут расти при миграции границ в направлении вне зерна и увеличиваться за счет соседних зерен. В зернах с $n < 6$ границы мигрируют вовнутрь, т. е. их размеры будут уменьшаться.

Направление миграции границ по Пинесу определяется тем, что в двух смежных зернах, разделенных неплоской границей, создается градиент концентрации вакансий из-за механических напряжений. При этом выпуклая поверхность сжата и концентрация вакансий в ее поверхностном слое понижена (дефицит вакансий), вогнутая поверхность растянута и имеет избыток вакансий. В результате на границе образуется градиент вакансий, который и приводит к диффузионной миграции атомов от выпуклого зерна к вогнутому. Стремясь уйти от неуравновешенности сил граничного натяжения, крупные зерна в процессе рекристаллизации растут за счет мелких с выпуклыми гранями.

Градиент размера соседних зерен ΔD . Энергия кристаллитов представляет собой сумму объемной и зернограничной энергий. Чем меньше размер зерна, тем больше доля зернограничной энергии в общем балансе энергии, соответственно больше и суммарная энергия на единицу объема. Если принять для упрощения, что соседние зерна с одинаковой объемной энергией имеют форму куба с размерами $D_2 > D_1$, то разность зернограничной энергии, приходящаяся на единицу объема, и составляет движущую силу процесса:

$$P_{дв} = 3\gamma_{гр} \left(\frac{1}{D_1} - \frac{1}{D_2} \right) = 3\gamma_{гр} \frac{\Delta D}{D_1 D_2}. \quad (79)$$

Эта сила существенна при $D_2 / D_1 > 5$.

Кривизна границы $\Delta R = R_\infty - R_n$ определяет отклонение формы границы от прямой линии. Разные значения ΔR порождают разные значения $\Delta\sigma$, вносящие свой вклад в общий баланс движущих сил рекристаллизации. Однако в керамике иногда наблюдалось, что аномальные явления при рекристаллизации, связанные с резким ростом зерен, происходили при почти совершенно прямолинейных границах. В этом случае соображения о поверхностном натяжении и кривизне границ, очевидно, мало приемлемы. Соотношения движущих сил рекристаллизации керамики в общем случае в первом приближении следующие: $P_{\Delta\alpha} > P_{\Delta D} > P_{\Delta R} > P_{\Delta\sigma}$.

Если условия благоприятствуют формированию однородной по величине зерна микроструктуры, в которой зерна в сечении шлифа имеют форму шестиугольников, а углы в тройных стыках близки к 120° , то такая структура отличается очень высокой термической стабильностью. Нагрев вплоть до высоких температур не вызывает заметного укрупнения зерна, даже если их абсолютный размер очень мал – микрометры и менее. Стыки более чем из трех границ – нестабильны.

Градиент объемной энергии активации – основной признак первичной стадии рекристаллизации металлов. Распределение зерен по размерам при этом существенно не меняется. В керамических материалах, обладающих хрупкостью и абразивностью, при их обработке (измельчении, прессовании и т. д.) пластическая деформация практически отсутствует. Поэтому считают, что в керамике первичная стадия рекристаллизации не имеет места; определяющими являются собирательная и вторичная стадии.

Собирательная рекристаллизация – процесс роста одних зерен данной фазы за счет других с практически равной объемной энергией и близкими размерами, отличающимися не более, чем в 3–4 раза, из-за миграции границ зерен. Движущей силой является неуравновешенность зернограничного натяжения в тройных стыках границ зерен $\Delta\sigma$ и кривизна границ ΔR . Эта сила соответствует разнице между значениями свободных энергий исходного тонкозернистого материала и крупнозернистого, образовавшегося в результате уменьшения поверхности межзеренных границ и суммарной поверхностной энергии.

Процесс рекристаллизации идет в направлениях к центрам кривизны границ зерен. При этом кривизна уменьшается и границы спрямляются. Степень кривизны меняется при увеличении числа сторон от $n < 6$ до $n > 6$ (рис. 72). Радиус кривизны тем меньше, чем больше n отличается от 6. На рисунке стрелками показано направление миграции границ. Особенность собирательной рекристаллизации – отсутствие зерен, обладающих предпочтительными условиями роста перед другими. В зависимости от характера неуравновешенности разных стыков один может мигрировать в направлении от зерна, увеличивая его площадь, другой – внутрь этого же зерна, уменьшая площадь. В процессе собирательной рекристаллизации происходит статически однородное укрупнение зерна. С увеличением времени τ кривые постоянно смещаются в сторону более крупных зерен, не меняя своего характера (рис. 73 для Ni, Si). Скорость роста зерен на этой стадии заметно ниже, чем на первичной.

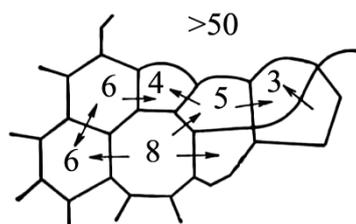


Рис. 72. Направление миграции границ в зернах с различным числом граней

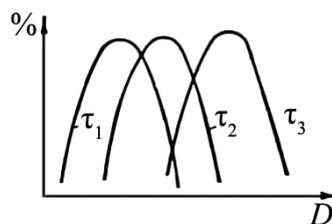


Рис. 73. Смещение распределения зерен при увеличении времени собирательной рекристаллизации:
 $\tau_1 < \tau_2 < \tau_3$

Вторичная рекристаллизация – это процесс неравномерного (предпочтительного) роста отдельных зерен (центров вторичной рекристаллизации) с равной объемной энергией за счет других однородных по размерам (стабилизированных) зерен той же фазы, осуществляемый миграцией границ.

Для развития этой стадии необходимы повышение температуры и увеличение времени выдержки. Если одно зерно вырастает до такого размера, что оно имеет значительно больше сторон, чем соседние зерна (рис. 72, где $n > 50$), то кривизна (вогнутость) каждой стороны увеличивается и рост такого зерна происходит интенсивно. Система в этом случае приобретает большую неустойчивость. При определенных критических значениях τ и T наступает момент прорыва и скорость скачкообразно возрастает. Процесс приводит к образованию anomalно крупных зерен, в 10–100 раз превышающих размеры основной массы зерен.

Окончательный размер зерна ограничивается столкновением смежных центров вторичной рекристаллизации, поглотивших окружающую их тонкодисперсную матрицу. Чаще всего это происходит тогда, когда непрерывный рост зерен сдерживается примесями, включениями второй фазы, порами и т. п. Неоднородность их растворения или коагуляции является одним из обязательных условий вторичной рекристаллизации. Такая неоднородность структуры закладывается на предшествующих операциях предварительного синтеза, измельчения порошка, формования изделий и т. п. В этих условиях единственными границами, способными двигаться, будут те, кривизна которых больше средней кривизны остальных зерен. Это означает, что расти могут только крупные зерна. Если в начале рекристаллизации скорость роста зависит от n , то когда зерно вырастет, кривизна его границ будет определяться размером основных зерен и будет пропорциональна $1/D$.

Движущей силой вторичной рекристаллизации является градиент размеров соседних зерен ΔD , который должен быть больше пятикратного, или градиент поверхностной энергии $\Delta\sigma$. В этом процессе происходит сфероидация пор. Вторичной рекристаллизации присущи следующие особенности:

– для начала процесса нужен инкубационный период для формирования центров (зародышей) вторичной рекристаллизации; должны быть реализованы факторы, обеспечивающие прекращение нормального роста зерен, например остановка миграции границ дисперсными включениями второй фазы или порами;

– для начала процесса необходим нагрев выше определенной температуры вторичной рекристаллизации. Температурный интервал между началом и концом процесса незначительный для металлов и широкий для керамических материалов;

– источником всех движущих сил является энергия границ зерен;

– центры вторичной рекристаллизации не зарождаются вновь, а образуются при ускоренном росте отдельных зерен матрицы, находящихся в благоприятных условиях. Причины формирования центров пока не выяснены.

Для вторичной рекристаллизации характерна асимметрия в распределении зерен по размерам. Мера разнотерности определяется уравнением:

$$\frac{\Delta D}{D} = \frac{\sum |D - D_i| N_k 100}{D}, \quad (80)$$

где D и D_i – соответственно средний и конкретный размеры зерен; N_k – число зерен.

Для однородной структуры $\Delta D / D = 30\text{--}50\%$; $D_{\max} / D = 2,5\text{--}3,0$.

Теоретически при полном завершении рекристаллизации должно произойти превращение поликристалла в монокристалл. На практике вряд ли это реально, так как нужны большие выдержки при повышенных температурах. Отдельные компоненты, например ZnO в ферритах, могут испариться и нарушить химический состав материала; создать равновесную среду в этих условиях практически невозможно. В процессе рекристаллизации всегда найдутся причины, останавливающие рост зерен.

Глава 7. ОЦЕНКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ

(Лекция 13)

7.1. Свойства порошков

Существующие технологические процессы изготовления керамических РЭМ недостаточно оснащены методами и средствами межоперационного контроля. Известные методы трудоемки, не обладают экспрессностью и достаточной объективностью. В отдельных случаях не определены даже параметры, подлежащие контролю, не установлены их критериальные значения. Измеренные показатели материалов без связи с другими не дают возможности прогнозировать их влияние на дальнейший ход технологического процесса и свойства материалов на разных стадиях производства, и для технологов такая информация практической ценности не представляет. О правильности проведения технологического процесса часто судят лишь по конечным результатам, т. е. по электрическим, магнитным, температурным, механическим и другим параметрам готовых изделий, которые регламентированы техническими условиями, стандартами и нормативными документами. Показатели микроструктуры в настоящее время практически не применяются в технологии, хотя именно они первичны и формируют уровень эксплуатационных характеристик, являющихся вторичными. Установление взаимосвязи между промежуточными характеристиками материалов, технологическими режимами их изготовления и параметрами изделий – важнейшая и актуальная задача технологии, которую невозможно сделать без оценки качественных показателей материалов на разных стадиях их изготовления. Такое положение затрудняет создание управляемой технологии производства изделий с заданным уровнем электромагнитных параметров и их воспроизводимостью.

В процессе производства керамические материалы проходят разные состояния: смеси исходных компонентов, предварительно синтезированные порошки, суспензии, шликеры, пресс-порошки; отформованные заготовки и спеченные изделия. Для каждого состояния материала существует множество методов и средств их контроля. Это – классические, широко описанные в литературе методики, а так-

же малоизвестные, редко применяемые или модернизированные существующие методы и приборы. Для технологов ценными являются результаты анализов характеристик материалов, определенных разными методами. Они позволяют повысить достоверность анализа, полнее объяснить физико-химические явления, происходящие при синтезе материала, и принять нужные меры для корректировки технологических режимов.

В виде порошков керамические материалы могут быть в двух состояниях – исходные компоненты и предварительно синтезированные композиции после измельчения. В первом случае качественные показатели материалов (оксидов, солей) регламентированы стандартами или техническими условиями и поэтому здесь не рассматриваются. Речь пойдет об оценке технологических характеристик порошков, которые формируются в материале в процессе обработки.

После предварительного обжига шихта исходных компонентов утрачивает свое существование и образует новый материал – смесь твердых растворов, которые определяют поведение материала на последующих операциях. После обжига материал подвергается измельчению до заданной дисперсности.

Для оценки порошков могут быть приняты следующие характеристики:

- форма и размеры частиц;
- их гранулометрическое распределение;
- удельная поверхность;
- удельная поверхностная энергия;
- химическая активность;
- дифференциально-термический анализ (ДТА);
- рентгенофазовый состав;
- удельная намагниченность (для ферритов);
- содержание иона SO_4^{2-} (для порошков, получаемых по солевой технологии).

А также такие классические характеристики, как:

- насыпная масса;
- масса утряски;
- относительная влажность;
- угол естественного откоса и др.

Для оценки формы, размеров частиц и построения кривых их гранулометрического распределения используют микроскопические методы. Для частиц с размерами более 0,5 мкм достаточно металлографического (оптического) микроскопа; для тонких порошков (0,001–1 мкм)

необходимы электронно-микроскопические анализы. Для грубых размеров фракций (<400 мкм) используют ситовой анализ. При изучении формы частиц следует особое внимание обращать на развитость их поверхности, которая может быть близкой к округлой, с четко выраженной огранкой, с сильной разветвленностью кристаллов (типа снежинки). Наличие конгломератов свидетельствует о существенной поверхностной энергии частиц. По мере увеличения развитости конгломератов возрастает химическая активность материалов. Кривые гранулометрического состава строят обычно по обсчету частиц по электронно-микроскопическим снимкам. Для получения удовлетворительной достоверности анализа требуется просчитывать 800–1000 частиц. Рентгеновский метод позволяет количественно судить о кристаллографическом состоянии материала и модификациях твердых растворов. По рентгенограммам оценивают степень структурно-фазовых превращений, происходящих в шихтах при предварительном обжиге. Например, в случае ферритов его структуру типа шпинели определяет содержание немагнитной α -фазы Fe_2O_3 , в алюмооксидной диэлектрической керамике – нежелательной β -фазы и т. д.

Химическая активность – важнейший показатель дисперсных материалов – характеризует: степень происшедших на предварительном обжиге физико-химических и структурно-фазовых превращений оксидов; количество и совершенство вновь синтезируемой кристаллической структуры и твердых растворов; реакционную способность и поведение материала на последующих операциях при получении пресс-порошков, шликеров, формовании заготовок; склонность к твердофазным реакциям при окончательном спекании изделий. Уменьшение (увеличение) химической активности может служить надежным критерием оценки правильности проведения операций предварительного обжига и последующего измельчения материала. Понижение химической активности связано с повышением степени совершенства кристаллической структуры. Понятие «активность порошка» в технической литературе и нормативной документации четко не определено, поэтому целесообразно говорить об относительной активности или реакционной способности материала.

Простым и быстрым методом оценки химической активности является растворение навески порошка в кислотах или их смесях. Для каждого материала необходим экспериментальный выбор своего наиболее эффективного растворителя. Для большинства ферритовых и оксидных полупроводниковых композиций подходящей является смесь концентрированных соляной и азотной кислот в соотношении

3 : 1. Иногда это соотношение приходится изменять. Для трудно растворимых веществ, например вакуум-плотной алюмооксидной керамики, необходима плавиковая кислота. Нагревание и особенно кипячение кислот усиливает растворимость. Для ряда материалов удовлетворительные результаты дает кипящая смесь серной и щавелевой кислот.

Методика оценки химической активности порошков: приготавливают навески порошка массой примерно 2 г и подобранный растворитель (20–30 мл). Порошок засыпают в колбу (100 мл), заливают кислоту, включают секундомер и перемешивают содержимое колбы. В отдельных случаях из-за потемнения раствора визуальное определение конца реакции растворения порошка. Тогда по мере приближения окончания реакции, через 1–2 с, наносят каплю раствора на фильтровальную бумагу. Исчезновение темного ореола после растекания и поглощения капли на бумаге свидетельствует о полном растворении порошка. Время, потребное для растворения, – мера химической активности $\tau_{\text{хим}}$. Для разных материалов оно составляет 2–10 мин, но иногда – значительно больше. Удобнее пользоваться обратной величиной, скоростью растворения. Для подтверждения достоверности полученных значений полезно оценить химическую активность другими методами, например рентгеновским, адсорбционным и др. В производственных условиях иногда определяют процент растворенного материала за фиксированный промежуток времени. Это позволяет увеличить навеску порошка и получить более достоверные и воспроизводимые результаты анализа.

Дифференциально-термический анализ (ДТА) – один из современных комплексных методов, позволяет судить о глубоких структурно-фазовых и физико-химических превращениях в материалах. Расшифровка дериватограмм – сложная физико-химическая задача, позволяющая дать довольно обширную информацию о поведении материала при термической обработке. С помощью дериватограмм возможно определение температурных интервалов превращений в материалах и интенсивности их прохождения, что позволяет заранее и научно обоснованно выбрать режимы обработки. ДТА могут подвергаться отдельно оксиды, соли, их смеси и предварительно синтезированные композиции. Сущность анализа – в регистрации температуры или какой-либо функции от нее в произвольно выбранной точке образца при непрерывном нагревании или охлаждении по заданной программе. Термический анализ производится совместно с весовым и позволяет автоматически получить для одной навески материала сразу

несколько зависимостей: кривую нагрева T, дифференциально-термическую кривую ДТА, термогравиметрическую кривую в интегральной TG и дифференциальной DTG форме.

Кривые ДТА характеризуют по мере нагревания изменение разности температур исследуемого образца и образца-эталоны, не претерпевающего превращений в изучаемом интервале температур. На кривых наблюдаются эндотермические и экзотермические пики, соответствующие эффектам поглощения и выделения тепла. Кривые TG характеризуют изменение массы образцов с температурой; DTG – зависимость скорости изменения массы от температуры. На одной ленте фотобумаги при одинаковых условиях нагрева тождественно регистрируются одновременно все кривые. Результаты изменений определяются по анализу дериватограмм, сущность которого – в качественно-количественной оценке поведения материала при формировании его структуры одновременно по кривым T, ДТА, TG, DTG.

Для расшифровки дериватограмм необходим комплекс знаний о физико-химических процессах, происходящих в материалах при их синтезе (разрушении) (табл. 6). Это процессы: окисления, восстановления, диссоциации, дегидратации, адсорбции, десорбции, образования кристаллических решеток, твердых растворов, удаления отдельных составляющих и т. д.

Таблица 6

Расшифровка эффектов ДТА

Эндотермический эффект	Экзотермический эффект
Восстановительные процессы (например, $Mn_2O_3 \rightarrow Mn_3O_4$)	Образование оксидов высшей степени валентности (например, $Mn_3O_4 \rightarrow Mn_2O_3$)
Дегидратация, удаление влаги	Физическая адсорбция
Диссоциация оксидов	Химическая десорбция
Разложение гидроксидов и солей	Выгорание примесей без фазовых превращений в материалах
Физическая десорбция	Образование шпинели и некоторых других твердых растворов
Химическая адсорбция	

Расшифровка особо трудна для материалов, содержащих в своем составе элементы, обладающие полиморфизмом, т. е. изменяющие свою кристаллическую решетку и валентность образующихся оксидов при нагревании и охлаждении. К таким относятся: Mn, Fe, Co, Ti, их соединения и другие вещества, которые входят в состав ферритов,

диэлектриков и полупроводников. При смене валентности в различных интервалах температур они способны образовывать высшие и низшие формы оксидов, комплексные соединения в твердой фазе, сопровождающиеся термоэффектами, а также изменением массы.

Указанные превращения могут сопровождаться увеличением, уменьшением массы или проходить без ее изменения. Чем острее пик и меньше его площадь, тем интенсивнее происходит превращение.

Магнитный метод применяют для оценки степени ферритизации исходных компонентов на предварительном обжиге при получении магнитных материалов. Сущность анализа сводится к определению удельной намагниченности порошка σ_s , которая зависит от количества образовавшегося материала новой структуры, т. е. соотношения прореагировавшей и непрореагировавшей частей шихты, что применяется в технологии ферритов. При предварительном обжиге шихты происходит твердофазная реакция ферритизации, в результате которой образуется кристаллическая модификация шпинели и свободная $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ фаза (а также другие оксиды). Поскольку шпинель обладает магнетизмом, то по значению σ_s можно судить о ее количестве и совершенстве. В одних процессах количество шпинельной фазы определяется рентгеновским методом и регламентируется технологией; в других случаях контролируют σ_s .

Намагниченность J – характеристика магнитного состояния материала, которая определяется как магнитный момент M единицы объема V . В практике для удобства пользуются не J , а величиной намагниченности, отнесенной к единице массы $J = M / V$, $\sigma_s = J / \gamma$, где σ_s – удельная намагниченность, Тл·м³/кг (степень ферритизации порошка); γ – плотность материала. Так как σ_s связана со структурно-фазовым составом, то по ней косвенно можно судить об активности ферритовых порошков.

Измерение σ_s производится на специальной установке определения удельной намагниченности (УОУН). В основе ее работы лежит известный принцип Фарадея, сущность которого заключается в наведении в цепи ЭДС, возникающей при движении магнитного тела в магнитном поле. Полученные расчетные значения сравнивают с эталонным. В качестве эталона принят никель с $\sigma_s = 53,9 \cdot 10^{-7}$ Тл·м³/кг.

Состоит УОУН из: двух рогообразных постоянных магнитов, которые могут перемещаться по направляющим для регулирования зазора между полюсами; измерительных катушек, смонтированных на полюсах магнитов; механизма с электромагнитом и пружиной для введения и выдергивания образца из магнитного поля; магазина

электрических сопротивлений с пультом управления; баллистического гальванометра; кюветы из немагнитного материала (оргстекла) для навески порошка. При введении кюветы в зазор между магнитами ферритовый порошок намагничивается. При извлечении кюветы намагниченный материал движется в поле постоянного магнита (осуществляется принцип Фарадея). В цепи наводится электрический ток, который фиксируется баллистическим гальванометром. Значения σ_s рассчитываются по формуле:

$$\sigma_s = \alpha \cdot \operatorname{tg} \varphi / P, \quad (81)$$

где α – показания гальванометра по шкале при определенном сопротивлении нагрузки; $\operatorname{tg} \varphi$ – усредненный тангенс угла наклона градуировочной кривой (при том же нагрузочном сопротивлении) для данного прибора; P – масса порошка, г.

Для технологии представляет большой интерес взаимосвязь описанных характеристик. Такая зависимость для ферритов представлена на рис. 74.

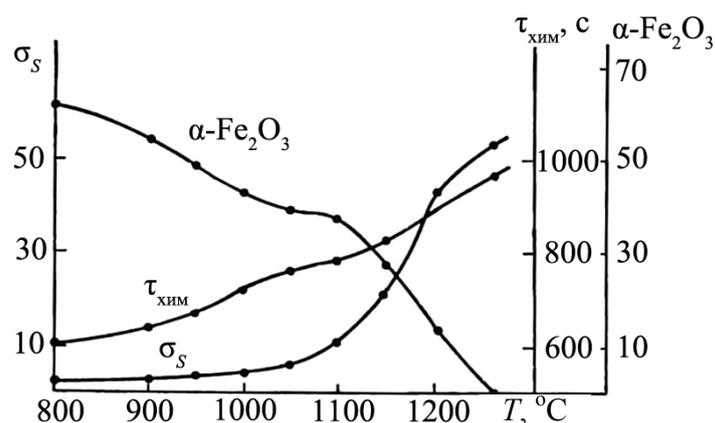


Рис. 74. Характеристики ферритовых порошков при разных температурах обжига

Шихта марки 2000НМ была подвергнута предварительному обжигу при различных температурах. Все образцы имели различный фазовый состав, намагниченность и химическую активность. Полученные зависимости очень хорошо между собой согласуются. С повышением температуры уменьшается количество $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ фазы (возрастает количество шпинели), увеличивается удельная намагниченность, а химическая активность падает. При определенном наборе статистических данных эти характеристики могут служить надежными критериями оценки качества материалов и правильности проведения технологического процесса.

Удельная поверхность S_o определяет дисперсность материала и характеризуется отношением $S_o = S_{1,2} / V$, где $S_{1,2}$ – поверхность раздела между дисперсной фазой 1 и дисперсионной средой 2; V – объем дисперсной фазы.

Для частиц шарообразной формы, имеющих наименьшую поверхность, $S_o = S_{1,2} / V = 3 / r$, удельная поверхность порошка обратно пропорциональна радиусу частиц. Различают полную S_v и внешнюю S_b удельные поверхности, $S_v = S_b / \gamma$, где γ – кажущаяся плотность материала. Внешняя (геометрическая) удельная поверхность представляет собой суммарную поверхность частиц (поверхность на 1 см объема); полная – это сумма внешней поверхности и поверхности открытых пор внутри частиц, обозначаемая обычно S_o , S_{vd} . Размеры разных частиц можно привести к среднему объемно-поверхностному размеру. Между d_{cp} и S_o установлено эмпирическое соотношение:

$$d_{cp} = \frac{60\,000}{\gamma_o S_o}, \quad (82)$$

где γ_o – удельная масса материала.

Формула справедлива для дисперсности порошков $<10 \text{ м}^2/\text{г}$.

Существует несколько методов измерения удельной поверхности порошков: воздухопроницаемости, адсорбционный, электронно-микроскопический. Наибольшее распространение имеет метод воздухопроницаемости на приборах ПСХ-2, ПСХ-4. Он прост, является экспресс-методом, но имеет низкую разрешающую способность, которая ухудшается с повышением дисперсности материала. В производственных условиях – это основной метод оценки дисперсности порошков.

Усовершенствование метода воздухопроницаемости позволило существенно улучшить его разрешающую способность. Сущность – в уточнении величин, входящих в расчетную формулу, и методики их измерения. В расчет берется не прямолинейный путь воздуха (высота столба измеряемого порошка), а траектория пути, близкая к реальным условиям, когда поток воздуха огибает частицы. В конструкции установки предусмотрено устройство для стабилизации усилия уплотнения порошка перед измерением. При измерениях учитывается электрическое сопротивление материала. Это обеспечивает повышение точности анализа. При обработке данных измерений удельной поверхности ферритовых порошков марок 2,1ВТ и 2000НМ были получены значения соответственно 1,2–1,5 и 0,6–1,0 $\text{м}^2/\text{г}$ методом ПСХ и 2,3–3,1 и 1,3–2,4 $\text{м}^2/\text{г}$ – усовершенствованным; в последнем случае значения удельной поверхности выше в 2 и более раз.

Наиболее совершенными по точности и разрешающей способности являются адсорбционные методы: БЭТ (Брунауэр, Эммет, Теллер) – по адсорбции азота; хроматографический – по тепловой десорбции газов (азота, гелия, аргона и др.); по теплотам смачивания – адсорбция паров воды и др. В качестве адсорбатов могут применяться и некоторые органические жидкости. Основное отличие адсорбционных методов заключается в том, что адсорбируемые вещества имеют размеры молекул значительно меньшие, чем воздух. Это значительно повышает их адсорбционную способность даже в микропорах и дефектах поверхности и структуры, куда молекулы воздуха проникнуть не могут, а также разрешающую способность адсорбционных методов при измерении дисперсности порошков с частицами значительно менее микрона.

Для оценки удельной поверхности можно использовать и результаты электронно-микроскопического анализа. По известным размерам частиц порошка определяется средний по поверхности диаметр:

$$d_{\text{ср}} = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2}, \quad (83)$$

где n_i и d_i – соответственно количество и диаметры частиц i -размеров.

Используя эмпирическое выражение для $d_{\text{ср}}$, можно определить S_0 – внешнюю удельную поверхность. При расчете форма частиц принимается за правильную, а полученную S_0 принято называть геометрической. Найденные значения будут меньше, так как не учитывается сложность формы и пористость частиц.

Были проведены исследования по сравнению описанных методов измерения удельной поверхности (табл. 7). Измерениям подвергались разные РЭМ: оксиды Fe_2O_3 и MgO ; шихты исходных компонентов и ферритовые порошки Mg-Mn системы марок 1.75ВТ и 3ВТ; порошки полупроводниковых терморезисторов системы Cu-Mn марки ММП-15, полученные разными методами.

Анализ данных табл. 7 показывает, что значения S_0 , измеренные разными методами для одних и тех же образцов, очень сильно отличаются. При этом различны не только значения S_0 . Для Fe_2O_3 удельная поверхность, определенная всеми адсорбционными методами, имеет близкие значения $S_0 = 14\text{--}17 \text{ м}^2/\text{г}$; у MgO она возрастает от метода адсорбции воды к хроматографическому методу, значения отличаются почти в два раза (19,5 и 35,0 $\text{м}^2/\text{г}$). Совершенно обратная картина наблюдается для шихты исходных компонентов ферритового порошка марки 1,75ВТ.

**Удельные поверхности порошков,
измеренные разными методами**

Материал	Электронная микроскопия			Адсорбционные методы, $S_{уд}$, м ² /г			Воздухопроницаемость
	размеры частиц, мкм	$d_{ср}$, мкм	$S_{геом}$, м ² /г	пары воды	азот (БЭТ)	хроматография	
Fe ₂ O ₃	0,05–2,20	1,13	1,15	14,85	14,00	17,00	–
MgO	0,08–0,90	0,50	5,09	19,50	29,20	35,00	–
Шихта 1,75ВТ	0,08–1,00	0,53	1,68	33,60	24,20	12,90	–
Феррит 1,75ВТ	0,10–2,20	0,90	2,20	12,00	7,92	–	1,27
Феррит 3ВТ	–	–	–	–	–	4,10	1,60
Резисторы ММП-15 (оксидные)	0,10–2,50	1,30	0,96	–	–	–	1,62
Резисторы ММП-15 (соосажденные)	0,05–1,40	0,23	5,40	–	–	–	2,04

Хроматографическим методом получены минимальные значения S_0 , которые в 2,5 раза меньше, чем в случае адсорбции воды, а результаты по методу БЭТ занимают среднее положение между этими двумя методами.

Сравнение размеров частиц и геометрической удельной поверхности электронно-микроскопическим методом и адсорбционными методами обнаруживают разные характеры несоответствия. Оксид железа с частицами $d_{ср} = 1,13$ мкм и сильной их агрегацией имеет $S_{геом} = 1,15$ м²/г и довольно высокое значение $S_{адс} = 14–17$ м²/г; оксид магния – $d_{ср} = 0,5$ мкм (более чем в два раза меньше), а $S_{геом} = 5,09$ м²/г (в 4,5 раза больше, чем у Fe₂O₃); $S_{адс}$ отличается всего в 1,5 раза. Следовательно, высокая удельная поверхность объясняется не дисперсностью частиц, а их хорошо развитой поверхностью и ее физико-химическими свойствами. А у MgO основной вклад в удельную поверхность вносит высокая дисперсность материала. Аналогичная картина имеет место у терморезистивных порошков. Значения S_0 в обоих случаях сильно не различаются (1,62 и 2,04 м²/г), хотя размеры частиц отличаются на порядок – 1,30 и 0,23 мкм.

Различный характер удельной поверхности, несоответствия и противоречия измерений на разных материалах (при использовании различных методов) можно предположительно объяснить следующим образом:

– во-первых, удельная поверхность материала является не только функцией размеров частиц, но их формы, степени агрегации и пористости. Поскольку частицы имеют выпуклую и вогнутую кривизну разного радиуса, то создаются разные термодинамические условия адсорбции, влияющие на значение S_0 ;

– во-вторых, каждый материал обладает разной адсорбционной способностью по отношению к газам и влаге, используемым при измерении. Эта способность зависит от большого числа факторов (химического состава, строения адсорбированных радикалов, природы поверхности частиц, зависящей от способа получения материала, особенностей кристаллического строения и дефектов структуры, определяемых степенью синтеза шихты на предварительном обжиге и аморфизации при измельчении и др.). Проводили опыт: после измерения S_0 порошок прокаливали при невысокой температуре, не вызывающей никаких структурных изменений в материале 300–400°C, но S_0 уменьшалась в результате десорбционных процессов на поверхностях частиц;

– в-третьих, вполне возможно, что в ряде материалов при взаимодействии адсорбентов с поверхностями частиц помимо физической адсорбции может иметь место хемосорбционное взаимодействие полярных и неполярных групп и радикалов, которое не учитывает ни один из методов измерения удельной поверхности порошков.

Сравнение результатов измерений удельной поверхности разными методами может быть полезно при изучении характера агрегации частиц, степени развитости их поверхности и открытой пористости. Но нельзя проверять один метод другим, так как постановка такой задачи неправомерна и может привести к ошибочным результатам.

Следует остановиться на методе определения теплоты смачивания дисперсных материалов. Физическая адсорбция – это экзотермический процесс, идущий с выделением тепла. Теплота смачивания определяется с помощью адиабатических калориметров по изотермам адсорбции воды на поверхностях дисперсных частиц в вакууме. Этот показатель несет весьма важную информацию о физико-химическом состоянии материала. Если взять соотношение

$$F = \frac{4,1868Q_{\text{см}}}{S_0}, \quad (84)$$

где $Q_{\text{см}}$ – теплота смачивания, кал/г, то получим значение непосредственно удельной поверхностной энергии.

Это энергетическая характеристика материала, связанная с совершенством его кристаллического строения, поэтому по значению F можно судить о химической активности материала. Чем больше совершенство решетки материала, тем меньше будет $Q_{см}$, и наоборот. Указанное соотношение можно использовать и в другом варианте. Зная $Q_{см}$, можно определить удельную поверхность дисперсного материала по формуле:

$$S_o = \frac{Q_{см}}{g} = \frac{4,1868 \cdot 10^3 Q_{см}}{116}, \quad (85)$$

где $g = 116 \text{ Эрг/см}^2$ – полная поверхностная энергия системы «вода – пар», т. е. энергия образования адсорбционной пленки влаги на единице площади твердого тела; 4,1868 – коэффициент перевода калорий в джоули.

Достоверность и объективность показателя F была проверена по $\tau_{хим}$ при исследовании влияния температуры предварительного обжига шихты терморезисторов (рис. 75). Видно, что F и $\tau_{хим}$ хорошо коррелируют.

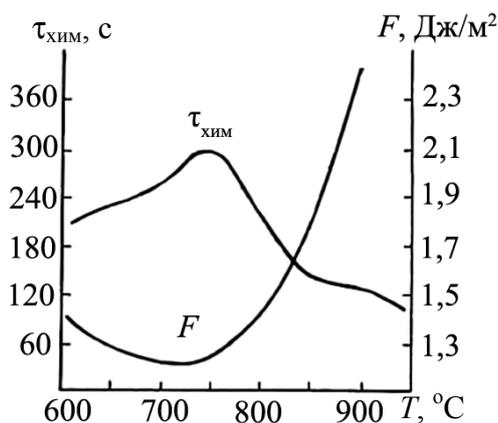


Рис. 75. Взаимосвязь характеристик терморезистивных порошков при разных температурах обжига

На практике часто приходится измерять удельную поверхность порошков после мокрого помола, когда в состав суспензии введены различные органические добавки. Высушивание пробы не удаляет их, что приводит к неверным показателям при измерениях. В таких случаях пробы порошка после сушки должны быть тщательно и неоднократно промыты горячей водой, затем этиловым спиртом или другими растворителями и просушены до полного удаления влаги.

7.2. Характеристики суспензий и пресс-порошков

Суспензии. Роль оценки свойств суспензий возрастает в условиях распылительной сушки, так как показатели определяют режимы гранулирования и характеристики получаемых продуктов. Критериями для распыливаемых суспензий могут быть: влажность, плотность, вязкость, текучесть, тиксотропное упрочнение.

Вязкость – важнейший технологический фактор дисперсных систем, влияет на режимы распыления, сушки, литья, свойства получаемых фабрикатов и т. д. Для контроля вязкости используются вискозиметры различных конструкций. В технологии распылительной сушки очень удобным является показатель текучести суспензий. Различают первую τ_1 и вторую τ_2 текучести. Первая определяется временем истечения 100 мл суспензии через калиброванное отверстие диаметром 6 мм вискозиметра сразу после заливки суспензии, вторая – после выдержки 10–15 мин. Отношение $\tau_2 / \tau_1 = K_T$ – коэффициент тиксотропного упрочнения, характеризует стабильность реологии дисперсной системы. Для большинства суспензий РЭМ $\tau_1 = 5–7$ с; $K_T < 1,2$. При $K_T > 1,2$ суспензию трудно использовать в производстве.

В технологии распылительной сушки необходимо корректировать и уточнять характеристики суспензий (W , γ_c , τ_1 , τ_2 , K_T). Это нужно делать при смене сырья, изменении технологических режимов на предыдущей операции, например предварительном обжиге, при опробовании новых ПАВ и т. д. По экспериментальным кривым разжижения определяют наилучшее сочетание указанных показателей. Методика этих экспериментов состоит в следующем: берут пробу суспензии около 200 мл с минимальной влажностью W , обеспечивающей истечение из вискозиметра, измеряют W , γ_c , τ_1 , τ_2 , K_T и фиксируют в таблице. Затем постепенно увеличивают влажность на ΔW (~1%). С некоторой влажности τ_1 будет мало зависеть от W и разжижение можно прекратить. По данным строят соответствующие кривые (рис. 76).

Аналогично оценивают эффективность ПАВ-разжижителей, но в этом случае W поддерживают постоянной. При введении ПАВ в количествах 0,05; 0,10; 0,15 и так далее реологические характеристики суспензий будут изменяться. Есть другой вариант исследования влияния ПАВ-разжижителей: приготавливают суспензию не текучую, последовательно вводят указанные добавки, добываясь нужной текучести. Для условий распыления суспензий механической форсункой оптимальной считается $\tau_1 < 7$ с. При проведении описанных исследований

приготавливаемые суспензии нужно подвергать помолу. Целесообразно иметь для каждого материала графические зависимости плотности суспензий от их влажности. Это позволяет по быстрому анализу γ_c получить информацию о влажности суспензий. Для некоторых РЭМ это представлено на рис. 77.

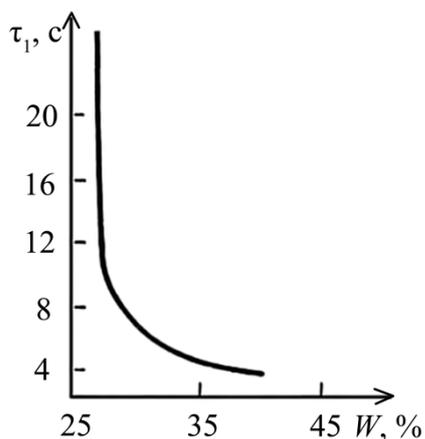


Рис. 76. Кривая разжижения

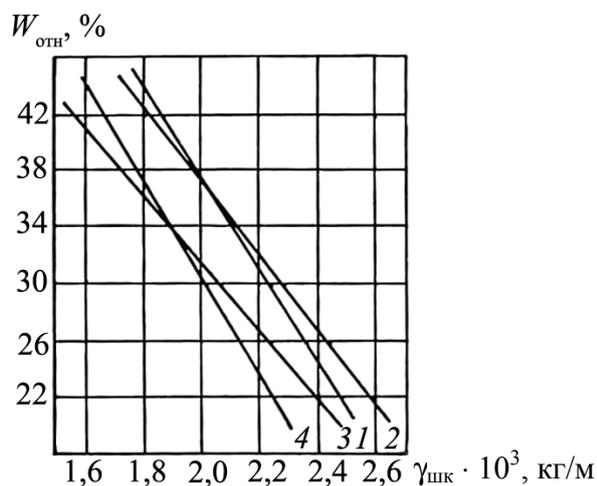


Рис. 77. Взаимосвязь плотности и влажности суспензии РЭМ:
1 – ферриты 2000НМ; 2 – ферриты 2ДВТ;
3 – терморезисторы ММП-15;
4 – диэлектрический материал ВК-94

Пресс-порошки. Качество керамических изделий зависит от плотности, пористости и однородности структуры изделий при формовании. На эти показатели сильное влияние оказывают технологические свойства пресс-порошков.

Оценить способности порошков к формованию изделий в порошковой металлургии можно по показателям, полученным при заданных значениях давления:

- прессуемость – способность порошка образовывать прессованные изделия;
- уплотняемость – способность порошка приобретать определенную плотность;
- формуемость – способность порошка сохранять приданную форму в заданном интервале пористости.

Для обеспечения этих свойств пресс-порошки должны обладать рядом технологических контролируемых показателей. Гранулометрический состав (%) определяется с помощью рассева 0,1 кг пресс-порошка

через набор сит с ячейками 50; 63; 110; 160; 200; 260; 315; 355; 400; 500; 630 и 800 мкм. Как правило, берут меньшее число сеток. По данным строят кривые распределения гранул по размерам. При определении размеров фракций берут средние размеры гранул, с одной стороны, прошедших через больший размер сит, с другой – не прошедших через меньший. Например, через сито 200 мкм прошло и задержалось на сите 160 мкм 30% гранул. Берется среднее значение между 200 и 160, т. е. 180 мкм, и этому размеру гранул будет соответствовать 30%. Для самых мелких фракций, прошедших через сито 50 мкм, следует брать 25 мкм: $(50 + 0) / 2 = 25$ мкм.

Насыпную массу пресс-порошков рассчитывают пикнометрическим способом, аналогично определению плотности суспензий. Угол естественного откоса пресс-порошка – это угол внутреннего трения между гранулами, характеризует сыпучесть пресс-порошка. На рис. 78 показано специальное устройство для измерения.

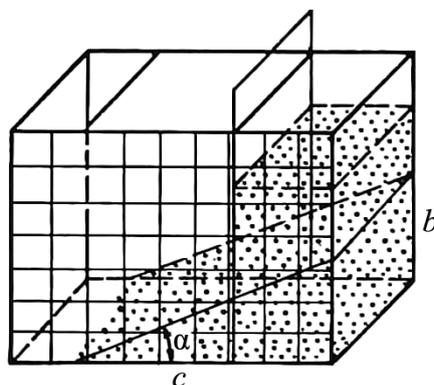
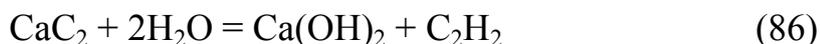


Рис. 78. Устройство для измерения угла естественного откоса пресс-порошков

Проба засыпается в правую емкость прибора, затем открывается заслонка, гранулы рассыпаются под собственной массой и образуют некоторый угол с горизонтальной плоскостью, который можно посчитать $\alpha = \arctg b/c$. С повышением сыпучести α уменьшается. Угол естественного откоса ориентировочно можно определить и без приспособления. Для этого пресс-порошок «горкой» насыпают на плоскость и измеряют угол.

Остаточная влажность определяется классическим методом высушивания пробы порошка до постоянной массы при $T = 105^\circ\text{C}$. Такой анализ весьма длительный, занимает несколько часов. Экспресс-метод контроля: в капсулу на отдельных лодочках загружают пресс-порошок

и мелкоизмельченный порошок карбида кальция, хорошо поглощающий воду. При вращении капсулы порошки смешиваются, происходит реакция:



и образующийся ацетилен создает определенное давление, фиксируемое образцовым манометром. По номограммам это давление переводят в проценты влажности.

Хорошую информацию о пресс-порошке дает коэффициент сжатия (пластичности), который определяется на специальной пресс-форме (рис. 79), представляет собой отношение кажущихся плотностей нижнего и верхнего образцов и характеризует силы трения материала о стенки формы и внутри самого материала, поэтому может служить мерой прессуемости и уплотняемости пресс-порошка.

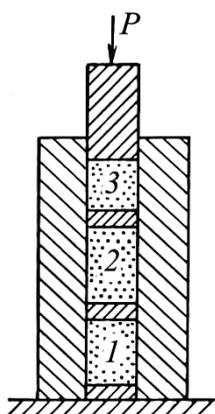


Рис. 79. Пресс-форма для оценки пластичности пресс-порошков:
1, 3 – навески порошка по 2 г;
2 – навеска порошка 6 г

Средний образец – промежуточная прослойка, отделяющая верхний и нижний образцы и усиливающая эффект трения, поэтому в измерениях он не участвует. Для анализа готовят три навески пресс-порошка $P_1 = P_3 = 2$ г, $P_2 = 3P_1 = 6$ г, засыпают в форму, разделяя металлическими прокладками. Прессование проводят при удельных давлениях 100–250 МПа. Если обеспечить достаточную точность взвешивания порошков (0,01–0,001 г), то определение коэффициента упрощается и сводится к измерению высот, а не плотности образцов $K_{сж} = \gamma_1 / \gamma_3 = h_3 / h_1$.

Для большинства керамических РЭМ $K_{сж} > 0,85–0,90$. На практике этот метод оценки пресс-порошков показал неплохую чувствительность

и воспроизводимость, реагирует на изменение режимов предварительного обжига, метода приготовления пресс-порошка, гранулометрии, концентрации вводимых ПАВ и т. п.

Свойства пресс-порошков в немалой степени зависят от макроструктуры отдельных гранул, представляющих собой конгломераты дисперсных частиц со связующими, смазывающими ПАВ и другими технологическими добавками. При получении пресс-порошков методом распылительной сушки гранулы имеют шаровую форму и размеры их находятся в пределах от десятков до сотен микрометров. Механическая прочность гранул низкая, зависит от адсорбционных сил сцепления влаги и органических веществ (коагуляционная и частично конденсационная структуры). Это затрудняет изучение внутреннего строения отдельных гранул. Срезы и изломы на таких мелких объектах сделать весьма сложно. Представляет также интерес изучение внутренней макроструктуры прессованных изделий, лент, пленок, отливок и других сырых заготовок. Для этих целей может быть использован модернизированный санный микротом – прибор, применяемый в медицине и биологии для получения срезов животных и растительных тканей. Срезаются гранулы с толщиной срезов 3–30 мкм с интервалом размера 1 мкм. В модернизированном варианте в прибор входят оптический микроскоп и фотокамера, что позволяет фиксировать наблюдаемые объекты при увеличении в 50–150 раз.

Исследуемые гранулы в специальной форме заливают твердеющей полупрозрачной смесью, состоящей из коллоксилина, этилового спирта и эфира, взятых в соотношении 1 : 2,2 : 6,8. Заливка осуществляется в конические гнезда формы с таким расчетом, чтобы гранулы (одна или несколько) размещались около вершины конуса затвердевающей массы. К залитой смеси присоединяют деревянный блок, который прочно схватывается с массой и затем закрепляется в зажимах прибора. Роль затвердевшей массы – в удержании гранул на блоке под усилием среза ножа, поэтому она должна быть достаточно прочной и в то же время пластичной и не загрязнять поверхность среза. Таким образом можно вскрыть любое сечение гранулы и обнаружить ее внутреннее строение. Колоксилин можно заменить целлоидином с парафином, но этот состав менее прочен и замазывает срезы. Известен также метод оценки объема пустот в гранулах по насыпной массе отдельных фракций гранул. Оба метода, дополняя друг друга, позволяют более тщательно и скрупулезно изучать внутреннее строение дисперсных материалов и принимать решения о корректировке технологических режимов их получения.

