



Плетнев Петр Михайлович — 1938 г. рождения, окончил Томский политехнический институт 1961 г. Доктор технических наук, профессор кафедры «Физика», член-корреспондент СО АВШ и РАЕН.

Основное направление научных исследований — физика структурных дефектов и управление процессами получения функциональных керамических материалов с заданными свойствами. Автор более 200 научных работ, имеет две монографии, 15 патентов и изобретений.



Рогов Иван Иванович — 1942 г. рождения, окончил Новосибирский государственный университет в 1966 г., по специальности физик, кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой «Физика» СГУПС, почетный работник высшего образования РФ.

Основное научное направление — физика процессов старения диэлектриков и электрофизические воздействия на процессы получения специальных керамических материалов. Автор более 120 публикаций, в том числе пяти патентов и изобретений, трех монографий.

УДК 621.315.612

П.М. ПЛЕТНЕВ, И.И. РОГОВ

ДОСТИЖЕНИЯ И ПРОГРЕССИВНЫЕ МЕТОДЫ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Представлены достижения сибирской школы керамиков в области развития функциональных керамических материалов (вакуумно-плотной-стеатитовой, форстеритовой, алюмооксидной; конденсаторной и пьезоэлектрической; ферритовой и сверхпроводящей керамики). Приведены научные основы прогрессивных методов повышения качества керамики с применением действия ВЧ-поля и введением малых добавок из водных растворов солей.

Введение

Технический прогресс XXI в. преимущественно будет определяться высокими технологиями и высококачественными материалами. По прогнозам мирового научного сообщества в материаловедении ведущее место будут занимать керамические материалы. XXI в. — век керамики. Керамические материалы и изделия из них в настоящее время широко применяются в машиностроении, приборостроении, строительной индустрии, специальной технике, в том числе и на железнодорожном транспорте.

Спектр керамических материалов многообразен, но особую значимость в развитии керамического материаловедения имеет функциональная керамика, предназначенная для выполнения конкретной функциональной нагрузки. Такая возможность реализации материала обусловлена уникальным сочетанием электрофизических свойств того или иного класса керамики и связана с проявлением определенного физического эффекта. К современным функциональным керамическим материалам относятся:

- вакуумно-плотная керамика, используемая для создания вакуумной оболочки различных электрорадиотехнических устройств при ее спаивании с металлами;
- конденсаторная и пьезоэлектрическая керамика, применяемая в конденсаторостроении и пьезотехнике;
- ферритовая керамика — неотъемлемая составная часть в радиотехнике, телевидении, в технике связи и других областях;
- важнейшим научным достижением мировой научной мысли в конце XX в. явилось открытие сверхпроводящей керамики — ВТСП.

История развития этих прогрессивных видов неорганических материалов в основном относится ко второй половине XX в. Авторам настоящей статьи выпала честь непосредственно участвовать в разработке составов, технологий получения вышеперечисленных классов керамики и внести свой скромный научно-технический вклад в их развитие.

На базе ОКБ Новосибирского электровакуумного завода в 60–70 гг. (XX в.) с участием ученых Томского политехнического университета (ТПИ, кафедра силикатов) была сформирована научно-техническая школа (действующая по настоящее время) по разработке керамических материалов специального назначения. Результаты выполненных научных исследований приведены ниже.

1. Этапы развития и достижения

1.1. Вакуумно-плотная керамика

История вакуумно-плотной керамики, предназначенной для создания вакуумной оболочки электронных приборов СВЧ, берет начало с конца 40-х гг. Фирмой «Телефункен» (Германия) была разработана керамика и получены лабораторные образцы металлокерамических ламп.

В 1947 г. в СССР (ОКБ Новосибирского электровакуумного завода — НЭВЗ) была разработана вакуумно-плотная керамика марки Б (ВК-92), которая имела широкий интервал конечной температуры обжига (1320 ± 20 °C) по сравнению с немецкой керамикой. Это достоинство материала позволило освоить серийное производство металлокерамических триодов СВЧ. Однако практика показала, что стеатитовая керамика марки Б склонна к «старению» с потерей вакуумной плотности. Усилиями разработчиков-керамиков ОКБ при активной научной поддержке сотрудниками кафедры силикатов ТПИ удалось создать «нестареющую» стеатитовую керамику марок К, ЛК (КА, ЛКА) путем оптимизации состава (введением ВаО) и применения высококачественного алгуйского талька. Одновременно с усовершенствованием состава керамики была освоена технология горячего литья под давлением с применением термопластичной связки — парафина, что позволило получать изделия сложной формы.

Опыт работы со стеатитовой керамикой, научно-исследовательские работы в области вакуумной керамики, выдвинутые электронной техникой новые требования — все это способствовало интенсификации исследований по созданию новых вакуумно-плотных керамических материалов.

Важное место в начале 60-х гг. в производстве электронных приборов СВЧ заняли алюмооксидная и форстеритовая керамики.

