

К. ф.-м. н. М. В. ДМИТРИЕВ, к. т. н. И. Н. ЕРИМИЧОЙ,
к. т. н. Л. И. ПАНОВ

Украина, Одесский национальный политехнический университет
E-mail: panov.leonid@gmail.com

Дата поступления в редакцию
14.01.2010 г.

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

ЗАВИСИМОСТЬ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ КРИСТАЛЛИЗУЮЩЕЙСЯ ФАЗЫ СТЕКЛОКЕРАМИКИ ОТ ВРЕМЕНИ СПЕКАНИЯ

Приведена методика вычисления эффективной диэлектрической проницаемости кристобалита по измеренной диэлектрической проницаемости композиционной стеклокерамики и обнаружена зависимость вычисленного параметра от времени кристаллизации.

В предыдущих работах [1, 2] авторами было проведено изучение диэлектрической проницаемости компонентов, входящих в состав простого стеклокерамического композиционного материала (СКМ). Он синтезируется из одного стекла и одного наполнителя и содержит образующийся при спекании кристобалит — одну из основных кристаллических модификаций диоксида кремния.

Для формирования стеклокристаллической матрицы при спекании такого СКМ использовалось специально разработанное стекло, обладающее набором заранее задаваемых физических и технологических характеристик [3, 4]. Диэлектрическая проницаемость SiO_2 (≈ 4), входящего в шихту для варки исходного стекла, в несколько раз меньше, чем у используемых оксидов шихты PbO (22), ZnO (18), Al_2O_3 (12) [1, табл. 1]. Поэтому уход диоксида кремния из стекла для формирования кристобалита, по всей вероятности, должен увеличивать диэлектрическую проницаемость остаточного стекла ϵ_{oc} на протяжении всего времени спекания τ . Однако из полученных в [2] результатов следует, что это происходит при спекании не более двух часов, а затем величина ϵ_{oc} неожиданно начинает уменьшаться.

Чтобы установить причины такого несоответствия полученных результатов ожидаемым, необходим анализ достоверности величин всех параметров и правомочности математических формул, использованных для определения ϵ_{oc} , чему и посвящена настоящая работа.

Анализ достоверности использованных в расчетах величин параметров

В формулу для расчета ϵ_{oc} , выполненного в [2], входят шесть параметров — объемные доли наполнителя (y_n), кристобалита ($y_{\text{ф}}$), остаточного стекла (y_{oc}) и значения диэлектрической проницаемости этих первых двух компонентов (ϵ_n , $\epsilon_{\text{ф}}$) и эксперименталь-

ное ее значение для композита (ϵ_3). Объемные доли $y_{\text{ф}}$ и y_{oc} после публикации [2] были уточнены в [5], поэтому представлялось логичным выяснить влияние этих уточнений на характер изменений ϵ_{oc} .

Дополнительные расчеты были проведены для температуры спекания 950°C , при которой изменения параметров СКМ и его компонентов в зависимости от τ проявляются наиболее отчетливо. Кроме $y_{\text{ф}}$ и y_{oc} , полученных в [5], в этих расчетах использовались величины ϵ_n из [6] и ϵ_3 из [3, 5], а также $\epsilon_{\text{ф}}$, принятая равной 4 в [2]. Эти расчеты показали, что отмеченный в [2] спад величины ϵ_{oc} при $\tau \geq 2$ ч наблюдается по-прежнему. Поскольку достоверность использованных значений ϵ_3 не вызывает сомнений, следует более детально рассмотреть величину $\epsilon_{\text{ф}}$. По всей видимости, при расчете ϵ_{oc} в качестве $\epsilon_{\text{ф}}$ нельзя использовать величину диэлектрической проницаемости отдельно сформированного кристобалита. Поэтому для кристобалита, образующегося в СКМ, необходимо разработать методику вычисления диэлектрической проницаемости.