7.3. Характеристики заготовок и спеченных изделий

Сформованные заготовки. Качество отпрессованных изделий можно оценить по плотности, пористости, степени равномерности их распределения и механической прочности. Плотность – наиболее объективный и быстроизмеряемый показатель отформованных изделий. Для ее определения существует два метода – геометрического и гидростатического взвешивания. Первый применяют для изделий простой формы – колец, таблеток, цилиндров: измеряют размеры, высчитывают объем, взвешивают изделие. Отношение массы к объему и выражает кажущуюся плотность. Для изделий сложной формы и случаев, когда требуется более точное измерение плотности с учетом открытой пористости, применяют метод гидростатического взвешивания. Изделие или его часть взвешивают, затем покрывают расплавленным парафином и еще дважды взвешивают на воздухе и в воде. В последнем случае образец, покрытый парафином, подвешивают на тонкую проволоку. Расчет кажущейся плотности производят по формуле:

$$\gamma = \gamma_{\text{ж}} \frac{m_1}{m_2 - m_3}, \quad (87)$$

где $\gamma_{\text{ж}}$ – плотность среды для взвешивания (в воде $\gamma_{\text{ж}} = 1$); m_1 – масса образца без парафина, г; m_2 – масса образца с парафином, г; m_3 – масса образца с парафином в воде, г.

В изделиях сложной формы часто возникает необходимость установления кажущейся плотности по различным частям или элементам, например в броневом сердечнике по элементам керна, дна, юбки. В этом случае из интересующих областей изделия вырезают (отламывают) образцы и определяют их плотность гидростатическим взвешиванием, а затем ее разброс по элементам изделия («непропрессовку») $H_n = 100(\gamma_{\text{max}} - \gamma_{\text{min}}) / \gamma_{\text{max}}$. Для учета органических добавок и влаги при определении плотности необходимо внести в формулу соответствующие поправки.

Если пористость спеченных изделий можно подсчитать по шлифам с помощью микроскопического метода, то для прессованных изделий такой контроль практически исключен. О пористости сырых заготовок можно судить с помощью метода, основанного на скорости проникновения электропроводящей жидкости через систему пор в этой заготовке. В комплект прибора (рис. 80) входят датчик пористости и электронный блок.

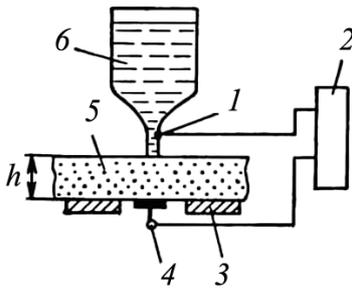


Рис. 80. Схема прибора для оценки пористости:

- 1 – капилляр;
- 2 – электронно-следящее устройство;
- 3 – подставка; 4 – контакт;
- 5 – исследуемое изделие;
- 6 – сосуд с электролитом

Датчик собран на базе микрометрического устройства микроскопа, имеет нижний неподвижный и верхний подвижный электроды, емкость для проводящей жидкости, а также устройство для автоматической подачи ее в момент измерения. Электронный блок состоит из формирователя импульсов, ключевой схемы, счетчика импульсов и индикатора.

Исследуемое изделие 5 (или его любая часть) устанавливается на подставку 3 и под определенным давлением, фиксируемым индикатором, вводится в контакт с сосудом 6, заполненным электролитом, который начинает поступать на заготовку и по внутренним порам проникать через нее. Капилляр 1, по которому поступает электролит, является одним из контактов электронной схемы. Пройдя через толщину h образца, электролит замыкает второй контакт 4, и электронно-следящее устройство 2 фиксирует время, по которому можно судить о пористости, но удобнее использовать скорость проникновения электролита.

Расчетные и экспериментальные данные показывают, что в зависимости от технологических факторов пористость в керамических РЭМ может находиться в пределах 10–30%. Скорость электролита зависит от величины пористости, размеров изделий, вида электролита и других факторов. Например, для прессовок на основе Al_2O_3 , ферритов, изготовленных по серийной технологии, скорость составляла 2,6–31,2 мкм/с. В качестве электролитов применяют воду, спирты, слабые растворы кислот и др. Для контроля используются керамические изделия с плотностью 2,0–4,5 г/см³, время анализа 2–10 мин (иногда более), погрешность измерения <5%.

К достоинствам метода следует отнести быстроту и возможность контроля относительной пористости в различных областях отпрессованных заготовок, что важно для изделий сложной конфигурации с переходными сечениями. Однако для количественной оценки точность данного метода, очевидно, недостаточна из-за неодинаковой скорости проникновения электролита через поры разных размеров.

Для оценки прочности прессовок удобен метод барабанной пробы. Сущность его заключается в определении потерь массы изделия после обкатки в сетчатом барабане или вибросите 5–10 мин. Если по-

тери составляют не более 1%, то изделия имеют достаточную для технологии механическую прочность.

Спеченные изделия. По эксплуатационным характеристикам изделия подвергаются контролю на соответствие ТУ или ГОСТ: магнитным, электрическим, оптическим, температурным, геометрическим и другим специальным параметрам. В отдельных случаях проверяются механические характеристики, например напряжения на разрыв, сжатие. Плотность хотя и оговаривается нормативной документацией, но проверяется только выборочно. В последнее время возрастает актуальность количественной оценки пористости РЭМ.

Такие характеристики материалов, как микроструктура, структурно-фазовый состав, не являются объектами контроля, хотя все эксплуатационные характеристики изделий находятся в прямой зависимости от них.

Основными показателями спеченных изделий являются плотность и пористость. В определении первой нет принципиального отличия от сырых заготовок. Гораздо сложнее контроль пористости. Различают открытую, закрытую и общую пористость. Открытая пористость определяется объемом жидкости, поглощенной порами при кипячении или вакуумировании. Для воды:

$$\Pi_{\text{откр}} = \frac{(m_2 - m_1)}{V} 100, \quad (88)$$

где m_1 и m_2 – соответственно массы сухого и насыщенного образцов; V – объем образцов, определяется методом гидростатического взвешивания.

Закрытая пористость $\Pi_{\text{закр}} = \Pi_{\text{общ}} - \Pi_{\text{откр}}$, но ее можно определить и аналитически, гидростатическим взвешиванием, тогда

$$\Pi_{\text{закр}} = \left[1 - \frac{m_1 \gamma_{\text{ж}}}{(m_1 - m_3) \gamma_{\text{ист}}} \right] 100, \quad (89)$$

где $\gamma_{\text{ж}}$ – удельный вес жидкости, используемой для гидростатического взвешивания; m_3 – масса образца в жидкости; $\gamma_{\text{ист}}$ – удельный вес материала.

Для взвешивания образцов выбирается жидкость с минимальным поверхностным натяжением и хорошей смачиваемостью, чтобы она легче затекала в поры и дефекты образца. Это толуол, ксилол, бензиловый спирт; в ответственных случаях берут сжиженные газы, например гелий. Для высокой точности анализа образцы выдерживают

в жидкости несколько часов. Применение воды ограничивается большим размером молекул ($\cong 0,28$ нм), которые могут затекать лишь в поры более 10^{-7} см. Однако это в пределах ошибки стандартного метода определения пористости. Толщина слоя адсорбированной влаги на стенках пор составляет примерно 10^{-5} см.

Существует несколько методов определения пористости: рентгеновский – малых углов для пор 10^{-8} – 10^{-5} см; ртутной порометрии – по воде, воздуху; адсорбционный – до 10^{-7} см; электронно-микроскопический до 10^{-6} см; капиллярное всасывание, взаимное вытеснение воздуха 10^{-4} – 10^{-2} см; микроскопический – 10^{-1} – 10^{-3} см.

Для выяснения действительного распределения пор рекомендуется пользоваться двумя методами, например методом ртутной порометрии для определения размеров и количества средних и мелких пор и микроскопией – для характеристики крупных пор. На практике для оценки пористости наибольшее применение нашли расчетный и микроскопический способы. Микроскопический способ содержит два метода – линейный и точечный.

Линейный метод основан на точном уравнении, по которому объемная доля структурной составляющей (или фазы) равна доле длины секущей линии, проходящей через эту составляющую в объеме (или на шлифе). Поэтому метод сводится к измерению и суммированию длин отрезков прямой линии, проходящей через данную фазу на определенной длине секущей линии. Число делений, лежащих на фазе, отнесенное к общей сумме делений, показывает объемную долю (можно выразить в процентах). Повторяя измерения в достаточно большом числе полей зрения, получают результат требуемой точности и достоверности. Точность линейного метода обусловлена числом измеренных в процессе анализа отрезков (хорд), объемных долей фазы в структуре, ее дисперсностью и характером распределения.

Точечный метод основан на подсчете числа узловых точек, попавших на фазу, при наложении квадратной сетки окуляр микрометра микроскопа, отношение которого к общему количеству точек пересечения на сетке укажет долю этой фазы. Может получиться (особенно при малом содержании анализируемой фазы), что в некоторых полях зрения ни одна узловая точка сетки окуляра не попадет на эту составляющую структуры. В таком случае число узловых точек сетки, умноженное на число таких пустых полей зрения, обязательно должно войти в общее число точек, использованных в процессе анализа. Число точек, попавших на фазу, надо разделить на это общее число, чтобы получить объемную долю фазы.

7.4. Микроструктура керамики

На международной конференции по керамике в Оксфорде в 1961 г. предложено количественное соотношение зерен (кристаллитов) и пор, степень и характер их распределения в керамике назвать текстурой. В технологии огнеупорных керамических материалов, например, предлагается установить четыре порядка структуры изделий: макро-строение с увеличением до 6, структура первого порядка – 26–40, структура второго порядка – в 70–400, структура третьего порядка (субструктура) – в 500 и более раз.

Понятие «структура керамики» чрезвычайно обширно. В общем случае в структуре керамики имеется три фазы – кристаллическая, газовая (поры) и стеклофаза. Структуру определяют показатели: средний размер зерна, характер и степень разнотерности, совершенство формы зерен и межзеренных границ, наличие и характер текстурованности зерен; пористость (открытая, закрытая, межзеренная внутризеренная), характер их распределения, форма и размеры; наличие и характер распределения включений других фаз и т. д.

Влияние структуры на свойства магнитных материалов весьма разнообразно. Уменьшение размеров зерен полезно в бариевых магнитах, СВЧ ферритах, так как улучшаются их электромагнитные параметры. В РЧ ферритах необходимо стремиться к большему зерну, так как возрастает износостойкость головок магнитной записи и т. п.

Влияние показателей структуры на электромагнитные параметры ферритов иллюстрируют рис. 81 и 82.

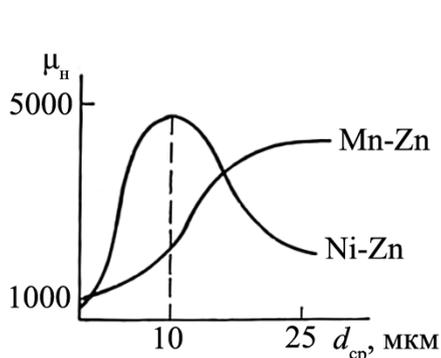


Рис. 81. Зависимость магнитной проницаемости μ от размера зерна в структуре

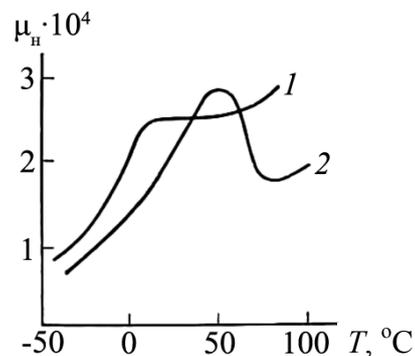


Рис. 82. Температурная зависимость μ для Mn-Zn ферритов со структурой: 1 – однородной; 2 – разнотерной

Из рис. 81 видно, что с ростом зерна магнитная проницаемость Mn-Zn ферритов сильно возрастает; чем меньше межзеренных границ

и пор, тем меньше размагничивающих факторов в структуре. Однако для Ni–Zn ферритов такое увеличение наблюдается только до определенного размера зерна, а затем происходит спад проницаемости. Такое явление объясняют образованием диффузионной пористости в зернах Ni–Zn ферритов. Следует заметить, что для магнитных потерь в ферритах радиочастотного диапазона наблюдаются обратные зависимости. Уменьшение d_{cp} способствует снижению потерь.

На рис. 82 показана температурная зависимость μ для Mn–Zn ферритов с однородной (1) и разнотернистой (2) структурой. В обоих случаях с повышением температуры μ растет, но во втором случае с некоторого значения T проницаемость значительно падает, в то время при однородном зерне возрастает температурная стабильность μ .

На рис. 83 показано, как значительно понижаются электро- и теплопроводность огнеупорной керамики по мере увеличения пористости структуры.



Рис. 83. Характер уменьшения электро- и теплопроводности огнеупорной керамики с увеличением пористости

Важным вопросом технологии керамики является снижение пористости, так как поры являются местами возникновения паразитных токов, размагничивающих факторов, внутренних напряжений, концентрации вакансий, химических (термодинамических) потенциалов и т. д.

Свойства керамики при прочих равных условиях определяются не столько общей пористостью, сколько ее видом, т. е. функциональным значением, размером и т. д. Для оценки пористости используют три характеристики: объем пор, размер и удельную поверхность. Пористость может быть закрытая и открытая (проницаемая и непроницаемая). Под распределением пористости понимают дисперсию (диапазон) и дисперсность (тонкость).

По происхождению и морфологии различают три вида пор:

– технологические, образующиеся, главным образом, при прессовании: межчастичные (межгранульные), сводовые, прессовочные (расслоения), внутривчастичные;

– технологические, возникающие при термообработке: усадочные, термические, сушильные, поры разрыхления;

– вторичные, диффузионные (отрицательные зерна), коалесцентные, дислокационные, капиллярные.

Внутривчастичные и межкристаллитные поры при диффузионном характере их образования и изменения (сфероидации) в условиях равновесия – отрицательные кристаллы, их огранка повторяет огранку материнских, в которых или между которыми они расположены.

Ориентировочно размер пор в плотных изделиях принимают 0,10–0,15 размера зерен. Управление структурой керамических материалов всегда сводится к регулированию процессов их уплотнения, уменьшению пористости и роста зерен с контролируемой дисперсией размеров. На этот процесс можно эффективно воздействовать изменением технологических режимов (температура, время), введением различных присадок, гранулометрическим составом частиц порошков, окислительно-восстановительными или нейтральными атмосферами и др. Эти технологические факторы могут тормозить или ускорять рост зерен, интенсифицировать залечивание пор, создавать дополнительные структурные дефекты, обеспечивать появление нужной фазы при спекании и т. д. Все технологические факторы оказывают влияние не на электромагнитные параметры, а на состояние и дефекты кристаллического строения и текстуру поликристаллических материалов, которые, в свою очередь, и определяют указанные параметры. Между структурой и параметрами материалов существует причинно-следственная связь, однако это часто игнорируется, т. е. изучается непосредственное влияние технологических факторов на эксплуатационные характеристики изделий. Такие исследования справедливы только для данного конкретного случая, научная ценность их мала, так как они не раскрывают закономерностей процессов формирования структуры, затруднены систематизация и обобщение получаемых результатов. К тому же на формирование структуры сильное влияние оказывают технологические режимы. В ряде случаев они могут нивелировать влияние изучаемых факторов. Необходимо изучать влияния различных факторов на структуру материала и структуры на электромагнитные и другие параметры.

Рассмотрим наиболее важные и значимые факторы, влияющие на зеренную структуру и пористость материалов.

Активность порошков определяет скорость твердофазных реакций и предельную усадку. Качественно она зависит от состояния поверхности частиц (рельеф, микротрещины, адсорбированные слои и т. п.), дефектности кристаллической решетки, наличия и соотношения полиморфных модификаций, способа получения порошка (предысторией), режимов предыдущей обработки (измельчения, предварительного обжига и т. п.). С этих позиций в технологии важны меры по повышению химической активности материалов: введение добавок (примесей), увеличивающих количество дефектов в решетке и коэффициент диффузии; введение тонкодисперсных добавок, замедляющих миграцию границ зерен; увеличение дисперсности порошка, так как скорость спекания обратно пропорциональна радиусу зерна, зеренная структура зависит от размеров частиц; повышение температуры спекания, если это возможно, так как коэффициент диффузии растет экспоненциально; получение вещества в активном (например, свежееосажденном) состоянии. Чем активнее порошок, тем больше размер зерен будет отличаться от исходных частиц. При спекании образцов из крупнозернистых неактивных порошков размеры зерен мало отличаются от размеров исходных частиц.

Режимы обжига позволяют эффективно регулировать структуру. На рис. 84 показано, как, изменяя температуру, скорость нагрева и изотермическую выдержку, можно увеличить средний размер зерен в несколько раз. Рис. 85 иллюстрирует зависимость дисперсии заданной структуры от режима нагрева при спекании; ступенчатый нагрев (1) способствует получению более однородной структуры (с малой разнотернистостью) при одновременном уменьшении величины среднего зерна.

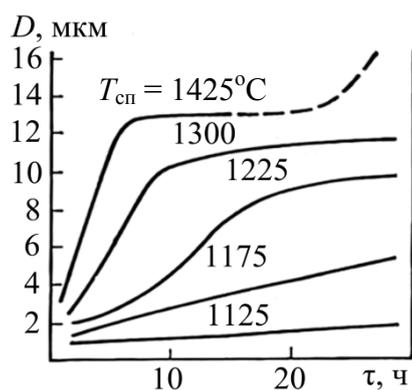


Рис. 84. Зависимость размеров зерен Mn-Zn ферритов от режимов обжига

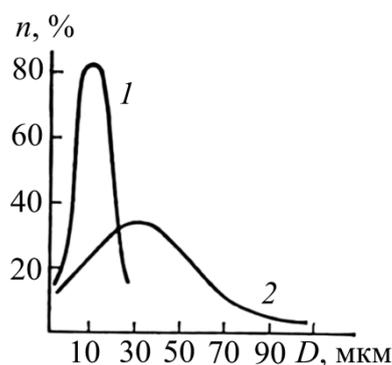


Рис. 85. Влияние режимов нагрева на зеренную структуру Mn-Zn ферритов: 1 – ступенчатый нагрев; 2 – непрерывный нагрев

Соответствующий подбор температур, скоростей и выдержек позволяет значительно увеличить зерно, не нарушая существенно его однородность. Но в этом случае есть опасность возникновения процессов вторичной рекристаллизации, приводящей к аномальному росту зерен и образованию внутризеренной пористости. Можно провести гомогенизацию зерен по размерам в процессе повторного обжига при продолжительной изотермической выдержке.

Общая для порошков зависимость размеров зерен и плотности материала – медленный рост зерен способствует увеличению плотности, повышенная скорость замедляет уплотнение спекаемого материала, что связано с увеличением внутризеренной пористости. На рис. 86 показаны условия получения плотности, близкой к теоретической.

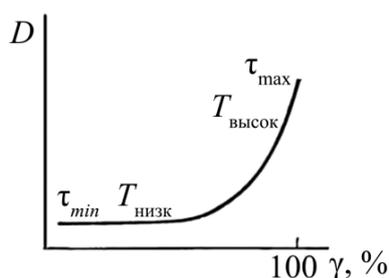


Рис. 86. Взаимосвязь размеров зерен, плотности и режимов обжига ферритов

Первоначальная низкая температура и небольшие выдержки при ней способствуют увеличению плотности материала без увеличения зерен за счет уменьшения пористости. Дальнейшее повышение T и τ приводит к резкому увеличению зерна, но процесс уплотнения замедляется, так как спекание практически заканчивается и наступает процесс собирательной рекристаллизации.

Жидкофазное спекание способствует получению мелкозернистой и однородной структуры. Из-за расплавления при спекании одной из составляющих шихты происходит заплывание (залечивание) пор с одной стороны и обволакивание зерен расплавом – с другой. Изоляция частиц друг от друга прослойкой расплава и его стягивающее действие препятствуют росту зерна.

Горячее прессование совмещает в себе операции прессования и спекания. Повышенные значения T и τ позволяют создать весьма благоприятные условия для роста зерен. Например, в Mn–Zn ферритах выращивали зерна с диаметром до 300 мкм.

Управление зеренным составом методом затравок – в порошок ферритов вводят искусственные центры рекристаллизации, представляющие собой более крупные частицы того же химического состава, но с высоким совершенством структуры. Это могут быть специальные частицы спеченного феррита, которые и будут определять рекристаллизацию.

Для исследования микроструктуры готовят шлифы, которые затем травят. Травители могут быть самые разнообразные. Значительная часть РЭМ хорошо травится спиртовыми, водными растворами или концентрированной азотной кислотой в течение нескольких минут. Используют также серную, соляную, щавелевую кислоты и их смеси. Иногда их подогревают при травлении и даже кипятят. В отдельных случаях для трудно травимых материалов, например алюмооксидных, требуется плавиковая кислота.

Для определения пористости шлиф лучше не травить, а тщательно протереть спиртом, и поры обозначаются лучше. При обработке шлифов кислотами на полированной поверхности могут возникнуть фигуры травления – видимые в микроскоп образования правильной формы разного оттенка на поверхности шлифа. Форма фигур зависит от кристаллографической ориентации плоскости среза кристаллов. Зерна, сошлифованные в плоскости куба (100), травятся с наиболее сильным потемнением. Распознать их в шлифе можно по характерным квадратным порам и фигурам травления. Зерна, срезанные в плоскости октаэдра (111), после травления имеют гладкую поверхность с фигурами травления и порами в виде треугольников. Другие плоскости среза зерен обнаруживают промежуточную степень потемнения при травлении, а поры имеют вид ромбов, трапеций и т. п.

Глава 8. ФЕРРИТЫ ДЛЯ РАДИОЧАСТОТ

(Лекции 14, 15)

8.1. Характеристика и назначение

Ферриты – это оксидные электронные полупроводники, синтезированные из оксидов металлов на основе Fe_2O_3 , которые при наложении электрического поля обладают определенными электромагнитными параметрами. Общая формула ферритов $(\text{Me}_2^k\text{O}_k)_{m/2}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_n$, где Me – характеристические металлы, определяющие название феррита; k – валентность Me; m, n – целые числа. Известны ферриты, в которых кислород частично замещен элементами F, Cl, S, Se, Te и др.

Ферриты, используемые в магнитных элементах и компонентах радиочастотного диапазона (10^3 – 10^8 Гц), в основном имеют структуру типа шпинели, характеристические металлы в ней двухвалентные, и химическая формула феррита имеет вид MeFe_2O_4 . Известен природный магнитный материал – магнетит, или феррит железа, – Fe_3O_4 , формула которого $\text{Fe}_3\text{O}_4 = \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Шпинель – это керамический минерал – MgAl_2O_4 . Решетка типа шпинели – это гранецентрированная кубическая решетка с плотной упаковкой кислородных ионов (анионов O^{2-}), между которыми возникают междоузлия (подрешетки) двух типов: B – октаэдрическая, в которой размещаются катионы Fe^{3+} ; A – тетраэдрическая, в ней размещаются Me^{2+} .

Одна ячейка шпинели состоит из восьми формульных единиц MeFe_2O_4 и содержит 32 иона кислорода и 24 иона металла.

Различают три вида шпинели: нормальную, обращенную и смешанную. Примером нормальной шпинели может быть ZnFe_2O_4 . В обращенной шпинели ионы Me^{2+} входят в положение B , а Fe^{3+} размещены между A и B , и формула имеет вид $\text{Fe}^{+3}[\text{Me}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4^{2-}$. Выражение в квадратных скобках относится к октаэдрической позиции, такую шпинель имеют ферриты, например NiFe_2O_4 , CoFe_2O_4 . Смешанная шпинель имеет распределение Me^{2+} и Fe^{3+} по обеим подрешеткам, и формула ее в общем случае $\text{Me}_x\text{Fe}_{1-x}[\text{Me}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}]\text{O}_4$, где x – мера обращенности шпинели.

Распределение катионов и анионов в решетке типа шпинели таково, что каждый анион кислорода окружен четырьмя катионами металлов, притом два из них из подрешетки A и два – из B (рис. 87).

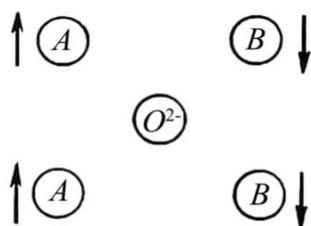


Рис. 87. Схема формирования ферромагнетизма в шпинели

Между катионами разных подрешеток существует косвенное обменное взаимодействие с помощью возбужденного состояния немагнитных анионов кислорода. Это взаимодействие отрицательное, результат которого – антипараллельная ориентация магнитных моментов доменов катионов, находящихся в окта- и тетрапозициях.

Создается магнитная коллинеарная структура, свойственная ферромагнетизму или неполностью скомпенсированному антиферромагнетизму. Ферриты – типичные представители этого вида магнетизма. Суммарная намагниченность шпинели J_s представляет собой разность намагниченностей подрешеток A и B :

$$J_s = J_B - J_A. \quad (90)$$

Валентное состояние ионов, их распределение по подрешеткам шпинели, степень проявления ферромагнетизма, а также дефекты кристаллической структуры определяют все физико-химические характеристики и электромагнитные параметры ферритов.

Основным препятствием для использования магнитных материалов в радиоэлектронной аппаратуре (РЭА) являются вихревые токи (Фуко), которые как бы уменьшают эффективное сечение магнитопроводов и вызывают потери электромагнитной энергии при перемагничивании. Ферриты имеют огромное электрическое сопротивление в отличие от металлических магнетиков, которые относятся к проводникам. Это резко уменьшает потери и позволяет использовать ферриты в ВЧ, СВЧ и даже в оптическом диапазоне частот.

Классическим металлическим магнито-мягким материалом является сплав пермаллой ($Fe + Ni$). Сравнение этого сплава с ферритом (рис. 88, непрерывная линия – μ , штриховая – $tg\delta$) показывает явное преимущество, феррит в большом диапазоне частот имеет практиче-

ски постоянную магнитную проницаемость, в ряде случаев более высокие характеристики и лучшую технологичность. Он способен намагничиваться до насыщения в сравнительно слабых полях. Эти обстоятельства ставят ферриты вне конкуренции с металлическими магнитными материалами, которые все больше вытесняются из РЭА.

Ферриты, используемые в радиочастотном (РЧ) диапазоне, имеют округлую петлю гистерезиса (ОПГ) и соотношение $B_r / B_m = 0,3-0,6$ (рис. 89). Высокое значение максимальной индукции B_m в сочетании с низкой остаточной B_r позволяет использовать эти материалы в импульсных трансформаторах.

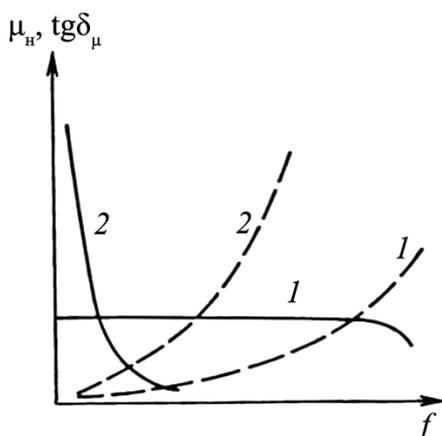


Рис. 88. Зависимость электромагнитных характеристик материалов от рабочей частоты: 1 – феррит; 2 – пермаллой

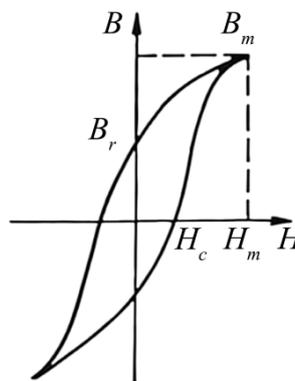


Рис. 89. Округлая петля гистерезиса

К ферритам с ОПГ относятся две группы: Mn–Zn и Ni–Zn. Промышленность выпускает около 60 марок таких ферритов с диапазоном магнитной проницаемости 5–15000, используемых в различных радиотехнических устройствах на частотах 1 кГц – 1 ГГц. Для Mn–Zn ферритов область частот 3–5 МГц является граничной (марка 700НМ). Для больших частот необходимы Ni–Zn ферриты.

Магнито-мягкие РЧ ферриты нашли в РЭА применение при работе в слабых полях, для которых справедлив эмпирический закон Рэлея $\mu = \mu_n (1 + \alpha_a H)$, где μ_n – начальная магнитная проницаемость; α_a – коэффициент амплитудной неустойчивости в области линейного участка зависимости μ от H ; H – напряженность магнитного поля.

В слабых полях μ возрастает линейно с H . Для различных материалов интервал этих полей разнообразен: от единиц А/м для $\mu = 10\,000$ до тысяч А/м для $\mu = 10$. Индукция, возбуждаемая в ферритах в этих полях, составляет 0,05–0,10 Тл.

Соотношение индукции B , намагниченности J и магнитной проницаемости μ для ферритов с ОПГ показано на рис. 90.

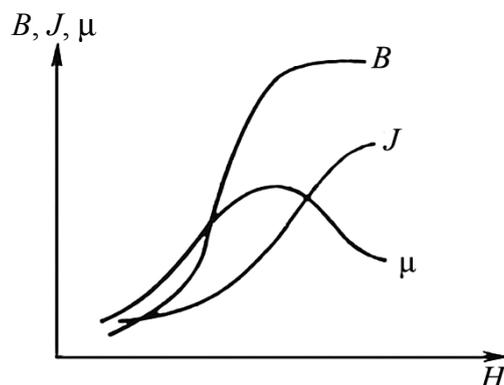


Рис. 90. Кривая намагничивания

Ферриты с ОПГ по сравнению с металлическими магнитными материалами в РЭА обладают рядом преимуществ:

- высокое удельное электрическое сопротивление снижает вихревые токи в магнитопроводах до ничтожно малых значений;
- кривая намагничивания и форма петли гистерезиса у металлических ферромагнетиков претерпевают значительные изменения при переходе от постоянных к ВЧ полям; у ферритов в некотором интервале частот они сохраняются;
- индукция, возбуждаемая синусоидальным полем, практически тоже синусоидальна и потери на гистерезис незначительны.

Главное требование к ферритам с ОПГ – достижение максимальной μ и минимальных потерь при наименьших напряженностях магнитных полей. Этим требованиям могут отвечать Mn–Zn и Ni–Zn ферриты, имеющие одинаковую начальную μ . Однако первые обладают рядом преимуществ: у них меньше потери, лучше термостабильность, выше температура точки Кюри и др. В то же время Ni–Zn ферриты обладают более высокой максимальной μ , для чего требуются меньшие значения полей; при частотах более 1 МГц они предпочтительнее.

Ферриты для РЧ выпускаются промышленностью в больших количествах. Они известны с начала века, применяются в РЭА с 40-х гг., но современное состояние теории ферромагнетизма и практика пока таковы, что не позволяют стабильно получать материалы с заданными характеристиками. Это объясняется тем, что данные ферриты, особенно Mn–Zn, сильно структурно-чувствительные материалы. Доминирующую роль в формировании структуры и электромагнитных па-

раметров играют ионы Fe и Mn, обладающие явлением полиморфизма, которое усложняет технологию производства материалов. Не решены полностью вопросы оснащения технологии специальным оборудованием и аппаратурой.

Mn–Zn ферриты подразделяются на две группы.

К первой относятся ферриты системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{–MnO–ZnO}$, не содержащие других оксидов и специальных добавок. Они предназначены для работы в диапазоне частот до нескольких сот килогерц в тех случаях, когда не предъявляются повышенные требования к температурной стабильности μ_n и она не контролируется. Это ферриты 6000НМ, 4000НМ, 2500НМС, 2000НМ и др. В марке цифра указывает значение μ_n ; буквы означают: Н – низкая частота, М – феррит марганцевый, С – для сильных полей с добавкой NiO.

Во вторую группу объединены ферриты, которые имеют ту же химическую природу, но в их состав дополнительно вводят присадки CoO, TiO₂ и др. Такие ферриты имеют лучшую и контролируемую температурную стабильность и предназначены для использования в слабых и средних полях в диапазоне частот до 3 МГц (2000НМ1, 1500НМ2, 1500НМ3, 1000НМ3, 1100НМИ и др.). Цифра в конце марки указывает порядковый номер разновидности по электромагнитным параметрам: с увеличением номера термостабильность возрастает; буква И – для импульсных полей.

Из ферритов изготавливаются изделия очень разнообразных форм: К (кольцо), Б (броневой), Ч (чашка), П-, Ш-, О-, Н-, Е-, F-образных форм, пластины, стержни, магнитные головки, раструбы отклоняющих систем и другие с типоразмерами около 1000 наименований. В случае Б, Ш, Г, Е сердечники магнитопроводов состоят из двух деталей, иногда имеют зазор, повышающий термостабильность изделий.

Для получения максимальных значений магнитной проницаемости используют сердечники с замкнутой магнитной цепью. Ферритовые устройства (исключая ферритовые постоянные магниты) обычно состоят из ферритовых элементов и какой-либо проводниковой системы, канализирующей распространение электромагнитной энергии, например обмотки.

Для оценки электромагнитных параметров РЧ ферритов принято несколько показателей: начальная магнитная μ_n ; магнитные потери (измеряемые в полях 0,8 и 8 А/м) $\text{tg}\delta/\mu_n$, магнитная индукция B ; относительный температурный коэффициент начальной магнитной проницаемости $\alpha_{\mu n}$ в интервале температур от -70 до $+155^\circ\text{C}$; потери на гистерезисе; параметры петли гистерезиса; температура точки Кюри θ_k .

8.2. Марганец-цинковые ферритообразующие системы

Ферриты железа. Простые ферриты типа $Me-O$, $MeO-Fe_2O_3$ обладают невысокими электромагнитными параметрами и в РЭА практически не применяются. Но к их изучению прибегают при оценке поведения и свойств многокомпонентных ферритовых систем. Поэтому полезно рассмотреть характеристики исходных компонентов, их температурные превращения по диаграммам состояния, физико-химические свойства отдельных фаз, условия проявления магнетизма и т. п.

Особая роль в процессе ферритообразования принадлежит оксидам железа, так как они составляют основу любых ферритов. В соответствии с диаграммой состояния $Fe-O$ железо может образовывать с кислородом три формы оксидов: FeO – вюстит, Fe_3O_4 – магнетит и Fe_2O_3 – гематит. Чтобы получить феррит с заданными свойствами, требуется правильно выбрать не только состав, но и обеспечить в феррите определенную концентрацию ионов Fe^{2+} (спекание в заданных условиях). Присутствие Fe^{2+} снижает электропроводность и увеличивает магнитные потери. При высоких температурах более стабильны двух-, а при низких – трехвалентные ионы железа. Поэтому чем более окислительная атмосфера и меньше скорость охлаждения, тем меньше будет Fe^{2+} . Спекание и охлаждение в инертных газах и разреженном воздухе, а также быстрое охлаждение увеличивают концентрацию Fe^{2+} . Практически все ферриты при $T > 1300^\circ C$ имеют склонность к диссоциации, для устранения которой увеличивают давление кислорода. Гематит переходит в магнетит при $T = 1400^\circ C$, однако в реальных условиях возможно появление Fe^{2+} и при более низких температурах, если давление кислорода снизится. Количество FeO увеличивается с увеличением Fe_2O_3 . Например, с увеличением Fe_2O_3 с 50 до 60% концентрация FeO повышается от долей до 1,5%. Введение V_2O_5 и других добавок снижает это значение. Для изучения $Fe_2O_3-MnO-ZnO$ системы необходимо рассмотреть каждую простую систему $Me-O$, а затем их сочетание с Fe_2O_3 .

Вюстит имеет кубическую решетку и ни при каких температурах не отвечает составу FeO , обычно колеблется от $Fe_{0,91}O$ до $Fe_{0,95}O$ или $FeO_{1,05}$. Такое отклонение от стехиометрии можно объяснить наличием в решетке или ионов кислорода в междуузлиях, или вакансий катионов железа, чем больше которых, тем меньше плотность и размеры ячейки. При изменении железа в вюстите от 0,81 до 0,95 плотность увеличивается с 5,613 до 5,728 г/см³, постоянные решетки соответст-

венно 4,202 и 4,301 Å. Магнитными свойствами вюстит не обладает и в технологии ферритов не применяется.

Магнетит Fe_3O_4 ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$) – простейший феррит железа, имеет структуру обращенной шпинели $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4^{2-}$. Проявляет слабые свойства ферромагнетизма. Наибольшим магнитным моментом и наименьшей коэрцитивной силой обладает магнетит стехиометрического состава (однофазный). При небольших отклонениях от стехиометрии обнаруживается вторая фаза, следовательно, ни FeO , ни Fe_2O_3 в феррите не растворяются. Магнетит встречается в природе. Искусственный магнетит может быть получен окислением производных двухвалентного и восстановлением трехвалентного железа. Он легко окисляется кислородом воздуха, поэтому при получении феррита необходима равновесная атмосфера в интервале 400–1400°C, которая может быть создана, например, смесью CO_2 и CO . Магнитные свойства феррита железа слабые: $\mu_H = 70$; $B_s = 0,6$ Тл; $H_c = 1,2$ А/м; $\rho = 10^{-2}$ Ом·см; $\theta_k = 585^\circ\text{C}$. Малые значения μ_H и ρ ограничивают применение феррита.

Гематит Fe_2O_3 – наиболее простейший феррит железа. Известны четыре кристаллические модификации гематита: α , γ , δ , β . Две последние при $T = 110^\circ\text{C}$ переходят в α - Fe_2O_3 (β – на поверхности частиц), поэтому в технологии ферритов не используются. Основным сырьем для ферритов служит α - Fe_2O_3 . Она имеет ромбоэдрическую решетку (изотипную корунду), состоит из шести ионов кислорода и четырех ионов железа. По магнитным свойствам она парамагнитна. Модификация γ - Fe_2O_3 имеет дефектную структуру кубической шпинели с катионными вакансиями \square и формулу $\text{Fe}_8^{3+}[(\text{Fe}_{13}^{3+})_{1/3}(\square_2)_{2/3}]\text{O}_{32}$.

По магнитным свойствам это антиферромагнетик (как и δ - Fe_2O_3); всегда присутствует в сырье совместно с α - Fe_2O_3 и играет большую роль в синтезе ферритов. Но γ - Fe_2O_3 – метастабильная фаза. При нагревании она легко переходит в магнетит и, наоборот, окислением магнетита можно получить γ -модификацию. Температура перехода $\gamma \rightarrow \alpha$ точно не установлена и по разным источникам колеблется в пределах 275–800°C. Это можно объяснить разными факторами и прежде всего физико-химическими свойствами оксида (форма и величина частиц, поверхностная энергия и т. д.). Если частицы имеют удлиненную форму, то температура этого перехода 575–580°C, $\theta_k = 675^\circ\text{C}$. В зависимости от метода получения соотношение фаз α и γ в оксиде железа разное: γ -фаза более дефектная и поэтому более активна, чем α - Fe_2O_3 . Гематит способен растворяться в шпинелях. При температурах образования твердых растворов чистый оксид Fe_2O_3 находится

в α -фазе, а в твердые растворы шпинели вступает как дефектная шпинель, т. е. в виде $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Это важно при синтезе сложных по составу ферритов, так как определяет воспроизводимость их свойств.

Феррит марганца. Марганец обладает полиморфизмом, поэтому в системе Mn–O может образовывать оксиды разной валентности. Это является причиной того, что диаграмма состояния Mn–O не построена, несмотря на важность и необходимость ее для производства Mn ферритов. Наиболее типичны модификации: MnO ; Mn_3O_4 , Mn_2O_3 и MnO_2 . Разные степени окисления могут быть и в феррите $(\text{Me}^{2+}\text{Mn}^x)\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Закись марганца MnO – манганозит – имеет кубическую решетку (подобно вюстити) и только в двухвалентном состоянии Mn должен входить в шпинель ферритов. Однако манганозит – фаза переменного состава с колебанием кислорода в пределах $\text{MnO}_{0,9}\text{--MnO}_{1,1}$; он способен окисляться даже при комнатной температуре и в водных растворах. При нагреваниях в разных условиях образует высшие оксиды Mn_3O_4 , Mn_2O_3 или однородные вещества переменного состава от MnO до $\text{Mn}_{1,74}$. Стабильность MnO проявляется только при $T > 900\text{--}1000^\circ\text{C}$. С понижением температуры закись марганца переходит в Mn_3O_4 и Mn_2O_3 , а при быстром охлаждении или охлаждении в инертной среде можно получить MnO и при комнатной температуре, но в метастабильном состоянии. Разложения MnO до 1700°C практически не наблюдается, поэтому при принятых для спекания ферритов температурах $>1000^\circ\text{C}$ нет оснований опасаться полиморфных превращений и разложения оксида. Пары H_2O и CO_2 не восстанавливают MnO .

Гаусманит Mn_3O_4 – наиболее устойчивая форма, в которую переходят все высшие и низшие оксиды марганца, имеет три полиморфные модификации. Для образования феррита важны две из них: β со структурой деформированной шпинели и γ -кубическая. Переход $\beta\text{-Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow \gamma\text{-Mn}_3\text{O}_4$ происходит при $T = 1160\text{--}1170^\circ\text{C}$. Mn_2O_3 переходит в Mn_3O_4 при $T \geq 925^\circ\text{C}$. При обжиге ферритов, по-видимому, всегда образуется часть гаусманита. Промышленность не выпускает Mn_3O_4 ; MnO_2 не имеет достаточно определенного химического состава и чистоты и для технологии ферритов не представляет интереса.

Курнакит Mn_2O_3 имеет также несколько кристаллических модификаций и в производстве применения не нашел. В технологии марганецсодержащих ферритов в качестве исходного компонента, как правило, используют MnCO_3 .

Система $\text{MnO}\text{--}\text{Fe}_2\text{O}_3$ – моноферрит марганца. В соответствии с диаграммой состояния $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--}\text{Mn}_2\text{O}_3$ оксиды образуют различные со-

единения в зависимости от свойств и режимов термообработки: до 1000°C – твердые растворы Fe₂O₃ и Mn₂O₃; свыше 1000°C – структура типа шпинели MnFe₂O₄ со следующим распределением катионов по тетра- и октапозициям: M_{0,8}²⁺Fe_{0,2}³⁺[Mn_{0,2}²⁺Fe_{1,8}³⁺].

Температура обжига ферритов (1250–1400°C) совпадает с температурной областью устойчивости марганцевой шпинели. Однако при охлаждении в интервале 900–1000°C происходит окисление марганца $Mn^{2+} - e^- = Mn^{3+}$. Это полиморфное превращение может происходить даже в отсутствие кислорода и быть следствием электронных переходов между ионами Mn и Fe: $Mn^{2+} + Fe^{3+} \leftrightarrow Mn^{3+} + Fe^{2+}$. Обмен электронами – обратимый процесс, он может происходить как внутри окта- и тетрапозиций шпинели, так и между ними (рис. 91), причем в тетрапозициях эти переходы менее вероятны, чем в окта. Подобные переходы возможны в феррите даже при комнатной температуре, т. е. при старении ферритов. Это приводит к распаду шпинели на немагнитные фазы Mn₂O₃ и Fe₂O₃, которые образуют между собой немагнитные твердые растворы. При охлаждении на воздухе марганцевую шпинель получить невозможно. Предотвращение валентного превращения марганца и удержание его в двухвалентном состоянии – основная задача технологии.

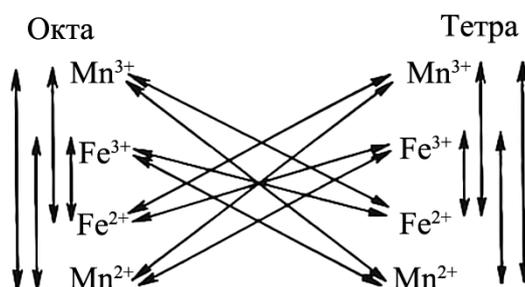


Рис. 91. Возможные переходы электронов в шпинели марганцевого феррита

Для точного определения технологических режимов охлаждения надо знать фазовую диаграмму Fe₂O₃–MnO в координатах «состав – температура – давление», но она не построена из-за полиморфизма марганца.

В зависимости от среды охлаждения возможны разнообразные структуры в феррите марганца:

– при правильно подобранной среде:



– с недостатком кислорода:



– при небольшом избытке кислорода:



т. е. выделяется свободная фаза $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и в шпинели присутствует Mn_3O_4 . При дальнейшем избытке кислорода шпинель распадается, и в структуре будут присутствовать только две последние фазы.

Для того чтобы получать структуру типа шпинели, необходимо при охлаждении поддерживать равновесное для нее парциальное давление кислорода. Равновесная атмосфера для данной температуры становится окислительной при снижении температуры и может вызвать окисление, особенно с поверхности образцов. Mn шпинель устойчива в обычной среде при $T > 1200^\circ\text{C}$. При охлаждении применяют защитные атмосферы или вакуум. При $T = 1580^\circ\text{C}$ феррит марганца плавится, а при $T = 1200^\circ\text{C}$ образует феррит с ZnO.

Феррит цинка. Это твердый раствор ZnFe_2O_4 , он не обладает магнитными свойствами, если соотношение компонентов 1 : 1 и ионы Zn расположены в тетраэдрических узлах. Нарушение стехиометрии в сторону увеличения Fe_2O_3 , несовершенство кристаллической решетки (наличие анионных вакансий) и, наконец, расположение части ионов Zn в октапозициях приводят к появлению у феррита цинка магнитных свойств. Они зависят от соотношения компонентов, температуры, атмосферы, режимов спекания и охлаждения. При высоких температурах ZnO обладает летучестью, что приводит к неоднородности его распределения в феррите. В разных условиях (температура, время, форма образца) при начальной концентрации Zn 0,75–1,00 атом/моль она может уменьшаться «внутри – на поверхности» до (0,60–0,74) – (0,4–0,6). При $T = 1440^\circ\text{C}$ потери Zn за один час составляют до 10%. Процесс испарения Zn и цинкового феррита состоит из восстановления катионов Zn двухвалентным Fe в атомы Zn и последующего их испарения ($T_{\text{кип}} = 970^\circ\text{C}$). Диаграмма состояния MnO–ZnO не исследована. Отсутствуют данные о растворимости этих соединений. Учитывая, что MnO имеет кубическую решетку, а ZnO – гексагональную, большой растворимости друг в друге вряд ли можно ожидать.