Форстеритовая керамика марки ВК93-1 (ЛФ-П, ЛФА) была разработана для изготовления миниатюрных титанокерамических ламп (ТКЛ).

Детали из этой керамики, образующие оболочку лампы, посредством одноступенчатого термического процесса спаиваются; надежность этих спаев обуславливается согласованностью КТЛР керамики и титана в широкой области температур (800–950 °С). Форстеритовая керамика сохраняет хорошие диэлектрические свойства, высокую механическую прочность в широком интервале температур (до 400 °С).

Алюмооксидная керамика ВК95-1 (ВГ-IV) была разработана для использования в генераторных лампах средней мощности. Задача увеличения мощности триодов и тетродов СВЧ предъявила дополнительные требования к керамике: она должна обладать более высокими электрическими, механическими и тепловыми свойствами и одновременно обеспечить возможность образования прочных спаев с металлом.

Выполненные и реализованные на практике результаты исследований технологов-разработчиков (Г.И. Бердов, В.З. Гиндулина, А.И. Корпачева, Е.В. Коганицкая, П.М. Плетнев, В.А. Лиенко, И.И. Рогов) обеспечили необходимый уровень свойств керамики [1].

Проведение основополагающих исследований в области создания вакуумно-плотных керамических материалов и спаев на их основе позволило решить ряд важных государственных задач в области освоения космоса, обороноспособности страны и одновременно сформировать сибирскую школу керамиков, базовым ядром которой стали выпускники кафедры силикатов Томского политехнического университета.

В табл. 1 представлены составы и свойства разработанных и внедренных в серийное производство вакуумно-плотных керамических материалов.

Таблица 1

Составы и свойства вакуумно-плотной керамики

Оксид, мас. %	Стеатитовая		Форстеритовая ВК93-1		Алюмооксидная ВК95-1
	К	КА	ЛФ-II	ЛФА	ВГ-IV
SiO ₂	62,35	61,20	41,10	42,0	3,58
MgO	31,20	31,20	52,20	51,00	1,06
B ₂ O ₃	2,22	1,84	—	—	—
BaO	0,83	3,30	5,95	5,94	—
Al ₂ O ₃	2,40	2,06	0,72	0,97	95,10
Fe ₂ O ₃	0,50	0,14	0,33	0,09	0,10
(K ₂ O + Na ₂ O, CaO)	0,50	0,26	—	—	0,16
Свойства					
T _{сп} , °С	1340	1350	1340	1330	1680
ρ, г/см ³	2,63	2,66	3,06	3,07	3,6
σ _{изг} , МПа	140	155	165	167	300
КТЛР·10 ⁶ , 20–900 °С	8,7	8,3	11,0	10,5	7,9
ε на f = 1 МГц, 20 °С	5,7	5,6	6,8	6,7	10,0
tgδ на f = 1 МГц, 20 °С	7	4	3	2	5
ρ _{вт} , Ом·см при 300 °С	1,5·10 ¹³	3·10 ¹³	8·10 ¹²	4·10 ¹³	1·10 ¹³

1.2. Конденсаторная керамика

Одной из важных научно-технических проблем в развитии высокочастотной конденсаторной керамики была разработка высокотемпературных (до 250 °С) керамических диэлектриков с повышенным значением диэлектрической проницаемости и устойчивых к воздействию восстановительной среды. Это было связано с развитием новых направлений конструирования миниатюрной ВЧ и СВЧ аппаратуры. Необходимым требованием при создании модулей СВЧ являлось условие прочного соединения активных и пассивных элементов между собой, а также всего модуля в целом.

Выполнение этого комплекса требований представляло сложную научно-техническую проблему.

В результате проведенных нами исследований было достигнуто:

1. Надежная работоспособность конденсаторных элементов с повышенной удельной емкостью в экстремально-жестких термоэлектрических и механоклиматических воздействиях обеспечивается получением высокотемпературного керамического диэлектрика с высоким значением диэлектрической проницаемости на основе титансодержащих оксидных систем, из которых наиболее эффективной является система $\text{SrO} - \text{ZrO}_2 - \text{TiO}_2$, стабилизированная добавкой MnO_2 [1, 2].

2. Процесс образования твердого раствора титаната-цирконата стронция перовскитовой структуры в системе $\text{SrO} - \text{ZrO}_2 - \text{TiO}_2$ из оксидов протекает с расширением объема образцов; процесс спекания начинается только после завершения фазообразования. Структурно формирование твердого раствора осуществляется из предварительно образовавшихся SrTiO_3 и SrZrO_3 путем растворения титаната стронция в решетке SrZrO_3 .

Определяющим фактором этого твердофазного процесса является обеспечение температурного интервала между образованием SrTiO_3 и SrZrO_3 . Скорость и полнота образования $\text{Sr}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ в значительной мере зависят от активности исходных компонентов TiO_2 и ZrO_2 . Процессы фазообразования твердого раствора $\text{Sr}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ могут быть существенно интенсифицированы введением малых добавок (MnO_2 , V_2O_5 , Y_2O_3 и др.) в количествах от 0,01 до 1,0–2,0 мас. %. Механизмы действия добавок строго индивидуальны и определяются их способностью к структурному замещению в решетке перовскита с образованием кислородных вакансий (например, Co_2O_3) либо влиянием на модификационные превращения ZrO_2 (например, Y_2O_3), либо созданием расплава (например, V_2O_5) (см. табл. 2) [2].