Методика вычисления зависимости $\epsilon_{\text{ф}} = f(\tau)$

Удельная поверхность порошков исходного стекла ($850 \text{ м}^2/\text{кг}$) и наполнителя ($650 \text{ м}^2/\text{кг}$) [3, 6] определяет средний диаметр частиц этих компонентов СКМ, равный ≈ 2 мкм. Эта величина определяет порядок значений минимального размера кристалликов кристобалита, появляющихся в самом начале кристаллизации, когда диэлектрическая проницаемость кристобалита принимает максимальное значение. Это обусловлено влиянием на величину $\epsilon_{\text{ф}}$ дополнительной электрической емкости поверхностного слоя объемного заряда (ПСОЗ) в каждом кристаллике. При этом объем толщ ПСОЗ соизмерим с объемом сердцевин кристаллика без этого слоя.

В процессе дальнейшей кристаллизации объемная доля ПСОЗ в увеличивающемся кристаллике уменьшается, что приводит к постепенному ослаблению влияния ПСОЗ на величину $\epsilon_{\text{ф}}$ до тех пор, пока она не примет минимальное значение $\epsilon_{\text{ф min}}$.

Таким образом, для определения количественного изменения $\epsilon_{\text{ф}}$ необходимо знать дополнительную величину $\Delta\epsilon_{\text{ф}}$, обусловленную дополнительной емкостью ПСОЗ. В простейшем случае полная величина диэлектрической проницаемости кристобалита может быть представлена как

$$\epsilon_{\phi п} = \epsilon_{\phi мин} + \Delta\epsilon_{\phi} = \epsilon_{\phi мин} + G(\tau_{кр м} - \tau_{кр}), \quad (1)$$

где G — изменение диэлектрической проницаемости кристаллизующейся фазы в единицу времени под влиянием ПСОЗ;

$\tau_{кр}$ — время кристаллизации;

$\tau_{кр м}$ — время кристаллизации, необходимое для образования максимальной доли кристаллов.

В соответствии с (1), величина $\Delta\epsilon_{\phi}$ имеет тем большее значение, чем меньше время кристаллизации $\tau_{кр}$.

Время кристаллизации $\tau_{кр}$ связано со временем спекания СКМ τ зависимостью

$$\tau_{кр} = \tau - \Delta\tau, \quad (2)$$

где $\Delta\tau$ — отрезок времени от момента достижения температуры спекания (когда $\tau=0$) до начала кристаллизации стекла.

В соответствии с [2], при температуре спекания 950°C $\Delta\tau=0,25$ ч. В этом случае предполагается, что за $0,15$ ч до достижения 950°C температура достаточно высока для начала ядрообразования, т. е. инкубационный период начинается при $\tau = -0,15$ ч.

Формула (1) представляет собой уравнение с двумя неизвестными — G и $\epsilon_{\phi мин}$ — и имеет множество решений. Поэтому для правильного выбора искомой функции $\epsilon_{\phi п} = f(\tau)$ необходим критерий. Таким критерием является отсутствие участка спада зависимости $\epsilon_{ос}(\tau)$ в диапазоне $0,5—6,0$ ч при условии уменьшения темпа роста $\epsilon_{ос}$ в области значений τ вблизи $\tau_{кр м}$. Последнее связано с насыщением объемной доли кристобалита при приближении времени спекания к $\tau_{кр м}$.

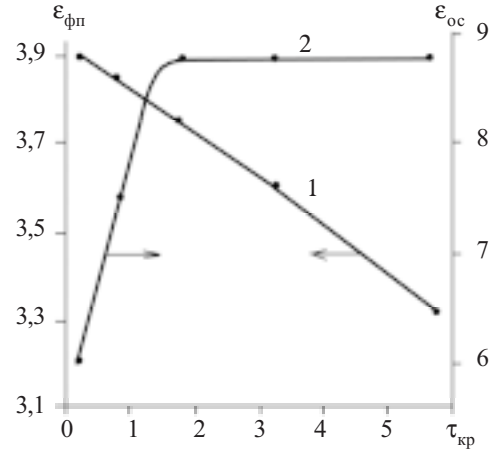
Некоторые из результатов расчетов при $G=0,1$ приведены в **таблице**, откуда видно, что обоим этим требованиям удовлетворяют результаты, полученные при $\epsilon_{\phi мин} = 3,30$.