Тройная система MnO–ZnO– Fe_2O_3 с очень сложными физико-химическими превращениями с технологической точки зрения наиболее сложна и трудно управляема при изготовлении ферритов. Эту систему можно рассматривать как смесь двух составов простых ферритов:

MnFe_2O_4 и ZnFe_2O_4 . В системе существует непрерывный ряд твердых растворов, построение диаграммы затруднено из-за нестабильности ионов Mn и летучести Zn. Введение ZnO в марганцевый феррит значительно улучшает электромагнитные параметры материала. Mn–Zn ферриты обладают наибольшей магнитной проницаемостью по сравнению со всеми другими ферритами-шпинелями и их твердыми растворами. Промышленностью освоен выпуск таких ферритов с $\mu = 10\,000$ и возможно производство ферритов с $\mu = 20\,000$.

Фазовый состав и свойства Mn–Zn ферритов изучались по диаграммам, построенным в концентрационном треугольнике Гиббса–Розебома. Составы для изучения выбраны по линиям, проходящим через вершины треугольника и точки на линии 50 мол. % Fe_2O_3 через 5% ZnO (рис. 92). Эти составы характеризуются постоянным отношением содержания двух компонентов и изменением только третьего компонента у вершины треугольника (составы обозначены точками), через которую проходит линия. Точки на линии 50% Fe_2O_3 соответствуют ферритам со стехиометрическими (эквимольными) составами $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Исследование фазового состава системы Mn–Zn проводили по изотермическим разрезам диаграммы при обжиге ферритов с $T = 1370^\circ\text{C}$ с охлаждением по заданной вакуумной программе. Такой разрез показан на рис. 93, на котором можно выделить четыре области существования равновесных фаз.

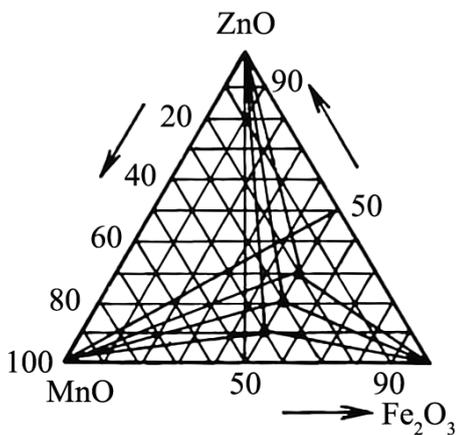


Рис. 92. Составы Mn–Zn ферритов в концентрационном треугольнике

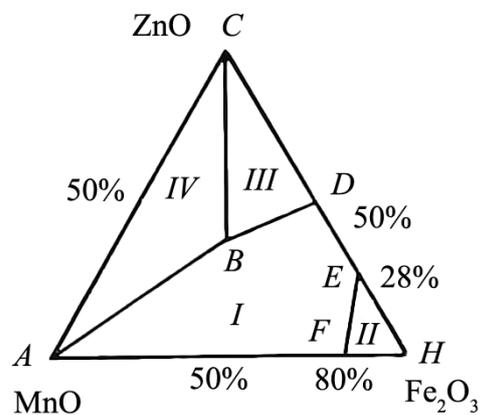


Рис. 93. Составы равновесных фаз ферритов

Область I представляет ферриты, в которых имеется только одна фаза кубической шпинели – однофазные твердые растворы. Эта область является стехиометрической, и в ней лежат все составы промышленных

ферритов. При отклонениях от стехиометрии состав остается однофазным и со структурой шпинели. Введение избытков MnO и ZnO не приводит к образованию второй фазы. Ферриты, в состав которых входит менее 50% Fe₂O₃, являются однофазными, т. е. весь избыток Fe₂O₃ входит в твердый раствор стехиометрического состава.

Когда концентрация избытка Fe₂O₃ значительно превышает 50%, ферриты состоят из двух фаз – шпинельной и гематита α-Fe₂O₃, в пределе – это Fe₂O₄. Области II, III, IV промышленного значения не имеют.

Однако некоторые исследователи выражают сомнения по поводу такого подхода к изучению фазового состава ферритов. Основаниями для этого явилось то, что при вакуумных охлаждениях в ферритах не контролировалось содержание кислорода, а это не дает гарантии того, что фазовый состав, достигнутый при $T = 1370^{\circ}\text{C}$, не изменился в процессе охлаждения. Не учитывались также возможное испарение Zn и внутренние напряжения в образцах. Следовательно, диаграмму нельзя считать равновесной, но ценность диаграммы для технологии ферритов несомненна.

Чтобы получить Mn–Zn ферриты с максимальной магнитной проницаемостью, минимальными электромагнитными потерями и необходимой стабильностью свойств, требуется выполнение трех условий: сохранение марганца в шпинели в двухвалентном состоянии; соблюдение стехиометрического соотношения двух- и трехвалентных ионов железа; определенное содержание железа в феррите. Исследования показали, что при содержании Fe₂O₃ до 50% μ возрастает, проходит через максимум, а затем падает. Максимум μ приходится на небольшой избыток Fe₂O₃, равный 2–3% по отношению к стехиометрическому (50%). Промышленные марки ферритов имеют 52–54 мол. % Fe₂O₃. Условия синтеза должны обеспечивать соотношение $m\text{Fe}_2\text{O}_3n\text{MnO}p\text{FeO}g\text{ZnO}$, где m, n, p, g – молярные проценты и $m + n + p + g = 100\%$ ($m = 50\%$; $24\% < n < 38\%$; $0,3\% < p < 7,5\%$; g – остальное). Такие требования к составу феррита можно обеспечить созданием равновесной атмосферы при охлаждении в процессе обжига ферритов, хотя иногда от нее отступают, например для получения нужной концентрации Fe²⁺.

Существует универсальная диаграмма равновесной атмосферы Бланка, позволяющая определить равновесную по содержанию кислорода атмосферу для данного температурного режима спекания. Она разрабатывалась для Mn–Zn и Ni–Zn ферритов и справедлива для бариевых, иттриевых и других ферритовых систем. Для Mn–Zn ферритов отечественного производства были разработаны свои диаграммы.

8.3. Особенности спекания Mn–Zn ферритов

Mn–Zn ферриты заданных составов в зависимости от условий синтеза могут обладать высокими электромагнитными параметрами либо быть почти немагнитными. Это связано с полиморфными превращениями Mn и Fe. Ферриты будут иметь нужные свойства, если их состав близок к стехиометрическому и соотношение двух- и трехвалентных ионов будет равно 1 : 2 (стехиометрия – это количественное соотношение, в котором вещества вступают в химические взаимодействия). Стехиометрический состав феррита содержит однофазные твердые растворы с устойчивой структурой шпинели в атмосфере воздуха только при температуре $T > 1200^\circ\text{C}$. В смеси, составленной произвольно, кроме шпинелидов, образуются избыточные компоненты, выпадающие в виде второй фазы. Трудность получения Mn–Zn ферритов с заданными параметрами объясняется сложностью распределения при спекании двух- и трехвалентных ионов по окта- и тетраэдрическим позициям шпинели и обеспечения нужной степени ее обращенности. В этих условиях могут получаться твердые растворы замещения или внедрения, а отдельные компоненты окисляться или восстанавливаться, что приводит к появлению немагнитных фаз. Потери кислорода могут частично или полностью компенсироваться поглощением из окружающей среды при низких температурах на стадии охлаждения, если обеспечить соответствующие условия. Технологические режимы спекания ферритов: температура, изотермическая выдержка при ней; выбор среды, закономерность ее изменения; скорость подъема и снижения температуры; специальные меры. Эти режимы взаимосвязаны между собой и не могут быть выбраны независимо друг от друга.

Температура, достаточная для полного завершения реакции ферритизации и образования шпинели, составляет $T_{\text{сп}} \sim 0,8T_{\text{пл}}$. Поверхностные слои феррита, обладающие большей подвижностью ионов, начинают спекаться при температуре около $0,52T_{\text{пл}}$. Снижению температуры способствуют высокие дефектность решетки и дисперсность частиц порошка, так как они облегчают течение диффузионных процессов. Однако $T_{\text{сп}}$ является недостаточной для получения материала с высокими значениями плотности, механической прочности и среднего размера зерен, степень ферритизации всегда меньше 100%. Для разных марок Mn–Zn ферритов $T_{\text{сп}} = 1250\text{--}1400^\circ\text{C}$. Повышение температуры спекания способствует более полному протеканию реакций и увеличению плотности структуры, но одновременно приводит к изменению

химического состава материала из-за частичного распада уже образовавшихся ферритов; испарению некоторых оксидов (ZnO); потере кислорода; изменению валентности ионов металлов; образованию неферромагнитных фаз. Материал, спеченный при высоких температурах, имеет поверхность излома не по межкристаллитной фазе, а по самим зернам. Это показывает, что спекание при повышенных температурах уменьшает прочность зерен. Это следствие коалесценции, образования вакансионных пор, и это приводит к неоднородности и ухудшению свойств ферритов.

Изотермическая выдержка зависит от объема (сечения) изделий и составляет обычно 3–6 ч, скорость нагрева 50–200°С/ч.

Атмосфера спекания – решающий фактор в технологии. Если весь цикл обжига проводить с неизменным давлением кислорода, то его содержание в поверхностных слоях ферритов при понижении температуры все время будет увеличиваться по сравнению с установившемся во время изотермической выдержки при максимальной температуре. Если скорость диффузии кислорода из поверхностных слоев во внутренние превышает скорость охлаждения изделий, то при комнатной температуре кислород распределяется равномерно по объему. И наоборот, если скорость диффузии меньше скорости охлаждения, то получаются слоистые ферриты с разным содержанием кислорода в направлении от поверхности в объем.

Оксиды и ферриты при данной температуре не диссоциируют и не присоединяют кислород, если парциальное давление его P_0 в окружающей среде равно упругости диссоциации спекаемого вещества. Такая среда называется равновесной. Парциальное давление кислорода – это давление, которое он имел бы в смеси газов, если бы занимал весь объем смеси. Для воздуха $P_0 = 20$ КПа соответствует атмосферному, т. е. 21% (содержание кислорода в воздухе) от 101 КПа. С ростом температуры упругость диссоциации оксидов и ферритов возрастает, и при постоянном давлении в среде равновесие смещается в направлении их разложения, что приводит к потере кислорода (уходит из решетки) и понижению валентности ионов металлов. И, наоборот, с понижением температуры кислород присоединяется, происходит окисление ферритов и валентность ионов металлов увеличивается.

Надо создать определенное парциальное давление P_0 и при охлаждении понижать его плавно или ступенчато с таким расчетом, чтобы при всех температурах сохранялось равновесие между упругостью диссоциации феррита и внешним давлением кислорода. И это единственный метод.

Упругость диссоциации ферритов в зависимости от температуры изменяется по закону:

$$\lg P_{O_2} = A - B / T = f(T), \quad (94)$$

где A и B – постоянные величины; T – температура спекания, К.

Например, для оксидов Fe уравнение имеет вид

$$\text{вюстит } FeO \lg P_{O_2} \geq 10,97 - 30\,870 / T;$$

$$\text{гематит } Fe_2O_3 \lg P_{O_2} = 35,0 - 50\,300 / T.$$

Нагрев и спекание ферритов производят со свободным доступом воздуха. Для обеспечения равновесной среды при охлаждении для предотвращения валентного превращения Mn были разработаны вакуумные режимы для Mn–Zn ферритов. Понижение температуры и давления воздуха, а значит и парциального давления кислорода, должны производиться одновременно так, чтобы соблюдались закономерности, показанные на рис. 94. В печи при этом создается равновесная атмосфера (контролируемая газовая среда).

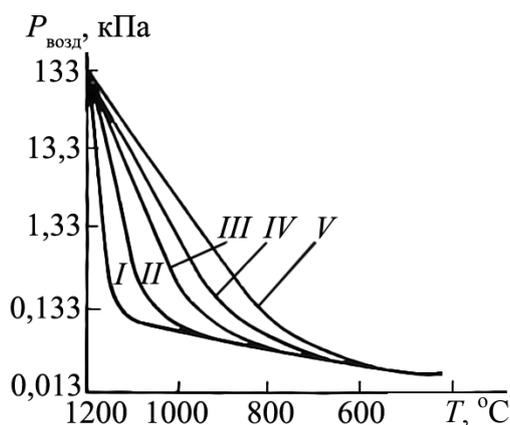


Рис. 94. Кривые изменения давления кислорода при охлаждении при спекании Mn–Zn ферритов

Предложено пять вакуумных режимов (программ) охлаждения (N_p) от температуры устойчивого состояния MnO при 1200°C до 200°C. Каждый режим обуславливает разную степень окислительно-восстановительных процессов в материале.

При переходе от I к V режиму скорость охлаждения замедляется, что способствует большему окислению, и наоборот. Первый режим восстановительный, пятый – окислительный.

Установлено, что для получения максимального значения μ лучшие результаты дает первый режим и, наоборот, для минимальных $\text{tg}\delta$ и δ_r – пятый режим, но при назначении N_p надо учитывать концентрации Fe_2O_3 .

Временная стабильность μ во всех Mn–Zn ферритах, охлажденных по IV–V режимам, значительно ниже, чем на I–II. Однако диаграмма не учитывает возможного обмена атмосферы в печи, засорения ее парами испаряющегося из изделий пластификатора, огнеупоров, летучих примесей сырья, неоднородности температурного поля. Фактически кислорода в печи меньше на значение неучтенных засорений атмосферы. Это может отклонить кривые на 133 Па и ниже.

Существует два способа создания контролируемых газовых сред изменением давления воздуха в печи в зависимости от температуры. Давление в печи при $T > 115\text{--}1200^\circ\text{C}$ (область устойчивости Mn^{2+} $T = 1150\text{--}1400^\circ\text{C}$) может составлять от 3 КПа до атмосферного. При охлаждении давление в печи уменьшают плавно или ступенчато до 0,13–0,01 КПа. Этот способ применяют в вакуумных электрических печах, которые оснащены форвакуумными насосами, манометрами для измерения давления 101–0,01 КПа, приборами для контроля и регулирования температуры.

Спекание изделий проводят в среде азота с кислородом, парциальное давление кислорода изменяют в зависимости от температуры. Общее давление смеси находится на неизменном уровне, несколько превышающем атмосферное. Когда температура в печи 1150–1200°C, парциальное давление кислорода в смеси может лежать в пределах 0,65–20 КПа. При понижении температуры давление кислорода снижают плавно или ступенчато так, чтобы при 200°C оно составляло 0,27–0,027 КПа. Такой способ осуществляется в туннельных печах непрерывного действия. Содержание кислорода в различных зонах печи контролируется газоанализаторами и в пересчете на парциальное давление кислорода должно быть, как в вакуумных печах. Чистота азота должна быть высокой и содержать кислорода не более 0,01%. Можно применять Ar. Проводились работы по применению в качестве газовой среды смеси $\text{CO}_2\text{--CO}$. В жидкой углекислоте почти нет кислорода, однако она содержит до 0,1% H_2O (слабоокислительная атмосфера).

Вторичного окисления марганца ($\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$) можно избежать, быстро охладив изделие (закалка) в интервале $T = 1100\text{--}250^\circ\text{C}$ (μ будет выше, $\text{tg}\delta$ – меньше), но из-за больших внутренних напряжений и образования микротрещин изделие будет иметь низкую механическую прочность и высокую хрупкость. Этот метод применяют при малых

сечениях изделий, например в технологии ферритов с ППГ для запоминающих устройств ЭВМ.

Если нагрев ферритов при спекании проводить в вакууме, то окисления марганца не произойдет, а температура растворения избытка фазы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ снизится или вообще эта фаза не появится. Структура зерна будет крупнее, однороднее, с меньшей пористостью, что приведет к увеличению магнитной проницаемости ферритов.

При спекании ферритовых изделий необходимо предусмотреть меры для предохранения от деформации, растрескивания и загрязнений материала. Спекание ферритов – это сложный малоизученный многофакторный процесс, который весьма трудно предсказать или рассчитать. Материаловедческий подход к технологии и управлению свойствами ферритов развит недостаточно. В производстве, как правило, окончательные режимы спекания подбирают экспериментально при аттестации ферритового порошка.

8.4. Промышленная технология Mn–Zn ферритов

Задача технологии ферритов – получение из оксидов изделий заданных конфигураций и размеров со структурой типа шпинели, определенным зерненным составом, пористостью и электромагнитными параметрами экономически целесообразными способами. Проблемными при этом являются вопросы однородности структурно-фазового состава и воспроизводимости свойств материала. В производстве находят применение оксидный, солевой и соосажденный методы получения порошков; для формования применяются в основном методы прессования, а также горячего литья под давлением, экструзия, горячее прессование и др. Спекание Mn–Zn ферритов из-за полиморфных превращений марганца необходимо проводить в специальной атмосфере или вакууме.

Выпускаемые ферриты делятся на две группы – *I* и *II*. Независимо от марки эти ферриты имеют общую основу $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{–MnO–ZnO}$, содержание компонентов которых приводится в табл. 8.

Таблица 8

Химический состав Mn–Zn ферритов

Химический состав, %	Fe_2O_3	MnO	ZnO
Массовый	52,5–54,8	24,5–35,8	9,0–23,0
Молекулярный	69,5–72,3	14,5–21,3	6,2–15,6

Получить определенные значения магнитной проницаемости, тангенса угла магнитных потерь в полях различной напряженности, температурного коэффициента магнитной проницаемости при положительных и отрицательных значениях температур с максимальной плотностью и однородной пористостью, отсутствием внешних дефектов на поверхности изделий можно при строгом соблюдении химического и структурно-фазового состава материала.

Выдерживать заданный химический состав в условиях промышленного производства трудно, так как исходные компоненты имеют разное содержание примесей и физико-химическое состояние, при работе оборудования возможны отклонения от заданных технологических режимов, в процессе изготовления шихты она засоряется, а неоднородности температуры и газовой среды при спекании затрудняют обеспечение заданной валентности входящих оксидов.

При изготовлении ферритов *I* группы, для которых гарантируется значение двух-трех параметров (μ , $\text{tg}\delta$) с соответствующими отклонениями от номиналов, используют стандартное сырье. Если требуется гарантировать пять и более параметров (μ , $\text{tg}\delta$, TK_μ , δ_r , элементы петли гистерезиса и т. п.) в заданных диапазонах частот и температур (ферриты *II* группы), то используют метод вариации составов шихт или двухпартионную технологию.

Параметры ферритов в большей степени зависят от содержания Fe_2O_3 (Fe_3O_4). Количество Fe_2O_3 , превратившегося в Fe_3O_4 , зависит от состава шихты и от числа примесей, которые могут препятствовать этому превращению или ускорять его.

Сущность двухпартионной технологии – в варьировании содержания Fe_2O_3 в составе феррита. Для этого приготавливают две партии шихты, отличающиеся по содержанию Fe_2O_3 от заданного состава на 1,0–1,5%. Партию с большим содержанием обозначают А, с меньшим – Б. Затем приготавливают пробные смеси по 100–200 г с соотношением А и В: 20 + 80; 40 + 60; 50 + 50; 60 + 40; 80 + 20%, и изготавливают ферритовые изделия, например кольцевые сердечники, которые обжигают при разных режимах и измеряют их электромагнитные параметры. Такой процесс называют аттестацией ферритового порошка. По лучшим параметрам и технологическим режимам определяют окончательное соотношение А и Б, по которому приготавливается большая промышленная партия (несколько сот килограмм и более) и запускается в производство. Иногда варьируют ZnO .

Пример составления шихты для марки прецизионного феррита 2000НМ1 показан в табл. 9.

**Химический состав и соотношение компонентов
для двухпартионной технологии**

Группы	Содержание компонентов в шихте, мас. %			
	Fe ₂ O ₃	MnO	ZnO	CoO
А	70,1±0,3	19,8±0,3	9,9±0,3	0,2
Б	71,8±0,3	18,7±0,3	9,3±0,3	0,2

Соотношения А и Б в образцах, %:

А	20А	40А	50А	60А	80А	Б
100	80Б	60Б	50Б	40Б	20Б	100

В последние годы в технологии ферритов широко используется распылительная сушка суспензий. В производственном цикле ей предшествует комплекс операций по усреднению порошков, приготовлению, помолу и накоплению суспензий.

Схема такого комплекса для изготовления пластифицированных пресс-порошков представлена на рис. 95.

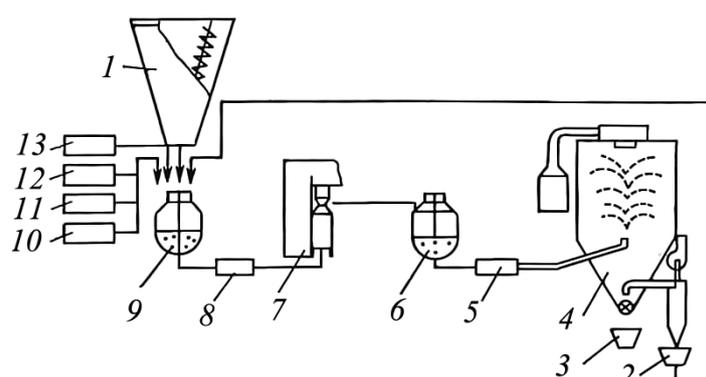


Рис. 95. Схема технологического процесса производства пресс-порошков:
 1 – усреднитель; 2, 3 – сборники готового продукта и пылевых фракций пресс-порошков, возвращаемых на переработку; 4 – СГУ;
 5, 8 – насосы; 6, 9 – реакторы-смесители; 7 – мельница;
 10, 11, 12, 13 – емкости для ПАВ, смазки, связки, воды

Такой же комплекс может быть использован и для приготовления шихты исходных компонентов.

Если два таких комплекса соединить печью для обжига шихты и помольным агрегатом, то получится вариант современного аппаратного оформления технологии производства пресс-порошков по

оксидной технологии, начиная с исходных компонентов (процесса приготовления масс). Практически это поточно-механизированная линия с замкнутым технологическим циклом.

Усреднение порошка (смешивание шихты) производят в планетарно-шнековом смесителе. Суспензию с комплексом органических добавок предварительно смешивают в эмалированном реакторе емкостью 2000–3000 л, а затем подвергают помолу (деагрегации) в атриторе емкостью 150–300 л непрерывного действия и накапливают в расходном реакторе, из которого суспензия подается в СГУ.

Перед распылением производят подбор факела распыла на специальном стенде. Для гранулирования используют распылительные сушилки с объемом камеры 24 м³ и более. Влажность распыливаемых суспензий шихты исходных компонентов составляет 35–45%, плотность 1,8–2,1 г/см³, суспензий ферритовых порошков – 28–33% с плотностью 1,8–2,4 г/см³ в зависимости от метода получения.

Распыление осуществляют механическими центробежными форсунками с набором завихрительных камер с тангенциальными входами шириной 1–3 мм и соплами диаметром 1,0–1,5 мм. Давление распыления 0,5–1,5 МПа; удельные расходы суспензии 100 л/ч и более. Температура теплоносителя для шихты на входе СГУ составляет 350–500°С, на выходе 150–220°С.

Органические добавки в суспензию шихты не вводятся. Это значительно облегчает ведение технологического процесса, а также подбор факела распыла. Обжиг шихты производится во вращающихся, туннельных и шахтных печах при температурах 900–1050°С. Для последующего сухого помола в основном используют шаровые или вибрационные мельницы большой производительности. Приготовление суспензий и получение гранулированных пресс-порошков на СГУ принципиально не отличаются от рассмотренных, но зависят от предыстории ферритового порошка.

Для интенсификации и улучшения управления технологического процесса можно широко применять методы физико-химической механики. Эффективно разжижение суспензий, например, сульфитным щелоком. Снижение их влажности с 40–45 до 28–32% увеличивает плотность с 1,7 до 2,1 г/см³, что, в свою очередь, повышает насыпную массу пресс-порошков с 1,2 до 1,35 г/см³. При такой насыпной массе улучшается прессуемость и на 5–10% увеличивается плотность пресованных изделий. Меньшее количество влаги, подлежащее испарению при распылительной сушке, позволяет примерно на 50% увели-

чить производительность СГУ, снизить температуру сушки с 350–400 до 280–320°C на входе и с 160–180 до 110–130°C на выходе. Такое понижение температуры обеспечивает более мягкие режимы гранулирования, снижает степень термического удара на гранулах. В состав суспензий Mn–Zn ферритов вводится пластификатор, состоящий из поливинилового спирта, глицерина (0,2–0,3%), полиэтиленгликоля и др., который дополнительно снижает отрицательное действие термического удара. В результате существенно повышаются пластичность и насыпная масса пресс-порошка, плотность прессованных изделий и всегда улучшаются электромагнитные параметры изделий.

Характерная особенность пресс-порошков – незначительное и постоянное значение относительной влажности 0,1–0,2% при сохранении необходимой пластичности. В случае повышенной влажности и налипания прессуемого материала на пуансоны в него вводятся небольшие добавки (0,05–0,10%) стеарата цинка, которые также, действуя как смазка, повышают стойкость пресс-форм.

Может показаться парадоксальным, что при прессовании пресс-порошков, полученных по традиционной технологии и имеющих остаточную влажность до 2%, налипание на пуансонах не наблюдается, а после распылительной сушки при влажности более 0,4–0,5% иногда появляется. Это объясняется тем, что в отдельных гранулах материал находится в пастообразном состоянии. Такие гранулы при прессовании раздавливаются, в месте контакта с материалом пуансона появляются увлажненные зоны с возможными остатками пасты. При дальнейшем приложении усилия увлажненная часть смешивается с мелкими сухими фракциями порошка и вследствие адгезии ПВС прилипает к пресс-форме. После удаления пуансона на его поверхности останутся прилипшие частицы порошка, а на изделии – пятнистые образования. Это ухудшает внешний вид изделий и затрудняет работу пресс-автоматов. Следует стремиться к меньшему разбросу размеров гранул. Для гранул $d-2d$ (например, 80–160, 100–200 мкм и т. д.) содержание влаги между наружными и внутренними слоями отличается в два раза, а для $0,5d-3d$ – в десять раз.

Использование пресс-порошков марки 2000НМ1 при массовом прессовании броневых сердечников подтвердило высокую эффективность процесса распылительной сушки. В табл. 10 представлена сравнительная характеристика изделий, изготовленных из оксидных ферритовых пресс-порошков, полученных разными методами гранулирования.

Характеристика ферритовых изделий

Метод	$\gamma_{\text{сыр}}, \text{г/см}^3$	$H_n, \%$	Потери при вибрации, %	$K_{\text{ус}}$	$\gamma_{\text{сп}}, \text{г/см}^3$
Просеивание	3,36	5,36	1,14	1,140	4,52
Распылительная сушка	3,15	0,53	7,00	1,155	4,79

Анализ свойств прессованных и обожженных изделий показывает, что плотность прессованных изделий из распыленных пресс-порошков несколько ниже, чем из полученных по традиционной технологии, но после спекания она увеличивается, что положительно отражается на электромагнитных параметрах.

Пресс-порошки, полученные сушкой распылением, имеют высокую сыпучесть, что способствует увеличению производительности оборудования и сокращению числа подналадок пресс-инструмента. Но высокая сыпучесть при значительной неоднородности гранулированного состава может оказать и отрицательное действие при прессовании (рис. 96). При чрезмерной сыпучести во время засыпки пресс-порошков в пресс-форму может происходить перераспределение гранулометрического состава. Гранулы большего размера, имеющие большую влажность в центре, будут располагаться ближе к периферии площади засыпки; мелкие – ближе к центру. Это приведет к разной плотности изделия в указанных участках, уменьшение плотности на периферийных участках произойдет из-за большего содержания воды и пор, а в дальнейшем – к сколам и осыпаниям острых кромок изделий.

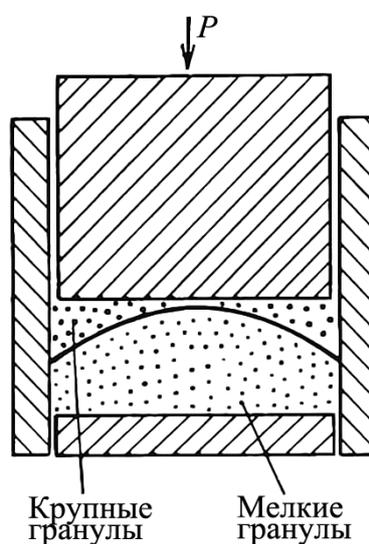


Рис. 96. Распределение гранул при засыпке в пресс-форму

Пресс-порошки, полученные методом распылительной сушки суспензий, имеют еще ряд преимуществ и специфических особенностей. Использование таких пресс-порошков повышает стойкость пресс-форм.

Даже на таких сложных по конфигурации изделиях, как броневые сердечники, она увеличивается в 1,5 раза и более. Однако при прес-совании в ряде случаев требуется увеличение удельных давлений до 10%. Отпрессованные детали имеют несколько меньшую механическую прочность и требуют более осторожного обращения при укладке и транспортировке. Это проявляется тем больше, чем значительнее были термические удары и коркообразование на гранулах во время распылительной сушки. Повышение активности порошков при введении в технологию мокрого помола и ПАВ влияет на усадку материала при спекании. В Mn–Zn ферритах это выражается в увеличении коэффициента усадки на 1,5–2,0% и требует соответствующих изменений размеров пресс-оснастки. В то же время значение коэффициента усадки сужается и стабилизируется. Спекание изделий следует проводить при более низких температурах и меньшем времени выдержки. Это позволило получить высокий процент выхода годных Mn–Zn ферритов.

Технологические режимы при спекании Mn–Zn ферритов зависят от химического состава и группы ферритов (табл. 11).

Таблица 11

Ориентировочные режимы спекания ферритов

Группа ферритов	Температура, °С	Выдержка, ч	K_{yc}	μ_n	Температура выгрузки, °С
I	380–1300	4–6	1,12–1,16	3000–6000	200
II	300–1170	4–6	1,10–1,16	700–2000	200

Скорости нагрева и охлаждения зависят от объема изделий (площади поперечного сечения), подлежащих прогреву. Если площадь не превышает 1 см², то скорость должна быть 200–300 К/ч, при большем сечении – 50–200 К/ч.

Время нагрева до окончательной температуры спекания после достижения 1000°С должно быть не менее часа. При охлаждении должны строго выполняться вакуумные программы (рис. 94). Ферриты обжигают обычно в туннельных печах с контролируемой азотно-кислородной средой; реже (прецизионные ферриты) – в вакуумных печах.

8.5. Влияние предыстории порошков на свойства ферритных изделий

Характерной особенностью производства ферритов является применение порошков с различной предысторией – полученных оксидным, солевым или соосажденным методами. Различные исходные компоненты, температурные превращения и условия образования твердых растворов определяют различия их физико-химических и технологических свойств, условия рекристаллизации и поведение материалов на всех стадиях производственного цикла (предварительного синтеза, измельчения, приготовления суспензий, гранулирования, формования и спекания). Предыстория порошка существенно влияет на формирование микроструктуры (размеры и форму зерен, пористость, однородность, распределение ионов по подрешеткам шпинели) и электромагнитные параметры изделий. Независимо от способа получения порошка ферриты должны иметь одинаковые электромагнитные параметры, диапазоны которых регламентированы техническими условиями и стандартами.

Сравнительная характеристика порошков, полученных разными методами, приведена в табл. 12.

Таблица 12

Физико-химические свойства ферритовых порошков и суспензий

Метод получения	Порошки					Суспензии		
	$\tau_{хим},$ с	$S_{уд},$ м ² /г	$d_{ср},$ мкм	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3,$ %	$\sigma_s \cdot 10^{-7},$ Тл·м ³ /кг	$W, \%$	$\gamma_3, \text{г/см}^3$	$k = \tau_2/\tau_1$
Оксидный	35	0,72	2,00	50	9,3	28–33	2,20–2,06	1,07–7,6/7,1
Солевой	43	0,67	2,19	–	17,9	38–41	1,95–1,80	1,17–9,5/8,1
Соосаждения	26	1,07	1,35	37	24,6	25–28	2,40–2,25	1,20–8,0/6,7

Анализ свойств порошков по табл. 12 позволяет сделать вывод, что большей химической активностью обладают материалы, полученные соосаждением. Это наблюдается по ряду показателей: у них самые высокие значения удельной намагниченности (меньше содержание $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) и дисперсности, они быстрее растворяются в кислотах. Сильное влияние на технологичность порошков оказывает фаза $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Если $\alpha < 30\%$, то прессуемость изделий ухудшается (порошки жесткие). Оптимально содержание $\alpha = 40\text{--}50\%$.

Электронные фотографии, по которым определялся средний размер частиц $d_{ср}$, показывает, что явление конгломерации имеет место во всех порошках, но в разной степени. Наиболее сильно оно для ок-

сидных композиций, где размеры конгломератов достигают 50–60 мкм и более, минимально – для соосажденных порошков (10–15 мкм).

С такими выводами согласуются и результаты дифференциально-термического анализа. Дериватограммы показали, что экзотермический эффект при $T = 560^\circ\text{C}$, характеризующий окисление шпинели и переход $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$, у осажденных композиций имеет более острый пик, указывая на более быстрое протекание химического превращения Mn. Второй подобный пик, характеризующий начало шпинелеобразования, наблюдается при $T = 740^\circ\text{C}$ для осажденных порошков и $T = 840^\circ\text{C}$ – для солевых и оксидных, т. е. в первом случае шпинель начинает образовываться при более низких температурах, материал имеет высокую химическую активность.

Метод получения порошка отражается и на свойствах приготовленных суспензий (табл. 12), основным критерием которых выбрана возможность распыления механическими форсунками (первая текучесть должна находиться в пределах 7–8 с). Для обеспечения этого показателя для каждого порошка в суспензии требуется своя влажность и разница здесь довольно значительная. Между солевыми и соосажденными порошками она отличается примерно в 1,5 раза. В случае оксидных порошков можно получить суспензии с небольшой влажностью и хорошей стабильностью реологии ($K = 1,07$), что весьма важно для распылительной сушки. Суспензии солевых порошков для обеспечения распыления требуют большей влажности (37–41 против 28–33% для оксидных) и стабильность их хуже ($K = 1,17$). Из соосажденных материалов получают очень плотные суспензии при невысокой влажности (25–28%), но стабильность их низкая ($K = 1,2$). При распылительной сушке наиболее технологичны суспензии из оксидных композиций. Их невысокая влажность требует более низких температур сушки, что позволяет увеличивать пластичность пресс-порошков. Для таких суспензий значительно легче подобрать факел распыла правильной формы, что повышает стабильность процесса получения пресс-порошков и выход годного гранулированного продукта. Подбор факела распыла и ведение процесса на основе соосажденных композиций затруднены. Солевые материалы в этом отношении занимают промежуточное положение. На практике для повышения технологичности ферритовых порошков и улучшения электромагнитных параметров изделий часто делают смеси материалов, полученных разными методами, например оксидных и солевых.

Предыстория материала сказывается на всех характеристиках пресс-порошков (полученных через металлические сита) и отпрессованных заготовок (табл. 13).

Характеристики ферритовых материалов

Метод получения	Пресс-порошки				Прессованные изделия		
	$\gamma_{п/п,3}$ г/см ³	α_1 , град	$K_{пл}$	W , %	$\gamma_{пр,3}$ г/см ³	пористость, %	механическая прочность, %
Оксидный	1,06	25	0,96	1,1	3,0	33,8	3,0
Солевой	1,29	23	0,96	1,0	3,1	17,9	1,9
Соосаждения	1,70	20	0,95	1,2	3,3	13,0	1,0

Несмотря на лучшие показатели пресс-порошков, полученных соосаждением, время их гранулирования больше, чем для двух других композиций. Масса порошка с ПВС сильно агломерируется, быстро подсыхает и с трудом проходит через ячейки сит. Очевидно, это можно связать с высокой адсорбционной способностью и адгезией порошков.

На показатели пресс-порошков и их прессуемость сильное влияние оказывает остаточная влажность, которая может иметь значения 0,5–2,0% и более. Поэтому для материалов, указанных в табл. 13, она была доведена до минимальной разницы, не превышающей 0,1–0,2%. Распределение гранул по размерам показано на рис. 97.

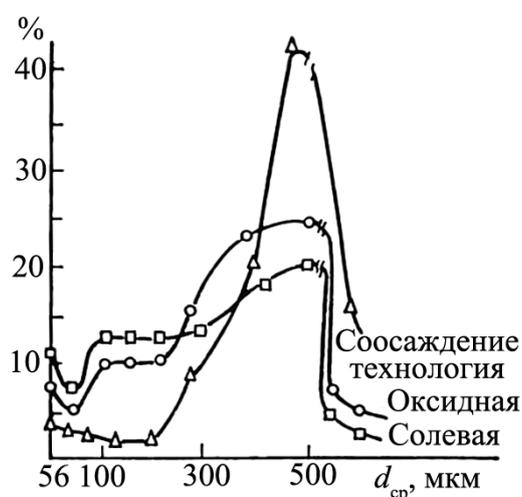


Рис. 97. Гранулометрический состав ферритовых пресс-порошков

Лучшими показателями обладают осажденные композиции. У них меньше (до 3%) пылевидных фракций (<56 мкм), затрудняющих процесс прессования, более округлая форма, высокая насыпная масса, меньший угол естественного откоса, характеризующий сыпучесть, прессованные изделия получают более плотные, с меньшей пористостью.

Несколько ниже эти показатели у солевых композиций и еще хуже – у оксидных. Количество пыльных фракций у оксидных композиций составляет до 7–8%, солевых – по 10–12%.

Наименьшая насыпная масса ($1,06 \text{ г/см}^3$) и низкая сыпучесть ($\alpha = 25^\circ$) наблюдаются у оксидных композиций.

Данные по пресс-порошкам и прессованным изделиям хорошо согласуются между собой.

Свойства пресс-порошков существенно изменяются при получении их методом распылительной сушки. Все показатели улучшаются, но по-разному; лучшими по технологичности становятся оксидные порошки (увеличиваются насыпная масса и сыпучесть по отношению к методу просеивания через сита, улучшается прессуемость). Хорошее сочетание технологических свойств дают смеси оксидных и солевых порошков. Пресс-порошки соосажденных композиций хотя и повышают насыпную массу и сыпучесть, но хорошей стабильностью при прессовании не отличаются, предрасположены к трещинообразованию и заготовки из них менее прочны.

Следует особо указать на большое влияние гранулометрического состава пресс-порошка (независимо от метода его приготовления) на технологичность и свойства изделий. Любой метод обуславливает получение определенной массы пыльных ($<50 \text{ мкм}$) фракций. Установлено, что отделение их от общей массы пресс-порошка значительно улучшает прессуемость, повышает плотность и улучшает электромагнитные параметры изделий. Для ферритов, например, это эффективный метод повышения μ_n снижения $\text{tg}\delta$ и улучшения термостабильности. Однако отделение пыльных фракций в производственных условиях весьма сложная, хотя и актуальная проблема. Вопрос можно решить с помощью создания специального оборудования.

Определенный вклад вносит предыстория порошков на формирование структуры, свойства и электромагнитные параметры готовых ферритов при спекании по различным режимам (табл. 14 и 15).

Спекание изделий проводилось в туннельных толкательных печах с защитной атмосферой и электрическим нагревом. Варьировались температура, скорость прохождения изделий через зону обжига и газовый режим охлаждения. Нагрев и выдержка проводились в воздушной, охлаждение – в азотнокислой среде с уменьшающимся парциальным давлением кислорода P_{O_2} , по закону $\lg P_{O_2} = A - B / T$. Изделия оценивались: по K_{yc} , $\gamma_{сп}$, S_{cp} (по микрошлифам), Π , μ_n и $\text{tg}\delta / \mu_n$. Анализ приведенных в таблицах результатов хорошо иллюстрирует влияние метода получения порошка на свойства ферритов.

Таблица 14

Технологические режимы спекания ферритов 2000НМ

Режим	$T_{\text{сп}}, ^\circ\text{C}$	Цикл толкания, мин	Продолжительность спекания, ч	Содержание O_2 в контрольной точке $T = 1070^\circ\text{C}$, %
I	1260	23	3,50	0,1
II	1290	26	4,25	0,4–0,6
III	1310	32	5,00	0,1

Таблица 15

Характеристики ферритов 2000НМ

Показатель	Способ получения										
	оксидный			солевой			соосаждения				
	I	II	III	I	II	III	I	II	III		
K_{yc}	1,13	1,14	1,13	1,10	1,12	1,10	1,08	1,08	1,08		
$\gamma_{\text{сп}}, \text{г/см}^3$	4,16	4,21	4,19	4,21	4,00	4,18	4,18	4,24	4,21		
П, %	22,40	12,80	11,60	18,70	19,20	29,70	29,70	23,80	27,50		
$S_{\text{cp}}, \text{мкм}^2$	19,20	18,30	35,00	18,90	27,00	16,70	16,70	15,90	23,00		
$\mu_{\text{н}}$	1426	1447	1812	1696	1027	2157	1578	1332	1973		
$\text{tg}\delta/\mu_{\text{н}} \cdot 10^{-6}$	$H, \text{А/м}$	0,8	7	6	7	4	4	4	4	7	4
		8	20	18	20	14	14	10	10	17	10

Для соосажденных композиций характерны наименьший (1,08) и стабильный коэффициент усадки, сравнительно однородные кажущаяся плотность (4,18–4,24 г/см³), $S_{\text{cp}} = 15,9\text{--}23,0 \text{ мкм}^2$. Однако велика пористость (23,8–29,7%). По микрошлифам просматривается коалесценция пор, очевидно следствие высокой активности порошка. Сравнение электромагнитных параметров изделий, спеченных по разным режимам, показывает неплохую стабильность проницаемости и потерь, а также усадки материала. Для достижения высокой $\mu_{\text{н}}$ требуется высокая температура спекания. Синтез ферритов, полученных осаждением солей и гидроокисей, имеет несколько иную кинетику. Изучение фазового состава порошков после соосаждения показывает, что эти продукты рентгеноаморфны, но они не являются механической смесью; их состояние является некоторым переходным от простой смеси к химическому соединению.

Твердые растворы в этих композициях образуются еще на стадии химической реакции, т. е. до начала спекания. Это создает благоприятные условия для протекания процесса ферритизации, так как позволяет избежать наиболее медленной стадии спекания – диффузии реа-

гирующих компонентов через слой продуктов, как это происходит в оксидной технологии. Температура спекания снижается и образуются ферриты несовершенной структуры с большим количеством дефектов. Для частичного их устранения, повышения однородности состава и структуры положительное влияние может оказать прокаливание ферритов при $T = 800\text{--}1000^\circ\text{C}$, т. е. при температуре начала синтеза твердых растворов из оксидов. Механизм и кинетика образования ферритов из соосажденных порошков исследованы недостаточно. Известны случаи образования ферритов при $400\text{--}500^\circ\text{C}$, а в автоклавах с давлением 0,1 МПа – при температуре 100°C и даже в процессе старения при комнатной температуре.

Солевые материалы после спекания имеют максимальный разброс плотности структуры ($3,90\text{--}4,21\text{ г/см}^3$) и $K_{\text{vc}} = 1,10\text{--}1,12$ и более. Значения $\mu_{\text{н}}$ здесь максимальны, хотя зависят от режима спекания. К достоинствам ферритов из солевых порошков следует отнести минимальные значения и лучшую однородность электромагнитных потерь при разных режимах спекания. Этому способствует хорошая однородность химического состава материала. Это можно заметить еще при предварительном обжиге шихты, когда при невысоких значениях S_0 и химической активности порошок имеет большие значения σ_s (табл. 12).

Ферритовые материалы, изготовленные по оксидному методу, отличаются удовлетворительной однородностью свойств, но они весьма чувствительны к режимам спекания и имеют повышенный уровень магнитных потерь. Однако для получения ферритов не требуется высоких температур обжига.

Для всех методов изготовления порошков отдельные режимы спекания изделий обуславливают получение параметров, не соответствующих техническим требованиям. В этом особенность технологии ферритов. На практике широко используют метод аттестации порошков, во время которого экспериментально для каждого случая подбирают режимы спекания изделий, обеспечивающие лучшее сочетание требуемых электромагнитных параметров.

Полученные результаты характеризуют конкретные партии ферритовых порошков и при смене сырья они могут отклоняться в ту или иную сторону, так как между отдельными партиями, изготовленными даже одним способом, есть различия, вызванные колебаниями содержания примесей, физико-химического состояния и технологических режимов изготовления. При этом принципиальные отличия сохраняют установленные зависимости для каждого метода получения ферритовых порошков.

Глава 9. КЕРАМИЧЕСКИЕ КОНДЕНСАТОРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ КОНДЕНСАТОРОВ

(Лекции 15–17)

9.1. Сегнетоэлектрические вещества

Среди многочисленных сегнетоэлектриков нас интересуют такие вещества, которые могут быть основой керамических материалов, т. е. разнообразные оксидные соединения, относящиеся к сегнетоэлектрикам типа смещения. Можно сформулировать определенные требования к составу и структуре веществ, в которых может возникнуть спонтанная поляризация.

К ним относятся:

- высокая поляризуемость ионов и их высокий заряд;
- структура кристаллической решетки, допускающая смещение ионов из положения равновесия в одном направлении в различных элементарных ячейках;
- высокие внутренние поля, т. е. высокий фактор Лоренца;
- отрицательный температурный коэффициент диэлектрической проницаемости в параэлектрической фазе.

Этим требованиям во многом удовлетворяют соединения со структурами типа рутила, перовскита и родственных им, основным мотивом которых является наличие кислородных октаэдров, соединенных друг с другом. Такие вещества называются соединениями кислородно-октаэдрического типа.

Сегнетоэлектриками кислородно-октаэдрического типа предпочтительно являются вещества, структура которых содержит цепочки кислородных октаэдров, соединенных между собой вершинами. В центре кислородных октаэдров находятся катионы со структурой электронных оболочек благородного газа после отдачи валентных s и d -электронов. Вне октаэдров расположены высокополяризуемые катионы, т. е. катионы с большим ионным радиусом. Катионы в центре октаэдров: Ti^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} , V^{5+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , Mo^{6+} , W^{6+} , Re^{7+} . Неоктаэдрические катионы: Ba^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , K^+ , Na^+ и некоторые другие. Этот критерий не является абсолютным, однако он охватывает практически все наиболее интересные для техники соединения.