3. Стабилизация титансодержащей керамики к восстановительной среде может быть обеспечена путем модифицирования структуры перовскита катионами переменной валентности, например марганцем, в количестве от 0,5 до 3,0 мас. %. Вероятной моделью механизма стабилизации Ti^{4+} в решетке перовскита ионами марганца может быть создание собственных структурных позиций Mn^{2+} между двумя кислородными октаэдрами с упрочнением связей $\text{M} - \text{O}$, а также за счет «капсулирования» зерен кристаллофазы образующимся расплавом с участием MnO_2 и сильного окислительного действия элемента марганца [3, 4].

4. Высокий уровень электрофизических, механических и технологических свойств керамических диэлектриков с мелкозернистой структурой на основе системы $\text{SrO} - \text{ZrO}_2 - \text{TiO}_2$ может быть достигнут различным варьированием соотношения титанатов и цирконатов стронция в твердом растворе и использованием комплексных добавок ($\text{MnO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SrO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ и др.) в количестве от 0,5 до 2,0 мас. %. Управление процессами фазообразования, спекания, формирования микроструктуры и свойств керамики обеспечивается приемом введения добавок на различных стадиях технологического процесса.

Таблица 2

Влияние добавок на свойства конденсаторной керамики ТСМ

Состав керамики, мас. %	Вид добавки, кол-во добавки, мас. %	Эффект действия добавки	Факторы, обеспечивающие эффект
SrO — 49,3; ZrO ₂ — 37,8; TiO ₂ — 12,9	MnO ₂ 0,1–2,0	Стабилизация Ti ⁴⁺ к восст. среде. Улучшение спекания и синтеза	Внедрение в решетку перовскита с образованием связи М—О и кислородных вакансий
	2SrO · B ₂ O ₃ 0,5–2,0	Структура мелкозерн., малопор. Снижение T _{син} на 50–100 °С, ускорение спекания	2SrO · B ₂ O ₃ ускоряет модификац. переход ZrO ₂ и образует расплав при ~1000 °С
	Co ₂ O ₃ 0,6–1,2	Улучшение спекания, ускорение синтеза, повышение плотности, прочности. Сохраняется высокий уровень диэл. свойств. Структура мелкозернистая (2–4 мкм)	Образование твердого раствора замещения Ti ⁴⁺ на Co ²⁺ с появлением кислородных вакансий
	Y ₂ O ₃ CaO 0,1–2,0	Ухудшение спекания, понижение плотности, увеличение разброса значений механ. прочности, повышение уд. сопротивления. Структура мелкозернистая	Положит. влияние Y ₂ O ₃ , CaO на модификац. превращ. ZrO ₂ вследствие гетеровалентного модифицирования Y ³⁺ , Ca ²⁺
	MgO, Al ₂ O ₃ 0,1–0,5	Снижение T _{спек} , повышение плотности и уровня диэл. характеристик. Структура мелкозернистая, малопористая	Огранич. растворимость Al ³⁺ и Mg ²⁺ в твердом растворе. Образование тв. раствора замещения SrZrO ₃ —MgO с плотной решеткой
	Al ₂ O ₃ : B ₂ O ₃ (1:1); Al ₂ O ₃ : B ₂ O ₃ + + 2SrO · B ₂ O ₃ 0,1–0,5		Образование межзерн. прослойки с высокими электроизол. свойствами. Образование малодефектного раствора

5. Практические результаты настоящих исследований представляют собой комплекс разработанных и внедренных в серийное и опытное производство Новосибирского электровакуумного завода конструктивных и технологических решений. Это, в частности:

- титаносодержащая керамика типа ТСМ на основе системы SrO — ZrO₂ — TiO₂ для высокотемпературных конденсаторов, стабилизированная к восстановительной среде ионами марганца, обладает широким диапазоном диэлектрической проницаемости — от 30 до 200 (марки ТСМ-30, ТСМ-40, ТСМ-80, ТСМ-200) — и малыми диэлектрическими потерями ($\text{tg}\delta = (30\text{--}40) \cdot 10^{-4}$ при 200 °С) (табл. 3);
- технологические процессы получения керамических деталей для конденсаторов различными методами оформления (горячее литье под давлением, прессование, пленочная технология);
- высокотемпературные керамические конденсаторы (более 25 конструкций, $T_{\text{раб}} = 155\text{--}250$ °С) и технологии их изготовления для специального класса миниатюрной радиоаппаратуры, модулей и гибридно-интегральных схем СВЧ диапазона, работающих в жестких механоклиматических и термоэлектрических режимах.

Изделия и технологии обеспечены конструкторской и технологической документацией, ГОСТами и техническими условиями.

