

# ТЕРМОСТОЙКАЯ МУЛЛИТО-ТИАЛИТОВАЯ КЕРАМИКА ДЛЯ ОБЖИГА ДЕТАЛЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

*Е.М. Дятлова, О.А. Сергеевич*

*УО «Белорусский государственный технологический университет»  
e-mail: torochka.83@mail.ru*

Актуальным направлением современных исследований является сочетание различных систем, синтез и изучение новых материалов, полученных на их основе. Представляет научно-практический интерес получение термостойких материалов с повышенными термомеханическими характеристиками на основе оксидной системы  $Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$  с использованием модифицирующих добавок, способствующих активизации процессов спекания и фазообразования.

Основной целью данной работы является разработка составов и технологических параметров синтеза керамических материалов на основе промышленных порошков оксидов, а также природных минеральных веществ с использованием модифицирующих добавок и наполнителей, исследование физико-химических и эксплуатационных характеристик разработанных материалов для различных отраслей промышленности.

Анализ исследований по химическому активированию спекания показывает, что кристаллохимическими условиями ускорения спекания оксидной керамики являются образование гетеровалентных твердых растворов с вводимыми минерализаторами, разница степени окисления спекаемого оксида и катиона добавки, а также энергетическая константа (по Форсману), которая для катиона добавки должна быть выше по сравнению со спекаемым оксидом. В качестве объекта исследования выбран состав, содержащий, мас. %:  $Al_2O_3-30$ ,  $SiO_2-35$ ,  $TiO_2-35$ , исходными сырьевыми компонентами использованы огнеупорная глина Веселовского месторождения, технический глинозем и диоксид титана. На основе литературных данных минерализаторами выбраны оксиды  $ZrO_2$ ,  $SnO_2$ ,  $CeO_2$  и  $MnO_2$  (марка «ХЧ») с содержанием их в составах исходной массы от 2,5 до 10 мас. %.

Измельчение и смешение сырьевых материалов по сухому способу проводилось в планетарной мельнице РМ 100 в течение 10 мин с последующей магнитной сепарацией. Влажность пресс-порошка составляла 7–8 % с использованием в качестве связки клея ПВА. Прессование заготовок проводилось на гидравлическом прессе марки ПСУ-50. Образцы отпрессовывались в виде цилиндров  $\varnothing 20$  мм, высотой 20 мм и балочек (55×8×8) мм при 30–40 МПа на гидравлическом прессе марки ПСУ-50. Высушенные при 100–120 °С образцы обжигались в электропечи SNOL 6,7/1300 при температуре 1300–1375 °С с выдержкой при максимальной 1ч и последующим инерционным охлаждением. Опытные образцы исследовались по стандартным методикам.

Установлено, что введение оксидов  $RO_2$  в состав керамического материала оказывает влияние на степень спекания и физико-химические свойства, максимально активизируется процесс спекания при температуре 1375 °С и содержании добавок  $RO_2$  7,5 и 10 мас. %. Спекание в основном протекает по твердофазному механизму;

доля жидкофазного спекания незначительна и, обусловлена наличием примесей ( $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{R}_2\text{O}$ ) в глинистой составляющей, образующих при спекании эвтектические расплавы. Добавки  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$  имеют высокую температуру плавления в сочетании с исследуемой системой, но могут изменять параметры кристаллической решетки оксидов спекаемой системы, образуя твердые растворы замещения, свои кристаллические фазы, участвовать в окислительно-восстановительных процессах, что повлияет на фазовый состав и свойства синтезированных материалов. Наиболее эффективно повышает степень спекания муллито-тиалитовой керамики оксид олова. Водопоглощение опытных образцов при содержании  $\text{SnO}_2$  7,5 и 10 % и температуре обжига  $1350^\circ\text{C}$  составляет менее 1 %. По эффективности влияния на процесс спекания далее идет  $\text{CeO}_2$ , введение которого в количестве 7,5–10 % позволяет снизить водопоглощение до 2 %.  $\text{ZrO}_2$  имеет самую высокую температуру плавления, ионный радиус  $\text{Zr}^{4+}$  на 35 % выше, чем  $\text{Ti}^{4+}$ , поэтому его минерализующее действие проявляется в меньшей степени и только при более высокой температуре ( $1375^\circ\text{C}$  – 3,7–4,0 %). При введении  $\text{MnO}_2$  до 5 % водопоглощение образцов снижается, а при дальнейшем увеличении до 7,5–10 % значительно повышается до 6–7,5 % вследствие развития окислительно-восстановительных процессов и повышенного газовыделения. При снижении пористости кажущаяся плотность увеличивается, согласно экспериментальным данным наблюдается полная корреляция критериальных показателей спекания. Максимальной кажущейся плотностью характеризуются образцы, содержащие добавки  $\text{SnO}_2$  и  $\text{CeO}_2$  ( $3650$  и  $3710 \text{ кг/м}^3$ ).

Все исследованные оксиды-минерализаторы способствуют увеличению ТКЛР, что можно объяснить образованием твердых растворов с меньшей степенью анизотропии кристаллической решетки, чем у  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  и выделением других кристаллических фаз с более высоким термическим расширением. Максимальные показатели ТКЛР образцов характерны при введении  $\text{MnO}_2$  ( $3,6\text{--}5,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ), что вероятно, обусловлено наличием стеклофазы и марганецсодержащей кристаллической составляющей.

При введении добавок от 2,5 до 5 % качественный фазовый состав изменяется незначительно.  $\text{SnO}_2$  и  $\text{CeO}_2$ , вероятно, замещают  $\text{Ti}^{4+}$  в структуре  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ , при этом корундовая фаза является вспомогательной.  $\text{ZrO}_2$  формирует циркон ( $\text{ZrSiO}_4$ ),  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  образуется в небольшом количестве. При введении  $\text{MnO}_2$  рутил и корунд присутствуют в виде непрореагировавших основных фаз наряду с муллитом, дополнительными являются силикаты марганца ( $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ ).

Таким образом, анализируя результаты исследования, можно сделать вывод, что наиболее эффективно ускоряют процесс спекания  $\text{SnO}_2$  и  $\text{CeO}_2$ , не изменяя качественный фазовый состав материалов. Внедрение катионов  $\text{Sn}^{4+}$  и  $\text{Ce}^{4+}$  взамен иона  $\text{Ti}^{4+}$  в подрешетку тиалита вероятно снижает степень анизотропии его кристаллической структуры, в результате чего повышается плотность материала, но при этом термическое расширение увеличивается. В качестве оптимальных выбраны опытные составы, модифицированные 5 %  $\text{SnO}_2$  и 7,5 %  $\text{CeO}_2$  и имеющие низкие значения водопоглощения и ТКЛР (соответственно 0,2 и 2,15 %;  $0,2$  и  $2,15 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) при температуре синтеза  $1375^\circ\text{C}$ .