Рассмотрим основные структурные семейства кислородно-октаэдрических сегнетоэлектриков. Наиболее распространены сегнетоэлектрики кислородно-октаэдрического типа со структурой перовскита, в которой кристаллизуются оксидные сегнетоэлектрики с общей формулой ABO_3 (рис. 98, 99). Структура представляет собой цепочки октаэдров BO_6 , соединенных между собой вершинами, которые вытянуты во всех трех главных кристаллографических направлениях. В этих направлениях может устанавливаться спонтанная поляризация. В промежутках между октаэдрами (в кубооктаэдрах) расположены катионы А с большим ионным радиусом.

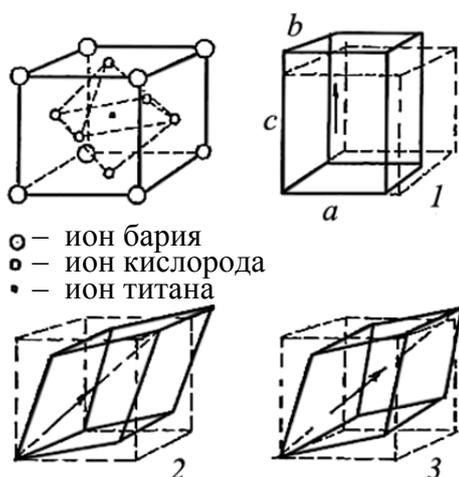


Рис. 98. Элементарная ячейка титаната бария и ее деформация при фазовых переходах в тетрагональную (1), ромбическую (2), ромбоэдрическую (3) фазы

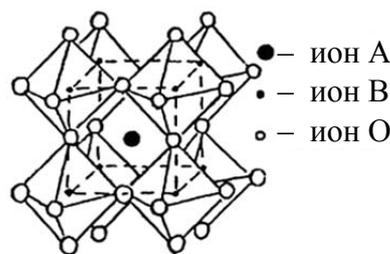


Рис. 99. Структурный тип перовскита

Размеры ионов, составляющих решетку перовскита, должны удовлетворять геометрическому критерию (так называемому толеранц-фактору):

$$t_1 < t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} < t_2, \quad (95)$$

где R_A , R_B и R_O – радиусы ионов А, В и кислорода соответственно.

Это соотношение легко получить из рассмотрения соотношений размеров стороны куба и диагонали его грани при условии плотнейшей упаковки ионов. Практически $t_1 = 0,8$, а $t_2 = 1,03$.

В табл. 16 приведены свойства некоторых сегнетоэлектриков со структурой перовскита.

Характеристики некоторых сегнетоэлектриков со структурой перовскита

Формула соединения	Температура точки Кюри, °С
BaTiO ₃	120
PbTiO ₃	500
KNbO ₃	435
CdTiO ₃	-220

Большое значение для практики имеют соединения сложного состава со структурой перовскита, в которых места в октаэдрических и кубооктаэдрических положениях заняты ионами разного сорта. Такие соединения имеют общую формулу:



Условием для существования этих веществ как соединений является соблюдение геометрического критерия по формуле (95) и электронной нейтральности решетки.

Необходимо также, чтобы ионы А и В имели склонность к данному координационному числу, т. е. одинаковый характер химической связи. Примеры соединений сложного состава со структурой перовскита приведены в табл. 17.

Примеры соединений сложного состава со структурой перовскита

Формула соединения	Температура точки Кюри, °С
Na ⁺ _{0,5} Bi ³⁺ _{0,5} TiO ₃	320
K ⁺ _{0,5} Bi ³⁺ _{0,5} TiO ₃	380
PbMg ²⁺ _{1/3} Nb ⁵⁺ _{2/3} O ₃	-15
PbNi ²⁺ _{1/2} Nb ⁵⁺ _{2/3} O ₃	-120
PbSc ³⁺ _{0,5} Nb ⁵⁺ _{0,5} O ₃	100
PbFe ³⁺ _{0,5} Nb ⁵⁺ _{0,5} O ₃	110

В структуре тетрагональной кислородной калиево-вольфрамовой бронзы кристаллизуются многие соединения с общими формулами АВ₂О₆ и А₆В₁₀О₃₀. Эта структура (рис. 100) характерна цепочками кислородных октаэдров, соединенных вершинами и вытянутых в направлении [110], в котором и устанавливается спонтанная поляризация. Октаэдры образуют 4- и 5-членные кольца, в которых располагаются неоктаэдрические катионы. Наиболее известные сегнетоэлектрики с этой структурой – метаниобат свинца PbNb₂O₆ и метатанталат свинца PbTa₂O₆, имеющие температуры точки Кюри 570°С и 250°С соответственно.

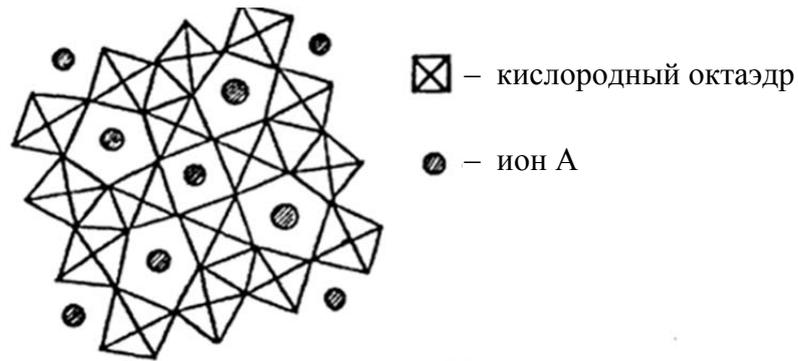


Рис. 100. Проекция структуры типа тетрагональной калиево-вольфрамовой бронзы на плоскость [001]

Сегнетоэлектрики со слоистой перовскитоподобной структурой имеют общие формулы – $A_{m-1}Bi_2M_mO_{3m+3}$, $A_{m+1}M_mO_{3m+1}$, $A_mM_mO_{3m+2}$, где А – Bi^{3+} , Va^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , K^+ и другие, а В – ионы, способные занимать кислородный октаэдр. Сама структура представляет собой слои структуры перовскита, перемежающиеся слоями оксидов ионов А и В. В сегнетоэлектрической фазе решетка этих соединений является ромбической или моноклинной. Спонтанная поляризация устанавливается в плоскости перовскитоподобных слоев. Примеры сегнетоэлектриков со слоистой перовскитоподобной структурой представлены в табл. 18.

Таблица 18

Примеры сегнетоэлектриков со слоистой перовскитоподобной структурой

Формула соединения	Температура точки Кюри, °С
$PbBi_2Nb_2O_9$	540
$Bi_4Ti_3O_{12}$	675
$Va_2Bi_4Ti_5O_{18}$	329
$Sr_2Ta_2O_7$	-90
$Sr_2Nb_2O_7$	1342
$La_2Ti_2O_7$	1550

Некоторые сегнетоэлектрики кристаллизуются в структуре пирохлора, рис. 101.

Общая формула кислородных соединений со структурой пирохлора – $A_2B_2O_7$. Основной мотив структуры представляет собой взаимно перпендикулярные цепочки кислородных октаэдров, соединенных вершинами.

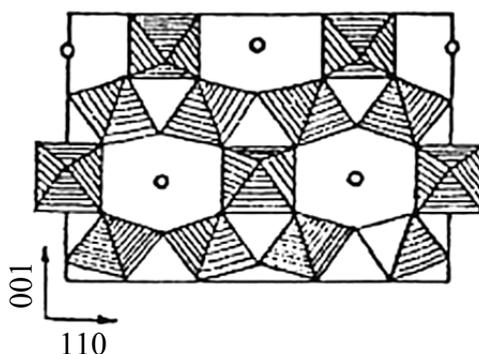


Рис. 101. Проекция структуры типа пирохлора на плоскость $[110]$. Заштрихованы кислородные октаэдры с центральными ионами В; \circ – ионы А

Наиболее известный сегнетоэлектрик структуры пирохлора – пирониобат кадмия $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ с точкой Кюри -110°C . Важны для практических применений также ниобат и танталат лития LiNbO_3 и LiTaO_3 , имеющие температуру точки Кюри соответственно 1210°C и 655°C . Соединения имеют ромбоэдрическую решетку, близкую к решетке перовскита.

9.1.1. Понятие об антисегнетоэлектриках

Антисегнетоэлектриками называются кристаллы, в которых при фазовом переходе ионы в соседних элементарных ячейках смещаются из положения равновесия не параллельно, а антипараллельно. При этом, естественно, спонтанная поляризация всего кристалла равна нулю. В таком кристалле трансляционная симметрия соблюдается для удвоенной или более сложной элементарной ячейки, что выявляется при рентгеноструктурных исследованиях. Схема кристалла антисегнетоэлектрика приведена на рис. 102.

Поскольку спонтанная поляризация в антисегнетоэлектриках отсутствует, то в них отсутствуют доменная структура и связанные с ней свойства (полевые зависимости ϵ и $\text{tg}\delta$, пьезоэффект, старение и др.). При воздействии сильных полей антисегнетоэлектрик может перейти в сегнетоэлектрическое состояние, что проявляется в так называемых двойных петлях диэлектрического гистерезиса (рис. 103). При уменьшении напряженности поля вновь возникает антисегнетоэлектрическое состояние.

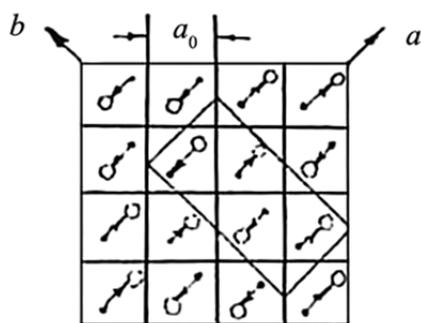


Рис. 102. Проекция на плоскость [001] антисегнетоэлектрической структуры PbZrO_3 . Стрелки показывают направление сдвигов ионов свинца. Каждый квадрат соответствует элементарной ячейке с параметром a_0 , содержащей формульную единицу PbZrO_3 . Сплошной линией обведена проекция ромбической элементарной ячейки

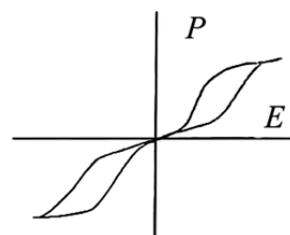


Рис. 103. Двойная петля диэлектрического гистерезиса антисегнетоэлектрика

В табл. 19 приведены характеристики некоторых антисегнетоэлектриков кислородно-октаэдрического типа.

Таблица 19

Антисегнетоэлектрики кислородно-октаэдрического типа

Формула соединения	Температура точки Кюри, °C
PbZrO_3	230
NaNbO_3	354
$\text{PbMg}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{O}_3$	39
$\text{PbCo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{O}_3$	30
$\text{Pb}_3\text{V}_2\text{O}_8$	100

Антисегнетоэлектрикам присущи: максимум в температурной зависимости диэлектрической проницаемости, аномалия температурной зависимости коэффициента термического расширения в точке фазового перехода, закон Кюри–Вейсса в параэлектрической фазе и некоторые другие особенности, свойственные сегнетоэлектрикам.

9.1.2. Сегнетоэлектрики с размытым фазовым переходом

В бинарных или многокомпонентных системах сегнетоэлектрических и несегнетоэлектрических соединений наблюдается, как правило, монотонная зависимость температуры точки Кюри от концентрации исходных соединений (рис. 104).

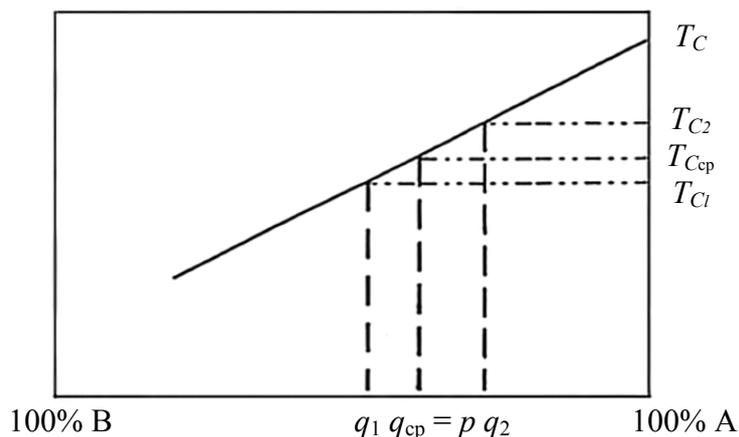


Рис. 104. Сегнетоэлектрики с размытым фазовым переходом.
Зависимость температуры точки Кюри твердого раствора
веществ А и В от концентрации компонентов

В этом случае, если при образовании твердых растворов соединений сложного состава ионы, занимающие одинаковые кристаллографические положения, расположены неупорядоченно, возникают микрообласти, обедненные или обогащенные ионами одного сорта, т. е. так называемые флуктуации состава. При этом, как видно из диаграммы рис. 104, каждой микрообласти кристалла с концентрацией компонентов q_i будет соответствовать присущая ей температура точки Кюри T_C , а фазовый переход кристалла будет «размыт» на некоторую область температур ΔT (часто называемую «областью Кюри»).

Вследствие размытия фазового перехода температурная зависимость диэлектрической проницаемости будет сглаженной (рис. 105).

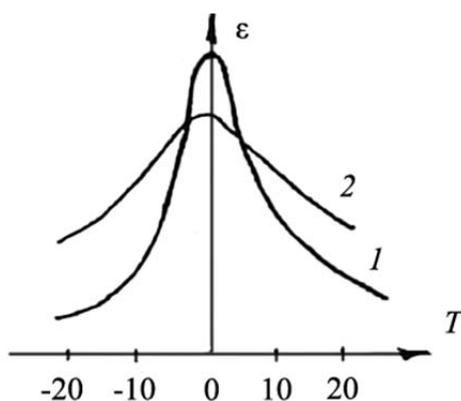


Рис. 105. Температурная зависимость
диэлектрической проницаемости
для сегнетоэлектрика:
1 – с «неразмытым» фазовым переходом;
2 – с размытым фазовым переходом

Эффект размытия фазового перехода имеет большое значение для применения сегнетоэлектриков в конденсаторостроении.

Электрические свойства сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом имеют некоторые особенности, наиболее значимые из которых следующие.

1. Закон Кюри–Вейсса не выполняется. Диэлектрическая проницаемость при температурах выше точки Кюри зависит от квадрата разности температур:

$$1 / \varepsilon = A + B(T - T_C)^2, \quad (97)$$

где T_C – температура точки Кюри, соответствующая «макроскопической» концентрации компонентов (рис. 105).

2. Диэлектрическая проницаемость и $\text{tg}\delta$ зависят от частоты уже в диапазоне звуковых и радиочастот, причем эти зависимости носят характер релаксационной поляризации (рис. 106).

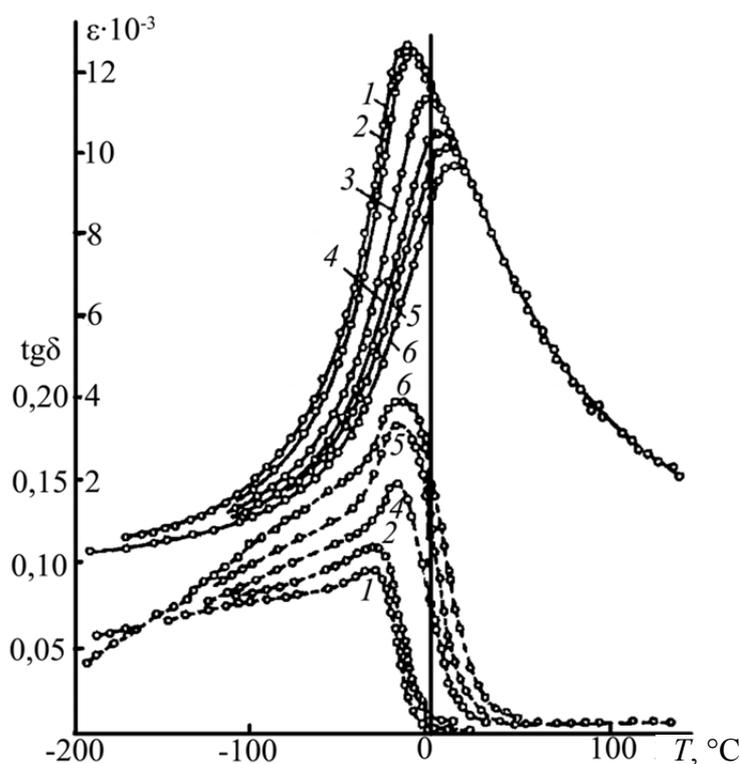


Рис. 106. Температурная зависимость ε (сплошные линии) и $\text{tg}\delta$ (пунктирные линии) ниобата свинца-магния:
 1 – 0,4 кГц; 2 – 1 кГц; 3 – 45 кГц;
 4 – 450 кГц; 5 – 1500 кГц; 6 – 4500 кГц

Наиболее хорошо изученным сегнетоэлектриком с размытым фазовым переходом является ниобат свинца-магния $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$, в котором в октаэдрических положениях неупорядоченно находятся ионы Mg^{2+} и Nb^{5+} . Зависимости $\epsilon(T)$ и $\text{tg}\delta(T)$ для этого соединения приведены на рис. 106.

В области температур, близких к T_C , плавно изменяются такие характеристики сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом, как пьезомодуль, спонтанная поляризация, коэрцитивное поле и другие. Доменная структура проявляется при температурах ниже «области Кюри» под действием электрического поля.

Объяснение особых электрических характеристик сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом может быть дано, если предположить, что в «области Кюри» положения равновесия полярных областей и границ между ними разделены потенциальным барьером. Это обстоятельство обуславливает их переориентацию или движение границ в электрическом поле с преодолением потенциального барьера и, соответственно, поляризацию подобно тепловой ионной релаксационной поляризации; при этом число релаксаторов зависит от температуры.

9.2. Классификация керамических конденсаторных материалов и общие принципы их получения

Керамические конденсаторные материалы классифицируются по типам, классам, группам и категориям в соответствии с отраслевым стандартом ОСТ 11 0309–86 «Материалы керамические для изделий электронной техники. Технические условия». Поскольку этот стандарт охватывает материалы, применяемые не только для конденсаторов, то его содержание несколько отличается от классификационных документов на конденсаторы.

По назначению керамические материалы подразделяются на следующие три типа:

А – для конденсаторов типа 1;

Б – для конденсаторов типа 2;

В – для керамических деталей изделий электронной техники (установочных деталей).

Для материалов типа А основным классификационным признаком является температурный коэффициент емкости (ТКЕ); по этому при-

знаку материалы подразделяются на классы и группы в соответствии с номинальными значениями ТКЕ конденсаторов. Кроме того, для материалов типа А нормируются:

- диэлектрическая проницаемость при температуре $(+20\pm 5)^\circ\text{C}$;
- $\text{tg}\delta$ при температуре $(+25\pm 10)^\circ\text{C}$ и при одной из крайних положительных температур;
- удельное объемное сопротивление при 100°C или 155°C ;
- электрическая прочность;
- предел прочности при статическом изгибе;
- температурный коэффициент линейного расширения.

Для материалов типа Б основным классификационным признаком является относительное изменение диэлектрической проницаемости в интервале температур от -40 до $+85^\circ\text{C}$, едином для всех материалов; по этому признаку они разделяются на классы и группы в соответствии с группами температурной стабильности конденсаторов. Для материалов типа Б нормируются те же характеристики, что и для материалов типа А; дополнительно к ним проверяется относительное изменение реверсивной диэлектрической проницаемости при изменении напряженности постоянного электрического поля от 0 до $0,5$ МВ/м.

Для материалов типа В классификационными признаками являются значения механической прочности и коэффициента линейного расширения. Для них нормируются те же характеристики, что и для материалов типа А.

По величине интервала рабочих температур материалы подразделяются на категории. Нижняя температура всех категорий составляет -60°C , верхняя температура для категорий: 1 – $+85^\circ\text{C}$; 2 – $+100^\circ\text{C}$; 3 – $+125^\circ\text{C}$; 4 – $+155^\circ\text{C}$; 5 – $+200^\circ\text{C}$; 6 – $+300^\circ\text{C}$. Классификация керамических конденсаторных и установочных материалов не накладывает никаких ограничений на их химический состав или микроструктуру.

Разнообразие свойств материалов предопределяет их различие по структуре и химическому составу. Тем не менее, имеются некоторые общие принципы получения керамических диэлектриков с высокими электрофизическими свойствами.

Общими для всех керамических материалов с высокой диэлектрической проницаемостью являются структуры и соединения кислородно-октаэдрического типа, удовлетворяющие критерию существования сегнетоэлектриков. Это положение базируется на динамической теории сегнетоэлектричества, согласно которой сегнетоэлектрический фазовый переход является следствием неустойчивости структуры кристаллов

относительно низкочастотных мягких мод поперечных оптических колебаний кристаллической решетки. В то же время именно эти колебания, согласно обобщенной формуле Лиддена–Сакса–Теллера, вносят наибольший вклад в статическую диэлектрическую проницаемость кристаллов. Кроме этого, некоторые характерные черты систем сегнетоэлектрических твердых растворов могут оказаться полезными и при поиске оптимальных составов высокочастотных материалов.

К ним относится роль морфотропных фазовых переходов (МФП) в системах твердых растворов. Под морфотропией понимается резкое, но закономерное изменение кристаллической формы и структуры вещества в зависимости от закономерного изменения химического состава.

При изучении сегнетоэлектриков установлено, что, как правило, составы, находящиеся на морфотропных фазовых границах (МФГ), имеют высокие диэлектрические и пьезоэлектрические свойства. Классическим примером высоких свойств на морфотропной фазовой границе является система $\text{PbTiO}_3\text{--PbZrO}_3$ (ЦТС), составы которой являются основой большинства серийных пьезоэлектрических материалов.

На рис. 107 представлена фазовая диаграмма твердых растворов системы $\text{PbTiO}_3\text{--PbZrO}_3$, из которой видно, что при содержании PbTiO_3 около 46 мол. % структура твердых растворов изменяется от тетрагональной к ромбоэдрической, т. е. происходит морфотропный фазовый переход, в области которого диэлектрическая проницаемость и пьезомодуль максимальны (рис. 108).

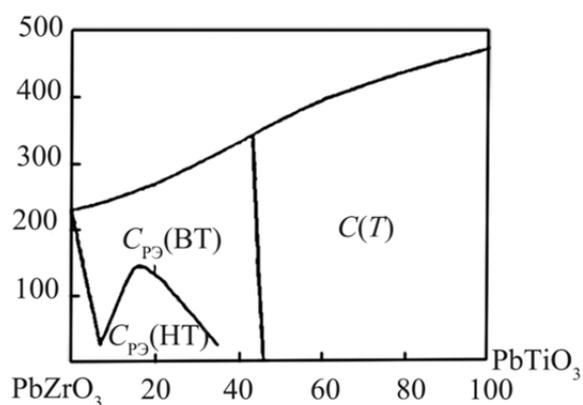


Рис. 107. Фазовая диаграмма системы $\text{PbTiO}_3\text{--PbZrO}_3$

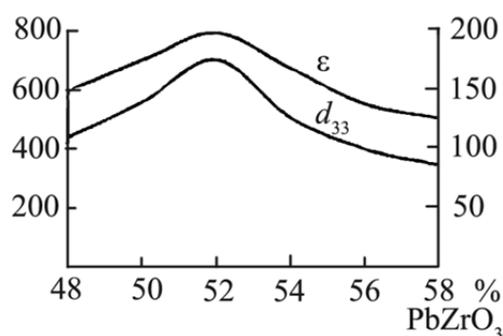


Рис. 108. Аномалии пьезомодуля и диэлектрической проницаемости в системе ЦТС в окрестностях морфотропного фазового перехода

Имеются и другие примеры достижения максимальных диэлектрических характеристик сегнетоэлектрических твердых растворов в области МФП. Экстремальные свойства сегнетоэлектриков на МФГ находят объяснение в рамках термодинамической теории, согласно которой выражение для свободной энергии тела представляется в виде сходящихся степенных рядов нескольких независимых переменных, например температуры, деформации и поляризации.

При рассмотрении сегнетоэлектрических фазовых переходов в качестве параметра упорядочения системы естественно выбрать поляризацию. В самом простейшем случае для одномерной системы без учета анизотропии кристалла, внутренних напряжений и при отсутствии пьезоэффекта выше точки Кюри такое разложение выглядит:

$$F = F_0 + \frac{\alpha}{2} p^2 + \frac{\beta}{4} p^4 + \frac{\gamma}{6} p^6 + \dots, \quad (98)$$

где F_0 – свободная энергия в параэлектрической фазе, не зависящая от поляризации; α , β и γ – коэффициенты в разложении.

Из условия минимума свободной энергии можно определить диэлектрическую проницаемость кристалла структуры перовскита в тетрагональной и ромбоэдрической фазе. Полагая, что спонтанная поляризация P_s и коэффициент β в разложении (98) в области, близкой к МФГ, линейно зависят от концентрации компонентов, можно получить, что для керамики в тетрагональной фазе:

$$\varepsilon \sim \alpha_T (x_0 - x)^{4/3}, \quad (99)$$

а в ромбоэдрической фазе:

$$\varepsilon \sim \alpha_{pЭ} (x_0 - x)^{4/3}, \quad (100)$$

т. е. ε возрастает с приближением к МФГ как со стороны тетрагональной фазы, так и со стороны ромбоэдрической фазы, и поэтому при МФГ ε имеет максимум.

Здесь α_T и $\alpha_{pЭ}$ – коэффициенты, определяемые характеристиками составов для тетрагональной и ромбоэдрической фаз; x – концентрация одного из компонентов; x_0 – концентрация, соответствующая положению МФГ.

Для несегнетоэлектрических систем твердых растворов приведенные соображения не имеют места, так как в них отсутствует спонтанная поляризация. Тем не менее, и для них наблюдаются в ряде случаев аномалии электрических свойств, связанные с МФП. Так, в системе $\text{SrZrO}_3\text{--CaTa}_2\text{O}_6$ при концентрации CaTa_2O_6 80 мол. % наблюдаются максимумы ε и ТКЕ на МФГ между структурами перовскита и калиево-

вольфрамовых бронз (рис. 109). Для сравнения в аналогичной системе $\text{SrZrO}_3\text{--SrTa}_2\text{O}_6$, где при этих концентрациях твердые растворы имеют структуру перовскита, экстремальных значений ϵ и ТКЕ не обнаружено.

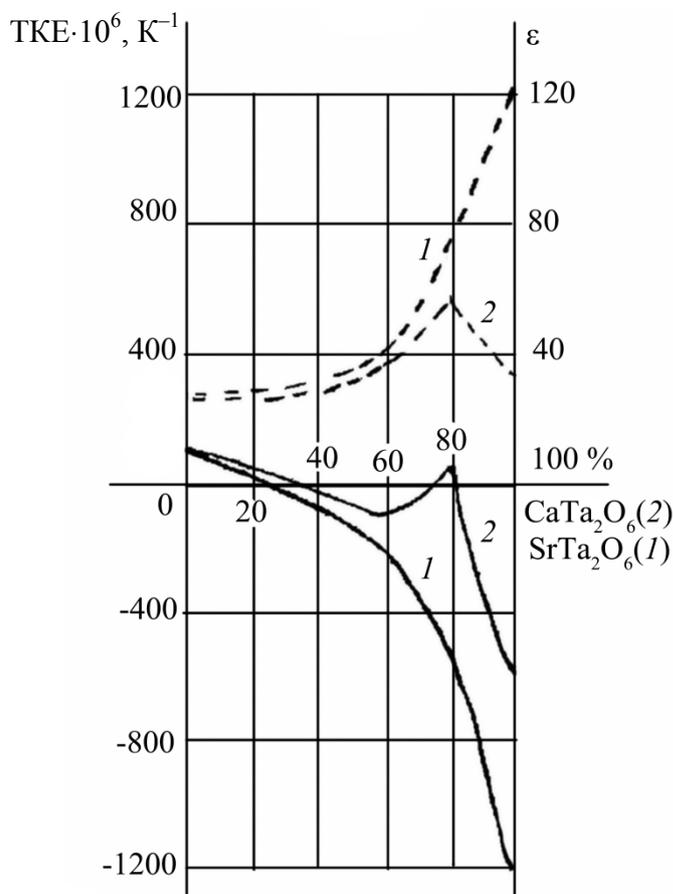


Рис. 109. Концентрационная зависимость ϵ и ТКЕ в системах $\text{SrZrO}_3\text{--SrTa}_2\text{O}_6$ (1) и $\text{SrZrO}_3\text{--CaTa}_2\text{O}_6$ (2).
Сплошные линии – ТКЕ; пунктирные линии – ϵ

Ниже при изложении свойств керамических высокочастотных материалов приведены другие примеры экстремальных значений характеристик несегнетоэлектрической керамики при МФП.

Объяснение этим фактам нужно искать в том, что структурные фазовые переходы в диэлектрических кристаллах (даже не связанные с возникновением спонтанной поляризации) связаны с перестройкой их электронной и фононной подсистем. Это приводит к необычайно высокой чувствительности веществ к достаточно слабым внешним воздействиям вблизи фазовых превращений, в том числе и к более сильному диэлектрическому «отклику» на приложенное электрическое поле.

9.2.1. Керамические материалы для конденсаторов первого типа – высокочастотная конденсаторная керамика

Требования к высокочастотной конденсаторной керамике:

1. Заданная величина температурного коэффициента диэлектрической проницаемости. Как правило, определяют не ТК ϵ материала, а ТК ϵ тестовых образцов у конденсаторов. В необходимых случаях можно определять и ТК ϵ , измерив предварительно коэффициент линейного расширения α_l .
2. Заданная величина диэлектрической проницаемости; в большинстве случаев стремятся к как можно большей величине ϵ при заданном ТК ϵ .
3. Наименьшая величина $\text{tg}\delta$.
4. Наибольшее значение удельного объемного сопротивления.
5. Наибольшие значения электрической и механической прочности, наименьшая склонность к электрохимическому старению.
6. Дешевизна исходных материалов.

9.2.2. Основные физико-химические принципы получения высокочастотной конденсаторной керамики

В большинстве случаев температурные коэффициенты диэлектрической проницаемости индивидуальных соединений, являющихся основой конденсаторной керамики, не соответствуют номинальным значениям ТК ϵ конденсаторов. Поэтому приходится сочетать две или более кристаллические фазы с различными по знаку значениями ТК ϵ или использовать твердые растворы, в которых при изменении соотношения между компонентами меняются ϵ и ТК ϵ , в то время как $\text{tg}\delta$ остается малым в широкой области концентраций.

Как правило, высокочастотная керамика не однофазна: имеется, помимо кристаллической, некоторое количество стекловидной фазы. Параметры таких керамических материалов в случае, когда свойства фаз не очень сильно различаются, лучше всего описываются логарифмическим законом смешения (формула Лихтенекера):

$$\lg \epsilon_{\text{эфф}} = \sum_{i=1}^n V_i \lg \epsilon_i, \quad (101)$$

где V_i – объемная концентрация i -й фазы; ϵ_i – ее диэлектрическая проницаемость.

При этом концентрационная зависимость ТКЕ определяется линейным законом:

$$\text{ТКЕ}_{\text{эфф}} = \sum_{i=1}^n V_i \cdot \text{ТКЕ}_i. \quad (102)$$

Примеры характеристик механических смесей оксидов приведены на рис. 110, где продемонстрированы степенная зависимость $\epsilon_{\text{эфф}}(V)$ и линейная зависимость $\text{ТКЕ}(V)$ в широком интервале концентраций смешиваемых веществ.

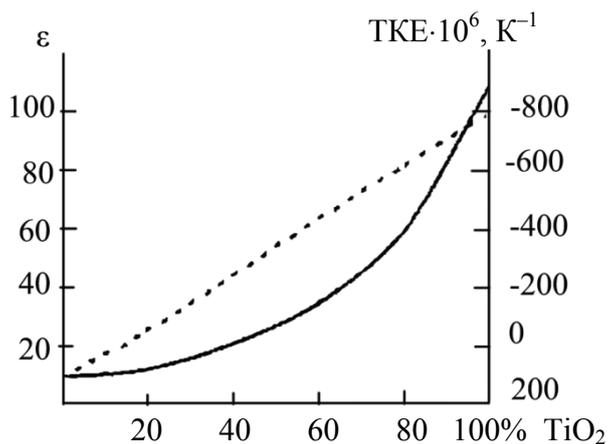


Рис. 110. Концентрационная зависимость ϵ (сплошная линия) и ТКЕ (пунктирная линия) механической смеси BeO–TiO₂

В настоящее время метод образования механических смесей различных кристаллических фаз с целью получения конденсаторной высокочастотной керамики с заданными свойствами применяется редко. Однако соотношения (101) и (102) широко используются при оценке электрических свойств керамических материалов, содержащих помимо основной кристаллической фазы малые количества примесных фаз.

При образовании твердых растворов наблюдается монотонное изменение их электрических свойств – ϵ и ТКЕ, хотя концентрационную зависимость этих параметров трудно описать какой-либо определенной математической формулой. Пример такой зависимости для системы LaAlO₃–CaTiO₃ приведен на рис. 111, из которого видно, как необходимо выбирать концентрации компонентов для получения требуемых значений ϵ и ТКЕ. С целью достижения заданных сочетаний этих параметров необходимо рассматривать несколько систем твердых растворов, хотя производству выгоднее, чтобы весь набор групп по ТКЕ высокочастотной керамики или их наибольшее число были реализованы с применением материалов одной системы.

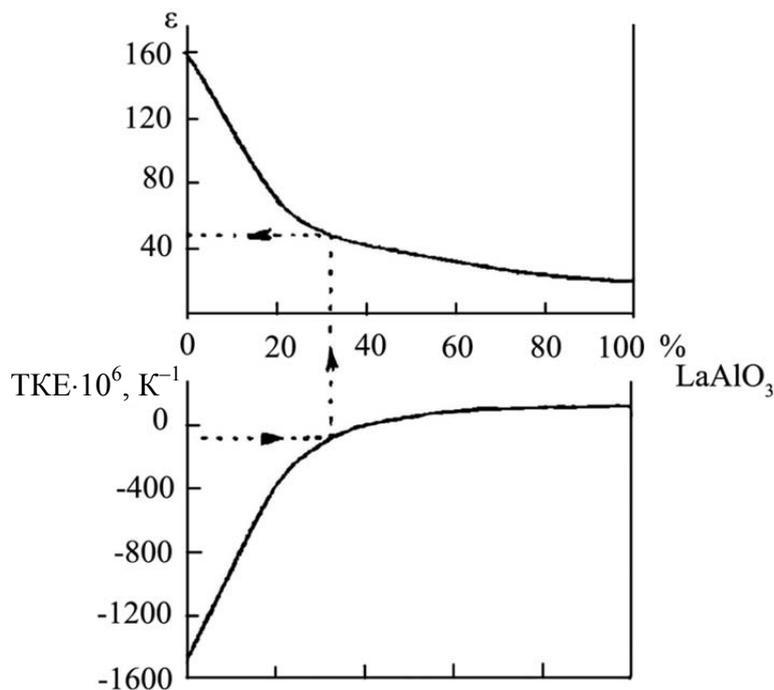


Рис. 111. Концентрационная зависимость ϵ и ТКЕ в системе $\text{LaAlO}_3\text{-CaTiO}_3$

В процессе разработки материала должны быть достигнуты не только его оптимальные электрофизические характеристики, но и высокие технологические свойства: низкая температура и широкий интервал температур спекания, возможность оформления конденсаторных заготовок различными технологическими приемами и т. п. Важной задачей является также обеспечение стабильности свойств материалов в широком интервале режимов обжига, т. е. обеспечение как можно более широкого «интервала свойств».

Снижение температуры спекания, расширение интервалов температур спекания и интервалов свойств достигается как введением в состав керамики малых добавок – минерализаторов, приводящих к интенсификации диффузионных процессов при твердофазном спекании или к инициированию жидкофазного спекания с минимальным количеством жидкой фазы, так и разработкой рациональной технологии синтеза исходных веществ и приготовления керамических масс.

Технология синтеза исходных соединений определяет однородность состава порошков этих соединений, их дисперсность и активность при спекании. В этой связи заслуживают внимания химические методы синтеза исходных соединений и твердых растворов для получения высокочастотной керамики. Химические методы получения керамических порошков основаны на том, что исходную шихту для

термообработки приготавливают путем выделения соединений из растворов за счет различных химических реакций. Как правило, химические методы получения исходных соединений имеют преимущество перед их термическим синтезом из оксидов и карбонатов металлов, обуславливая большую однородность порошков, уменьшение размеров частиц порошков до 1 мкм и менее, снижение температуры спекания керамических материалов. Более упорядоченная структура керамики из порошков, полученных химическими методами, приводит к улучшению ее электрофизических свойств и к повышению технологической стабильности характеристик. Особенно заметно уменьшается $\text{tg}\delta$ при повышенных температурах, что свидетельствует о более высокой степени упорядоченности и меньшей степени дефектности кристаллической фазы керамики.

9.2.3. Высокочастотные керамические конденсаторные материалы

Материалы системы $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$. В системе $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ существует соединение ZrTiO_4 и ограниченная область твердых растворов моноклинной ZrO_2 и TiO_2 в модификации рутила. Для получения конденсаторных материалов используется область составов $\text{ZrTiO}_4\text{-TiO}_2$.

Диоксид титана имеет три кристаллические модификации – рутил, брукит и анатаз. Характеристики этих модификаций приведены в табл. 20.

Таблица 20

Характеристики различных модификаций TiO_2 и некоторых титанатов

Наименование модификации	Сингония	Плотность, г/см ³	Диэлектрическая проницаемость при 20°C	Коэффициент термического расширения $\alpha_l \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$	Температура перехода в рутил, °C
Анатаз	Тетрагональная	3,9	31	4,7–8,2	915
Брукит	Ромбическая	3,9–4,0	78	14,5–22,9	650
Рутил	Тетрагональная	4,2–4,3	100	7,1–9,2	–
ZrTiO_4	Ромбическая	–	40	–100	–
CaTiO_3	Перовскит	–	150	–1500	–
SrTiO_3	Перовскит	–	250	–3000	–
BaZrO_3	Перовскит	–	38	–350	–
$2\text{BaO} \cdot 9\text{TiO}_2$	Дибариевый нонатитанат	–	38	–30	–
$\text{BaO} \cdot 4\text{TiO}_2$	Ромбическая	–	30	0	–

Наиболее широкое распространение среди материалов этой системы имеет керамика Т-80, основу которой составляет TiO_2 – рутил с небольшими добавками ZrO_2 , образующей с TiO_2 твердый раствор.

Для снижения температуры спекания и повышения пластичности массы в нее вводятся добавки глины и бентонита. Даже незначительные количества этих компонентов увеличивают диэлектрические потери материала, поэтому в рецептуре керамики Т-80 предусматривается добавка углекислого бария, образующего с глиной и бентонитом при обжиге бариевое алюмосиликатное стекло со значительно меньшими диэлектрическими потерями. Снижение температуры спекания и расширение интервала температур спекания достигаются также добавкой плавикового шпата CaF_2 . Содержание стеклофазы в керамике Т-80 составляет 10–12%. Материал Т-80 используется для изготовления однослойных конденсаторов низкого и высокого напряжения. Его преимуществами являются низкая стоимость и высокая технологичность. Недостатком керамики Т-80 является ее относительно низкая устойчивость к электрохимическому старению, что ограничивает верхний предел интервала рабочих температур изделий из этой керамики величиной $+85^\circ\text{C}$.

Из табл. 20 видно, что наиболее стабильной модификацией TiO_2 является рутил, в который при нагревании переходят другие модификации.

В области составов $\text{ZrTiO}_4\text{--TiO}_2$, близкой к ZrTiO_4 , на основе механической смеси этих компонентов могут быть получены материалы с ϵ от 40 до 80 и ТКЕ от $-100 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ до $-750 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Для получения некоторых специальных материалов с $\epsilon = 15$ используются механические смеси ZrTiO_4 и ганита ZnAl_2O_4 .

Материалы системы $\text{CaTiO}_3\text{--CaZrO}_3\text{--CaSnO}_3$. Титанат кальция CaTiO_3 (перовскит) при комнатной температуре имеет ромбическую элементарную ячейку со следующими параметрами: $a = 5,381 \text{ \AA}$, $b = 7,645 \text{ \AA}$, $c = 5,443 \text{ \AA}$. Электрические свойства приведены в табл. 20. Титанат кальция является родоначальником ряда промышленных конденсаторных материалов с ТКЕ от $-1500 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ до $+33 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и с величиной ϵ от 15 до 150.

Наиболее широкое применение среди материалов на основе CaTiO_3 нашла керамика Т-150, представляющая собой чистый титанат кальция с добавкой минерализатора ZrO_2 , обеспечивающего достаточно широкий интервал спекания материала. Исходным продуктом для изготовления керамики Т-150 является спек титаната кальция, получаемый обжигом смеси мела CaCO_3 и диоксида титана во вращающихся

печах. Температура обжига изделий из керамики Т-150 1340–1380°C. Этот материал используют для изготовления конденсаторов низкого и высокого напряжения группы М1500 с предельной рабочей температурой до +155°C.

Для высоковольтных высокочастотных конденсаторов применяют модификацию керамики титаната кальция (марка материала – Т-150М), которая при кратковременном воздействии высокого напряжения имеет более высокую электрическую прочность, чем у керамики Т-150. В состав керамики Т-150М входит добавка оксида магния, которая приводит к ограничению роста кристаллов при спекании керамики и тем самым – к повышению ее электрической прочности. Для конденсаторов низкого напряжения, для которых наиболее критичным является процесс электрохимического старения в режиме воздействия напряжения постоянного тока, керамика Т-150М не имеет преимуществ (аналогичная картина имеет место для BaTiO_3 с добавкой MgO).

Как и CaTiO_3 , цирконат и станнат кальция имеют структуру перовскита. В системе $\text{CaTiO}_3\text{--CaZrO}_3\text{--CaSnO}_3$ существует непрерывный ряд твердых растворов $\text{Ca}(\text{Ti, Zr, Sn})\text{O}_3$. Принципиально на основе этой системы могут быть получены материалы с ТКЕ от $-1500 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ до $+100 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и ϵ от 14 до 150. Однако практическое применение получили материалы этой системы с малыми номинальными значениями ТКЕ: $-75 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; $-47 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; $+33 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при диэлектрической проницаемости от 20 до 15 (материалы марки СТ). Такие значения ТКЕ наблюдаются при малом содержании CaTiO_3 , практически – 2–7%. Станнатная керамика получается в три этапа. Станнат кальция синтезируют из смеси CaCO_3 и SnO_2 при температуре 1380–1420°C, цирконат кальция – из смеси CaCO_3 и ZrO_2 при 1250–1300°C. Для снижения температуры спекания материалов используются незначительные добавки глины и оксида цинка, образующие стеклофазу керамики. Температура обжига изделий из керамики СТ – 1380–1420°C.

Незначительное количество титаносодержащего компонента приводит к высокой устойчивости материалов к электрохимическому старению, что дает возможность расширить верхний предел эксплуатационных рабочих температур до +315°C. Керамика СТ находит применение для изготовления термостабильных конденсаторов малой номинальной емкости.

Материалы системы $\text{LaAlO}_3\text{--CaTiO}_3$. В системе $\text{LaAlO}_3\text{--CaTiO}_3$ (АЛТК) при определенных условиях синтеза образуются твердые растворы во всем интервале концентраций компонентов. Материалы системы АЛТК (марка материалов ТЛ) по значению диэлектрической про-

нищаемости превосходят ранее описанные материалы таких систем, как $ZrTiO_4-TiO_2$ и $CaTiO_3-CaZrO_3-CaSnO_3$. Основная кристаллическая фаза материалов ТЛ представляет собой твердый раствор гетероэвентного замещения $(Ca, La)(Ti, Al)O_3$. Наличие беститановой компоненты в твердом растворе основной фазы и отсутствие побочных фаз дефектных твердых растворов обеспечивает высокую устойчивость материалов ТЛ к электрохимическому старению и возможность расширения рабочего интервала температур до $+315^\circ\text{C}$. Комплекс высоких электрофизических свойств керамики на основе твердых растворов АЛТК обеспечивается только при их синтезе методом совместного осаждения. В системе $LaAlO_3-CaTiO_3$ при использовании высокотемпературного синтеза исходных соединений из смеси оксидов и карбоната кальция образуются твердые растворы, но только в ограниченной области концентраций и при очень высоких температурах.

Температура образования твердых растворов повышается с увеличением фазы алюмината лантана, и для состава с 50% $LaAlO_3$ она составляет 1550°C . Дальнейшее увеличение содержания фазы алюмината лантана (до 90%) не приводит к образованию твердых растворов вплоть до 1700°C .

Температура спекания керамических материалов значительно ниже температуры полного образования твердых растворов, и в образцах наблюдается определенное количество не связанной в твердый раствор фазы $CaTiO_3$, различное при различных температурах обжига. Это обстоятельство приводит к зависимости от температуры обжига некоторых структурно-чувствительных свойств керамики, и прежде всего ее ТКЕ (рис. 112).

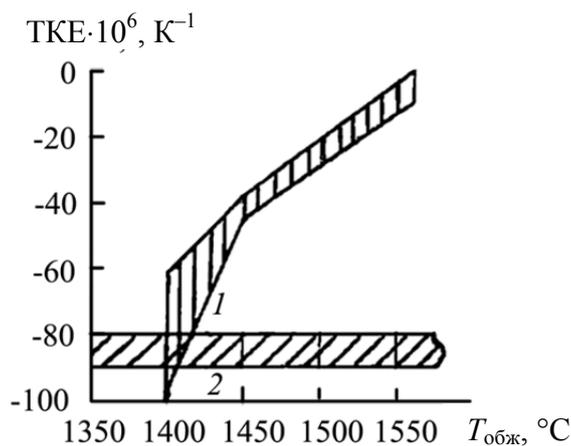


Рис. 112. Зависимость ТКЕ одного из твердых растворов $LaAlO_3-CaTiO_3$ от температуры обжига: 1 — термический синтез; 2 — соосаждение

Химический метод получения твердых растворов АЛТК имеет своей основой совместное осаждение гидроокисей и карбонатов элементов, входящих в данную систему, с последующей прокалкой образующегося осадка, исходным сырьем служат оксид лантана, четыреххлористый титан и нитраты кальция и алюминия. Оксид лантана растворяется в азотной кислоте, остальное сырье – в воде.