Таблица 3

Свойства конденсаторной керамики ТСМ

Свойства	Керамика			
	ТСМ-30	ТСМ-40	ТСМ-80	ТСМ-200
Водопоглощение, %, не более	0,02	0,02	0,02	0,03
Плотность, г/см ³ , не менее	5,0	5,0	5,0	4,76
Прочность при стат. изгибе, МПа (кг/см ²), не менее	120 (1200)	120 (1200)	130 (1300)	160 (1600)
КТЛР·10 ⁶ , 1/°С, в интервале				
20–500 °С	8,8	9,8	10,0	10,1
20–900 °С	9,7	10,6	11,0	11,2
Диэл. проницаемость на $f = 1$ МГц при				
20 °С	38,0	50,0	80	200
100 °С	37,0	49,0	75	195
150 °С	36,5	48,5	72	190
200 °С	36,0	47,5	70	185
250 °С	35,5	47,0	68	180
ТК _ε ·10 ⁶ , 1/°С, в интервале				
20–80 °С	—	—	–(1100 ± 200)	—
20–150 °С	—	–(400 ± 100)	–(1000 ± 200)	—
20–150 °С	—	–(400 ± 100)	—	—
Тангенс угла диэл. потерь, tgδ·10 ⁴ на $f = 1$ МГц при				
20 °С	7	6	4	12
100 °С	8	6	6	13
150 °С	9	15	12	27
200 °С	12	20	25	80
250 °С	20	35	45	120
Удельное сопротивление, Ом·см при				
100 °С	5·10 ¹³	1·10 ¹³	1·10 ¹²	5·10 ¹¹
150 °С	1·10 ¹³	1·10 ¹²	1·10 ¹¹	5·10 ¹⁰
200 °С	6·10 ¹²	1·10 ¹¹	1·10 ¹⁰	2·10 ⁹
250 °С	2·10 ¹¹	1·10 ¹⁰	5·10 ⁹	1·10 ⁸

1.3. Пьезоэлектрическая керамика

В настоящее время трудно перечислить области науки и техники, где бы не использовались устройства на основе пьезокерамики (ПК). Широкое распространение получили высокоэффективные ПК материалы на основе твердых растворов цирконата и титаната свинца с различными модифицирующими добавками (система ЦТС — PbO — ZrO₂ — TiO₂).

Расширение областей применения и ужесточение эксплуатационных режимов ПК требует, наряду с повышением уровня ее свойств, знаний о ее устойчивости к действию различных внешних факторов: температурных, влажностных, механических, электрических, радиационных и т.д. Воздействие ряда факторов можно если не исключить полностью, то, по крайней мере, заставить стабилизировать; избежать же электрических напряжений и механических деформаций ПК нельзя в принципе, так как они лежат в природе пьезоэффекта (прямого и обратного).

Процесс изменения во времени основных электрофизических параметров ПК при длительном воздействии на нее внешних факторов (или же после снятия таких воздействий) принято называть общим термином — *старение*.

Нами был выполнен большой объем экспериментальных работ по изучению процессов «вынужденного старения» различных составов пьезокерамики системы ЦТС [5–7].

Полученные результаты старения пьезокерамики разных составов, модифицированной различными добавками, показывают:

- наибольшей устойчивостью к воздействию электрических и механических напряжений обладает керамика составов ЦТС-19 и ЦТС-22. Они удовлетворительно сохраняют диэлектрические и пьезосвойства при одновременном действии сжимающей нагрузки 40 МПа в течение 1500–2000 ч и электрического поля 300 В/мм (постоянного или переменного $f = 1$ кГц) в течение 500–1000 ч;
- пьезокерамика ЦТБС-3 претерпевает наиболее существенные изменения диэлектрических (ϵ до 20, $\text{tg}\delta$ до 80–100 %) и пьезосвойств (Q_m до 80, K_p , d_{31} до 30–40 %) при наложении комбинированной нагрузки ($\sigma_{сж}$ и E); при этом определяющим фактором является механическое нагружение ($\sigma_{сж} = 40$ МПа);
- при одновременном действии одноосного механического напряжения сжатия и прерывистого (периодического) электрического поля (постоянного или переменного) изменения свойств пьезокерамики с течением времени имеют сложный характер, обусловленный различными механизмами старения, которые определяются видом действующего фактора и структурой материала;
- установлен эффект компенсации, который вносит электрическое поле в изменение параметров, вызванное механической нагрузкой. Степень компенсации зависит от величины напряжения сжатия, напряженности поля и его полярности (в случае постоянного поля), а также от состава пьезокерамики;
- наиболее существенные изменения K_p и d_{31} для всех марок пьезокерамики происходят при действии механической нагрузки и постоянного электрического поля в режиме «против поля».