Зависимость $\epsilon_{ос}$ от времени спекания τ , рассчитанная для разных значений ϵ_{ϕ} при $G=0,1$, $\Delta\tau=0,25$

ф, ч	ф _{кр} , ч	$\epsilon_{\phi мин}$					
		3,70		3,30		3,00	
		$\epsilon_{фп}$	$\epsilon_{ос}$	$\epsilon_{фп}$	$\epsilon_{ос}$	$\epsilon_{фп}$	$\epsilon_{ос}$
0,5	0,25	4,25	5,96	3,85	6,04	3,55	6,10
1,0	0,75	4,20	7,30	3,80	7,57	3,50	7,80
2,0	1,75	4,10	8,24	3,70	8,86	3,40	9,41
3,5	3,25	3,95	8,04	3,55	8,88	3,25	9,63
6,0 (ф=ф _{кр м})	5,75	3,70	7,95	3,30	8,91	3,00	9,80

Расчеты, проведенные при других значениях G , дали результаты, которые не соответствуют указанным критериям.

Чувствительность результатов расчета $\epsilon_{ос}$ к изменению $\epsilon_{\phi мин}$ всего на $0,05$ демонстрирует **рисунок**. Здесь видно, что увеличение $\epsilon_{\phi мин}$ от $3,30$ до $3,35$ привело к тому, что на участке $\tau_{кр}$ от $1,75$ до $5,75$ ч величина диэлектрической проницаемости остаточного



Зависимость $\epsilon_{фп}$ (1) и $\epsilon_{ос}$ (2) от времени кристаллизации при $\epsilon_{\phi мин} = 3,35$ и $G=0,1$

стекла перестала изменяться ($\epsilon_{ос} = 8,77 \pm 0,01$). Кроме того, значения $\epsilon_{фп}$ и $\epsilon_{ос}$, приведенные на рисунке, отличаются от рассчитанных при $\epsilon_{\phi мин} = 3,30$ во всем диапазоне $\tau_{кр}$.

Таким образом, на основе комплексного метода исследований создана методика вычисления диэлектрической проницаемости кристобалита в зависимости от времени спекания τ в моноармированной стеклокерамике со стеклокристаллической матрицей. Найденные в соответствии с этой методикой значения $\epsilon_{фп}$ могут быть использованы для вычисления диэлектрической проницаемости СКМ.

Этот метод может быть полезен при изготовлении габаритных изделий, спекаемых длительное время, для сохранения их геометрии, при расчете свойств композитов, улучшаемых за счет кристаллической фазы, а также при разработке деталей из стеклокристаллических материалов без наполнителя, изготавливаемых методом литья стекла.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Дмитриев М. В., Еримичой И. Н., Панов Л. И. Оценка параметров компонентов моноармированной стеклокерамики со стеклокристаллической матрицей // Технология и конструирование в электронной аппаратуре.— 2009.— № 2.— С. 51—57.
2. Дмитриев М. В., Еримичой И. Н., Панов Л. И. Прогнозирование параметров стеклокерамики со стеклокристаллической матрицей для разных соотношений компонентов и режимов спекания // Технология и конструирование в электронной аппаратуре.— 2009.— № 3.— С. 47—50.
3. Дмитриев М. В. Влияние режимов спекания на параметры стеклокерамики с кристаллизующим стеклом // Технология и конструирование в электронной аппаратуре.— 2000.— № 1.— С. 36—39.
4. А. с. 1782947 СССР. Стеклокерамический композиционный материал / Л. В. Буран, М. В. Дмитриев, В. Д. Лемза, Л. Н. Тартаковская.— 1992.— Бюл. № 3.
5. Дмитриев М. В., Еримичой И. Н., Панов Л. И. Способ определения доли кристаллов в стеклокерамическом диэлектрике // Технология и конструирование в электронной аппаратуре.— 2009.— № 5.— С. 50—53.
6. Дмитриев М. В. Влияние концентрации компонентов и пор на диэлектрическую проницаемость стеклокерамики // Технология и конструирование в электронной аппаратуре.— 1997.— № 4.— С. 34—39.