В качестве осадителя используется карбонат аммония. При значении рН раствора 7,8–8,2 и любых количественных соотношениях элементов происходит их осаждение, что позволит получать однородные составы с различным соотношением фаз LaAlO_3 и CaTiO_3 .

Образующиеся осадки рентгеноаморфны. Кристаллизация продукта в зависимости от содержания в нем фазы алюмината лантана происходит в интервале температур 300–800°C. Продукт имеет слабо выраженную структуру перовскита. При повышении температуры прокали осадка наблюдается хорошо сформированная структура твердого раствора $\text{LaAlO}_3\text{--CaTiO}_3$ во всей области концентраций компонентов данной системы. Температура образования твердых растворов существенно снижается по сравнению с температурой образования твердых растворов из термически синтезированных $\text{LaAlO}_3\text{--CaTiO}_3$ и составляет для составов с содержанием LaAlO_3 от 5 до 60% 700–1000°C. Повышение температуры прокали твердых растворов до 1660°C не приводит к изменению их структуры.

Существенное снижение температуры образования твердых растворов, значительно более низкой, чем температура спекания керамики (1350–1400°C), и постоянство фазового состава в широком интервале температур обжига обеспечивают стабильность электрических свойств конденсаторной керамики на их основе; уменьшение диэлектрических потерь свидетельствует о большей упорядоченности твердого раствора при совместном осаждении.

На основе системы АЛТК при совместном осаждении исходных твердых растворов получены материалы с ТКЕ от $-1000 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ до $+33 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ с величиной диэлектрической проницаемости от 35 до 100 соответственно. Температура обжига материалов – 1360–1420°C в зависимости от содержания LaAlO_3 . В качестве минерализаторов используют добавки ZrO_2 (в области составов, близких к CaTiO_3) и глины (для остальных составов). Керамика ТЛ используется для изготовления конденсаторов низкого и высокого напряжения.

Материалы на основе полтитанатов бария. В системе BaO--TiO_2 , помимо широко известного метатитаната бария BaTiO_3 , образуется несколько соединений с различными соотношениями $\text{BaO} : \text{TiO}_2$,

в том числе соединения типа $\text{BaO} \cdot n\text{TiO}_2$, где $n > 1$, называемые полититанатами бария. К ним относят $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$, $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$, тетратитанат бария BaTi_4O_9 . Кроме того, в этой системе обнаружено соединение дибариевый нонатитанат $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$, которое с трудом образуется при реакциях в твердой фазе, однако может быть стабилизировано путем введения малых добавок третьего компонента, например ZrO_2 . Среди полититанатов бария наибольший интерес, как основы конденсаторных диэлектриков, представляют тетратитанат бария и дибариевый нонатитанат, свойства которых указаны в табл. 20. Эти соединения интересны для получения термостабильных материалов с низкими температурами спекания.

Керамический материал с нулевым или малым отрицательным значением ТКЕ может быть получен на основе тетратитаната бария с незначительной добавкой TiO_2 . В качестве исходного сырья для синтеза материала применяют BaCO_3 и TiO_2 в кристаллической модификации анатаза. Последнее способствует снижению температуры спекания, так как анатаз является более мелкодисперсным и, следовательно, более активным реагентом, чем TiO_2 – рутил. Для стабилизации свойств материала и расширения интервала его спекания вводят добавки в виде фритты боросиликатного бариевого стекла, углекислый кальций, оксиды лантана, висмута, а также другие добавки, способствующие снижению температуры спекания. Существенным преимуществом материала на основе тетратитаната бария является его низкая температура спекания (1150°C и ниже). Для материала с отрицательными значениями ТКЕ может быть использована основа $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$. При этом наилучшие результаты достигаются в случае применения дибариевого нонатитаната, полученного методом совместного осаждения. Введение иона Zr^{4+} в момент осаждения обеспечивает образование соединения $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ при температуре прокаливания осадка 1100°C .

С целью снижения температуры спекания и расширения интервала спекания материала в его состав вводят незначительную добавку SiO_2 , позволяющую снизить температуру спекания до 1150°C и расширить интервал температур спекания до $100\text{--}120^\circ\text{C}$ (рис. 113).

Введение SiO_2 приводит также к увеличению отрицательного значения ТКЕ керамики. Объясняется это тем, что SiO_2 при обжиге частично реагирует с барием, образуя бариевое силикатное стекло, и высвобождает частично TiO_2 , что приводит к более отрицательным значениям ТКЕ, стабильным в широком интервале температур обжига. Конденсаторный материал на основе дибариевого нонатитаната при номинальном значении $\text{ТКЕ} = -47 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ имеет $\epsilon = 36\text{--}38$.

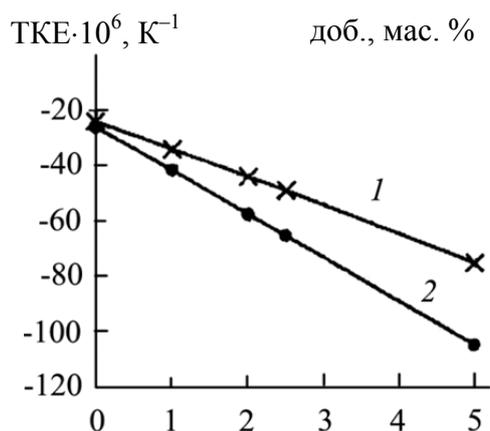


Рис. 113. Зависимость ТКЕ керамики на основе дибариевого нонатитаната от содержания введенной добавки SiO_2 :
 1 – расчетное значение исходя из образования свободного TiO_2 ;
 2 – экспериментальные данные

Материалы на основе барийлантаноидных тетратитанатов.

Эти материалы имеют большое значение для конденсаторостроения. Барийлантаноидные тетратитанаты (БЛТ) – соединения с общей формулой $\text{BaLn}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ – образуются в системах $\text{BaTiO}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3\cdot 3\text{TiO}_2$ ($\text{Ln}_{2/3}\text{TiO}_3$) (здесь символом Ln обозначен элемент лантаноид, где $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$). Образование БЛТ можно проследить на примере системы $\text{BaTiO}_3\text{--Nd}_2\text{O}_3\text{--}3\text{TiO}_2$.

В титанате бария растворяется до 5% титаната неодима. С увеличением содержания последнего наряду с твердым раствором появляется вторая фаза, количество которой возрастает, и при 50 мол. % образец становится однофазным; состав этой фазы выражается формулой $\text{BaNd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Дальнейшее возрастание концентрации $\text{Nd}_2\text{O}_3\cdot 3\text{TiO}_2$ приводит к уменьшению количества фазы БЛТ и образованию фазы, отвечающей соединению $\text{Nd}_2\text{O}_3\cdot 2\text{TiO}_2$. При содержании BaTiO_3 менее 10% структура составов соответствует соединению $\text{Nd}_2\text{O}_3\cdot 3\text{TiO}_2$.

БЛТ имеют структуру, относящуюся к ромбической сингонии. Электрические свойства соединений БЛТ представлены в табл. 21, из которой видно, что БЛТ обладают уникальными электрическими свойствами – сочетанием высокой ϵ и сравнительно невысокого и близкого к нулю ТКЕ. Наиболее приемлемое объяснение этого факта можно дать, основываясь на доминирующем вкладе в диэлектрическую проницаемость низкочастотных ветвей поперечных оптических колебаний кристаллической решетки. Как было установлено, в ром-

бически искаженных соединениях со структурой перовскита, к которым можно отнести БЛТ, низкочастотная колебательная мода оказывается расщепленной на два близлежащих колебания. При этом температурные зависимости частот компонентов расщепленных длинноволновых колебаний могут различаться. В результате температурные коэффициенты диэлектрических вкладов расщепленных составляющих компенсируются, что, по-видимому, и приводит к весьма малым значениям ТКЕ.

Таблица 21

Электрические свойства барийлантаноидных тетратитанатов

Соединение	ϵ при 20°C	ТКЕ·10 ⁻⁶ , К ⁻¹	tg δ ·10 ⁴ при 1 МГц	ρ при 155°C, Ом·см	$E_{пр}$, кВ/мм
BaLa ₂ Ti ₄ O ₁₂	115	-700	2	9·10 ¹²	12
BaCe ₂ Ti ₄ O ₁₂	90	-410	4	не опред.	не опред.
BaPr ₂ Ti ₄ O ₁₂	90	-320	2	10 ¹³	не опред.
BaNd ₂ Ti ₄ O ₁₂	85	-120	2	9·10 ¹²	20
BaSm ₂ Ti ₄ O ₁₂	85	+30	2	8·10 ¹²	21
BaEu ₂ Ti ₄ O ₁₂	80	+85	3	8·10 ¹²	не опред.

Барийлантаноидные тетратитанаты образуют твердые растворы изовалентного и гетеровалентного замещения в различных подрешетках. В системах (A_x²⁺Ba_{1-x})(Ln₂Ti₄O₁₂), где A = Ca, Sr, образуется непрерывный ряд твердых растворов с переходом от структуры БЛТ (x = 0) к структуре перовскита, свойственной SrLa₂Ti₄O₁₂. Обращают на себя внимание максимумы в области морфотропного фазового перехода от структуры БЛТ к структуре перовскита. В указанных системах могут быть получены составы с ТКЕ от -700·10⁻⁶ К⁻¹ до +50·10⁻⁶ К⁻¹. При смешивании друг с другом БЛТ также образуют твердые растворы.

На основе твердых растворов БЛТ разработаны керамические материалы ТБНВ, ТБНВМ, ТБНС, БСНТ с ТКЕ по группам МП0, М47; ТБКВЛ с ТКЕ по группе М330 и другие. По значениям диэлектрической проницаемости эти материалы в 2–4 раза превосходят ϵ промышленной керамики других систем. Они имеют широкое применение в многослойных конденсаторах с высокой удельной емкостью.

Исходные соединения для получения материалов могут быть приготовлены методом термического синтеза из оксидов и карбонатов, а также методом совместного осаждения. В последнем случае исходным сырьем служат растворы четыреххлористого титана и хлористых

солей бария и лантаноида, осадителем – смесь карбоната аммония и аммиака из расчета:

$$[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 / \sum_{i=1}^n M_i] = 2,5;$$

$$[\text{NH}_4\text{OH} / \sum_{i=1}^n M_i] = 4$$

и соотношения $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 : \text{NH}_4\text{OH} = 1 : 4$. Процесс происходит при $\text{pH} = 8,0\text{--}8,5$ с последующей прокалкой осадка при 1100°C . Совместное осаждение приводит к снижению температуры спекания керамики, повышению ее диэлектрической проницаемости и снижению диэлектрических потерь. Температуры спекания материалов на основе БЛТ – $1280\text{--}1380^\circ\text{C}$. На основе БЛТ также могут быть получены материалы с низкой температурой спекания путем введения в их состав добавок минерализаторов – оксида цинка и борного ангидрида. Однако эти добавки несколько снижают значение диэлектрической проницаемости керамики.

Этого недостатка можно избежать, применив способ снижения температуры спекания путем введения добавок стекла из водно-солевых и полукolloидных растворов по технологии, принятой при создании тонкослойных стеклоэмалевых и стеклокерамических покрытий. Для получения тонкослойных покрытий применяют растворы солей, которые при нагревании распадаются на летучие составляющие и оксиды, способные войти в состав наносимого покрытия. Эти оксиды осаждаются на поверхности покрываемого материала в виде мелкодисперсных порошков. В описываемом случае процесс формирования порошкообразного высокодисперсного стекла на частицах керамического порошка происходит в момент предварительного обжига керамического материала с раствором стеклообразующей добавки.

Таким образом, были разработаны материалы со значениями ТКЕ $(0 \pm 30) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и $-(47 \pm 30) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Основой материалов является твердый раствор $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{Nd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, а в качестве малой добавки применен $\text{CaO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$, введенный из раствора в количестве 1,5%. Добавка не изменила свойств материала, снизив температуру его спекания до $1100\text{--}1150^\circ\text{C}$.

Имеются сведения о разработке на той же основе керамики группы МПО с $\epsilon = 92$ и температурой спекания до 900°C .

Материалы системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5\text{--MeO}$ ($\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Zn}$). В системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5\text{--MeO}$ ($\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Zn}$) при соотношении компонентов $1 : 1 : 1$ образуются соединения с дефектной структурой пиро-

хлора, которая может быть описана кристаллохимической формулой $(\text{V}_{1/3}\text{Me}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_2\text{O}_6$, где — вакансия.

Вместе с тем, соединения характеризуются широкой областью гомогенности V_2O_5 (0,9–1,5), Nb_2O_5 (0,8–1,0), MeO (0,8–1,0), в пределах которой $\epsilon = 120\text{--}130$; $\text{TKE} = -(330\text{--}350)\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; $\text{tg}\delta = (2\text{--}3)\cdot 10^{-4}$ на частотах $10^3\text{--}10^6$ Гц. Исследования многокомпонентных твердых растворов с различными добавками показали возможность повышения температурной стабильности и создания керамических материалов с ϵ от 25 до 200 при $\text{TKE} = +100\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ до $-750\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и малыми диэлектрическими потерями в широком диапазоне температур и частот. Для термостабильных материалов с $\text{TKE} = 0$ величина ϵ лежит в пределах от 30 до 50 в зависимости от состава.

Особо следует отметить, что такие материалы имеют температуру спекания до $860\text{--}900^\circ\text{C}$.

Материалы на основе титаната стронция. Титанат стронция имеет структуру перовскита кубической модификации с параметром ячейки $a = b = c = 3,904 \text{ \AA}$. Он является сегнетоэлектриком с температурой точки Кюри -263°C ; однако, при температуре -163°C SrTiO_3 претерпевает структурный фазовый переход, который также считают переходом в полярную фазу (сегнетоэлектрическую или антисегнетоэлектрическую). Спеченные керамические образцы SrTiO_3 имеют $\epsilon = 260\text{--}280$; $\text{TKE} = -2800\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; $\text{tg}\delta_{20} = 0,0005$. На основе SrTiO_3 с добавкой минерализатора ZrO_2 разработан материал по группе ТКЕ М3300 с $\epsilon = 280$. Недостатком материала (наименование Т-250) является его высокая температура спекания, не ниже 1450°C . Это обстоятельство ограничивает применение керамики Т-250 некоторыми номиналами высоковольтных конденсаторов.

В керамических материалах группы М1500 для изготовления конденсаторов низкого напряжения используются составы системы $\text{SrTiO}_3\text{--CaTiO}_3\text{--SrNb}_2\text{O}_6$, имеющие диэлектрическую проницаемость 200. В этой же системе могут быть получены материалы с низкой температурой спекания при добавке минерализаторов оксидов бора и цинка.

Стронций-висмут-кальциевые титанаты. Известно, что в системах $\text{SrTiO}_3\text{--V}_2\text{O}_5\cdot n\text{TiO}_2$ при содержании титанатов висмута до 50% образуются твердые растворы замещения с вычитанием в стронциевой подрешетке. Эти твердые растворы имеют высокую диэлектрическую проницаемость (более 1000); температурная зависимость ϵ и $\text{tg}\delta$ имеет максимумы, положения которых смещаются по температурной шкале при изменении частоты тока. Позднейшими исследованиями было

показано, что твердые растворы стронций-висмутовых титанатов (СВТ) являются сегнетоэлектриками с размытым фазовым переходом; последнее обуславливает релаксационный характер их поляризации.

При добавлении к СВТ титаната кальция возможно получение составов с относительно малыми диэлектрическими потерями, высокой диэлектрической проницаемостью и ТКЕ, свойственным термокомпенсирующим материалам. На рис. 114 представлены концентрационные зависимости ϵ , $\text{tg}\delta$ и ТКЕ составов $(\text{Sr}, \text{Bi}_{2/3})\text{TiO}_3\text{-CaTiO}_3$.

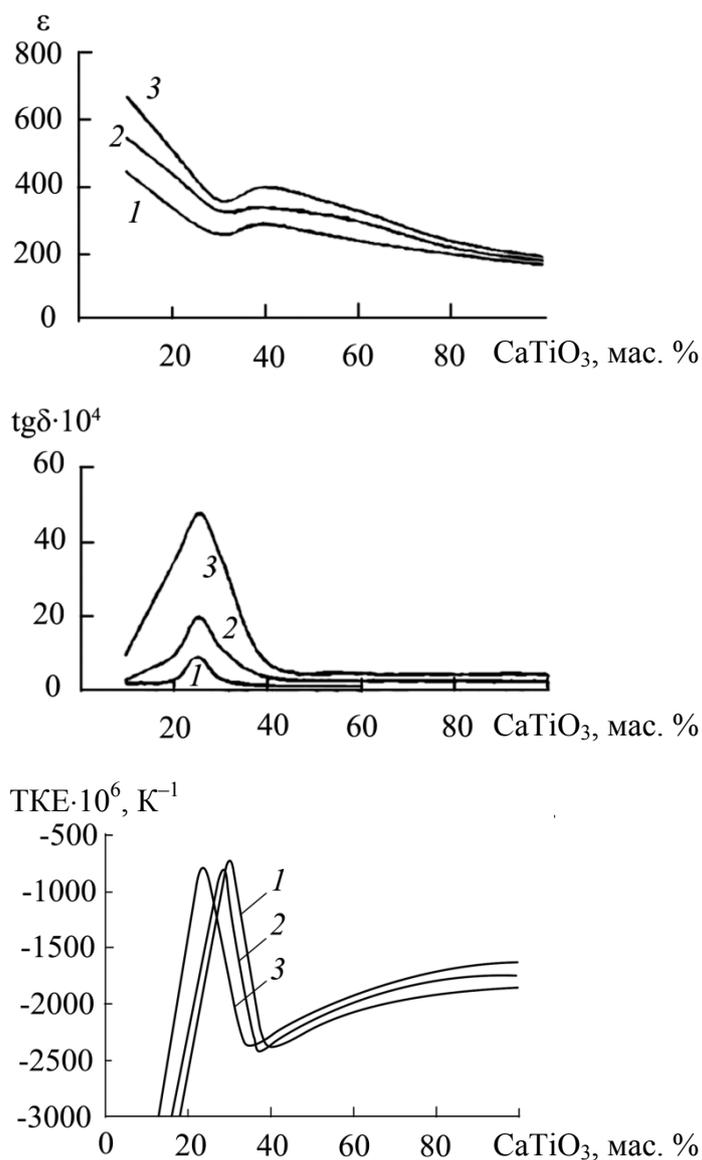


Рис. 114. Концентрационные зависимости ϵ , $\text{tg}\delta$ и ТКЕ составов $\text{SrTiO}_3\text{-CaTiO}_3\text{-Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ при содержании $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ в мас. %: 5 (1); 10 (2); 20 (3)

Положение максимума ТКЕ определяется, в основном, соотношением титанатов стронция и кальция в твердом растворе, а острота максимумов ТКЕ зависит от количества титаната висмута.

Чем больше титаната висмута содержится в СВТ, тем более высоким является максимум ТКЕ. Положение концентрационного максимума $\text{tg}\delta$ не зависит существенным образом от количества титаната висмута в твердом растворе, в то время как его величина определяется именно количеством $\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$. При содержании $\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ менее 3% максимум $\text{tg}\delta$ не наблюдается.

Подобные зависимости объясняются, если рассмотреть систему $\text{SrTiO}_3\text{--Bi}_2\text{O}_3\text{--}n\text{TiO}_2$ и обратить внимание на то, что в бинарной системе $\text{SrTiO}_3\text{--CaTiO}_3$ существуют морфотропные фазовые переходы из кубической фазы SrTiO_3 в тетрагональную, затем в почти кубическую, ромбоэдрическую и ромбическую фазы CaTiO_3 . Эти фазовые переходы сохраняются и при добавлении третьего компонента – титаната висмута.

Таким образом, для системы СВТ– CaTiO_3 высокая диэлектрическая проницаемость, характерная для твердых растворов на основе титаната стронция, наблюдается при относительно низких значениях ТКЕ, соответствующих группам М1500 и М750. Выбор оптимальной концентрации компонентов позволяет при этих условиях получать низкие значения $\text{tg}\delta$. Такая совокупность параметров вызвана существованием в области МФП двух фаз с различными температурными характеристиками ϵ и $\text{tg}\delta$.

На основе составов тройной системы разработаны материалы ТВ-750, ТВ-1500 и ТВ-2200 с $\epsilon = 240\text{--}260$, а также материалы Т-320 и Т-500 с $\epsilon = 320$ и 500, при более высоких значениях ТКЕ: $-3200 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и $-4500 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ соответственно. Модифицируя стронций-висмутовые титанаты титанатом лантана, можно получать материалы с ϵ от 300 до 500 при больших отрицательных значениях ТКЕ.

Главным достоинством материалов на основе СВТ является их высокая диэлектрическая проницаемость. Температуры спекания материалов относительно невысоки: 1250–1350°C.

К недостаткам этой керамики можно отнести несколько повышенные значения ее $\text{tg}\delta$, а также наличие в составе Bi_2O_3 , что препятствует применению материалов в монолитных конденсаторах из-за необходимости использовать в качестве электродов платина-палладиевые сплавы. Материалы типа ТВ применяют для подстроечных конденсаторов и некоторых видов однослойных низковольтных конденсаторов.

9.2.4. Керамические материалы для конденсаторов второго типа – конденсаторная сегнетокерамика

Общие требования к этому классу материалов сводятся к следующим:

1. Наибольшая величина диэлектрической проницаемости при ее наименьшем изменении в рабочем интервале температур и напряженностей электрического поля. Если существование широкой номенклатуры групп по ТКЕ для высокочастотной керамики обусловлено потребностями радиоэлектронной аппаратуры в термокомпенсации характеристик компонентов, то существование нескольких групп стабильности в конденсаторной сегнетокерамике – результат инженерного компромисса по сочетанию нужных величин диэлектрической проницаемости и ее температурной стабильности.

2. Наименьшая величина $\operatorname{tg}\delta$.

3. Наибольшее значение удельного объемного сопротивления.

4. Наибольшие значения электрической и механической прочности, наименьшая склонность к электрохимическому старению.

5. Наименьшая зависимость характеристик от напряженности электрического поля (нелинейность), наименьший пьезоэффект.

6. Дешевизна исходных материалов.

Конденсаторные сегнетокерамические материалы следует разделить на две большие группы – материалы с максимальной диэлектрической проницаемостью (группы Н70, Н90 или 2F, отчасти 2E по МЭК) и материалы с повышенной температурной стабильностью диэлектрической проницаемости, к которым относятся материалы остальных групп. Такое разделение вызвано отличиями в физико-химической природе и принципах построения материалов.

9.2.5. Материалы с максимальной диэлектрической проницаемостью

Материалы на основе титаната бария. Основное свойство этих материалов – как можно большая величина ϵ , что достигается при сравнительно невысокой ее температурной стабильности. Необходимым условием достижения высокой ϵ является положение точки Кюри материала вблизи комнатной температуры. Применение индивидуальных соединений – сегнетоэлектриков – как основы технических материалов в этом случае нецелесообразно ввиду их недостаточно высокой диэлектрической проницаемости и неблагоприятной температурной

зависимости ϵ . Так же, как и в случае высокочастотной керамики, для получения технических материалов используют образование твердых растворов. При этом выбирают такую концентрацию компонентов, чтобы точки Кюри твердого раствора находились в области температур вблизи комнатной. Наиболее распространены материалы на основе титаната бария. Второй компонент твердых растворов, как правило, – несегнетоэлектрическое соединение, добавка которого понижает температуру точки Кюри. Практически используются твердые растворы в нескольких бинарных системах при изовалентном замещении ионов.

Система $BaTiO_3-SrTiO_3$. В этой системе образуется непрерывный ряд твердых растворов. Это приводит к закономерному снижению как температуры точки Кюри, так и температур фазовых переходов между тетрагональной, ромбической и ромбоэдрической модификациями.

Зависимость $\epsilon(T)$ составов данной системы и фазовая диаграмма приведены на рис. 115, 116. Видно, что максимумы ϵ в температурной зависимости острые, что указывает на неразмытость фазового перехода в точке Кюри.

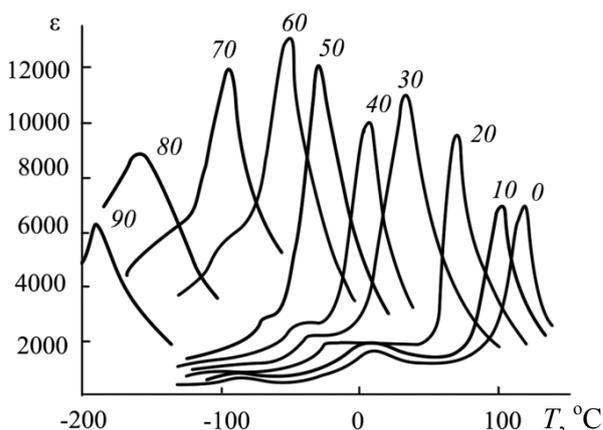


Рис. 115. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ составов системы $(Ba, Sr)TiO_3$. Цифры на кривых указывают содержание $SrTiO_3$, мол. %

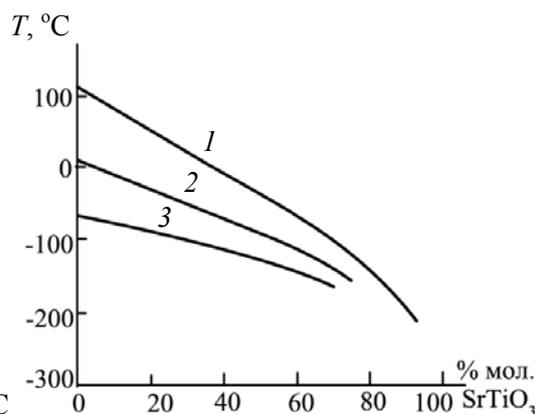


Рис. 116. Концентрационная зависимость температур фазовых переходов в системе $BaTiO_3-SrTiO_3$: 1 – тетрагональная; 2 – ромбическая; 3 – ромбоэдрическая

Система $BaTiO_3-CaTiO_3$. В этой системе образуются твердые растворы при содержании титаната кальция до 25 мол. %.

Интересно, что в области существования твердых растворов температура точки Кюри меняется незначительно, тогда как положения низкотемпературных фазовых переходов понижаются с ростом концентрации $CaTiO_3$ (рис. 117, а).

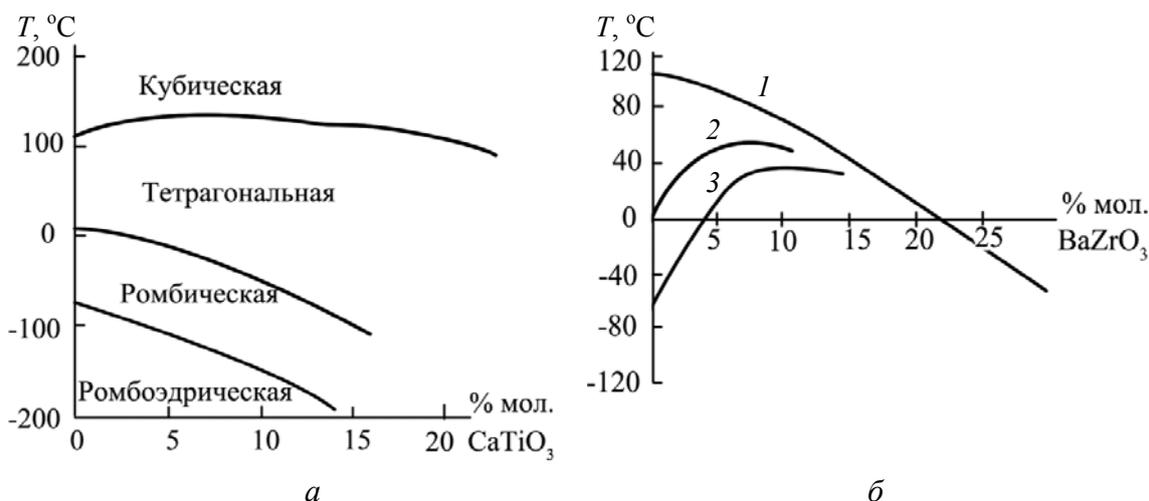


Рис. 117. Концентрационная зависимость температур фазовых переходов в системах BaTiO₃-CaTiO₃ (а) и BaTiO₃-BaZrO₃ (б): 1 – кубическая; 2 – тетрагональная; 3 – ромбическая

Система BaTiO₃-BaZrO₃. В этой системе твердые растворы образуются во всем интервале концентраций компонентов. Особенностью этой системы является то, что с увеличением концентрации BaZrO₃ температура сегнетоэлектрического фазового перехода (точки Кюри) уменьшается, а температурные положения второго и третьего фазовых переходов возрастают, так что при содержании BaZrO₃ 13–15 мол. % все фазовые переходы происходят в одной температурной области (рис. 117, б).

Фазовые переходы в составах этой системы являются размытыми (рис. 118). Причиной этого является сосуществование в керамике в указанной области концентраций тетрагональной, ромбической и ромбоэдрической фаз.

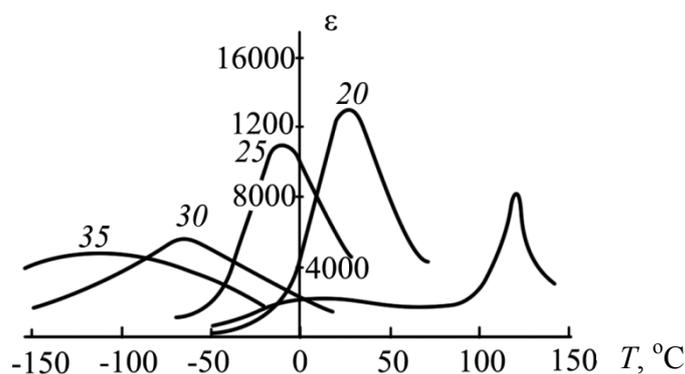


Рис. 118. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости в системе BaTiO₃-BaZrO₃. Цифры на кривых указывают содержание BaZrO₃ в мол. %

Степень размытия фазовых переходов определяется степенью формирования кристаллической структуры и размером зерна керамики (рис. 119).

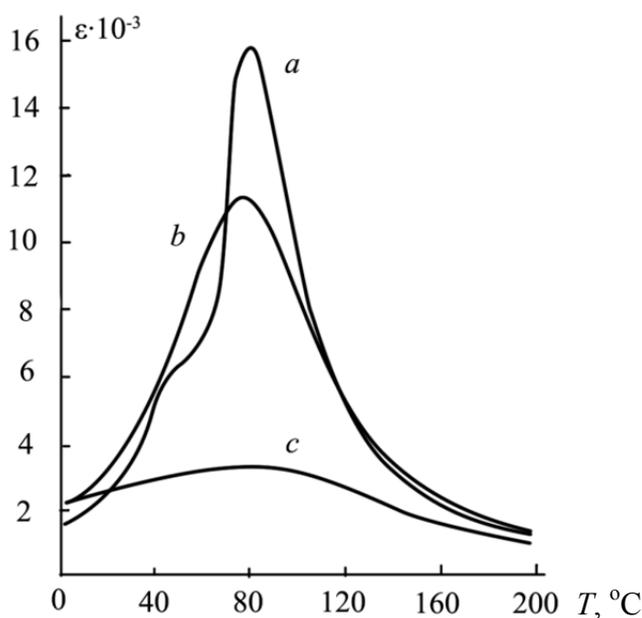


Рис. 119. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости керамики состава $(\text{Ba}_{0,87}\text{Ca}_{0,13})\text{Ti}_{0,86}(\text{Zr}_{0,17})\text{O}_3$ при различных средних размерах зерна: $a - 40 \text{ мкм}$; $b - 15 \text{ мкм}$; $c - 5 \text{ мкм}$

Система $\text{BaTiO}_3\text{--BaSnO}_3$ подобна системе $\text{BaTiO}_3\text{--BaZrO}_3$ (рис. 120), включая и размытый фазовый переход в составах системы, степень размытия которого определяется теми же факторами.

Системы $\text{BaTiO}_3\text{--CaZrO}_3$ и $\text{BaTiO}_3\text{--CaSnO}_3$. В этих системах, во многом подобных, твердые растворы образуются в ограниченной области концентраций компонентов при содержании несегнетоэлектрического компонента примерно до 20 мол. %. На рис. 121 приведена концентрационная зависимость температуры точки Кюри. Фазовые переходы являются размытыми. Электрические свойства составов многокомпонентных систем при изовалентном замещении ионов, как правило, не дают принципиально новых качеств образующихся твердых растворов.

В состав большинства керамических материалов для конденсаторов группы Н90, как правило, вводится ряд добавок, имеющих различное назначение. В первую очередь это размытие фазового перехода и тем самым сглаживание температурной зависимости ϵ . С этой целью вводят добавки оксидов редкоземельных элементов (Nb_2O_3 , Sm_2O_3 , Y_2O_3) и другие. Введенные добавки оксидов образуют с основным

твердым раствором (A^{2+}, A_2^{2+})(B^{4+}, B_2^{4+}) твердые растворы гетероэвалентного замещения, также смещающие точку Кюри и, главным образом, размывающие фазовый переход. Отметим, что все твердые растворы образуются в процессе высокотемпературного обжига керамики. Поэтому в ряде случаев одновременно вводят добавки минерализаторов, облегчающих образование твердых растворов и снижающих температуру спекания керамики.

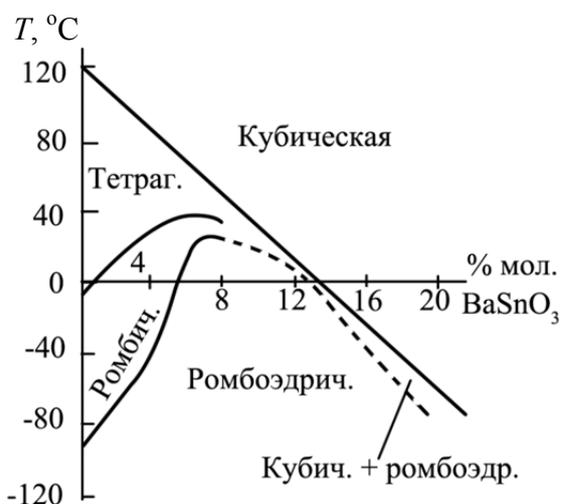


Рис. 120. Концентрационная зависимость температур фазовых переходов в системе $BaTiO_3-BaSnO_3$

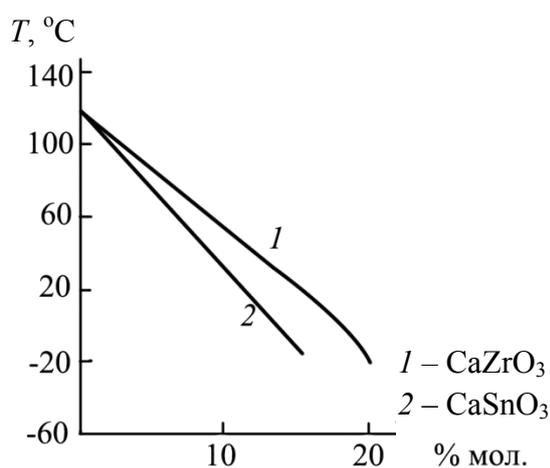


Рис. 121. Зависимость температуры точки Кюри в системах $BaTiO_3-CaZrO_3$ и $BaTiO_3-CaSnO_3$ от концентрации компонентов

В качестве примера можно привести взаимодействия в системе $BaTiO_3-BaZrO_3-Nb_2O_5$. При введении в твердый раствор $BaTiO_3-BaZrO_3$ добавки Nb_2O_5 точка Кюри смещается в область более низких температур, величина диэлектрической проницаемости при этом уменьшается (рис. 122).

При введении оксида цинка в керамику с добавкой Nb_2O_5 температура спекания твердых растворов снижается на $100-200^\circ C$, а диэлектрическая проницаемость при комнатной температуре увеличивается почти в 10 раз. Исследования показали, что исходный твердый раствор имеет размер зерен керамики $10-30$ мкм, образцы с добавкой 1 мол. % с Nb_2O_5 представляют собой кристаллы твердого раствора кубической модификации размером $4-6$ мкм, окруженные второй фазой, тормозящей рост кристаллов. Поверхностная фаза представляет собой несегнетоэлектрическое соединение $Ba_{10}Ti_8Nb_2O_{31}$ с $\epsilon = 60$. Появление несегнетоэлектрической фазы на границах зерен обуславливает резкое снижение диэлектрической проницаемости составов.

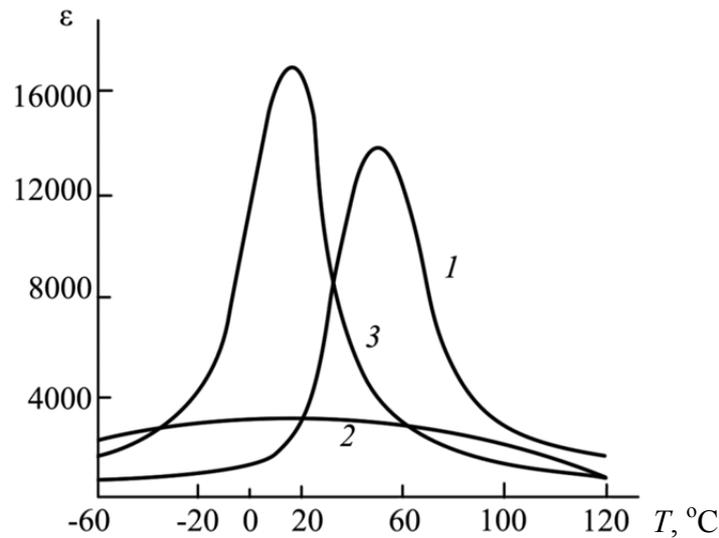
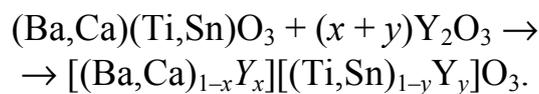


Рис. 122. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости составов:
 1 – твердый раствор BaTiO₃–BaZrO₃;
 2 – тот же твердый раствор с добавкой 1 мол. % Nb₂O₅;
 3 – тот же твердый раствор с добавками 1 мол. % Nb₂O₅ и 1 мол. % ZnO

В составах с добавкой оксида цинка размер зерен увеличивается до 20–40 мкм, слои второй фазы вокруг них отсутствуют, диэлектрическая проницаемость составов возрастает. Причина этого – ускорение процесса образования твердых растворов при введении оксида цинка. В данном случае можно предположить образование твердого раствора сложного соединения Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ в матрице основного твердого раствора BaTiO₃–BaZrO₃.

К образованию твердых растворов гетеровалентного замещения в ряде случаев приводит и введение добавок редкоземельных оксидов. Если редкоземельный катион по своим размерам может занимать в решетке перовскита кубооктаэдрическое или октаэдрическое положение, то могут образовываться твердые растворы с замещением как в бариевой, так и титановой подрешетках. Так, при введении в твердый раствор BaTiO₃–CaSnO₃ оксида иттрия происходит понижение температуры точки Кюри составов (рис. 123). Исследование рентгеноэлектронных спектров показало наличие части ионов Y³⁺ в положении, отличном от кубооктаэдрического, т. е. октаэдрическом положении решетки перовскита. Это дает возможное предположить образование твердых растворов гетеровалентного замещения:



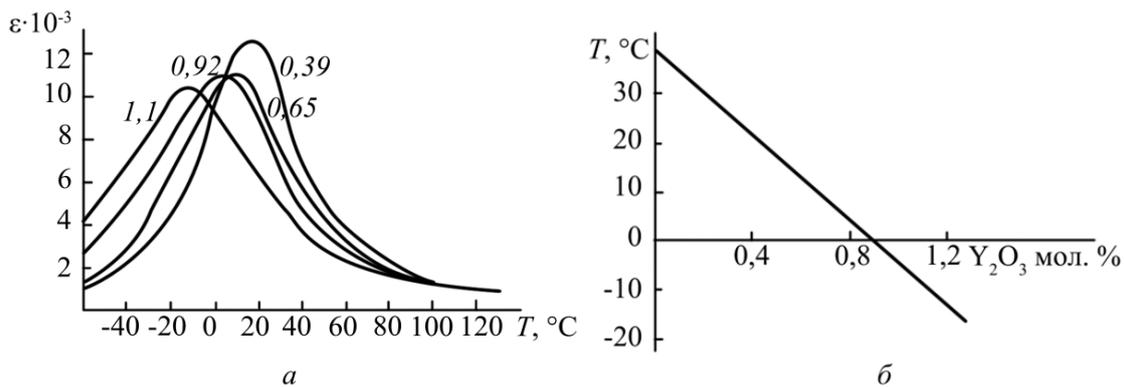


Рис. 123. Свойства твердого раствора $\text{BaTiO}_3\text{--CaZrO}_3$ с добавками оксида иттрия:
 а – температурная зависимость диэлектрической проницаемости,
 цифры на кривых указывают содержание Y_2O_3 в мол. %;
 б – зависимость температуры точки Кюри от содержания Y_2O_3

Подробное исследование системы $\text{BaTiO}_3\text{--CeO}_2$ показало существование Ce^{4+} как в подрешетке бария, так и в подрешетке титана в твердых растворах гетеровалентного замещения: $[\text{Ba}_{1-x}\text{Ce}_{x/2}^{4+}] [\text{Ti}_{1-x}\text{Ce}_x^{4+}]\text{O}_3$.

Наиболее высокая диэлектрическая проницаемость керамики достигается при определенной степени сформированности кристаллов – зерен керамики. Поэтому при получении керамических конденсаторов режим обжига заготовок выбирают таким, чтобы была обеспечена достаточная величина зерен, обычно 8–20 мкм.

Большая величина кристаллов приводит к чрезмерно резкой зависимости $\epsilon(T)$, что, несмотря на большую величину ϵ , недопустимо. Повышенный размер кристаллов вызывает также снижение механической прочности керамики.

Рассмотрим свойства некоторых промышленных материалов группы Н90. Материал БЦН разработан на основе системы $\text{BaTiO}_3\text{--BaZrO}_3$ с добавками, обеспечивающими высокие диэлектрические свойства. Исходным компонентом для его приготовления является промышленный спек титаната бария.

Характеристики материала в значительной степени определяются дисперсностью порошка керамической массы и режимом обжига заготовок. На рис. 124 приведены зависимости $\epsilon = f(T)$ керамики БЦН при разной степени дисперсности порошка. С ростом дисперсности и повышением однородности зернового состава исходной шихты температура обжига керамики БЦН снижается на 80–100 $^\circ\text{C}$, расширяется интервал спекания, диэлектрическая проницаемость более 18 000 на образцах из партий с удельной поверхностью 5–6 м²/г обеспечивается при температуре обжига 1280 $^\circ\text{C}$.

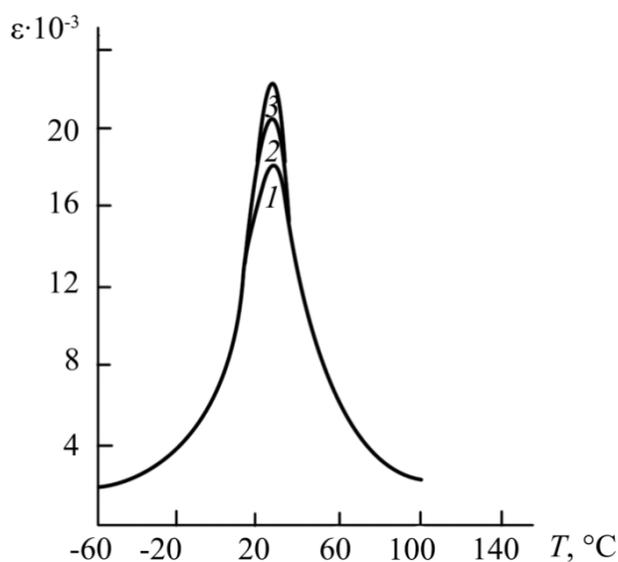


Рис. 124. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости материала БЦН при различных значениях удельной поверхности исходной шихты: 1 – 0,92 м²/г; 2 – 2 м²/г; 3 – 3 м²/г ($T_{\text{обж}} = 1300^{\circ}\text{C}$)

При увеличении дисперсности порошка до $S_{\text{уд}} = 2 \text{ м}^2/\text{г}$ температура спекания материала составляет 1220°C , но $\epsilon = 18\,000$ достигается только при температуре обжига 1260°C и выше. Указанная зависимость обуславливается микроструктурой керамики.

Образцы, спеченные при температуре $1220\text{--}1240^{\circ}\text{C}$, имеют неоднородную мелкозернистую структуру с размерами зерен основной фазы $2\text{--}12 \text{ мкм}$ и относительно низкую ϵ ($13\,000\text{--}14\,000$).

При температурах обжига $1280\text{--}1360^{\circ}\text{C}$ образцы имеют однородную равномерную структуру с размером кристаллов основной фазы $4\text{--}12 \text{ мкм}$, до 20 мкм и диэлектрическую проницаемость $18\,000\text{--}22\,000$. Температура обжига выше 1360°C приводит к неравномерности структуры керамики за счет появления кристаллов размером до 50 мкм , что вызывает ухудшение свойств материала.

Основное назначение материала – диэлектрик однослойных и монолитных конденсаторов низкого напряжения группы Н90 для интервала рабочих температур от -25 до $+85^{\circ}\text{C}$.

Материал Т-10000 (Т-11000)* разработан на основе системы $\text{BaTiO}_3\text{--CaSnO}_3$ с добавками оксидов и минерализатора – глины. Основной исходный материал – технический BaTiO_3 . Керамика Т-10000 имеет более низкую, чем материал БЦН, диэлектрическую проницаемость ($15\,000\text{--}17\,000$), но более широкий интервал рабочих температур

от -40 до $+85^{\circ}\text{C}$. Так же, как и в предыдущем случае, свойства материала определяются условиями его приготовления и обжига заготовок. Мелкодисперсные и однородные по гранулометрическому составу порошки материала Т-10000 ($S_{\text{вд}} > 1,5 \text{ м}^2/\text{г}$) обуславливают снижение температуры спекания заготовок, расширение интервала температуры обжига. Высокие значения ϵ наблюдаются на крупнозернистой керамике с преобладающим размером зерен $20\text{--}40 \text{ мкм}$, при этом часть зерен имеет доменную структуру (температура обжига $1320\text{--}1380^{\circ}\text{C}$). Повышение температуры обжига до 1400°C и более приводит к перестройке структуры керамики – уменьшению размера кристаллов и тем самым к снижению диэлектрической проницаемости. Поэтому стремление к достижению наибольшей ϵ за счет повышения температуры обжига может привести к обратному результату, если $T_{\text{обж}} > 1400^{\circ}\text{C}$. Керамика типа Т-10000 находит наибольшее применение для изготовления однослойных конденсаторов низкого напряжения.