Установленные качественные и количественные различия в поведении пьезокерамики разных составов относительно действующих внешних эксплуатационных факторов можно объяснить, исходя из следующих показателей микроструктуры материала и вводимых добавок:

- Стабильная к действию внешних факторов пьезокерамика составов ЦТС-19, ЦТС-22 имеет более мелкозернистую структуру ($d_{\text{зерна}} = 2\text{--}4$ мкм), нежели пьезокерамика составов ЦТБС-3 и ЦТСНВ-1 ($d_{\text{зерна}} = 5\text{--}7$ мкм). При более мелкозернистой структуре (≤ 4 мкм) сегнетоэлектрическая поляризация будет уменьшаться, ее труднее переориентировать электрическим полем.
- Наиболее важным структурным фактором, определяющим стабильность пьезокерамики, является подвижность доменных границ. В этом случае роль модифицирующих добавок должна проявляться особенно заметно. Надо полагать, что вводимые добавки в составы ЦТС-19 (Nb_2O_5) и ЦТС-22 (Cr_2O_3) обеспечивают в определенной степени сохранность самих доменов и малую подвижность их стенок в условиях механического сжатия и электрического поля. В то время как добавка BaO в ПК ЦТБС-3 и комплексная добавка $\text{Na}_2\text{O} + \text{Bi}_2\text{O}_3$ в ПК ЦТСНВ-1 эту функцию выполняют недостаточно, доменная структура этих материалов находится в метастабильном состоянии.
- Большая величина зерна, повышенная дефектность твердого раствора $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ при изоморфном внедрении в решетку перовскита катионов Ba^{2+} , Na^+ , Bi^{3+} с достаточно большими ионными радиусами ($r_{\text{Ba}^{2+}} = 1,34$, $r_{\text{Na}^+} = 0,97$, $r_{\text{Bi}^{3+}} = 0,96$ Å) будут создавать напряженное состояние материала, что отрицательно сказывается на устойчивости ПК к внешним воздействиям.

- Изменения диэлектрических и пьезосвойств ПК ЦТС от величины и длительности механических и электрических нагрузок могут быть интерпретированы в рамках теоретических положений о доменной структуре сегнетоматериала, моделей поляризации и старения по Окадзаки, а также с учетом вынужденных фазовых превращений в области морфотропного перехода твердых растворов $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ по Исупову.

- Полученные результаты по электрическому и механическому старению пьезокерамики системы ЦТС могут быть использованы для прогнозирования устойчивости к внешним воздействиям пьезосегнетоматериалов других (неперовскитовых) структур, но относящихся к материалам с доменным строением.

1.4. Ферритовая керамика

На феррите базового состава 3000НМС нами было исследовано влияние большой группы добавок на свойства материала. Количество вводимой добавки в ферритизованную шихту из водных растворов солей составляло от 0,05 до 0,4 мас. %. Анализируя полученные данные, следует отметить следующее [1].

Получение шпинелевых ферритов системы $\text{MnO} - \text{ZnO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ с высокой воспроизводимостью, стабильностью, технологичностью электромагнитных параметров и физико-механических характеристик возможно на основе научной концепции — создания методом модифицирования высокоплотного (близкого к вакуумно-плотному состоянию) материала с малодфектным твердым раствором шпинели и с однородной крупнокристаллической малонапряженной реальной структурой. Для достижения этой цели и преодоления чрезвычайных трудностей, связанных с термодинамической неустойчивостью системы, наличием основных элементов Mn, Fe переменной валентности и летучестью Zn при нагреве, необходимо использовать следующие научные положения и вытекающие из них технологические решения:

- При выполнении требуемой стехиометрии ферритового состава на этапе приготовления шихты и синтеза важнейшими показателями качества ферритизованной шихты являются ее фазовый состав (соотношение шпинелевой фазы и гематита) и дисперсное состояние (удельная поверхность порошка — $S_{\text{уд}}$) [8]. Для обеспечения одинакового исходного состояния ферритизованной шихты разных партий и повышения реакционной способности перед изготовлением ферритовых изделий целесообразно производить дополнительную термообработку шихты на воздухе при температуре 800–900 °С с последующим измельчением до тонины помола $S_{\text{БЭТ}} = 1,5\text{--}2,0 \text{ м}^2/\text{г}$.

- Наиболее эффективным и рациональным методом модифицирования ферритовых шпинелевых структур является обработка водными растворами солей ферритизованной шихты или пористых изделий после удаления связки с последующим спеканием. Превалирующими процессами взаимодействия ферритовой композиции с холодными растворами солей являются капиллярное насыщение и физическая адсорбция; роль ионного обмена в принятых условиях обработки незначительна [9].

- При выборе вида добавки с целью интенсификации процессов спекания шпинелевых ферритов применимы принципы модифицирования, разработанные для других оксидных систем, например $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, кристаллохимические и энергетические критерии (размеры ионных радиусов, электроотрицательности, величины энергии связи $\text{M} - \text{O}$). Но с позиции формирования структуры

и электромагнитных параметров не допускается образования дефектных твердых растворов и новых соединений на границе зерен шпинели. Особо активны к созданию поверхностных соединений, резко ограничивающих рост кристаллов, оксиды редкоземельных элементов с большим радиусом, например Sm, Nd и др.

- Формирование благоприятной микроструктуры Mn–Zn-ферритов с высоким уровнем электромагнитных и физико-механических характеристик может быть достигнуто с помощью добавок, способных к изоморфному замещению в решетке шпинели без существенного ее нарушения и образованию с ферритовой основой при низких температурах (700–900 °С) микрорасплава. Важнейшие свойства расплава (вязкость, смачиваемость, поверхностное натяжение) должны отвечать условиям интенсивного уплотнения материала с ограничением рекристаллизационного роста зерен и придания ему необходимых свойств. Такой универсальной добавкой является оксид ванадия V_2O_5 ; введение добавки в базовые составы ферритов 3000НМС и 1500НМЗ значительно повышает уровень целевых свойств.

- Наибольший эффект термостабилизации Mn–Zn-ферритов с помощью добавок прежде всего связан с образованием феррита добавки с резко отличающимся направлением оси легкого намагничивания от Mn–Zn-шпинелей. Это свойство присуще $CoFe_2O_4$. Для получения Mn–Zn-феррита с температурным коэффициентом магнитной проницаемости, близким к нулю, содержание вводимого CoO должно быть строго ограничено.

- Внедрение разработанных модифицированных составов и технологий в малосерийное производство прецизионной техники предприятия (Санкт-Петербург) позволило существенно повысить воспроизводимость, стабильность и технологичность ферритовых изделий нового поколения с высокой плотностью и прочностью и тем самым решить проблему создания «гироскопических» ферритов [2].

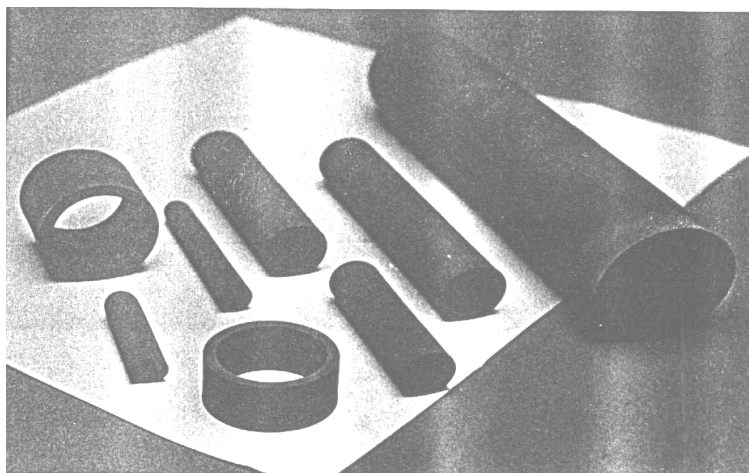
1.5. Сверхпроводящая керамика — ВТСП

Открытие высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) Беднорцем и Мюллером в 1986 г. явилось крупным успехом мировой мысли XX в. и вызвало существенную переориентацию научных направлений современного материаловедения.

За короткий период мировым сообществом был проведен большой объем исследований по ВТСП. Опубликованы десятки тысяч научных работ, охватывающих самые различные вопросы физики, химии ВТСП и их применений. Температура перехода (T_c) в сверхпроводящее состояние неорганических материалов возросла с 23 до 125 К. Открыто несколько оксидных систем, обладающих ВТСП. Поиск интенсивно продолжается.

Несмотря на это, доля работ, посвященных технологии получения ВТСП керамики, невелика, а имеющиеся сведения по этому вопросу носят общеинформативный характер и, как правило, не раскрывают существа техпроцесса. В то же время понятно, что практическая реализация ВТСП будет определяться именно тем уровнем технологии, которым владеют те или иные фирмы.

Нами в творческом сотрудничестве с ИНХ СО РАН в 1987–1992 гг. была разработана технология изготовления изделий сложной формы из ВТСП керамики соединения $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (рисунок). В основу технологии был положен метод горячего литья под давлением керамического шликера на термопластичной связке [10].



ВТСП изделия: экраны магнитного поля и распылительные мишени

В результате выполненного исследования было установлено, что ВТСП изделия сложной формы с хорошими целевыми свойствами:

- температура сверхпроводящего перехода, T_c — 90–92 К;
- ширина СПП, ΔT_c — 1,0–1,5 К;
- рабочая температура — 77,4 К;
- коэффициент экранирования продольного переменного поля ($f = 100$ Гц) — $> 4 \cdot 10^4$;
- пороговое поле экранирования в рабочей зоне, B_c^* — 1,0–1,5 мТл;
- однородность порогового поля в рабочей зоне, $\Delta B_c / B_c$ — ± 10 %;
- стабильность порогового поля экрана с защитой — < 20 % ΔB_k за год;
- уровень собственных шумов — 10^{-6} мТл, —

могут быть получены с использованием преимуществ классической спековой керамической технологии и оформлением изделий методом горячего литья под давлением с применением органической связки [2].