Материалы типа БКИ имеют в основе систему $\text{BaTiO}_3\text{--CaSnO}_3$. Эти материалы отличаются сочетанием высокой диэлектрической проницаемости с повышенной электрической прочностью и относительно малыми диэлектрическими потерями. Добавки, вводимые в твердый раствор $\text{BaTiO}_3\text{--CaSnO}_3$, размывают область фазового перехода и ограничивают размер зерен керамики. Основным исходным сырьем является промышленный спек титаната бария. Свойства керамики мало изменяются в зависимости от режима обжига. Повышение дисперсности исходного порошка массы до $S_{\text{вд}} > 1 \text{ м}^2/\text{г}$ обеспечивает заданные свойства диэлектрика в диапазоне температур обжига $1260\text{--}1380^{\circ}\text{C}$. При этом кристаллическая структура керамики является однородной с размером зерен $4\text{--}6 \text{ мкм}$. Зависимость $\epsilon(T)$ для этого материала – на рис. 125.

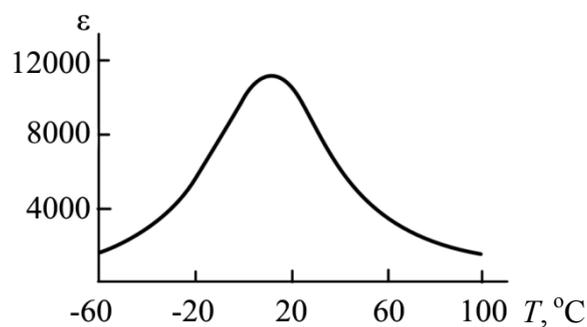


Рис. 125. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости материала БКИ

Материал применяется для многослойных конденсаторов на основе тонких керамических пленок в интервале температур от -60 до $+85^{\circ}\text{C}$, а также в других видах конденсаторов, где ценны его преимущества.

Материалы ВС-1, ВС-1А разработаны на основе системы $\text{BaTiO}_3\text{--CaZrO}_3$. Они отличаются высоким значением диэлектрической проницаемости $\epsilon = 12\,000\text{--}14\,000$, при температурном интервале, в котором соблюдается группа Н90, от -60°C до $+85^{\circ}\text{C}$. Интервал температур спекания $1320\text{--}1360^{\circ}\text{C}$. Сырьем является промышленный спек титаната бария. Материалы широко распространены как диэлектрики многослойных и однослойных конденсаторов низкого напряжения.

Материалы для конденсаторов группы Н70. К конденсаторам группы Н70 относятся некоторые виды однослойных конденсаторов низкого и высокого напряжения. По своей природе материалы для конденсаторов групп Н90 и Н70 одинаковы, но для последних добиваются большего размытия фазового перехода. При этом уменьшается диэлектрическая проницаемость. Практически применяются материалы на основе систем $\text{BaTiO}_3\text{--CaZrO}_3$ (керамика Т-4500) и $\text{BaTiO}_3\text{--CeO}_2$ (керамика Т-4000, Т-4000а). Концентрационная зависимость температуры точки Кюри в твердых растворах $\text{BaTiO}_3\text{--CeO}_2$ показана на рис. 126. Изделия из этих материалов спекаются при температурах $1360\text{--}1400^{\circ}\text{C}$; основным сырьем для их приготовления является промышленный спек BaTiO_3 .

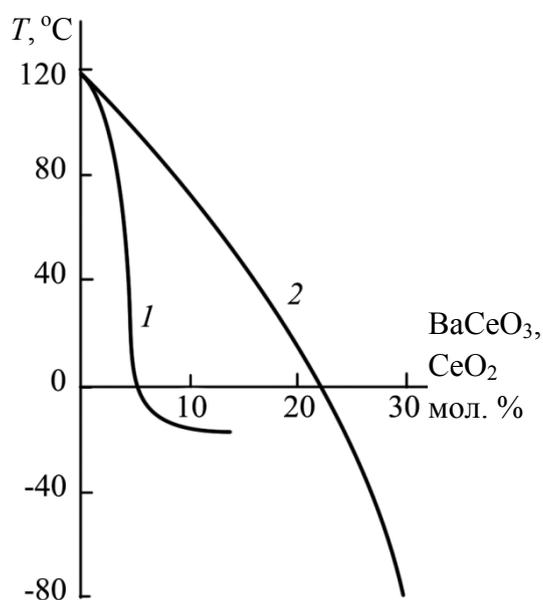


Рис. 126. Концентрационная зависимость температуры точки Кюри в системах $\text{BaTiO}_3\text{--CeO}_2$ (1) и $\text{BaTiO}_3\text{--BaCeO}_3$ (2)

Материалы с низкой температурой спекания для конденсаторов группы Н90. Эти материалы имеют важное значение для многослойных конденсаторов монолитной конструкции, так как их использование позволяет применять в качестве электродов удешевленные серебро-палладиевые композиции взамен платино-палладиевых. При этом температура совместного спекания керамики и электрода не должна быть выше 1150°C . Обычный прием снижения температуры спекания – добавка легкоплавкой фазы – имеет ограниченное применение для сегнетокерамики с высокой диэлектрической проницаемостью, так как стеклофаза вызывает значительное понижение ϵ .

Одним из путей понижения температуры спекания является применение тонкодисперсных порошков исходных материалов, получаемых, как правило, химическим путем. Так, применение титаната бария, полученного путем термического разложения титанилоксалата бария $\text{BaC}_2\text{O}_4\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и имеющего удельную поверхность $2\text{--}3\text{ м}^2/\text{г}$, взамен технического BaTiO_3 , полученного методом твердофазной реакции и имеющего удельную поверхность $0,5\text{--}1,0\text{ м}^2/\text{г}$, дает возможность снизить температуру спекания материалов на $100\text{--}150^{\circ}\text{C}$. Для дальнейшего снижения температуры спекания необходимо введение минерализаторов, образующих при спекании незначительное количество жидкой фазы. Одна из подобных схем реализована в материале ЛБН, в котором, наряду с использованием мелкодисперсного оксидного BaTiO_3 , вводится добавка LiF . Эта добавка при взаимодействии с избыточным оксидом бария в BaTiO_3 образует жидкую фазу BaLiF_3 , которая, взаимодействуя с BaTiO_3 , приводит к образованию твердого раствора $\text{BaTi}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_{3-x}\text{F}_x$ со структурой перовскита. Интервал температур спекания материала снижается до значений $950\text{--}1050^{\circ}\text{C}$, а диэлектрическая проницаемость остается достаточно высокой (рис. 127).

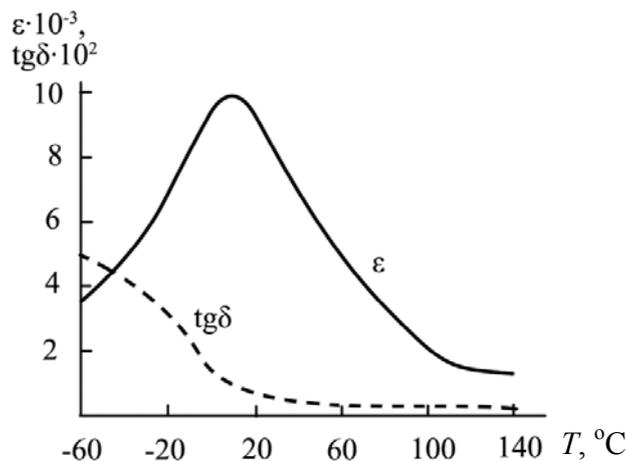


Рис. 127. Температурная зависимость ϵ и $\text{tg}\delta$ материала ЛБН

Применение мелкодисперсного титаната бария в сочетании с добавками минерализаторов позволили также получить низко спекающиеся материалы группы Н90, ВС-4 и другие.

Ниже приведены некоторые общие свойства материалов с максимальной ϵ . Температурно-полевые зависимости диэлектрической проницаемости для вышеуказанных материалов во многом схожи.

Типовая зависимость реверсивной ϵ и $\text{tg}\delta$ от температуры при различных значениях напряженности постоянного электрического поля приведена на рис. 128, а для материала ВС-1.

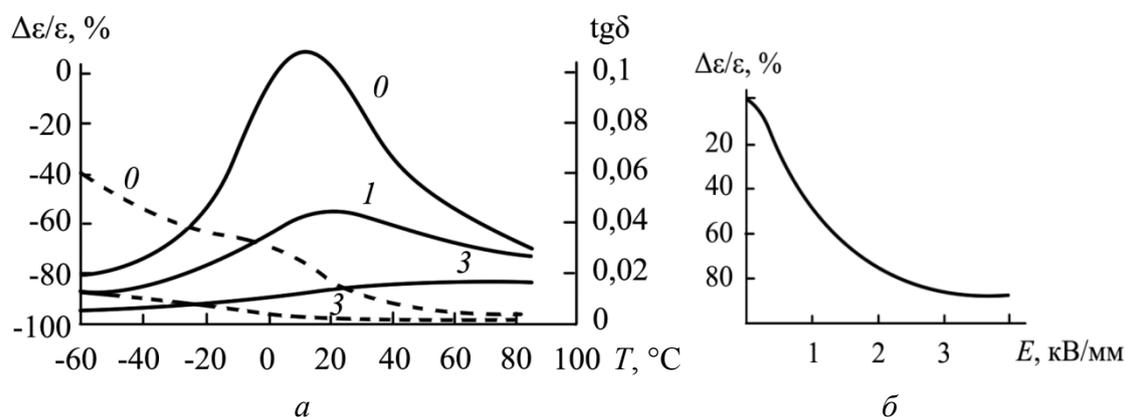


Рис. 128. Свойства материала ВС-1:

- а – температурная зависимость ϵ и $\text{tg}\delta$ при различных значениях напряженности постоянного электрического поля, цифры на кривых указывают величину напряженности поля в кВ/мм;
- б – зависимость ϵ керамики ВС-1 от напряженности постоянного электрического поля при комнатной температуре

При увеличении напряженности поля до 1 кВ/мм температурная характеристика ϵ сглаживается, а величина ϵ значительно уменьшается. Некоторое смещение температуры, соответствующей максимуму ϵ , в сторону более высоких значений вызвано тем, что в сегнетоэлектрической области ϵ изменяется интенсивнее, чем в параэлектрической. При $E = 3$ кВ/мм вид температурной характеристики изменяется: происходит подавление максимума диэлектрической проницаемости, а ее величина резко падает так, что $\Delta\epsilon/\epsilon = 80\text{--}90\%$. Наблюдаемая картина свидетельствует о том, что при $E = 3$ кВ/мм полностью «зажаты» процессы ориентационной поляризации; максимум ϵ в «области Кюри» отсутствует, так как он подавлен ростом $\epsilon(T)$ в параэлектрической области, где зависимость $\epsilon(E)$ значительно слабее. При комнатной температуре зависимость $\epsilon(E)$ при $E = 3$ кВ/мм выходит на участок относительного насыщения (рис. 128, б).

Изменение ϵ при различных напряженностях поля для некоторых материалов приведено в табл. 22.

Таблица 22

Относительное изменение реверсивной диэлектрической проницаемости для некоторых керамических материалов с максимальной ϵ при различных напряженностях постоянного электрического поля

Наименование материала	$\Delta\epsilon/\epsilon_0$, %, при 20°C	
	$E = 1$ кВ/мм	$E = 3$ кВ/мм
BC-1	-55	-85
BC-1A	-50	-85
BC-4	-35	-70
БКИ	-65	-90
БЦН	-85	-95
T-11000	-80	-90
T-4000	-45	-70
ЛБН	-40	-80

С целью снижения нелинейных эффектов, в том числе и зависимости $\epsilon(E)$, точку Кюри современных материалов выбирают ниже комнатной температуры, обычно в пределах 5–15°C. Старение для материалов с точкой Кюри при температуре выше комнатной изменение ϵ со временем хранения при нормальных условиях достаточно заметно.

Так, для керамики T-8000 (основа – $\text{BaTiO}_3\text{-BaZrO}_3$, $T_C = 30\text{--}35^\circ\text{C}$) изменение ϵ достигает 30–40%. Старение керамики может быть ускорено, если ее подвергнуть воздействию ионизирующих излучений, в особенности облучению потоком электронов. В общем виде зависимость диэлектрической проницаемости от времени при облучении показана на рис. 129.

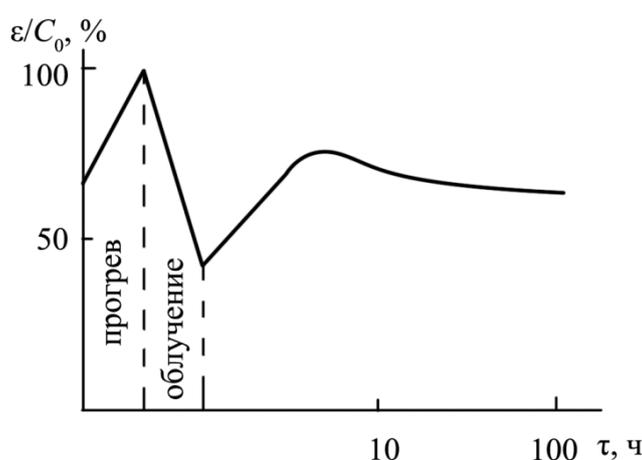


Рис. 129. Радиационно-стимулированное старение сегнетокерамики

Влияние облучения на процесс старения можно объяснить, если принять, что в основе этого процесса лежит накопление электрических зарядов на поверхности и несовершенствах зерен керамики. Возникающее при этом сильное электрическое поле, порядка 10^5 В/см, обуславливает перестройку доменной структуры и соответствующее изменение ϵ керамики в целом, т. е. процесс установления равновесной конфигурации доменов является вторичным процессом, контролируемым накоплением заряда на ловушках, сконцентрированных в приповерхностных слоях зерен и на неоднородностях и дефектах керамики. Ускорение процесса старения под действием облучения может быть вызвано резким (на порядки) возрастанием темпа генерации свободных электронов.

На рис. 130 приведены зависимости емкости конденсаторов из материала Т-8000 от времени – естественное старение (кривые 1, 2, 3) и старение облученных образцов (кривые 1', 2', 3').

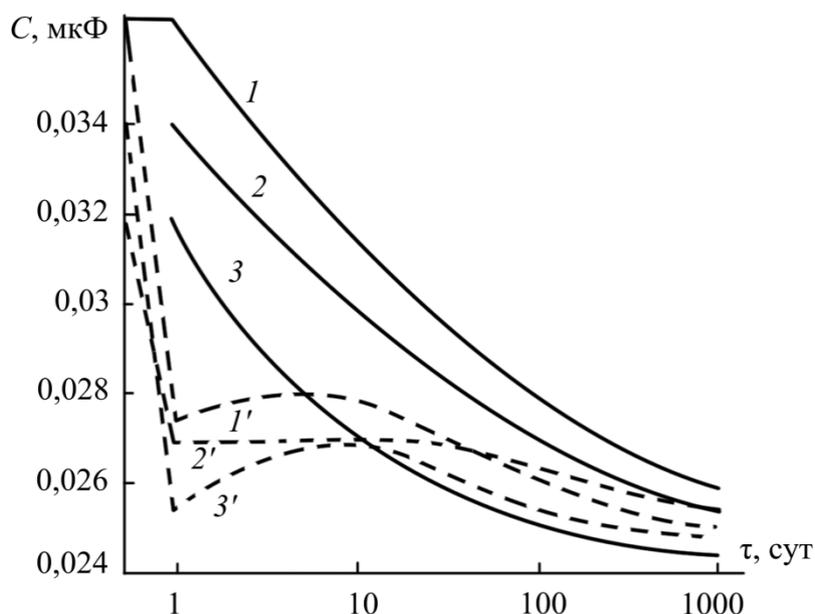


Рис. 130. Радиационно-стимулированное старение образцов конденсаторов К10-17 из керамики Т-8000

Видно, что значения емкости, свойственные конденсаторам через 500 суток хранения, достигаются практически сразу же после их облучения потоком электронов с энергией ~ 1 МэВ при плотности потока электронов от $2 \cdot 10^{13}$ см²/с до $4 \cdot 10^{13}$ см²/с. Старение керамики практически несущественно, если температура хранения превышает точку Кюри, что характерно для большинства современных материалов.

Пьезоэлектрический эффект конденсаторной керамики является нежелательным, так как он может привести к возникновению паразитной генерации сигналов конденсаторами, смонтированными в аппаратуру, при воздействии на нее механических нагрузок. Конденсаторные материалы, являющиеся по своей природе сегнетоэлектриками с размытым фазовым переходом, обладают относительно небольшим пьезоэффектом. Для образцов материалов, описанных выше, при их предварительной поляризации сильным полем величина пьезомодуля $d_{31} = (0,3-2,5) \cdot 10^{-11}$ Кл/Н, что в несколько раз меньше, чем для BaTiO_3 . Однако наиболее важным для практики является то обстоятельство, что керамика приобретает незначительный пьезоэффект при воздействии постоянных полей сравнительно небольшой величины или сильных полей, но действующих в течение небольшого времени (рис. 131).

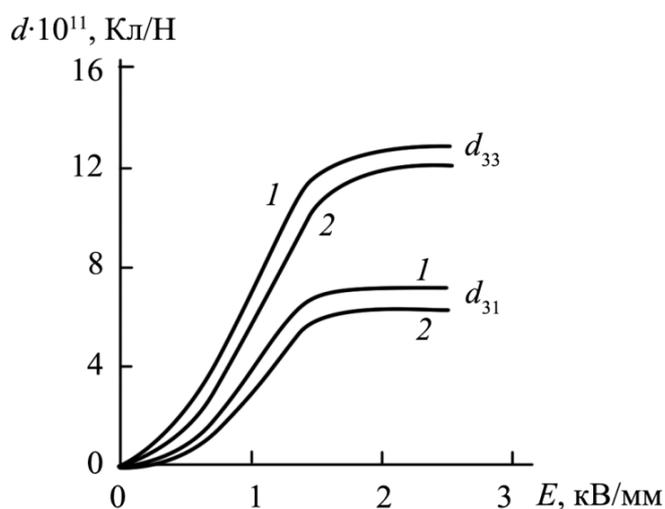


Рис. 131. Зависимость пьезомодуля керамики титаната бария от величины и длительности приложения поляризирующего поля. Время приложения поля: 1 – 60 мин; 2 – 10 мин

Так, воздействие на монолитные конденсаторы группы Н90 постоянного испытательного напряжения величиной $2-4 U_n$, приложенного к конденсаторам в течение 10 с, вызывало заметную ЭДС конденсаторов при вибрационной нагрузке (после усиления генерируемого сигнала ЭДС составляла до 500 мкВ). Пьезоэффект конденсаторов может быть ликвидирован посредством их прогрева при температуре 150°C в течение 1–2 ч без какого-либо ухудшения качества изделий.

Частотные характеристики ϵ и $\text{tg}\delta$ материалов определяются температурным положением их точки Кюри (рис. 132). Видно, что при $T_C = 40^\circ\text{C}$ рост $\text{tg}\delta$ материала с частотой более интенсивен, чем у BaTiO_3 , а при $T_C = 10^\circ\text{C}$ – менее интенсивен.

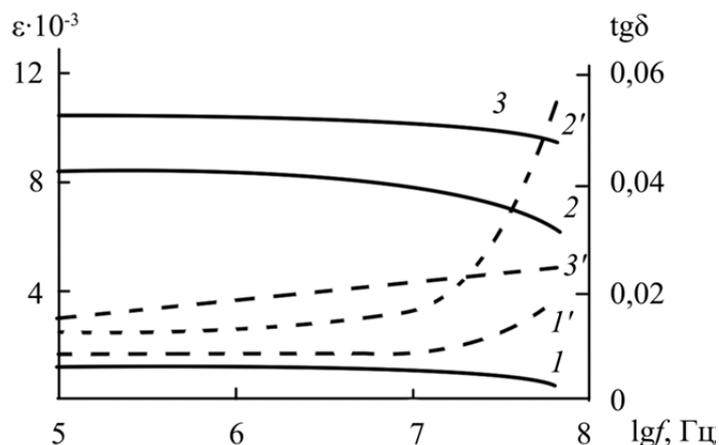


Рис. 132. Частотные зависимости ϵ (сплошные линии) и $\text{tg}\delta$ (пунктирные линии) при комнатной температуре керамических материалов BaTiO_3 (1, 1'), T-8000 ($T < T_C$) (2, 2') и БКИ ($T > T_C$) (3, 3')

Материалы на основе свинецсодержащих соединений. Высокие значения диэлектрической проницаемости в точке Кюри индивидуальных свинецсодержащих сегнетоэлектриков PbTiO_3 , PbNb_2O_6 , высокое значение спонтанной поляризации и постоянной Кюри–Вейсса некоторых из них (табл. 23), а также высокая степень размытия фазовых переходов свинецсодержащих соединений сложного состава делают их перспективными в качестве основ конденсаторных материалов с высокой диэлектрической проницаемостью. Положительным фактором являются также присущие керамике свинецсодержащих составов относительно низкие температуры спекания.

Таблица 23

Фундаментальные физические характеристики некоторых индивидуальных сегнетоэлектриков (данные для монокристаллов)

Химическая формула	Постоянная Кюри–Вейсса, $^\circ\text{C}$	T_C , $^\circ\text{C}$	Спонтанная поляризация, Кл/м^2 , при 20°C	ϵ при T_C	Структура
BaTiO_3	$1,54 \cdot 10^5$	133	0,16	10 000	Перовскит
KNbO_3	$2,68 \cdot 10^5$	430	0,26	4 500	Перовскит
PbTiO_3	$4,1 \cdot 10^5$	500	0,75	10 000	Перовскит
PbNb_2O_6	$2,95 \cdot 10^5$	570	–	24 000	Калиево-вольфрамовая бронза

Ниже описаны свойства нескольких систем свинецсодержащих перовскитов – основ материалов с максимальной диэлектрической проницаемостью.

Системы на основе магнониобата свинца. Магнониобат свинца $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ является типичным сегнетоэлектриком с размытым фазовым переходом. При смешивании с другими соединениями со структурой перовскита легко образуются твердые растворы. Наиболее интересны твердые растворы $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{--PbTiO}_3$ (рис. 133, а–в).

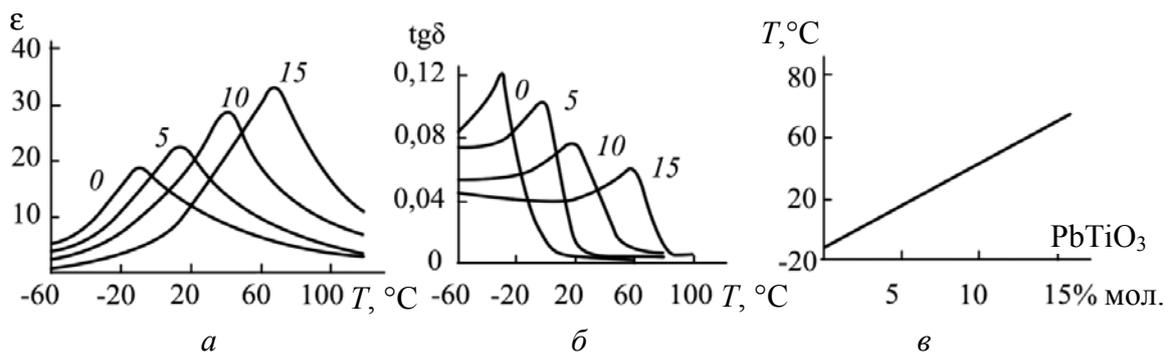


Рис. 133. Температурные зависимости ϵ (а), $\text{tg}\delta$ (б) и концентрационная зависимость положения точки Кюри (в) в системе $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{--PbTiO}_3$, $f = 1000$ Гц; цифры на кривых соответствуют содержанию PbTiO_3 в мол. %

Повысить диэлектрическую проницаемость при комнатной температуре и улучшить размытие кривой $\epsilon(T)$ можно, вводя в псевдобинарную систему добавки третьего компонента.

На рис. 134 а, б показаны зависимости T_C и ϵ от концентрации добавок, вводимых в исходный твердый раствор $0,9\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{--}0,1\text{PbTiO}_3$.

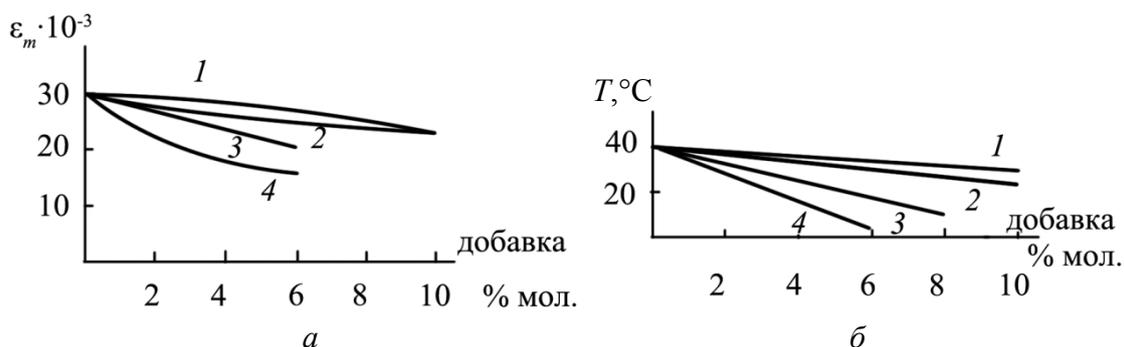


Рис. 134. Влияние третьего компонента, вводимого в керамику $\text{Pb}[(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0,9}\text{O}_3]$, на диэлектрическую проницаемость в максимуме ϵ_m (а) и температуру точки Кюри (б) при $f = 1000$ Гц: 1 – $\text{PbFe}_{1/2}\text{W}_{1/2}\text{O}_3$; 2 – $\text{PbNi}_{1/2}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$; 3 – $\text{PbMg}_{1/2}\text{W}_{1/2}\text{O}_3$; 4 – NaNbO_3

Лучшими свойствами для конденсаторных применений обладают материалы, содержащие от 4 до 5 мол. % PbTiO_3 . Среди добавок, вводимых в твердый раствор, наибольший эффект дает $\text{PbMg}_{1/2}\text{W}_{1/2}\text{O}_3$. На основании этой системы получен материал СМНТ с $\epsilon \sim 20\,000$. Известны и другие материалы с аналогичными свойствами.

Системы на основе феррониобата свинца. Феррониобат свинца $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ имеет точку Кюри при температуре 110°C и неразмытый фазовый переход. В этом отношении он близок к титанату бария. Для получения конденсаторных материалов к феррониобату свинца добавляют соединения, понижающие точку Кюри.

На рис. 135 представлены зависимости температуры точки Кюри и параметра элементарной ячейки твердых растворов в системе $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3\text{--PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ от концентрации компонентов, на которых видно наличие излома при содержании феррониобата 40–50 мол. %.

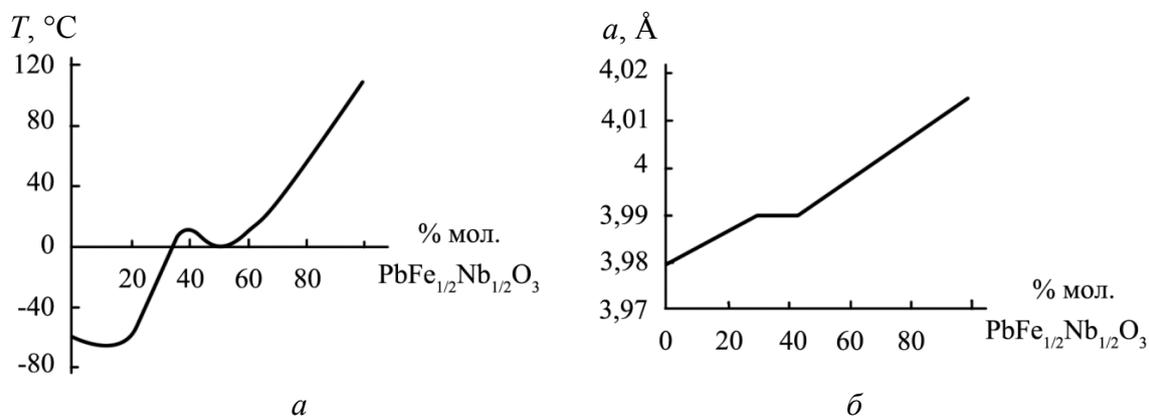


Рис. 135. Зависимость температуры Кюри (а) и параметра решетки (б) от концентрации компонентов в системе $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3\text{--PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$

Это свидетельствует о морфотропном переходе между кубическим $\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ и ромбоэдрическим искаженным $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$.

В соответствии с теоретическими представлениями, диэлектрическая проницаемость составов на морфотропной фазовой границе максимальна и достигает 20 000. На основе этой системы разработан конденсаторный материал с низкой температурой спекания.

Приведенными примерами не исчерпывается перечень систем свинецсодержащих соединений, перспективных для получения керамики с максимальной диэлектрической проницаемостью. Имеются сведения, в частности, о материалах на основе систем $\text{PbTiO}_3\text{--PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{--PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$, $\text{PbMg}_{1/2}\text{W}_{1/2}\text{O}_3\text{--PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{--PbTiO}_3$, $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{--PbCa}_{1/2}\text{W}_{1/2}\text{O}_3\text{--PbTiO}_3$ и др.

Общие свойства свинецсодержащей керамики с точкой Кюри вблизи комнатной температуры принципиально не отличаются от свойств материалов на основе BaTiO_3 . Следует остановиться на частотных характеристиках свинецсодержащих материалов. Многим из них, в особенности материалам на основе магнониобата свинца, присуща релаксационная поляризация, связанная с размытым характером фазового перехода. Керамика на основе феррониобата свинца, несмотря на размытый фазовый переход, не показывает зависимостей ϵ и $\text{tg}\delta$ от частоты в диапазоне 10^3 – 10^6 Гц.

Особенности технологии свинецсодержащих материалов. Технология приготовления свинецсодержащих материалов и обжига заготовок конденсаторов из них имеет ряд особенностей по сравнению с общей схемой технологии конденсаторной керамики. К ним относится, прежде всего, специфика синтеза основ материалов и обжига заготовок, вызванная высокотемпературным испарением оксида свинца. Данные о значениях упругости паров оксида свинца приведены в табл. 24.

Таблица 24

Упругость паров оксида свинца при различных температурах

Температура, °С	750	850	950	1050	1100	1200	1300
Упругость паров, мм. рт. ст.	0,02	0,36	1,8	7,5	14,9	51,4	150

Видно, что оксид свинца при температуре выше 750°C интенсивно испаряется, вследствие чего нарушается стехиометрия синтезированной шихты или керамики в готовом изделии.

Интенсивность испарения PbO может быть уменьшена, если он предварительно связан в виде соединения с другими оксидами.

На рис. 136 показана температурная зависимость степени испарения PbO при обжиге титаната и цирконата свинца.

Для керамики на основе сложных свинецсодержащих перовскитов и их твердых растворов с PbTiO_3 показано, что при температурах синтеза и обжига не выше 900 – 1000°C испарение PbO незначительно. При более высоких температурах синтез соединений и обжиг заготовок следует проводить в атмосфере, обогащенной парами оксида свинца. Практически обжиг выполняют в закрытых наглухо коробах из листового никеля, в которых избыточное давление паров PbO создается применением подсыпки из свинецсодержащего материала. Если температура обжига незначительно превышает 1000°C , то можно проводить обжиг в закрытых тиглях из высокоглиноземистой керамики также с использованием соответствующее подсыпки.

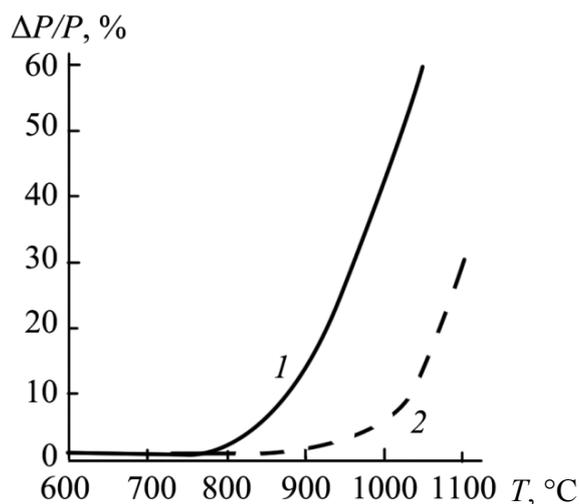


Рис. 136. Кинетика испарения оксида свинца при обжиге шихт $\text{PbO} + \text{ZrO}_2$ (1) и $\text{PbO} + \text{TiO}_2$ (2)

Второй особенностью технологии керамики на основе свинецсодержащих сложных перовскитов является трудность достижения заданного фазового состава. Синтез свинецсодержащих сложных перовскитов из соответствующих оксидов проходит через промежуточную стадию образования фазы со структурой пироклора. Примесь фазы пироклора заметно ухудшает электрические свойства материала, а получить однофазный продукт в ряде случаев весьма сложно.

С целью уменьшения содержания пироклорной фазы рекомендуется вначале синтезировать бессвинцовую часть соединения, FeNbO_4 или MgNb_2O_6 , при температуре $1150\text{--}1200^\circ\text{C}$ и уж затем проводить синтез исходных феррониобата или магрониобата свинца PbFeNbO_6 или $\text{PbMgNb}_2\text{O}_9$.

Последние реакции проходят при температуре $800\text{--}850^\circ\text{C}$ и поэтому почти не сопровождаются улетучиванием PbO . Синтезированные продукты имеют примесь пироклора не более 5%, и она практически отсутствует при спекании изделий, если температура обжига не превышает 1000°C . При температуре обжига выше 1000°C потери оксида свинца вследствие испарения приводят к появлению фазы со структурой пироклора и уменьшению диэлектрической проницаемости, если не применять вышеописанные меры по сохранению стехиометрии по PbO .

Наконец, оксид свинца является весьма вредным для человека веществом, и производство свинецсодержащей керамики невозможно без обеспечения безопасных условий труда.

9.2.6. Материалы с повышенной стабильностью диэлектрической проницаемости

Общие принципы получения материалов. На основе преимущественно однофазных твердых растворов с размытым фазовым переходом невозможно получить сегнетокерамические материалы с малой зависимостью диэлектрической проницаемости от температуры. Такие материалы получают путем сочетания в одном образце двух или нескольких кристаллических фаз с различными положениями точки Кюри. В практически наиболее важном случае материалов на основе BaTiO_3 используют смеси двух фаз – титаната бария и твердого раствора с РФП с температурой максимума ϵ в интервале от -10 до $+10^\circ\text{C}$. Вторая фаза имеет зачастую классический для сегнетоэлектриков с РФП характер поляризации релаксационного типа в области радиочастот. Образование двухфазных систем наблюдается у некоторых твердых растворов гетеровалентного замещения титаната бария с добавками простых или сложных оксидов трех- и пятивалентных металлов, ионы которых замещают Ba или Ti. На рис. 137 приведены концентрационные зависимости T_C твердых растворов в системах $\text{BaTiO}_3\text{--Me}_2\text{O}_3(\text{Me}_2\text{O}_5)$.

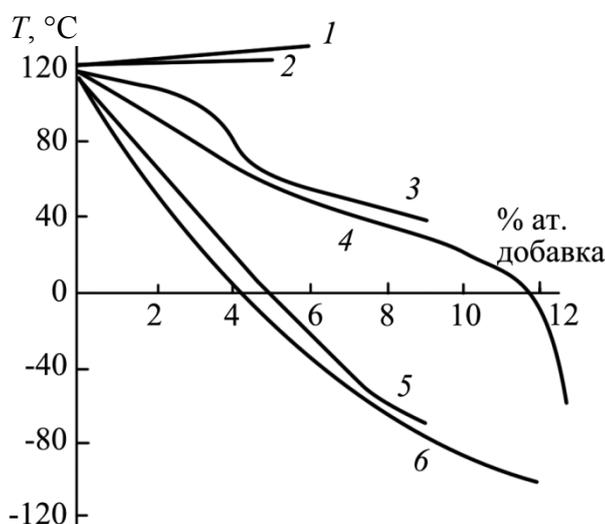


Рис. 137. Концентрационные зависимости положения температуры точки Кюри титаната бария с добавками некоторых оксидов:
1 – Al_2O_3 ; 2 – Yb_2O_3 ; 3 – Dy_2O_3 ;
4 – Sm_2O_3 ; 5 – Pr_2O_3 ; 6 – Nb_2O_5

Существенно, что в керамических материалах со сглаженной зависимостью $\epsilon(T)$, получаемых на основе гетеровалентного твердого

раствора BaTiO_3 , обе фазы, т. е. титанат бария и твердый раствор с РФП, реализуются в пределах одного зерна (кристаллита), при этом центральная часть зерна представляет собой титанат бария, а оболочка – твердый раствор с РФП. Такую структуру зерен называют зонально-оболочечной (ЗОС).

ЗОС возникает тогда, когда керамика спекается при более низких температурах, чем происходит полное образование твердых растворов $\text{BaTiO}_3\text{--Me}_2\text{O}_3(\text{Me}_2\text{O}_5)$. Проследим образование ЗОС в керамике на основе твердого раствора BaTiO_3 , BaNb_2O_6 . При реакции в твердой фазе в смеси $\text{BaCO}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5\text{--TiO}_2$ первоначально появляется фаза $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$; реакция полностью заканчивается при 900°C . Далее начинает образовываться ниобат бария со структурой калиево-вольфрамовой бронзы (КВБ) – $\text{Ba}_{1+x/2}(\text{Nb}_{2-x}\text{Ti}_x)\text{O}_6$.

В смесях $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ и TiO_2 взаимодействие протекает с образованием BaTiO_3 и твердого раствора на основе BaNb_2O_6 ; последний образуется при температуре выше 1000°C .

В смеси предварительно синтезированных BaNb_2O_6 и BaTiO_3 взаимодействие происходит при температурах выше 1300°C . Поэтому при обжиге смесей BaTiO_3 и BaNb_2O_6 при температурах $1280\text{--}1300^\circ\text{C}$ твердый раствор BaTiO_3 и BaNb_2O_6 образуется только на периферии зерен BaTiO_3 . По мере увеличения температуры обжига толщина оболочки твердого раствора растет. В согласии с этим механизмом реакции при относительно низких температурах обжига в зависимости $\epsilon(T)$ проявляется как максимум ϵ , соответствующий BaTiO_3 , так и максимум ϵ , соответствующий твердому раствору (рис. 138).

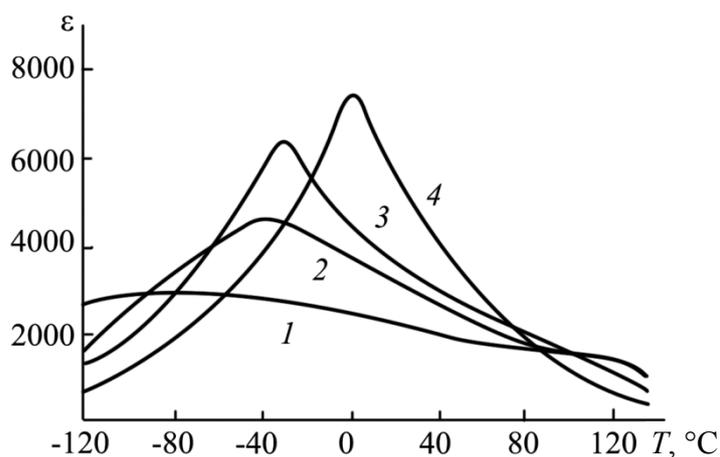


Рис. 138. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости в системе $\text{BaTiO}_3\text{--BaNb}_2\text{O}_6$ при различных температурах обжига керамики ($^\circ\text{C}$):
1 – 1280; 2 – 1350; 3 – 1420; 4 – 1500

Материалы на основе титаната бария. Материал системы $\text{BaTiO}_3\text{--BaNb}_2\text{O}_6$. Особенности образования твердых растворов в этой системе указаны выше. Эти материалы (марка ТП-3000) наибольшее распространение получили для изготовления конденсаторов на основе полупроводниковой керамики реоксидированного типа.

В зависимости от состава твердого раствора и режима обжига заготовок могут быть получены конденсаторы групп Н50, Н70 и Н90.

Висмутсодержащие материалы. К ним относятся материалы на основе систем $\text{BaTiO}_3\text{--}n\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot m\text{TiO}_2$, $n\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot m\text{SnO}_2$, $n\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot m\text{ZrO}_2$, где обычно $n = 1, 2$; $m = 2, 3$.

Известно, что висмутсодержащие соединения имеют низкие температуры плавления, поэтому при обжиге в смеси с BaTiO_3 образуется жидкая фаза, содержащая оксид висмута, которая и облегчает спекание керамических образцов, понижая температуры их спекания до значений ниже 1200°C . При этом оксиды висмута не успевают прореагировать с BaTiO_3 по всей глубине зерен, и фаза, обогащенная висмутом, образуется в приповерхностных слоях зерен, создавая ЗОС. На рис. 139 показаны зависимости $\varepsilon(T)$ при разных концентрациях $2\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 3\text{TiO}_2$ в BaTiO_3 .

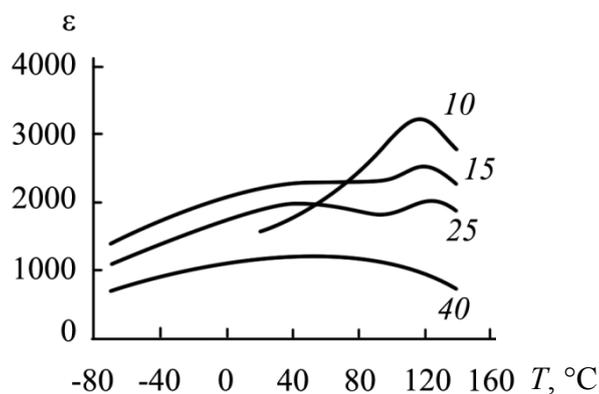


Рис. 139. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости в системе $\text{BaTiO}_3\text{--Vi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Цифры на кривых указывают содержание $\text{Vi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ в мас. %

Висмутсодержащая керамика – материалы Т-1000, Т-2000 и некоторые другие – позволяет получить конденсаторы групп температурной стабильности Н20, Н30, Н50.

Эти материалы широко используются в производстве однослойных конденсаторов. В применении к конденсаторам монолитной кон-

струкции существенным недостатком висмутсодержащих материалов является необходимость применения в качестве внутренних электродов платиносодержащих сплавов.

Безвисмутовые материалы с ЗОС и высокой температурной стабильностью диэлектрической проницаемости. Для этих материалов основным фактором, обеспечивающим образование ЗОС, является неравномерное распределение по объему зерен пентоксида ниобия, действующего аналогично добавкам ниобата бария.

На рис. 140 показана температурная зависимость ϵ для составов $\text{BaTiO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$, а на рис. 141 – концентрационная зависимость температуры максимума ϵ в этой системе.

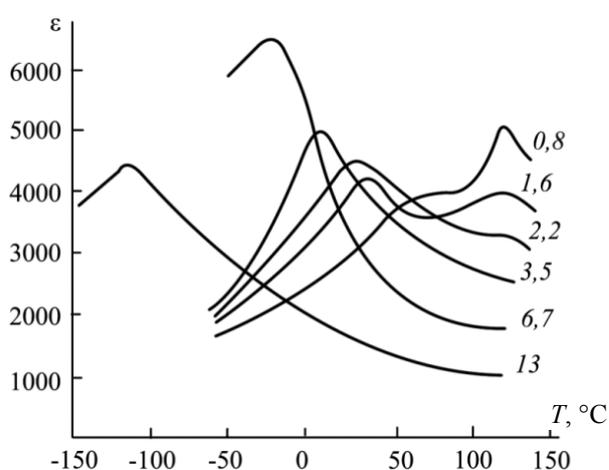


Рис. 140. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости в системе $\text{BaTiO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$. Цифры на кривых указывают содержание Nb в атомных %

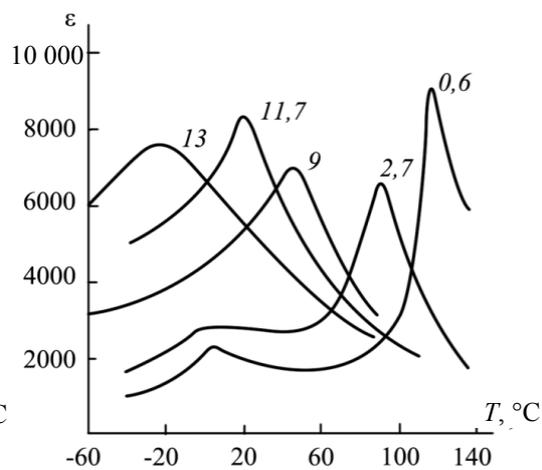


Рис. 141. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости в системе $\text{BaTiO}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$. Цифры на кривых указывают содержание Sm в атомных %

Дополнительным фактором, стабилизирующим образование ЗОС и обеспечивающим большую степень сглаживания зависимости $\epsilon(T)$, являются добавки ряда оксидов, главным образом оксидов РЗЭ, а также кобальта, никеля и некоторых других. Взаимодействие титаната бария с редкоземельными оксидами также приводит к образованию ЗОС и к сглаживанию зависимости $\epsilon(T)$, рис. 141, 137. Кроме того, редкоземельные оксиды «связывают» избыточную TiO_2 , выделяющуюся при реакции $\text{BaTiO}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5$ с образованием твердого раствора. Аналогичную роль выполняют и оксиды кобальта и никеля, образующие с TiO_2 соответствующие титанаты, подавляющие максимум ϵ BaTiO_3 в точке Кюри.