- Факторы, определяющие высокий уровень характеристик ВТСП изделий (повышенная чистота, монофазность продукта и степень кислородного насыщения материала), реализуются совокупностью технологических параметров: режимами подготовки компонентов и помола шихты, получением промежуточного продукта — спека с заданными физико-химическими свойствами, режимами литья и удаления органической связки с последующими операциями окончательного обжига и «накислораживания».

Основные технологические параметры получения изделий на основе данной системы включают следующие этапы и особенности:

- качественное формование ВТСП изделий сложной формы методом горячего литья под давлением реализуется с учетом особенностей физико-химического состояния минеральной композиции, с применением высококонцентрированной литейной системы и технологических и конструктивных особенностей режимов литья и используемой оснастки;
- стабильность физико-химических процессов, протекающих на завершающих стадиях технологического процесса и приводящих к получению качественных ВТСП изделий с монофазой, однородной, плотной структурой, с необходимым кислородным индексом (равным 6,80–6,84) и максимальным удалением

углеродсодержащих компонентов, обеспечивается рациональными режимами частичного удавления связующего и окончательного обжига в интервале 960–980 °С с последующим длительным (50–100 ч) кислородным насыщением при 500 °С, а также применением разработанных нами инертных к ВТСП материалу огнеупоров;

- проведено многократное опробование разработанной технологии для получения ВТСП экранов и распылительных мишеней. Полученные данные подтвердили высокую технологичность процесса, стабильность и воспроизводимость свойств изделий.

2. Методы совершенствования функциональной керамики

2.1. Интенсификация химических реакций действием электрического поля высокой частоты

Как показывает термодинамический анализ, твердофазные реакции образования основных кристаллических фаз технической керамики из оксидов могут протекать уже при комнатной температуре ($\Delta G < 0$). Эти реакции экзотермичны, их тепловой эффект достаточно велик и мало зависит от температуры. В случае инициирования этих реакций при низких температурах они сопровождаются большим выделением теплоты, что способствует их дальнейшему развитию.

В соответствии с уравнением Аррениуса $k = Ae^{-E/RT}$ увеличение константы скорости реакции k может быть достигнуто либо путем повышения температуры T , либо за счет снижения энергии активации E .

Высокочастотное электрическое поле вследствие механизма диэлектрических потерь вызывает активацию прежде всего наиболее дефектных участков структуры вещества. В то же время именно эти участки твердого тела являются наиболее реакционноспособными. Таким образом, высокочастотное электрическое поле будет воздействовать на кинетику твердофазной реакции.

Нами экспериментально исследовано действие высокочастотного (ВЧ) электрического поля с частотой 40,68 МГц и максимальной выходной мощностью 40 кВт на синтез титаната-цирконата свинца, сверхпроводящих фаз, клинкерных минералов, на термическое разложение твердых тел [1, 2, 11, 12]. Полученные результаты показывают, что ВЧ-поле оказывает существенное влияние на кинетику твердофазных реакций. Так, при взаимодействии оксидов свинца и титана одинаковая степень синтеза достигается при термическом нагреве в течение 1 ч при температуре 600 °С, а при действии ВЧ-поля в течение 20 мин на смесь, нагретую лишь до 300 °С.

Спекание алюмооксидной керамики марки ВК95-1 при воздействии ВЧ-поля способствует образованию более плотной и мелкокристаллической структуры. Размеры кристаллов корунда составляют 4,5–6,0 мкм. Стеклофаза располагается между кристаллами в виде мелких и тонких прослоек. Толщина прослоек составляет 1,5–2,0 мкм, а количество стеклофазы колеблется от 6,0 до 7,5 %. Поры мелкие, и их содержание не превышает 4,0 %. Прочность образцов при статическом изгибе, прошедших обработку ВЧ-полем, повышается с 360 до 390 МПа, а объемная масса керамики возрастает от $3,67 \cdot 10^3$ кг/м³ до $3,75 \cdot 10^3$ кг/м³. Керамика, полученная с наложением ВЧ-поля, характеризуется высокими диэлектрическими свойствами.

При исследовании влияния ВЧ-поля на синтез ВТСП керамики системы ВаО—CuO—Y₂O₃ установлено, что энергия ВЧ-поля интенсивно поглощается

оксидами меди и бария при температуре 300–400 °С, способствуя возбуждению твердофазной реакции синтеза соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$.

2.2. Регулирование свойств керамических материалов введением компонентов из растворов солей

Эффективным приемом регулирования свойств керамических материалов является метод модифицирования состава материала малыми добавками. Разработка научных основ модифицирования керамики различных классов является сложной научной проблемой, над которой работают многие отечественные и зарубежные ученые и практики. В решение этой проблемы определенный вклад внесен сибирской школой керамиков.

Регулирование свойств функциональной керамики путем ее модифицирования существенно зависит не только от вида и количества добавки, но и от технологического приема ее введения в керамику. Введение малых добавок из водных растворов солей предопределяет ряд физико-химических преимуществ: достижение более равномерного распределения микродобавки по объему изделия по сравнению со смешиванием оксидов; микродобавки находятся в активном состоянии, соль в растворе диссоциирует на ионы; метод может быть применен на различных стадиях технологического процесса — после синтеза шихты, оформления изделий.