Наилучшее сочетание высокой диэлектрической проницаемости и ее температурной стабильности имеет материал в системе $\text{BaTiO}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5\text{--CoO}$ (марка материала Т-3000, $\epsilon = 3000\text{--}3200$ при $T = 20^\circ\text{C}$). Он применяется для изготовления однослойных и монокристаллических конденсаторов по группе стабильности $\Delta C/C = \pm 15\%$ в интервале (от -60 до $+125$) $^\circ\text{C}$, или X7R по классификации США, или 2X1 по МЭК. Отличительной чертой материала Т-3000 является необходимость применения для его изготовления химически чистых сортов BaTiO_3 , наилучшие результаты дает использование BaTiO_3 , полученного химическими методами.

Для всех керамических материалов с ЗОС на основе BaTiO_3 величина диэлектрической проницаемости и ее температурная стабильность определяются не только составом материалов, но и технологией приготовления керамических масс. При изменении дисперсности компонентов керамической массы изменяется также и степень сформированности твердого раствора при данной температуре обжига, что сказывается на температурной зависимости ϵ материала. Чем меньше размер исходных частиц массы, тем более полно происходит образование твердого раствора с РФП, поэтому максимум ϵ , обусловленный присутствием титаната бария, подавляется. Сравнительно меньшая, чем у материалов с максимальной ϵ , величина диэлектрической проницаемости температурно-стабильных материалов позволяет добиваться снижения их температуры спекания ниже 1150°C с помощью добавки специальных стекол, создающих жидкую фазу при спекании, без существенного снижения величины ϵ . Так, на основе керамики с $\epsilon = 3000$, получены материалы с $\epsilon = 2300\text{--}2500$ при той же температурной стабильности ϵ . Аналогичный по характеристикам материал отечественной разработки носит название Т2Н-А.

Температурно-полевые характеристики материалов отличаются менее резкими изменениями ϵ при увеличении напряженности постоянного поля, чем это свойственно материалам с максимальной ϵ . При возрастании E до 3 кВ/мм для стабильных материалов характер температурной зависимости ϵ остается принципиально таким же, как и для $E = 0$. Изменение ϵ при различных напряженностях поля для некоторых материалов приведено в табл. 25.

Применение принципа ЗОС в сочетании с прецизионной технологией приготовления масс позволило некоторым зарубежным фирмам разработать стабильные сегнетокерамические материалы с $\epsilon = 4000\text{--}5000$. Особенностью технологии этих материалов является помол шихты мелющими телами из ZrO_2 , обеспечивающих их наименьшее

истирание и намол примесных компонентов. Имеются также сведения о разработке на базе тех же принципов керамики X7R с температурой спекания ниже 1000°C.

Таблица 25

Относительное изменение реверсивной диэлектрической проницаемости для некоторых стабильных сегнетокерамических материалов при различных напряженностях постоянного электрического поля

Наименование материала	$\Delta\epsilon/\epsilon_0$, %, при 20°C	
	$E = 1$ кВ/мм	$E = 3$ кВ/мм
T-1000	-1	-15
T-2000	-2	-14
BC-2	-6	-38
БНА	-12	-51
T-3000	-8	-57
T2H-A	-2	-34

Зависимости ϵ и $\text{tg}\delta$ от напряженности поля, так же, как и характеристики временного старения этих материалов, выражены слабо. Пьезоэффект стабильной керамики в 4–5 раз меньше, чем у керамики с максимальной ϵ . В сегнетокерамических материалах с ЗОС характерным является наличие релаксационной поляризации, вызванной размытым фазовым переходом оболочечной фазы твердого раствора, причем релаксация наблюдается как в материалах с висмутовой основой, так и в безвисмутовых материалах. Совокупность экспериментальных данных дает основание предположить, что для этих материалов причиной размытия максимума ϵ является макроскопическая равновесная неоднородность состава, связанная со своеобразием протекания реакций образования твердого раствора в системе $\text{BaTiO}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$, а не флуктуации состава, являющиеся причиной «классических» размытых переходов.

9.3. Керамические конденсаторы

Остановимся на свойствах отдельных базовых конструкций керамических конденсаторов.

Конденсаторы плоской конструкции. Эти наиболее широко распространенные керамические конденсаторы представлены дисковым и пластинчатым конструктивными вариантами (рис. 142).

Заготовка дискового конденсатора – это керамический диск с нанесенными на торцевые поверхности металлическими электродами – серебряными, медными или никелевыми. Как правило, электроды нанесены с межэлектродным зазором (закрайной) по торцевой плоскости.

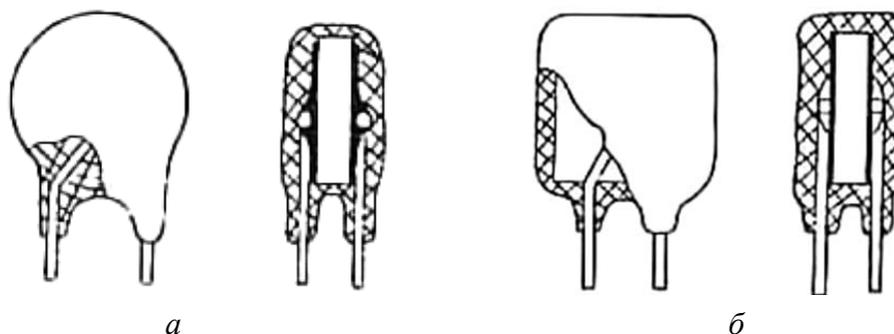


Рис. 142. Конструкция дискового (а) и пластинчатого (б) конденсаторов

Заготовка пластинчатого конденсатора представляет собой прямоугольную (квадратную) пластину, покрытую электродами без межэлектродного зазора по плоскости. К электродам мягким свинцово-оловянным припоем припаяны медные или серебряные проволочные выводы. Заготовки с выводами покрыты влагозащитным компаундом, реже – влагозащитной эмалью.

Емкость плоских конденсаторов низкого напряжения удобно рассчитывать по формулам, в которых учтены все коэффициенты:

$$C = \frac{\epsilon D^2}{14,4h}, \text{ [пФ]}, \quad (103)$$

$$C = \frac{\epsilon S}{11,3h}, \text{ [пФ]} \quad (104)$$

для дискового и пластинчатого конденсаторов соответственно (размеры в сантиметрах), где D – диаметр диска; S – площадь электродов; h – расстояние между электродами.

Для конденсаторов малых емкостей необходимо учитывать возрастание емкости, обусловленное рассеянием электрического поля у краев электродов. Для этой цели обычно применяют ряд эмпирических формул.

Технологическая схема изготовления конденсаторов представлена на рис. 143.

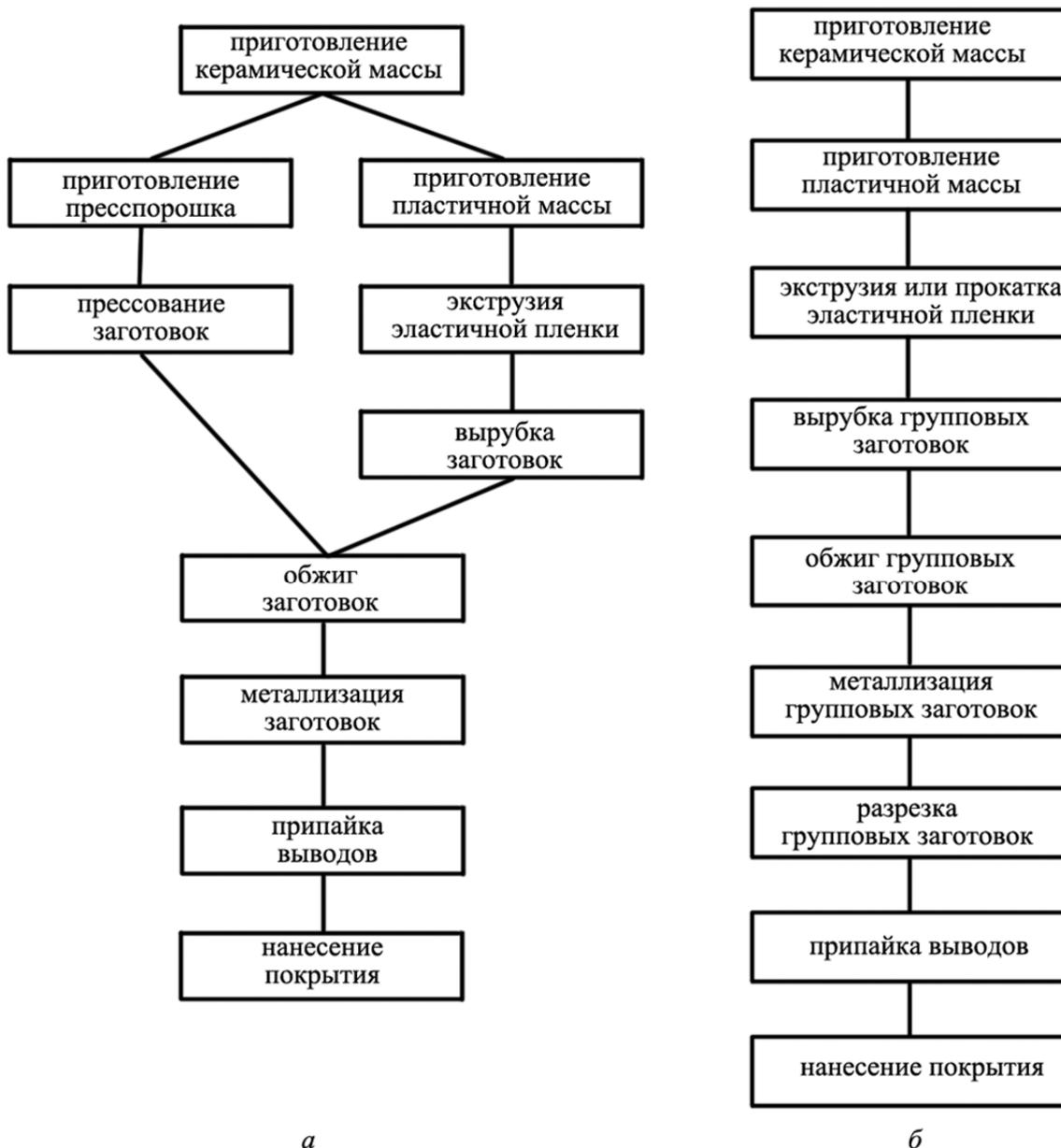


Рис. 143. Технологические схемы изготовления дисковых (а) и пластинчатых (б) конденсаторов

Заготовки дисковых конденсаторов получают методом прессования порошка или вырубкой из эластичной керамической пленки, полученной методом экструзии (протяжки пластичной массы через фильеру). После обжига заготовки покрывают серебряной пастой через сетчатый трафарет с последующим вжиганием с никелем, осаждаемым химически, или с медью, наносимой посредством магнетронного распыления.

Заготовки пластинчатых конденсаторов получают следующим образом. Из эластичной керамической пленки, изготовленной путем прокатки на вальцах или путем экструзии, вырубает квадратные заготовки большой площади с размером после обжига 30×30 мм. Обожженные заготовки металлизуют серебром путем погружения в серебряную пасту и последующего вжигания или никелем, осаждаемым химически. Металлизированные пластины складывают в стопку и разрезают алмазным кругом на квадратные конденсаторные заготовки (рис. 144). Благодаря такой технологии заготовки пластинчатых конденсаторов не имеют закраин металлизации. Дальнейшие операции такие же, как и для дисковых конденсаторов.

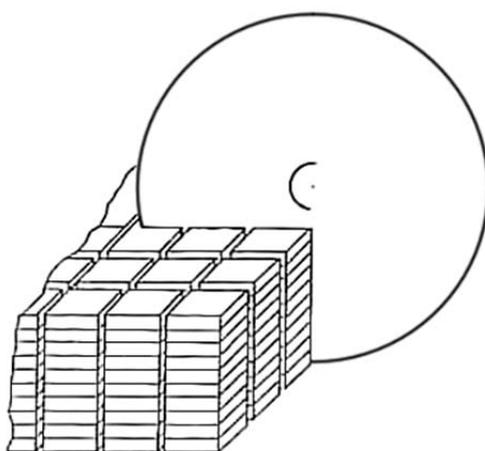


Рис. 144. Схема резки групповых заготовок пластинчатых конденсаторов на отдельные заготовки

В серийном производстве весь технологический процесс механизирован и автоматизирован, поэтому дисковые и пластинчатые конденсаторы относятся к числу наиболее дешевых радиодеталей. Диаметр дисковых конденсаторов обычно от 3 до 15 мм, размер пластинчатых конденсаторов – от 4×4 до 14×14 мм. Толщина конденсаторной заготовки ограничена размером 0,2 мм. Более тонкие заготовки имеют слишком малую механическую прочность, что создает трудности как в производстве, так и в применении конденсаторов. Поэтому удельная емкость их невелика – до 0,1 мкФ/см³ (без учета конденсаторов третьего типа, выпускаемых в виде дисковых). С учетом конденсаторов третьего типа удельная емкость достигает 0,8–0,9 мкФ/см³. Диапазон емкостей, охватываемый конденсаторами первого и второго типов, – от 1 пФ до 0,1 мкФ.

Известны еще трубчатые конденсаторы, заготовки которых представляют собой керамические трубки с серебряными электродами, нанесенными на внутреннюю и наружную цилиндрические поверхности.

Секционные конденсаторы состоят из отдельных пластин, составляющих одно целое с керамическим основанием. Эти типы керамических конденсаторов вследствие ряда особенностей и после разработки конструкции монолитных конденсаторов используются ограниченно.

Монолитные конденсаторы. В конструкции монолитного конденсатора конденсаторная секция, называемая иногда монолитным пакетом, представляет собой плотно спеченный пакет из чередующихся слоев керамического диэлектрика и металлического электрода. Электроды соединены между собой так, что отдельные слои (пластины) конденсаторной секции включены параллельно (рис. 145).

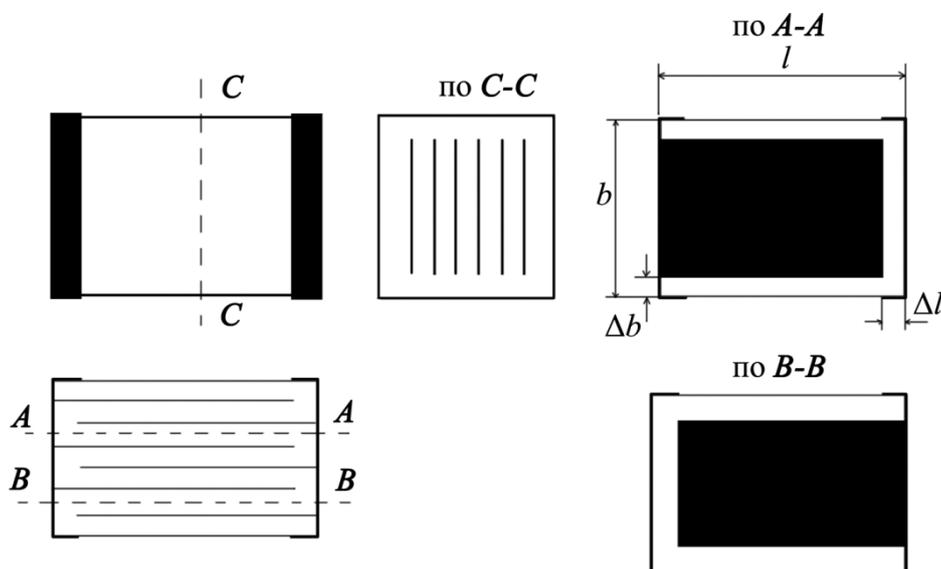


Рис. 145. Конструкция монолитного пакета

Многослойная монолитная конструкция является самой перспективной конструкцией керамических конденсаторов низкого напряжения. Она позволила снять ограничения по толщине диэлектрика, присущие другим конструкциям вследствие недостаточной механической прочности керамики в тонких слоях, расширить пределы толщин диэлектрика на два порядка, увеличить количество параллельно соединенных пластин до нескольких десятков.

Благодаря появлению монолитных конденсаторов диапазон номинальных емкостей керамических конденсаторов возрос более чем в 100 раз, а их удельная емкость – на несколько порядков.

Физико-химическая идея монолитного конденсатора заключается в совместном спекании керамики с металлическим электродом. Емкость секции определяется как $C = C_i N$, где N – число рабочих слоев диэлектрика, а C_i – емкость каждого слоя, считая их одинаковыми. В соответствии с чертежом (рис. 145), емкость одного слоя (пластин) равна (исходя из общей формулы (103)):

$$C_i = \frac{\varepsilon(l - 2\Delta l)(b - 2\Delta b)}{11,3h}. \quad (105)$$

Межэлектродные зазоры по плоскости l и b составляют 100–200 мкм, их назначение – увеличить электрическую прочность конструкции.

Размеры монолитного пакета (они же являются габаритными размерами монолитного конденсатора – чипа) стандартизованы МЭК. Предпочтительными являются $l \times b = 1,6 \times 0,8$; $2 \times 1,25$; $3,2 \times 1,6$; $4,5 \times 3,2$;

$5,7 \times 5,0$ мм. Для монолитных пакетов большего размера приняты габариты $l \times b = 8 \times 6$; 10×8 ; 12×10 мм. В последнее время получает распространение и размер $1,0 \times 0,5$ мм и менее. В реальных конструкциях конденсаторов не все слои диэлектрика являются одинаковыми по толщине. С целью достижения заданной емкости в одном из предпочтительных габаритов пакета и с целью повышения механической прочности пакета закладывают ряд нерабочих (не покрытых электродом), «холостых» слоев керамической пленки (рис. 146).



Рис. 146. Примерная схема сборки монолитного конденсатора

Совокупность и порядок расположения рабочих и холостых слоев принято называть схемой сборки пакета; она учитывается в автоматических линиях сборки пакетов в производстве. Толщина рабочих слоев диэлектрика зависит от номинального напряжения конденсатора и от характеристик выбранного керамического материала.

Минимально возможная толщина диэлектрика каждого слоя определяется технологическими соображениями. Принятые в настоящее время варианты технологии изготовления керамических пленок дают возможность получать монолитные конденсаторы с толщиной слоев диэлектрика от 6 до 250 мкм; имеются разработки конденсаторов с толщиной слоев 3 мкм.

В качестве материала электродов монолитных конденсаторов применяются палладий, платина, платино-палладиевые сплавы, спла-

вы палладий-серебро. Ранее применялись также сплавы тройной системы Pd–Pt–Au. Самыми распространенными материалами электродов являются палладий и его сплавы с серебром.

Применение палладия и сплавов, богатых палладием, имеет некоторые ограничения.

Первое из них связано с невозможностью применения палладиевых электродов в конденсаторах на основе висмутсодержащих керамических материалов. Причиной этого является окисление палладия с образованием оксида PdO при температурах 400–850°C. PdO реагирует с содержащимся в составе керамического материала оксидом висмута с образованием соединения PdBi_2O_4 , которое вызывает механическое разрушение монолитного пакета еще до его полного спекания. В отсутствие Bi_2O_3 оксид PdO при температурах выше 850°C диссоциирует до образования чистого Pd, не вызывая разрушения конденсатора. С учетом изложенного, в качестве материала электрода конденсаторов с диэлектриком из висмутсодержащей керамики в случае относительно высокой температуры спекания керамики применяют Pt или сплав Pt/Pd при соотношении компонентов не менее 60/40 мас. %, а в случае низкой температуры спекания – сплав Ag/Pd с соотношением компонентов не менее 70/30 мас. %.

Вторым фактором, ограничивающим применение палладия, является невозможность эксплуатации палладийсодержащих конденсаторов в среде, содержащей водород в количествах, превышающих его концентрацию в атмосфере. Газообразный водород может выделяться и накапливаться в некоторых герметизированных узлах РЭА при медленном разложении органических веществ или, например, из гальванических покрытий внутри экранированных колебательных контуров. Палладий имеет высокую окклюзионную способность по отношению к водороду. При комнатной температуре один объем палладия в состоянии абсорбировать свыше 1000 объемов водорода. При повышении температуры абсорбция уменьшается. Соединение водорода с палладием при незначительном количестве водорода ($\text{H/Pd} < 0,2$) образует так называемую α -фазу с параметром решетки, близким к параметру решетки чистого Pd. При дальнейшем увеличении содержания водорода $\text{H/Pd} = 0,5\text{--}0,6$ и выше происходит расширение кристаллической решетки, образуется фаза иной структуры (β -фаза), хотя тип решетки сохраняется.

Расширение палладия, абсорбировавшего водород, вызывает отслоение металла от керамики и тем самым разрушение конденсаторов при их эксплуатации в водородсодержащей среде.

Для создания устойчивых к водороду конденсаторов необходимо использовать электроды из платины или платино-палладиевого сплава с соотношением Pt/Pd > 60/40 при относительно высоких температурах спекания керамики и из серебро-палладиевого сплава с соотношением Ag/Pd > 70/30 при температурах спекания ниже 1150°C. Сплавы указанных составов не абсорбируют водород.

Контактный узел монолитных конденсаторов – «чипов» играет роль не только перемычки, замыкающей накоротко электроды одинаковой полярности, но и контактной площадки, за которую осуществляется присоединение конденсатора на монтажную плату РЭА. В этой связи контактное покрытие конденсатора должно выдерживать операции облуживания и пайки на плату (иногда – несколько паек). Для покрытия контактной площадки применяется серебро, в некоторых случаях с незначительной (~10%) добавкой палладия. Толщина слоя выбирается такой, чтобы обеспечить облуживание и пайку без его заметного растворения. Контактные покрытия в большинстве случаев подвергаются горячему облуживанию оловянно-свинцовым припоем, и поставка конденсаторов производится в облуженном состоянии. С целью предотвращения поверхностной миграции серебра при эксплуатации конденсаторов под воздействием электрического напряжения контактную площадку поверх слоя серебра или сплава серебро-палладий покрывают гальваническим слоем никеля, который может быть облужен.

Диэлектрические потери монолитных конденсаторов. Значение $\operatorname{tg}\delta$ конденсаторов определяется как

$$\operatorname{tg}\delta = \operatorname{tg}\delta_{\text{д}} + \operatorname{tg}\delta_{\text{м}}, \quad (106)$$

где $\operatorname{tg}\delta_{\text{д}}$ – составляющая угла диэлектрических потерь за счет потерь в диэлектрике; $\operatorname{tg}\delta_{\text{м}}$ – составляющая угла диэлектрических потерь за счет потерь в электродах.

Обратим внимание на составляющую потерь за счет сопротивления в электродах многослойного конденсатора. Из простых соображений формулу для $\operatorname{tg}\delta_{\text{м}}$ получим в виде:

$$\operatorname{tg}\delta_{\text{м}} = 4\pi f \rho \frac{\left(\Delta l + \frac{l}{3}\right)(l - 2\Delta l)(2n - 3)}{11,3d_0 h(n - 1)} \varepsilon, \quad (107)$$

где ρ – удельное сопротивление материала электродов; l – длина электрода в направлении растекания тока; Δl – размер закраины в том же направлении; d_0 – толщина электрода; h – толщина слоя диэлектрика; n – число электродов.

В табл. 26 приведены значения $\text{tg}\delta_m$ для конденсатора с $l = 4$ мм, $d_0 = 4$ мкм, $h = 16$ мкм, $n = 40$, $\epsilon = 100$ и $f = 10$ МГц при использовании разных материалов электрода.

Таблица 26

Диэлектрические потери в электродах монолитных конденсаторов

Материал электрода	Удельное сопротивление материала электрода, мкОм·м	$\text{tg}\delta_m$ конденсаторов	
		однослойного ($n = 2$)	монолитного
Ag	0,016	$0,14 \cdot 10^{-4}$	–
Au	0,022	$0,20 \cdot 10^{-4}$	–
Pt	0,105	$1,00 \cdot 10^{-4}$	$1,97 \cdot 10^{-4}$
Pd	0,108	$0,99 \cdot 10^{-4}$	$1,95 \cdot 10^{-4}$
Pd/Ag = 70/30	0,330	$3,03 \cdot 10^{-4}$	$5,96 \cdot 10^{-4}$
Pd/Ag = 20/80	0,102	$0,94 \cdot 10^{-4}$	$1,85 \cdot 10^{-4}$
Cu	0,017	$0,15 \cdot 10^{-4}$	–
Ni	0,070	$0,61 \cdot 10^{-4}$	$1,20 \cdot 10^{-4}$

Составляющая $\text{tg}\delta_m$, имеющая значение для однослойных конденсаторов только при очень высоких частотах, для монолитных конденсаторов может быть равной или даже превышать $\text{tg}\delta$ высокочастотных керамических материалов (в диапазоне радиочастот), причем $\text{tg}\delta_m$ будет возрастать по мере увеличения диэлектрической проницаемости керамики и уменьшения толщины слоя диэлектрика. Причина значительного влияния $\text{tg}\delta_m$ в диэлектрические потери конденсатора – использование электродов из материалов, обладающих значительным электросопротивлением.

Варианты исполнения монолитных конденсаторов. Монолитные конденсаторы общего назначения имеют, как правило, три варианта исполнения (рис. 147): залитые компаундом с точными размерами корпуса (рис. 147, а), окукленные компаундом методом погружения (рис. 147, б) и «чип».

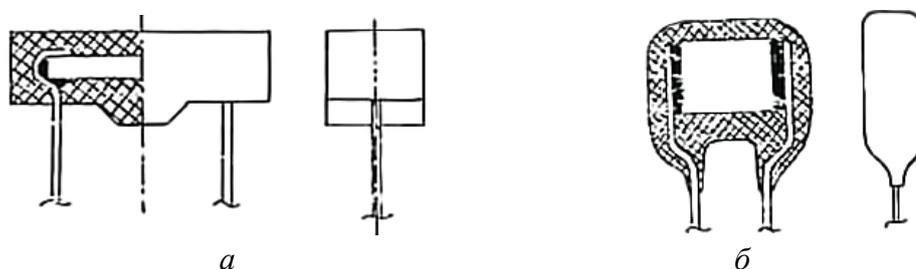


Рис. 147. Конструктивные варианты монолитных конденсаторов:
 а – залитые компаундом с точными размерами корпуса;
 б – окукленные компаундом

Конденсатор «чип» является заготовкой конденсаторов «а» и «б». Варианты с разнонаправленными выводами в настоящее время являются устаревшими.

Для изготовления прецизионных монолитных конденсаторов первого типа с допускаемыми отклонениями емкости от номинальной $\pm 1\%$, $\pm 2\%$ применяют известный в технологии конденсаторов прием комплектования конденсаторной заготовки из двух секций с емкостью каждой, равной примерно половине номинальной.

Предварительно совокупность этих секций разбраковывают по емкости, затем комплектуют секции с равными плюсовым и минусовым отклонениями от $C/2$. Скомплектованные монолитные пакеты-секции склеиваются в один блок-заготовку. Конструктивное оформление готовых конденсаторов – варианты согласно рис. 147.

Из отдельных блоков составлены также монолитные конденсаторы очень большой емкости, порядка сотен микрофард.

Наиболее распространенный вариант технологии заключается в последовательности операций приготовления шликера, литья керамической пленки на органическую или металлическую подложку, снятия пленки с подложки и сборки монолитных пакетов. Сборка пакетов обычно совмещается с металлизацией пленки и производится на одной единице оборудования. Металлизация пленки осуществляется металлосодержащими пастами методом сеткографии, реже – методом напрессовки металлической пленки на керамическую.

Собирают монолитные пакеты обычно группой, содержащей до нескольких тысяч индивидуальных конденсаторов. Такой групповой пакет спрессовывают и разрезают на отдельные заготовки, которые подвергают обжигу. В некоторых случаях обжигу предшествует галтовка заготовок, в результате которой улучшаются условия выхода электродов на торцы. На торцы обожженных пакетов наносят металлические покрытия, замыкающие накоротко одноименные электроды и образующие контактные площадки. К конденсаторам вариантов «а» и «б» рис. 147 припаивают выводы, после чего на них наносят влагозащитное покрытие – компаунд.

Современные монолитные керамические конденсаторы перекрывают диапазон емкостей от 1 пФ до десятых долей миллифарады, их удельная емкость в варианте «чип» достигает 1000 мкФ/см^3 . Аппаратурно-технологическая схема производства керамических конденсаторов на Витебском заводе радиодеталей «Монолит» приведена в Приложении.

Глава 10. ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЗИСТОРНОЙ КЕРАМИКИ

(Лекции 18–19)

10.1. Назначение и принцип действия позисторов

Терморезисторы с положительным температурным коэффициентом сопротивления – позисторы – обладают аномальной температурной зависимостью удельного сопротивления и спецификой вольт-амперной характеристики (ВАХ), которые во многом определяют сферу применения позисторов. В соответствии с указанными характеристиками и сферой применения позисторы можно разделить на две большие группы:

1) температура и режим работы позисторов определяются током, протекающим через него (режим больших нагрузок), в этом случае применение позисторов основано на использовании их ВАХ;

2) сопротивление и режим работы позисторов определяются, в основном, температурой окружающей среды (режим малых нагрузок), в этом случае применение позисторов основано на температурной зависимости их удельного сопротивления.

Позисторы первой группы широко используются в качестве нагревательных элементов саморегулирующихся термостатов, обеспечивая высокую точность поддержания температуры. Для нагревательных элементов необходимы материалы с широким диапазоном значений удельного сопротивления и температур переключения, а также с высокой электрической прочностью при высоких рабочих температурах и напряжениях питания. К этой группе можно отнести позисторы, используемые в качестве термотоковых переключателей многократного действия для защиты электроаппаратуры от перегрева и короткого замыкания в цепи.

Позисторы второй группы применяются, в основном, для дистанционного измерения и регулирования температуры. В этом случае важно отсутствие саморазогрева и варисторного эффекта (резкая зависимость сопротивления в параэлектрической области от приложенного напряжения).

По виду температурной кривой позисторы делятся на два типа – с плавным изменением $R(T)$ в довольно широком ($-50...+100^{\circ}\text{C}$) интервале температур и с резким скачком $R(T)$ в сравнительно узком (несколько десятков градусов) температурном диапазоне. Материалы

с плавным изменением $R(T)$ используются в температурных датчиках, в схемах стабилизации температуры и в регуляторах мощности. Керамика с резким ростом $R(T)$ применяется преимущественно в датчиках температурной сигнализации, в бесконтактных реле для защиты от перегрева.

Конкретные области применений позисторной керамики определяются также ее статическими (зависимость силы тока от напряжения) и динамическими (зависимость силы тока от времени) характеристиками. Позисторы с плавным изменением $R(T)$ (кривая 1 на рис. 148) или комбинация последовательно соединенного постоянного сопротивления и позистора с резким скачком $R(T)$ имеют ВАХ насыщенного типа, что используется при проектировании схем стабилизации напряжения и тока. Позисторы с резким ростом $R(T)$ (кривая 2), имеющие ВАХ спадающего типа, применяются в нагревателях, термостатах, схемах защиты от токовых перегрузок, уровнемерах и прочее. Вольт-амперные характеристики позистора свидетельствуют об ограничении тока в нем в области рабочих напряжений. Учет динамических характеристик позисторной керамики необходим при разработке устройств временной задержки.

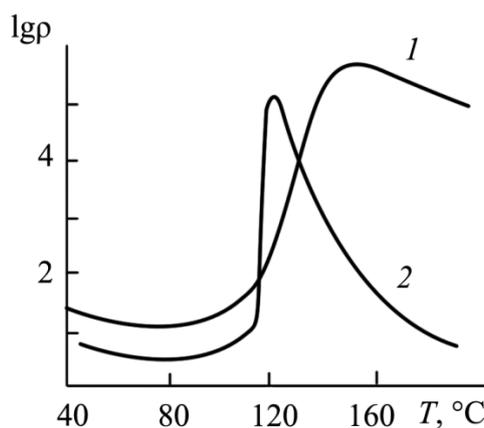


Рис. 148. Температурная зависимость сопротивления позисторной керамики:
1 – плавного типа; 2 – экстремального типа

При изготовлении позисторов электроды делают вжиганием серебра с обычными металлами. При этом образуется омический контакт с полупроводниковым титанатом бария, который определяет форму, размеры и нужные температурные характеристики позистора. Затем присоединяют теплоотводящие пластины и делают выводы. Кроме того, с внешней стороны вся конструкция покрывается нагревостойкой изоляционной смолой или помещается в защитный корпус.

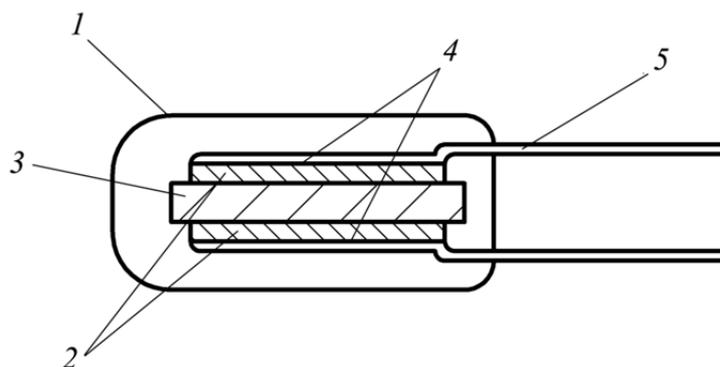


Рис. 149. Конструкция позистора:
 1 – корпус; 2 – электроды;
 3 – полупроводник на основе титаната бария;
 4 – пайка; 5 – выводной провод

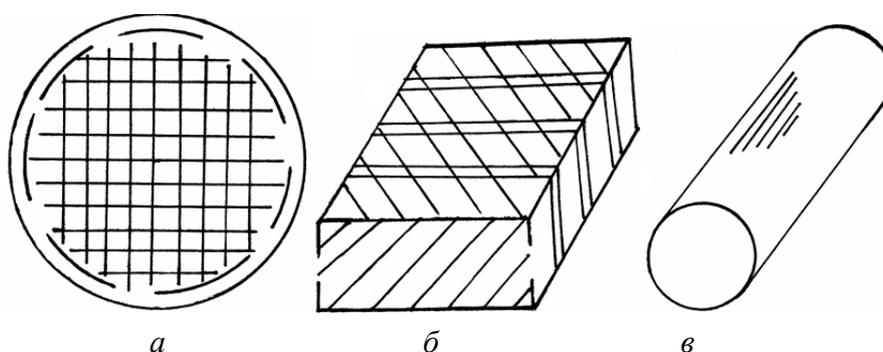


Рис. 150. Конструкции позисторов и их основные параметры:
 а – сотовые; б – гармонь; в – трубчатые

На рис. 149 показана принципиальная конструкция позистора, а на рис. 150 и другие виды позисторов.

10.2. Применение керамических терморезисторов с положительным температурным коэффициентом сопротивления

Терморезисторы для защиты от перегрузки. Керамические терморезисторы применяют вместо традиционных плавких предохранителей для защиты двигателей, трансформаторов или электронных цепей от перегрузки (рис. 151). Они не только реагируют на недопустимо высокие токи, но также на превышение установленного температурного предела. Защитные терморезисторы ограничивают рассеиваемую мощность всей цепи посредством увеличения их сопротивления и снижения тока до безопасного остаточного значения.

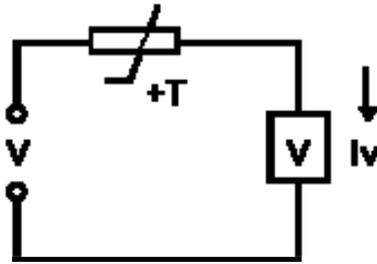


Рис. 151. Терморезистор в качестве плавкого предохранителя, последовательно соединенный с нагрузкой

В отличие от традиционных плавких предохранителей, их не нужно заменять после устранения неисправности, они возобновляют свою защитную функцию сразу же после короткого охлаждения.

По сравнению с терморезисторами, выполненными из пластмассовых материалов, керамические РТС всегда возвращаются к исходному значению сопротивления даже после частых циклов нагревания-охлаждения.

Критерии выбора. При конструировании цепи для выбора терморезистора следует помнить:

а) о максимальном напряжении. Во время обычной работы лишь малая часть общего напряжения прилагается к терморезистору последовательно с нагрузкой. Когда сопротивление терморезистора становится высоким, ему фактически приходится иметь дело со всем питающим напряжением. По этой причине максимальное рабочее напряжение V_{\max} терморезистора следует выбирать достаточно высоким. Также следует делать поправку на возможные колебания питающего напряжения;

б) о номинальном токе. Это ток, при котором терморезистор ни при каких обстоятельствах не выключится в пределах подходящего класса напряжения. Для обеспечения надежного выключения ток переключения должен превышать номинальный ток в два раза. Поэтому следует учитывать, может ли общая схема цепи иметь дело с возрастающей мощностью в течение короткого времени до тех пор, пока ее не уменьшит терморезистор. Здесь необходима оценка наихудшего случая. Номинальный ток и ток переключения зависят от окружающей температуры. Значит, наихудший случай для номинального тока – максимально допустимая температура при применении, а для тока переключения – самая низкая возможная температура окружающей среды;

в) о максимально допустимом токе переключения при максимальной мощности. При рассмотрении возможных ситуаций, в которых терморезистор должен обеспечить защиту, необходимо рассмотреть, возникнут ли условия, при которых будет превышать максимально допустимый ток переключения. Обычно это тот случай, когда возможно будет быстро отключить нагрузку. Следует избегать перегрузки терморезистора слишком высоким током переключения. Если в действительности существует такой риск, например, из-за частого короткого замыкания, его можно преодолеть, последовательно соединив резистор с терморезистором;

г) о выборе эталонной температуры. Номинальный ток зависит от эталонной температуры и диаметра диска терморезистора. Пытаясь найти правильное решение, необходимо остановиться на изделии с высокой эталонной температурой и маленьким диаметром диска. В этом случае необходимо проверить, приведет ли высокая температура поверхности терморезистора в цепи к нежелательным побочным эффектам. Должное внимание следует обращать на материал, из которого изготовлена монтажная плата, конфигурацию окружающих компонентов и расстояние от любого ограждения, а также на компаунд;

д) о эффектах окружающей среды. Следует предпринимать все меры предосторожности при применении промывочных растворов, отличающихся от предложенных в ТУ, например изопропилового спирта, при любом контакте с химикатами или использовании компаундов. Уменьшение титаната, которое может быть вызвано химическими воздействиями на поверхность терморезистора с образованием проводящих путей, или изменение тепловых отношений в уплотнителе могут привести к местному перегреванию терморезистора, а значит и к неисправностям.

Терморезисторы также используются для входной защиты контрольно-измерительных приборов до 1000 вольт, для бытовых приборов (особенно малого оборудования), для защиты автомобильных и воздушных вентиляторов и для предварительного нагревания катода в лампах, экономящих энергию. Наиболее простая цепь для защиты трансформатора представлена на рис. 152.

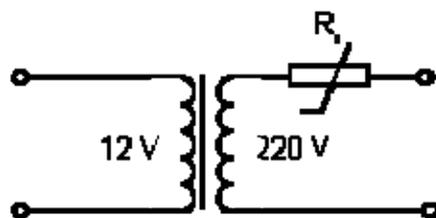


Рис. 152. Наиболее простая цепь для защиты трансформатора

Терморезисторы для времени запаздывания (задержки). Терморезисторы применяются тогда, когда переключение нагрузки происходит часто и необходимо отключать нагрузку, последовательно соединенную с терморезистором с задержкой по времени. Примерами применений со временем запаздывания являются управление начальной фазой пуска в двигателях переменного тока и реле времени.

Функция переключения терморезистора заключается в ограничении токов, проходящих через нагрузку при высоких рабочих напряжениях после нагревания терморезистора. Здесь, как правило, различия в токе составляет коэффициент 1000. На время переключения может влиять размер терморезистора, его эталонная температура и его мощность рассеяния.

Технология изготовления обеспечивает изменение времени переключения в широком диапазоне. С увеличением емкости или эталонной температуры время переключения увеличивается; высокое потребление мощности терморезистором, с другой стороны, ведет к уменьшению времени переключения.

Терморезисторы для запуска двигателя. Для запуска двигателя имеются разнообразные типы, включая помещенные в корпус. Терморезисторы были сконструированы для большого количества циклов переключения ($>100\ 000$) при высоких мощностях пуска.

Терморезисторы для размагничивания кинескопа. Терморезисторы размагничивают теньевую маску цветных кинескопов посредством уменьшения переменного тока, проходящего через размагничивающую катушку в течение короткого периода времени. Большая разница между током включения и остаточным током является решающей для хорошего размагничивания. Компоненты поверхностного монтажа обеспечивают одиночные (рис. 153, а) и сдвоенные (рис. 153, б) терморезисторы для размагничивания.

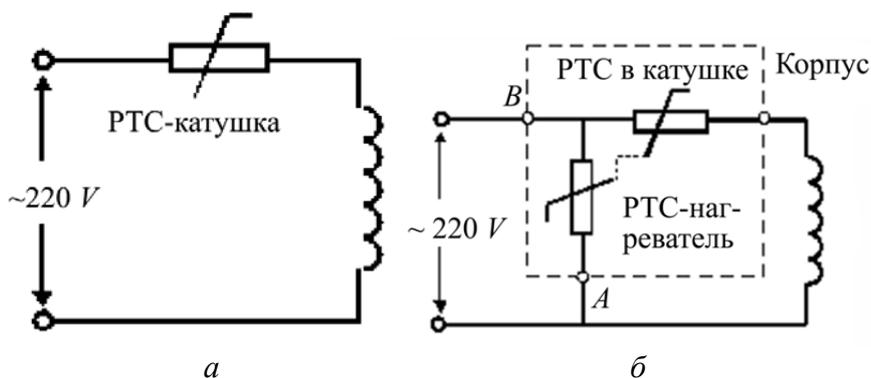


Рис.153. Размагничивание с помощью одного РТС (а) и со сдвоенным РТС (б)

В вдвоенном РТС терморезистор, соединенный с источником питания, поддерживает нагревание другого РТС, который встроен в катушку. По сравнению с единичным РТС эта конфигурация обеспечивает дальнейшее снижение остаточного тока.

Терморезисторы как датчики уровня. Терморезистор, нагреваемый низким напряжением, приблизительно равным 12 вольт, реагирует на понижение внешней температуры изменением потребляемой мощности. При постоянном напряжении потребление энергии является критерием для величины рассеяния мощности. При возрастающем рассеянии терморезистор охлаждается благодаря положительному температурному коэффициенту, ток РТС повышается. Заметное повышение тока наблюдается при помещении терморезистора в жидкость, где рассеивается большее количество тепла, чем в воздухе.

Эта особенность делает терморезистор идеальным для контроля величины уровня жидкостей в емкостях (рис. 154).

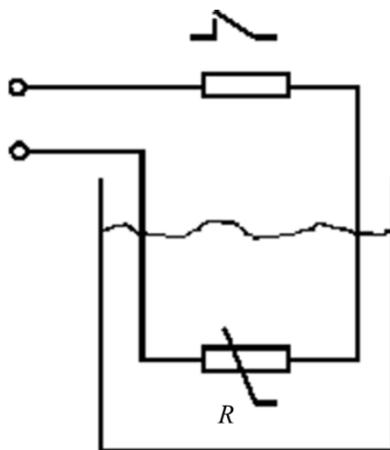


Рис. 154. Конфигурация для контроля уровня жидкости

Возможны следующие применения:

- защита от перелива для масляных баков;
- измерение уровня жидкости;
- индикация предела (например, индикатор слишком низкого уровня воды в резервуаре для стеклоочистителей переднего или ветрового стекла);
- индикация утечки.

Терморезисторы для измерения и контроля, температурные датчики. С терморезисторами в качестве температурных датчиков используется только крутая область характеристики R/T . Сопротивление РТС следует рассматривать как функцию температуры окружающей

среды [$R_{PTC} = f(TA)$]. Предпосылкой для этого соотношения сопротивления и температуры окружающей среды является то, что исключаются самонагревание и/или эффект варистора. Это означает, что эти терморезисторы должны работать в возможно самой низкой напряженности поля. Для обеспечения быстрого реагирования, терморезисторные датчики имеют особенно малые размеры. Высокая точность управления достигается применением материалов с чрезвычайно крутой характеристикой сопротивления/температуры. Терморезисторы могут широко применяться в качестве температурных датчиков в электрических машинах для управления температурой обмотки.

Элемент токовой защиты электронных АТС. Как известно, в современных цифровых АТС основной объем оборудования составляют абонентские комплекты. Необходимость применения элементов с большими, чем это нужно при работе в номинальном режиме, допустимыми мощностями рассеивания и габаритами, учет возможности протекания опасных токов по разъемам, проводникам печатных плат, через элементы схемы, является препятствием для сокращения объема оборудования АТС и ведет, таким образом, к увеличению стоимости номера.

Для надежной токовой защиты ЭАТС необходим элемент, имеющий очень высокую скорость срабатывания при токе порядка 60–70 мА, вносимое сопротивление не более 50 Ом, стабильные параметры и малые размеры. Был разработан и изготовлен такой элемент.

Рассмотрим устройство и принцип работы элемента токовой защиты. Он состоит из источника тока и включенного с ним последовательно резистора с положительным температурным коэффициентом сопротивления (позистор). При этом регулирующий элемент источника тока (транзистор) имеет тепловую связь с позистором. Как только регулирующий элемент начинает греться, он нагревает позистор. Позистор, после достижения определенной температуры, называемой температурой опрокидывания, резко увеличивает свое сопротивление на несколько порядков. Типичная величина отношения сопротивления сработавшего позистора к сопротивлению позистора в холодном состоянии в зависимости от температуры опрокидывания позистора и температуры самого позистора – 103–104. Причем при внешнем разогреве позистор переходит в сработавшее состояние быстрее, чем при саморазогреве.

В результате, ток, протекающий в цепи, уменьшается до величины, определяемой сопротивлением позистора в сработавшем состоянии, мощности перераспределяются между нагрузкой и позистором,

общая мощность, выделяющаяся в цепи, уменьшается и, наконец, наступает тепловой баланс, то есть схема находится в сработавшем состоянии уже за счет самоподогрева позистора и ждет снятия внешнего аварийного воздействия.