Наши исследования [1, 2, 11] показали, что применение данного метода позволяет существенно улучшить важнейшие свойства керамики. Так, в случае форстеритовой керамики получено увеличение прочности при изгибе со 170 до 260–280 МПа за счет обработки пористых изделий в кипящих растворах: алюмоаммонийных квасцов (10 мас. %) или хлорного хрома (5 мас. %). Повышение прочности является следствием формирования в поверхностном слое изделий после обжига новых кристаллических фаз, имеющих меньший коэффициент термического расширения, чем у форстерита, и возникновения в результате этого напряжений сжатия на поверхности. В результате обработки в растворах солей с последующим спеканием может быть на 1–2 порядка повышено электросопротивление алюмооксидной и форстеритовой керамики, снижены в несколько раз диэлектрические потери, повышена структурная стабильность и механическая прочность стеатитовой керамики и т.д.

Модифицирование ферритовых материалов введением компонентов из водных растворов солей позволило получить однородную микроструктуру Mn—Zn-феррита с повышенной плотностью и прочностью, а также с высоким уровнем электромагнитных параметров [9]. Обработка пористых ферритовых изделий из-за гидрофильности минеральных составляющих структуры сопровождается прежде всего хорошим смачиванием и проникновением раствора по объему тела за счет капиллярных сил.

Метод обработки в растворах солей является весьма эффективным в исследовательской практике для выбора соединений, позволяющих определять возможности регулирования свойств керамических материалов.

Заключение

Представленные выше научные и практические результаты по разработке составов и технологии получения функциональных керамических материалов (работы керамиков сибирской школы) внесли существенный вклад в развитие современного функционального материаловедения и в решение важных народ-

нохозяйственных задач. По своим параметрам разработанные материалы и технологии соответствуют мировым стандартам, а по ряду характеристик превышают зарубежные аналоги.

Выражаем признательность и благодарность сотрудникам ОКБ НЭВЗ, кафедре силикатов ТПУ и ИНХ СО РАН за совместное плодотворное сотрудничество.

Литература

1. *Функциональная керамика* / В.И. Верещагин, П.М. Плетнев, А.П. Суржиков, И.И. Rogov. Новосибирск: Изд-во «Наука», 2004. 350 с.
2. *Плетнев П.М.* Регулирование свойств керамических материалов на основе оксидных соединений с перовскитовой и шпинелевой структурой введением малых добавок: Дис. ... д-ра техн. наук. Томск, 1997.
3. *Рогов И.И.* Распределение области пространственного заряда на границе металл — диэлектрик в процессе «старения» конденсаторной керамики марки ТСМ // Изв. вузов. Физика. 2007. № 2. Приложение. С. 48–53.
4. *Рогов И.И., Мещеряков Н.А., Плетнев П.М.* Теоретические аспекты теплового // Изв. вузов. Физика. 2007. № 2. Приложение. С. 44–47.
5. *Плетнев П.М., Ланин В.А., Рогов И.И.* Старение пьезокерамики системы ЦТС под действием внешнего электрического поля // Огнеупоры и техническая керамика. 2005. № 6. С. 16–21.
6. *Плетнев П.М., Ланин В.А., Рогов И.И.* Старение пьезокерамики системы ЦТС при одновременном действии механических и электрических напряжений // Огнеупоры и техническая керамика. 2005. № 9. С. 13–19.
7. *Плетнев П.М., Ланин В.А.* О моделях и механизмах старения пьезокерамики // Материаловедение. 2006. № 1. С. 25–32.
8. *Плетнев П.М., Новикова Н.И., Бердов Г.И., Лиенко В.А.* Лазерная гранулометрия порошков при получении Mn — Zn-ферритов // Материаловедение. 2005. № 2. С. 11–19.
9. *Модифицирование ферритовых изделий добавками из водных растворов солей* / П.М. Плетнев, Л.И. Новикова, С.А. Степанова, С.В. Власюк, П.А. Громов // Стекло и керамика. 1991. № 1. С. 21–23.
10. *Пат. 2044716 С1 Россия, С 04В 35/00, H01L 39/12.* Способ изготовления изделий сложной формы из высокотемпературной сверхпроводящей керамики / М.Г. Корпачев, П.М. Плетнев, В.Е. Федоров и др. № 5058741/33; заявл. 14.08.92; опубл. 27.09.95. Бюл. № 27.
11. *Бердов Г.И., Плетнев П.М., Лиенко В.А., Рогов И.И.* Пути совершенствования технологии и свойств конструкционных материалов // Конструкции из композиционных материалов. 2004. № 2. С. 5–9.
12. *Плетнев П.М., Рогов И.И.* Высокочастотное стимулирование термических реакций в керамических материалах // Тр. 3-й Междунар. конф. «Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах». Томск, 2002. С. 184–187.