В настоящее время для защиты оборудования проводной связи используются керамические или полимерные позисторы, плавкие предохранители, существуют также современные элементы, выполненные по тому же принципу, что и термокатушка.

В последнее время многие производители АТС включают в абонентский комплект защитную схему, состоящую из двух позисторов и полупроводниковых элементов, с напряжением срабатывания порядка 200 В и высокой мощностью. При попадании сетевого напряжения в линию ток протекает не через схему АК, а через полупроводниковый элемент и приводит к срабатыванию позистора. При применении этой защитной схемы опасный ток большой амплитуды будет некоторое время протекать через разъемы, по дорожкам печатной платы, а на элементах схемы будет рассеиваться значительная мощность.

Терморезисторы как нагревательные элементы. Применение терморезисторов не ограничено применениями устройств переключения и чувствительных к току, но из-за специфической характеристики R/T они также идеальны, как нагревательные элементы. Благодаря положительной кривой температурного коэффициента можно создать устройства нагрева без дополнительного контроля и защиты от повышенной температуры, необходимые для традиционных систем нагрева. В этом применении терморезисторы непосредственно работают при имеющемся напряжении без последовательного сопротивления, преимущественно в области низкого сопротивления характеристики R/T , так как в этой части кривой достигается особенно высокая мощность нагревания. Для того чтобы использовать это преимущество, важно создать условия, при которых сопротивление терморезистора не будет повышаться. Это обеспечивается чрезвычайно тонкими терморезисторами посредством повышенной теплопередачи с поверхности. С этой целью терморезистор помещают между твердыми телами, испускающими тепло, с тем, чтобы оптимизировать тепловой поток от терморезистора в окружающую его среду, которую необходимо нагреть. Здесь большим преимуществом является симметричное уменьшение теплового сопротивления. Специального внимания требует использование терморезисторов в схемах, герметизированных компаундом. Высокое сопротивление герметизирующих материалов может сильно уменьшить теплоотдачу так, что терморезисторы могут

нагреваться до критического температурного уровня. В терморезисторах, работающих при линейном напряжении, в фазе нагревания образуются крутые температурные градиенты и иногда высокие рабочие температуры. В этих случаях следует избегать пайки, так как паяные соединения могут быть непрочными. Предложены для соединения со схемой металлизированные поверхности, что гарантирует благоприятное тепловое сопротивление. Терморезисторы для нагревания могут быть изготовлены широкого температурного диапазона (до 340°C) самых разнообразных размеров, так что можно подобрать оптимальный тип терморезистора для определенного применения.

Примеры применения нагревательных терморезисторов:

- тепловентиляторы до 2 кВт, фены, варочные котлы для яиц;
- нагревание отсека с коммутационной аппаратурой, испарители запахов и т. д.;
- нагреватели патронов для бигудей, устройства ухода за лицом, дорожные утюги, паяльники, подогреватели детского питания;
- биметаллические нагреватели для стиральных машин, защищенные от перегрева;
- нагревание жидкостей (например, предварительное нагревание масла в нефтяных форсунках или для испарителей);
- системы нагревания в автомобилях: предварительное нагревание заборника воздуха для инжекционных двигателей, нагревание зеркальных поверхностей, нагревание водяных форсунок.

Терморезисторы, выпускаемые на ВЗРД (Витебском заводе радиодеталей «Монолит»), представлены в табл. 27.

Таблица 27

Электрические параметры терморезисторов

R_{25} , Ом	T_{ref} , °C	$I_{несрабатывания}$, мА	Примечание
22	65	50	Серийный выпуск
27		50	
39		40	
62		30	
22	80	60	Серийный выпуск
27		60	
39		50	
62		40	
22	120	100	На стадии разработки и изготовления опытных партий
27		90	
39		80	
62		70	

А. Защитные терморезисторы РТС-З применяются для защиты:

- линий АТС от попадания сетевого напряжения;
- входных цепей измерительных приборов;
- других электрических систем.

Выпускаются серийно или находятся на стадии разработки и изготовления опытных партий.

Б. РТС для времени задержки применяются как:

- реле времени;
- переключатели.

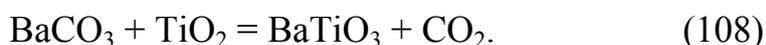
В. Пусковые терморезисторы РТС-П применяются для запуска двигателя. Выпускаются серийно (6; 8; 15; 22; 33; 47) Ом, $U_{\max} = 265$ В.

Г. Терморезисторный блок применяется для размагничивания кинескопов. Выпускается серийно (18; 22; 27) Ом, $U_{\max} = 265$ В.

Д. Нагревательные терморезисторы РТС-Н, РТС-НТ, РТС-Д применяются: для сушки обуви, тепловентиляторов – выпускаются серийно; подогрева дизельного топлива – выпускаются опытные партии.

10.3. Получение титаната бария

Классический метод получения титаната бария – оксидный по реакции:



Однако здесь необходима высокая температура (1350–1450°C) и длительность процесса.

Оксалатный метод. Включает две основные стадии:

1) химическое осаждение титанилоксалата бария (ТОБ) $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ из водных растворов хлорида бария, хлорида титана, щавелевой кислоты;

2) прокаливание титанилоксалата бария в электрической туннельной печи при температуре 950–1150°C в течение 1–2,5 часа.

Оптимальная температура прокалики зависит от способа осаждения ТОБ. При прокаливании образуется титанат бария.

Последовательность реакций разложения:

1 этап – потеря кристаллизационной воды при $T = 40\text{--}230^\circ\text{C}$;

2 этап – разложение $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ с образованием TiOC_2O_4 и, предположительно, $\text{BaTiO}(\text{CO}_3)_2$ – барийпертитанилкарбоната и γBaCO_3 при $T = 230\text{--}380^\circ\text{C}$;

3 этап – образование наряду с $\text{BaTiO}(\text{CO}_3)_2$ также $\text{TiO}_{2\text{анатаз}}$ при $T = 380\text{--}460^\circ\text{C}$;

4 этап – начало образования при $T = 460\text{--}690^\circ\text{C}$ BaTiO_3 ;

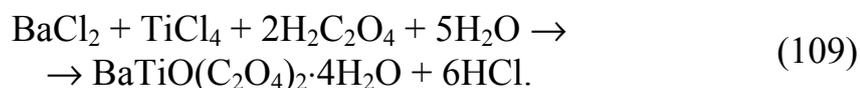
5 этап – превращение γBaCO_3 в βBaCO_3 при $T = 690\text{--}730^\circ\text{C}$;

6 этап – завершение образования BaTiO_3 при $T = 730\text{--}800^\circ\text{C}$.

Применение «оксалатного» титаната бария в производстве позисторов вместо карбоната бария и оксида титана позволяет улучшить воспроизводимость электрических характеристик (R_{25} , ПТКС, пробивное напряжение), а для некоторых типов позисторов – повысить ПТКС и напряжение пробоя. Также упрощается технологический процесс, так как исключается один помол и предварительный обжиг позисторной шихты.

Существует несколько способов осаждения ТОБ. На ООО «Композит» применяют метод Меркера и метод Клабо. Ниже приведены упрощенное описание этих способов осаждения.

Метод Меркера. Приготовление водных растворов хлорида бария, хлорида титана и щавелевой кислоты ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) в отдельных емкостях → дозировка раствора хлорида титана в емкость со щавелевой кислотой (реактор) при перемешивании → дозировка раствора хлорида бария в полученную смесь (также при перемешивании). При этом выпадает осадок $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ по реакции:



Далее осадок промывают в дистиллированной воде, фильтруют на нутч-фильтре и сушат при температуре $100\text{--}200^\circ\text{C}$.

Метод Клабо. В одной емкости готовят водный раствор щавелевой кислоты, в другой – водный раствор смеси хлоридов бария и титана при соотношении $\text{Ba}/\text{Ti} = 1$, далее следует дозировка раствора хлорида бария с хлоридом титана в реактор с раствором щавелевой кислоты при перемешивании. При этом осаждается ТОБ. Дальнейшие операции те же, что и в предыдущем методе.

Осадок ТОБ обычно состоит из агломератов со средним размером $10\text{--}50$ мкм. Агломераты имеют высокую пористость и состоят из первичных частиц размером $30\text{--}100$ нм. Размер частиц и агломератов зависит от концентрации исходных компонентов, температуры в реакторе и скорости перемешивания. На некоторых зарубежных фирмах найдены органические ПАВ, добавление которых в реактор позволяет регулировать размер агломератов в диапазоне от $0,3$ до $1\text{--}3$ мкм.

Порошок титаната бария, получаемый после прокалки ТОб, имеет ту же структуру. Размеры и строение агломератов почти не изменяются. Изменяется только их пористость и размер первичных частиц: с ростом температуры прокалки ТОб пористость снижается, а первичные частицы укрупняются. Скорость этого процесса зависит от того, каким методом был осажден ТОб.

Размер первичных частиц титаната бария, при котором обеспечиваются наилучшие электрические характеристики позисторов, находится в интервале 0,1–0,3 мкм. Для метода Клабо он достигается после прокаливания ТОб при температуре 900–1050°C, для метода Меркера – при температуре 1100–1180°C.

Порошок титаната бария, полученный с применением метода Клабо, отличается более однородным распределением бария и титана по объему, а в процессе осаждения лучше контролируется отношение Ва/Тi. Это обусловлено предварительным смешиванием хлорида бария и хлорида титана перед осаждением. Данный метод более пригоден для изготовления позисторной керамики с низким удельным сопротивлением ($\rho \leq 50 \text{ Ом}\cdot\text{см}$). Метод Меркера не всегда обеспечивает такое значение удельного сопротивления, однако при этом получается более высокая электрическая прочность и более высокий скачок сопротивления выше точки Кюри.

Таким образом, выбор метода осаждения определяется назначением изготавливаемого позистора.

Основные требования к химически осажденному порошку титаната бария для терморезисторов:

- 1) отношение бария к титану находится в пределах 0,993–0,997;
- 2) содержание свободного оксида бария не более 0,7 мас. %;
- 3) средний размер частиц не более 2 мкм;
- 4) удельная поверхность (БЭТ) 1,5–2,5 м²/г;
- 5) содержание основного вещества не менее 99,8 мас. %.

Керамические позисторы имеют положительный ТКС только в узком интервале температур. Вне этого диапазона их ТКС отрицателен, как это обычно бывает у полупроводников. Их носители заряда, связанные с атомами или ионами в материале при низких температурах, могут высвободиться лишь при подведении тепловой энергии и после этого принять участие в электрической проводимости. Таким образом, ПТКС полупроводника представляет собой аномальное явление, которое ранее невозможно было объяснить в рамках физики полупроводников.

На рис. 155 представлена типичная температурная характеристика керамического позистора при небольших напряжениях.

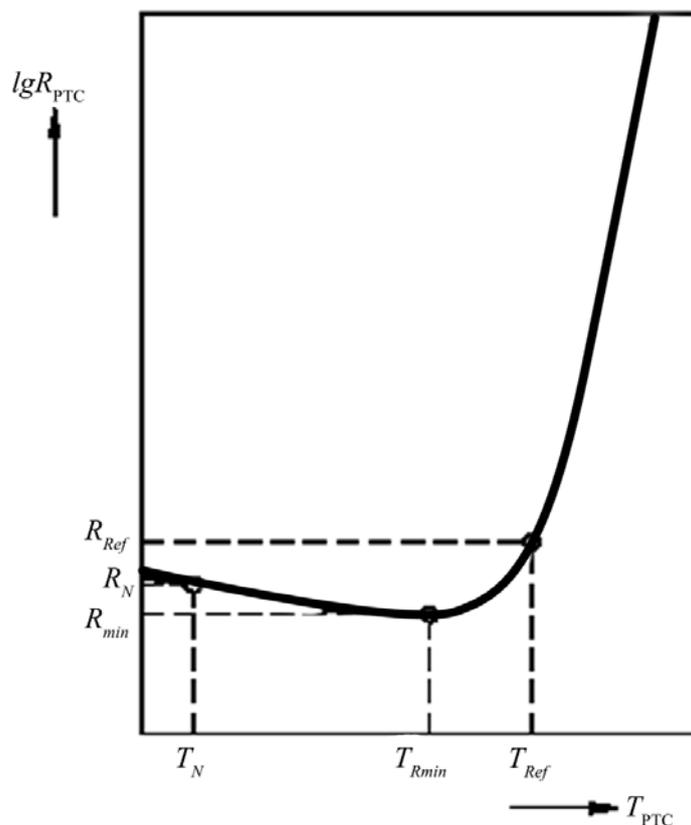


Рис. 155. Температурная зависимость сопротивления керамического позистора

В отношении напряжения, подводимого к позистору, необходимы ограничения, так как его сопротивление также зависит от напряжения. Однако этим эффектом можно пренебречь, если напряженность электрического поля не превышает 10 В/см.

Температурная зависимость сопротивления проходит через два экстремальных значения R_{\min} и R_{\max} , при которых ТКС меняет свой знак. Отношение R_{\max}/R_{\min} является важнейшей характеристикой позистора, позволяющей использовать на практике многократное увеличение его сопротивления.

Границы диапазона температур между двумя экстремальными значениями сопротивления, то есть собственно ПТС-области могут быть раздвинуты шире путем комбинирования различных керамик. Для того чтобы охарактеризовать материал для позистора, необходимо, прежде всего, иметь данные о положении такого температурного диапазона.

Принято определять температуру, при которой сопротивление становится равно удвоенному значению R_{\min} . Эта температура называется базовой, или номинальной. Спектр базовых температур, выпускаемых промышленностью позисторов, простирается от -30 до $+250^{\circ}\text{C}$.

Следующей важной характеристикой является температурный коэффициент сопротивления, который для керамических позисторов зависит от температуры:

$$\alpha_R = \frac{1}{R} \frac{dR}{dt}. \quad (110)$$

В большинстве случаев рабочую точку выбирают на наиболее крутой части характеристики, чтобы полнее использовать особые свойства керамических позисторов, в первую очередь, максимальное значение ТКС.

Представляющая практический интерес, максимальная величина ТКС может быть вычислена на основании полулогарифмического графика, так как при таком представлении зависимости сопротивления от температуры максимальная крутизна характеристики соответствует почти прямолинейному участку кривой.

Максимальное достижение значения ТКС зависит от базовой температуры.

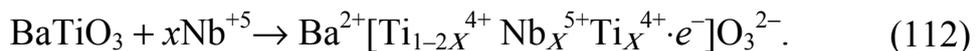
Влияние напряжения и частоты на характеристики позистора. При постоянной температуре с увеличением напряженности электрического поля сопротивление позистора снижается. Такой варисторный эффект сильнее проявляется в случае высокоомного состояния, особенно при температурах, близких к максимальной температурной характеристике.

При этом с увеличением напряженности поля отношение R_{\max}/R_{\min} уменьшается, что обычно нежелательно. Поэтому предпринимают попытки уменьшения варисторного эффекта. Однако полное его устранение при современном состоянии знаний о физических механизмах позисторного эффекта невозможно. Известно, что при температуре, соответствующей максимальному сопротивлению, влияние частоты максимально, и оно практически отсутствует при температурах ниже базовой. При этом отношение сопротивления R_{\max}/R_{\min} с ростом частоты сильно уменьшается. На частотах 50 Гц этот эффект незначителен, так что на практике можно использовать характеристики при постоянном токе.

10.4. Формирование полупроводниковых свойств титаната бария

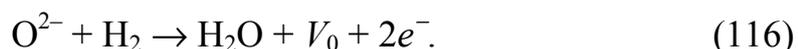
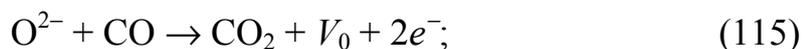
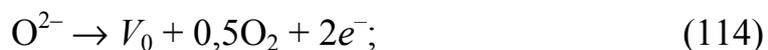
Полупроводниковые свойства в титанате бария можно создать путем принудительного восстановления или добавлением легирующих компонентов. Керамика на основе титаната бария является хорошим диэлектриком и имеет удельное сопротивление 10^{10} – 10^{11} Ом·см. При введении редкоземельных элементов (до 0,5%) удельное сопротивление керамики значительно снижается (до 0,1–100 Ом·см). Полупроводниковые свойства появляются при добавке элементов, ионный радиус которых был близок к радиусу ионов бария и валентность которых выше валентности бария (La^{3+} , Sm^{3+} , Ce^{3+} , Y^{3+} , Gd^{3+}), либо элементов, имеющих валентность большую, чем у титана, и с ионными радиусами, близкими к радиусу иона титана (Nb^{5+} , Ta^{5+} , Sb^{5+} , Bi^{5+}). Определенные ограничения имеются в количественном соотношении вводимых добавок: обычно полупроводниковые свойства керамики исчезают при содержании микродобавок более 0,5%. Наиболее узкая область существования величины удельного сопротивления характерна для материала с ниобием. Самое низкое значение удельного сопротивления достигнуто при введении сурьмы. Наличие более широкой (0,2–0,5 ат. %) области минимальных значений удельного сопротивления того же порядка для материала, легированного иттрием, обуславливает наибольшее промышленное применение Y_2O_3 наряду с La_2O_3 . Ввиду вредного влияния примесей любых других элементов при концентрациях более 0,1–0,3 ат. %, необходимо тщательно контролировать их количество, в том числе примесей в исходном сырье и примесей, попадающих в шихту на различных стадиях технологического процесса.

Превращение диэлектрического BaTiO_3 в полупроводниковый идет согласно реакциям:



Лантан и ниобий обеспечивают избыточную валентность. Заменив ион Ti^{4+} на ион Ti^{3+} , можно обеспечить электронейтральность кристалла. Замена четырехвалентного титана на трехвалентный превращает BaTiO_3 в полупроводник.

Перевод в полупроводниковое состояние может осуществляться и путем принудительного восстановления в средах H_2 , H_2+N_2 , $\text{CO}+\text{CO}_2$ согласно следующим реакциям:



Введение акцепторной примеси обеспечивает увеличение скачка ПТКС. Если осуществлять легирование титаната бария одновременно донорными и акцепторными примесями, то величина удельного сопротивления определяется их соотношением. Управление положением области ПТКС на температурной шкале можно осуществлять, используя изовалентные твердые растворы замещения на основе полупроводникового титаната бария. Например, в результате замещения бария стронцием можно сместить область положительного температурного коэффициента сопротивления до комнатной температуры и ниже. А за счет замещения бария свинцом – к 200°C и выше.

Избыточные электроны на узлах Ti^{3+} находятся в квазиустойчивом состоянии и обуславливают электропроводность материала. Так как в соответствии с предложенной моделью повышение электропроводности обусловлено изменением валентности основных катионов решетки (Ti^{4+}), то титанат бария, легированный донорными добавками, согласно Вервею, относится к классу полупроводников с управляемой валентностью.

Предлагая вышеуказанные схемы компенсации заряда в полупроводнике титаната бария, Вервей и Сабур подразумевали наличие в нем так называемого прыжкового механизма электропроводности. Они были противниками применения к титанату бария классической зонной теории полупроводников. Общеизвестно, что прыжковый механизм имеет место в некоторых оксидах переходных металлов с переменной валентностью и с d -оболочкой, заполненной более чем наполовину. Например, в оксидах железа, кобальта, никеля марганца и меди, легированных акцепторными добавками или в сложных оксидах со структурами шпинели и перовскита, содержащих эти элементы. В таких полупроводниках донорный или акцепторный уровни почти полностью ионизированы, так что концентрация носителей заряда слабо зависит от температуры. Сильное d -сжатие электронных оболочек

в перечисленных оксидах обуславливает сравнительно слабое перекрывание $3d$ -орбиталей и, следовательно, приводит к уменьшению ширины зоны проводимости ($3d$ -зоны) до величин значительно меньших kT , что не позволяет применить зонную модель для описания переноса носителей заряда в этих веществах. В этом случае электроны и дырки достаточно длительное время пребывают около одного катиона и успевают поляризовать окружающую кристаллическую решетку вследствие электроно-донорного взаимодействия. Образование оболочки из диполей переводит носители заряда из свободного в связанное состояние и их перемещение под действием поля приобретает активационный характер, то есть главным образом оно осуществляется путем перескока на соседние узлы при поглощении фонона с энергией, достаточной для разрушения дипольной оболочки энергией активации. При таком механизме возникновения электронов проводимости дрейфовая подвижность носителей заряда μ имеет экспоненциальную температурную зависимость:

$$\mu = \frac{A}{T^{3/2}} \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right), \quad (117)$$

где E_0 – энергия активации, а концентрация носителей заряда почти постоянна (в зонной теории наоборот).

Прыжковый механизм иначе называется поляронным, так как совокупность электронов (дырок) и оболочек поляризации, создаваемой ими, носит название поляронов малого радиуса.

Исследование полупроводников на основе титаната бария показало наличие в них как поляронного, так и зонного механизмов. Экспериментальные данные противоречивы, и в настоящее время еще не установлено, какой из них является преобладающим. В пользу прыжкового механизма говорят некоторые результаты измерений термо-ЭДС в легированной керамике, эффекта Холла в монокристаллах и керамике, подвергнутых восстановлению, а также магнетохимического исследования. Обнаружено, что концентрация носителей заряда очень слабо зависит от температуры, что дало основание предполагать полную ионизацию донорных уровней. Холловская подвижность носителей заряда оказалась намного меньше дрейфовой подвижности ($\mu_H/\mu = 10^{-4}-10^{-1}$), в то время как для применимости зонной модели необходимо, чтобы $\mu_H \approx \mu$. Современные методы магнетохимии позволили измерить парамагнитную составляющую (χ_n) магнитной восприимчивости полупроводника титаната бария и исследовать ее температурную зависимость. Установлено, что независимо от способа

получения полупроводника (восстановление или легирование) χ_n убывает с ростом температуры по закону Кюри–Вейсса:

$$\chi_n = C / (T - \Theta), \quad (118)$$

где $\Theta = 3,5$ К, что не характерно для свободных электронов, которые проявляют так называемый парамагнетизм Паули, при котором χ_n слабо возрастает с увеличением температуры.

Закон Кюри–Вейсса характерен только для локализованных парамагнитных центров, какими могут быть только ионы Ti^{3+} или кислородные вакансии с одним захваченным электроном. Теоретические расчеты, однако, показывают, что кислородные вакансии должны вносить температурно независимый вклад в χ_n . Поэтому на основании магнетохимических исследований сделан вывод о существовании в полупроводниковом титанате бария ионов Ti^{3+} , из которого следует правильность поляронной модели. Результаты исследований полупроводникового титаната бария спектроскопическими методами, наоборот, легче интерпретируются в рамках зонной теории. Например, исследования ЭПР-спектра восстановленного титаната бария показали, что электроны проводимости захватываются кислородными вакансиями или, точнее, окружающими их ионами Ti^{4+} , формируя донорные центры типа $Ti^{3+} \rightarrow V_0^{**}$.

Ионов Ti^{3+} , несвязанных с вакансиями, методом ЭПР не обнаружено. В легированном титанате бария были обнаружены парамагнитные центры типа $Ti^{3+} \rightarrow V_0^{**}$ и V_{Ba} (бариевая вакансия с одним локализованным электроном), образующие в запрещенной зоне, соответственно, донорный и акцепторный уровни. Концентрация донорных центров в этом случае на 2–3 порядка меньше, чем при восстановлении (так как меньше концентрация кислородных вакансий) и на 1–2 порядка меньше n_e ($n_e = 10^{18}$ см⁻³). Поэтому в легированном полупроводнике большая часть носителей заряда остается свободными и не фиксируются ЭПР. Таким образом, ЭПР-спектроскопия позволила установить наличие электронов, захваченных точечными дефектами, но не дала информации о механизме переноса свободных носителей заряда.

Исследование спектров поглощения в видимой и ИК областях показали, что в полупроводнике титаната бария независимо от способа его получения наблюдаются полосы в интервалах 0,18–0,20 эВ и 0,6–0,7 эВ. Сторонники зонной модели объясняют это возбуждением электронов в зоне проводимости с двух донорных уровней, образованных кислородными вакансиями, захватывающими соответственно

два и один электроны $2\text{Ti}^{3+} \rightarrow V_0^{**}$ и $\text{Ti}^{3+} \rightarrow V_0^{**}$. Кислородная вакансия с одним электроном образует F -центр, так как электрон в ней может возбуждаться с нижнего донорного уровня на верхний. Сочетание различных методов исследования с расчетами равновесия точечных дефектов позволили построить зонную диаграмму полупроводника. Валентная зона в нем образована $2p$ -орбиталями кислорода, зона проводимости – $3d$ -орбиталями титана. В запрещенной зоне ($\Delta E = 2,9$ эВ) находится два донорных и два акцепторных уровня, образованных собственными дефектами и один очень мелкий донорный уровень, образованный легирующей примесью (если она есть). Мелкий донорный уровень глубиной $0,18\text{--}0,20$ эВ образован двукратно ионизированными кислородными вакансиями с двумя захваченными электронами ($2\text{Ti}^{3+} \rightarrow V_0^{**}$), глубокий донорный уровень – F -центрами; мелкий и глубокий акцепторные уровни – соответственно бариевыми вакансиями с одним (V_{Ba}') и двумя (V_{Ba}'') локализованными электронами.

Концентрация кислородных вакансий в принудительно восстановленном титанате бария равна $\approx 10^{20}$ см⁻³, а в легированном – на основании расчетов равновесия точечных дефектов – $\approx 10^{17}$ см⁻³, то есть в первом случае она значительно выше n_e , а во втором, наоборот, намного ниже. Поэтому при легировании основными донорами электронов являются не вакансии, а ионы легирующей примеси, не компенсированные бариевыми вакансиями, что подтверждается экспериментом и в принципе подтверждает правильность Вервеевской схемы образования полупроводника.

Наличие относительно глубоких донорных уровней в восстановленном титанате бария противоречит заключению об их полной ионизации, сделанному на основании измерений эффекта Холла, которые показали, что n_e не зависит от температуры. Однако температурная зависимость n_e , характерная для обычных зонных полупроводников, в случае титаната бария может искажаться из-за наличия в нем спонтанной поляризации.

Применяемость поляронной модели переноса носителей заряда в полупроводниках, как утверждается, ограничена случаями, когда ширина зоны проводимости $\Delta E \ll kT/e$. У титаната бария $\Delta E = 0,1$ эВ, поэтому, по мнению авторов, поляронная модель к нему не применима до температуры 890°C , ниже которой $\Delta E > kT$. Существование более широкой зоны проводимости в титанатах и TiO_2 , в отличие от соединений железа, кобальта, никеля, марганца, меди, обусловлено сжатием электронных оболочек в атомах титана и, следовательно, более сильным перекрыванием $3d$ -орбиталей титана в кристалле.

10.5. Позисторный эффект

Известно, что нелегированный BaTiO_3 является диэлектриком с шириной запрещенной зоны около 3 эВ. Введение донорных примесей обеспечивает проводимость n -типа. Однако обеспечение полупроводниковой проводимости в BaTiO_3 еще не является достаточным условием возникновения позисторного эффекта.

Для объяснения явления аномального роста сопротивления позисторной керамики вблизи точки Кюри обычно используют получившую достаточно убедительные экспериментальные подтверждения модель Хейванга, в которой основная роль отводится процессам на границах зерен в керамике. Образующиеся при обжиге в окислительной атмосфере на поверхности зерен акцепторные состояния в легированном полупроводниковом BaTiO_3 являются причиной возникновения потенциальных межзеренных барьеров, определяющих наличие максимума на кривой $R(T)$.

Хотя основные положения модели Хейванга нашли экспериментальное подтверждение, такие вопросы, как природа и распределение акцепторных состояний, их роль в усилении эффекта ПТКС, влияние дефектов остаются не понятыми до конца до сих пор.

В ряде работ различными экспериментальными методами получены подтверждения влияния процессов, происходящих на поверхности зерен, в возникновении эффекта ПТКС в полупроводниковой керамике на основе соединений со структурой перовскита.

Так, с помощью метода катодной люминесценции в сочетании с электронным микроскопом наблюдали наличие высокоомных слоев на поверхности сильно обедненных носителями заряда зерен поликристаллического полупроводникового BaTiO_3 . На микрофотографиях ($\lambda = 300\text{--}850$ нм) видны темные широкие слои на границах зерен и их светлая внутренняя часть. В нелегированных образцах и в образцах, отожженных в восстановительной атмосфере до практически полного исчезновения эффекта ПТКС, такие слои не наблюдались.

Было измерено полное сопротивление образца, где оценивались вклады в это сопротивление объемной и поверхностной составляющих. Данные, приведенные в табл. 28, однозначно свидетельствуют об определяющем вкладе поверхностной составляющей в полное сопротивление образца. Отмечено наличие неоднородности поверхностной компоненты сопротивления, особенно с той стороны образца, которая была ближе к атмосфере при обжиге (спекании), что, по-видимому, связано с различной степенью окисления границ зерен при охлаждении образцов.

Сопровитвления образцов позисторной керамики

Примесь 0,3 ат. %	$R_{\text{объемн.}}$, Ом	$R_{\text{поверхн.}}$, Ом	$R_{\text{полн.}}$, Ом
Y	–	290,0	291,0
La	3,0	17,5	21,1
Nd	3,0	80,0	82,8
Gd	2,2	29,5	31,5
Sb	1,4	11,7	13,0
Nb	2,2	24,0	26,5

В модели Хейванга наличие поверхностных акцепторных состояний, связанных с примесями, постулируется, а вопросы природы и условий образования этих состояний не обсуждаются. Однако для понимания возникновения эффекта ПТКС эти вопросы имеют важное значение. В частности, причиной образования таких состояний могут быть случайные примеси, способные образовывать достаточно глубокие ловушки, а также адсорбция кислорода или галогенов (модель Джонкера), повышенная концентрация бариевых вакансий (модель Даниела), аккумуляция ионов переходных металлов на поверхности зерен или изменение валентности переходных металлов при сегнетоэлектрическом фазовом переходе.

Согласно модели Джонкера, процесс адсорбции кислорода при медленном охлаждении на воздухе происходит в условиях неполного равновесия между газовой средой и кристаллитами и определяется разными константами диффузии кислорода ($5,7 \cdot 10^3 \text{ см}^2/\text{с}$) и бария ($6,8 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2/\text{с}$).

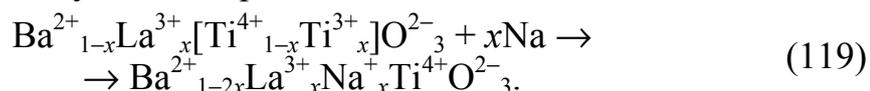
Вариант модели Даниела базируется на рассмотрении особенностей образования вакансий бария в зависимости от температуры обжига и парциального давления кислорода при охлаждении образцов. Показано, что при достаточно высоком ($>1 \text{ Па}$) давлении кислорода образование этих вакансий может происходить в тонких слоях на границах зерен, что приводит к компенсации избыточного заряда доноров в этих слоях и, следовательно, к снижению их электропроводности. Эта модель позволяет объяснить зависимость величины электропроводности от толщины граничных слоев, определяемой в свою очередь скоростью охлаждения образца. В случае быстрого охлаждения достигается низкоомное ($10^{-1} - 1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) состояние образца, при котором слои на границах зерен не успевают образовываться и эффект ПТКС не возникает. Эффект отсутствует и в случае очень медленного охлаждения, когда формируются очень толстые слои и в результате получается керамика с высоким значением удельного сопротивления. Эффект ПТКС имеет место при умеренных скоростях охлаждения (около $100^\circ\text{C}/\text{ч}$), когда образуются поверхностные слои толщиной 1–3 мкм.

10.6. Особенности технологии позисторной керамики

Материалы. Под титанатом бария обычно понимают химическое соединение BaTiO_3 . Правда, такое определение неточно, так как в системе BaO-TiO_2 существуют более стабильные соединения, например ортитанат бария Ba_2TiO_4 , а также целый ряд полтитанатов, среди которых наиболее важен $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$, используемый в производстве позисторов. Основу же керамики составляет упомянутое соединение BaTiO_3 , которое правильнее было бы называть метатитанатом бария.

При формировании полупроводниковых свойств у титаната бария реализуются в основном два механизма: управление валентностью и принудительного восстановления.

Элементы, препятствующие управлению валентностью. Элементы, применяемые для замещения Ba, но имеющие валентность ниже Ba или элементы, применяемые для замещения Ti, но имеющие валентность ниже Ti, обычно препятствуют управлению валентностью. К ним относятся щелочные металлы, железо и др. В этих случаях реакция протекает следующим образом:



Видно, что включение в решетку натрия влечет за собой исчезновение иона Ti^{3+} , что и является причиной превращения полупроводника в диэлектрик. Явление, при котором полупроводник с управляемой валентностью становится диэлектриком, называется «компенсацией валентности». Необходимо быть очень внимательным, так как элементы, способные компенсировать валентность, могут содержаться в любом из сырьевых материалов в виде посторонних включений (загрязнений).

Особенности технологии позисторов связаны с необходимостью:

- использования при синтезе полупроводниковой керамики высокочистых исходных компонентов (марок ОСЧ, чистотой до 99,85);
- точного соблюдения стехиометрии керамических составов; введения микроскопических добавок на молекулярном уровне и равномерного их распределения, исключения загрязнения шихты в процессе производства, в том числе диспергирующими и связующими жидкостями;
- строгого соблюдения режима и атмосферы обжига, технологии нанесения электродов.

Стадия спекания весьма чувствительна в отношении температурного режима, особенно на этапе охлаждения и подбирается сугубо экспериментально.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Описание технологии производства керамических конденсаторов на ВЗРД «Монолит» (см. технологическую схему)

Конденсаторный материал взвешивают на весах (поз. 1), сушат до постоянной массы в сушильном шкафу (поз. 2), просеивают через механическое сито (поз. 3) и подают на приготовление керамического шликера в барабанную мельницу (поз. 4). Шликер готовят в две стадии. В мельницу (поз. 4) загружают частично спирты (этиловый и бутиловый), пластификатор, ПВБ. В реактор (поз. 6) загружают остальное количество растворителей и пленкообразователя и перемешивают для получения раствора. Затем суспензию керамического материала из мельницы (поз. 4) смешивают с раствором пленкообразователя в реакторе (поз. 5), который снабжен турбинной скоростной мешалкой и водяной рубашкой, до образования шликера. Шликер выдерживают 10–12 ч для стабилизации и вакуумирования в специальном кубеле, проверяют его вязкость, а затем заливают в 10-литровую бутылку с фильтром и закрепляют в литьевой машине (поз. 7). В основном используется метод литья пленки через плавающую фильеру на металлическую движущуюся подложку. Керамическая пленка в литьевой машине подсушивается воздухом, нагретым до $T = 70\text{--}80^\circ\text{C}$, а затем она вместе с подложкой сворачивается в рулон и выдерживается 1–1,5 суток. Отделение керамической пленки от подложки осуществляется на станке (поз. 8), затем она проходит визуальный контроль на столе с подсветкой (поз. 9). Проверяется наличие видимых дефектов: складок, инородных включений, толщина (15–50 мкм). Далее из нее вырезают заготовки размером 10×12 см или 10×15 см, которые подают на линию внутренней металлизации (поз. 10), где методом трафаретной печати наносят из пасты внутренние электроды. Материал внутренних электродов: платина, палладий, сплав серебро-палладий 70/30 или 80/20 зависит от температуры спекания конденсаторного материала. Одновременно с формированием внутренних электродов в литьевой машине происходит составление керамического пакета конденсаторов, состоящего по периферии из 5–7 холостых слоев с двух сторон и 25–35 металлизированных слоев. Соблюдается правило нанесения электродов и сборки пакета, не допускающего закорачивания отдельных

металлизированных слоев. Линия металлизации состоит из печатающего устройства, транспортной ленты, прессы и сушильного транспортера. Далее пакет прессуют на гидравлическом прессе (поз. 11). Прессование осуществляют в четыре этапа: вакуумирование перед сжатием; прессование малым давлением; дегазация пакета; прессование при температуре 50–90°C и давлении 60–170 кг/см². Далее пакеты разрезают на отдельные заготовки конденсаторов на резальной машине (поз. 12). Отдельную небольшую партию заготовок пропускают по технологическому циклу до конца и затем проверяют у них электрофизические параметры. Это делается с целью оценки годности заготовок конденсаторов для дальнейших операций. Затем осуществляют мокрую голтовку заготовок конденсаторов в барабане (поз. 14), куда загружают мелющие тела, продолжительность 15–35 мин. Это делается с целью придания нужной шероховатости поверхности заготовки для последующего лучшего совмещения наружной металлизации с поверхностью конденсатора. После мокрой голтовки заготовки конденсаторов проходят операцию утильного обжига в низкотемпературной печи (поз. 15) при подъеме температуры с определенной скоростью до 350–400°C, выдержке при максимальной температуре 24 ч и последующем охлаждении. Общее время утильного обжига ~48 ч. Печь снабжена вентилятором для обеспечения равномерного удаления органических компонентов из заготовок конденсаторов. Окончательное спекание и формирование керамического монолита и контакта внутреннего электрода с керамикой осуществляется в камерной садочной печи (поз. 16). Максимальная температура спекания (1100–1350°C) зависит от состава конденсаторного материала. Продолжительность спекания ~48 ч. Перед нанесением наружных электродов на небольшую выборку заготовок конденсаторов вручную наносят наружные электроды, вжигают и проверяют электрофизические параметры с использованием измерительного комплекса (поз. 17). Затем методом трафаретной печати на торцы остальных заготовок конденсаторов наносят наружные электроды (поз. 18–21). Материал наружных электродов – серебро или серебро-палладий 95/5. Вжигание наружных электродов осуществляют в туннельной печи (поз. 22) при максимальной температуре 780–800°C. При выпуске конденсаторов в виде дипов (с выводами) проводят лужение (поз. 23), приварку выводов, мойку (поз. 24), проверку электрофизических параметров (поз. 25), проверяют у всех конденсаторов емкость C , $\text{tg}\delta$, пробивное напряжение и подают на упаковку (поз. 26).

**Спецификация оборудования
на технологической схеме производства
керамических конденсаторов**

Обозначение	Наименование	Количество	Примечание
1	Весы	1	
2	Сушильный шкаф	1	
3	Сито	1	
4	Барабанная мельница	1	
5	Реактор с водяной рубашкой	1	
6	Реактор	1	
7	Литьевая машина	1	
8	Аппарат для отделения керамической пленки от металлической подложки	1	
9	Стол с подсветкой для проверки керамической пленки	1	
10	Линия для нанесения внутренних электродов	1	PAL-3
11	Пресс гидравлический	1	
12	Машина для разрубки керамических пакетов на заготовки	1	СТМ-3
13	Измерительное оборудование	1	
14	Голтовочный барабан	1	
15	Низкотемпературная камерная печь для утильного обжига	1	
16	Высокотемпературная садочная печь	1	Noboterm
17	Измерительный комплекс	1	
18	Вибратор	1	
19, 20, 21	Линия внешней металлизации	1	
22	Туннельная печь	1	
23	Автомат лужения	1	
24	Ванна для отмывки конденсаторов	1	
25	Измерительный комплекс	1	
26	Стол упаковки конденсаторов	1	

**Спецификация технологических потоков
на технологической схеме производства
керамических конденсаторов**

Условное обозначение графическое	Наименование технологического потока
–1–	Порошок конденсаторного материала
–2–	Этиловый спирт
–3–	Дибутилсебацинат
–4–	Бутиловый спирт
–5–	Поливинилбутираль (ПВБ)
–6–	Промежуточный шликер
–7–	Раствор ПВБ в растворителях
–8–	Шликер
–9–	Керамическая пленка на подложке
–10–	Керамическая пленка
–11–	Годная керамическая пленка
–12–	Керамический пакет
–13–	Спрессованный керамический пакет заготовок с внутренними электродами
–14–	Заготовки конденсаторов
–15–	Мелющие тела
–16–	Заготовки конденсаторов после голтовки
–17–	Заготовки конденсаторов после утильного обжига
–18–	Заготовки конденсаторов после спекания
–19–	Заготовки конденсаторов без наружных электродов
–20–	Заготовки конденсаторов после вжигания наружных электродов
–21–	Конденсаторы после лужения
–22–	Готовые конденсаторы
–23–	Годные конденсаторы
–24–	Состав для лужения
–25–	Канифоль
–26–	Раствор моющих

ПЕРЕЧЕНЬ РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. Нанотехнологии в электронике / под ред. Ю. А. Чаплыгина. – М.: Техносфера, 2005. – 446 с.
2. Поляков, А. А. Технология керамических радиоэлектронных материалов / А. А. Поляков. – М.: Радио и связь, 1989. – 200 с.
3. Окадзаки, К. Технология керамических диэлектриков / К. Окадзаки; пер. с япон. – М.: Энергия, 1976. – 336 с.
4. Рез, И. С. Диэлектрики. Основные свойства и применение в электронике / И. С. Рез, Ю. М. Поплавко. – М.: Радио и связь, 1989. – 288 с.
5. Технология производства материалов магнитоэлектроники: учебник для вузов / Л. М. Летюк [и др.]. – М.: Металлургия, 1994. – 416 с.
6. Ротенберг, Б. А. Керамические конденсаторные диэлектрики / Б. А. Ротенберг. – СПб.: Гириконд, 2000. – 246 с.
7. Химическая технология керамики: учеб. пособие для вузов / под ред. проф. И. Я. Гузмана. – М.: ООО РИФ «Стройматериалы», 2003. – 496 с.

Дополнительная

1. Башкиров, Л. А. Механизм и кинетика образования ферритов / Л. А. Башкиров, В. В. Паньков. – М.: Наука и техника, 1989. – 286 с.
2. Ковтуненко, П. В. Физическая химия твердого тела. Кристаллы с дефектами / П. В. Ковтуненко. – М.: Высшая школа, 1993. – 304 с.
3. Шаскольская, М. П. Кристаллография / М. П. Шаскольская. – М.: Высшая школа, 1984. – 376 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
Глава 1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ДИЭЛЕКТРИКОВ.....	5
1.1. Отличие свойств диэлектриков от свойств металлов и полупроводников.....	5
1.2. Электрические, электромеханические и электротепловые эффекты в диэлектриках	11
1.3. Оптические явления в диэлектриках.....	21
1.4. Некоторые физические основы модуляции оптического излучения	29
Глава 2. МЕТОДЫ ПРОИЗВОДСТВА ПОРОШКОВ	38
2.1 Оксидный метод	40
2.2. Методы терморазложения и соосаждения.....	43
2.3. Сжигание растворов.....	49
Глава 3. РАСПЫЛИТЕЛЬНАЯ СУШКА СУСПЕНЗИЙ	53
Глава 4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА В ТЕХНОЛОГИИ КЕРАМИКИ.....	60
4.1. Основные положения.....	60
4.2. Структуры дисперсных материалов и эффект Ребиндера	63
4.3. Поверхностно-активные вещества	67
4.4. Механизмы и кинетика действия поверхностно-активных веществ.....	70
4.5. Влияние поверхностно-активных веществ и подогрева на распылительную сушку.....	80
Глава 5. ПОДГОТОВКА ШИХТ И ФОРМОВАНИЕ ИЗДЕЛИЙ	84
5.1. Смешение, предварительный обжиг	84
5.2. Измельчение.....	88
5.3. Приготовление пресс-порошков.....	93
5.4. Прессование	95
5.5. Пластичное формование.....	104
5.6. Сушка и удаление связок.....	113

Глава 6. ОСНОВЫ СПЕКАНИЯ КЕРАМИКИ	118
6.1. Стадии спекания	118
6.2. Теории спекания	128
6.3. Жидкофазное спекание и горячее прессование	133
6.4. Основы рекристаллизации	138
Глава 7. ОЦЕНКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ	146
7.1. Свойства порошков	146
7.2. Характеристики суспензий и пресс-порошков	158
7.3. Характеристики заготовок и спеченных изделий	163
7.4. Микроструктура керамики	167
Глава 8. ФЕРРИТЫ ДЛЯ РАДИОЧАСТОТ	173
8.1. Характеристика и назначение	173
8.2. Марганец-цинковые ферритообразующие системы....	178
8.3. Особенности спекания Mn–Zn ферритов	185
8.4. Промышленная технология Mn–Zn ферритов	189
8.5. Влияние предыстории порошков на свойства ферритных изделий	196
Глава 9. КЕРАМИЧЕСКИЕ КОНДЕНСАТОРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ КОНДЕНСАТОРОВ	202
9.1. Сегнетоэлектрические вещества	202
9.1.1. Понятие об антисегнетоэлектриках	206
9.1.2. Сегнетоэлектрики с размытым фазовым переходом	207
9.2. Классификация керамических конденсаторных материалов и общие принципы их получения	210
9.2.1. Керамические материалы для конденсаторов первого типа – высокочастотная конденсатор- ная керамика	215
9.2.2. Основные физико-химические принципы получения высокочастотной конденсаторной керамики	215
9.2.3. Высокочастотные керамические конденсаторные материалы	218
9.2.4. Керамические материалы для конденсаторов второго типа – конденсаторная сегнетокерамика	230

9.2.5. Материалы с максимальной диэлектрической проницаемостью	230
9.2.6. Материалы с повышенной стабильностью диэлектрической проницаемости	250
9.3. Керамические конденсаторы.....	255
Глава 10. ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ	
ПОЗИСТОРНОЙ КЕРАМИКИ	265
10.1. Назначение и принцип действия позисторов	265
10.2. Применение керамических терморезисторов с положительным температурным коэффициентом сопротивления	267
10.3. Получение титаната бария	275
10.4. Формирование полупроводниковых свойств титаната бария	280
10.5. Позисторный эффект	285
10.6. Особенности технологии позисторной керамики....	287
ПРИЛОЖЕНИЕ. Описание технологии производства керамических конденсаторов на ВЗРД «Монолит»	288
ПЕРЕЧЕНЬ РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	293

Учебное издание

Мурашкевич Анна Николаевна

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

Раздел I ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ТЕХНОЛОГИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ КЕРАМИКИ

Электронный конспект лекций

Редактор *П. В. Васильцова*
Компьютерная верстка *Д. А. Столбунов*
Корректор *П. В. Васильцова*

Издатель:

«Белорусский государственный технологический университет».

ЛИ № 02330/0549423 от 8.04.2009.

ЛП № 02330/0150477 от 16.01.2009.

Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.