

ПРИМЕНЕНИЕ АЛЮМООКСИДНОГО СЫРЬЯ В КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ С НИЗКОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТЬЮ

Д.А. Пашков

Научный руководитель профессор В.М. Погребенков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Алюмооксидное сырье находит широкое применение в современных материалах широкого спектра. Особое место занимает глинозем, получаемый традиционно из бокситовой руды по методу Байера. Таким образом удастся получать алюмооксидное сырье с очень малым количеством примесей, которое обладает рядом уникальных свойств, среди которых высокие механические, термические и электроизоляционные характеристики.

Высокоглиноземистая керамика давно используется в качестве диэлектрика с низкой константой диэлектрической проницаемости и низкими диэлектрическими потерями. Однако главным недостатком этого материала являются высокие температуры спекания и ряд вытекающих из этого проблем конструктивных проблем. Новым направлением в развитии диэлектрических материалов из корундовой керамики является LTCC (low temperature co-fired ceramic) технология, которая сочетает в себе достоинства и компенсирует недостатки этих материалов за счет добавления в состав легкоплавких стекол. Именно сочетание с легкоплавким компонентом обеспечивает спекания LTCC материала при пониженных температурах 850-1000°C, а также возможность использования металлических проводников с низкими потерями и внешних элементов корпусирования.

Поскольку исследования в данной области в России практически отсутствуют, то для анализа особенностей спекания и основных характеристик были выбраны LTCC системы аналогичные зарубежным производителям на основе Ba-B-Ca-Al-Si-O стеклов и корундовой составляющей Al₂O₃. Целью данной работы заключалась в приготовлении различных композиций стекол и корунда α-Al₂O₃, исследовании особенностей спекания стеклокерамических композиций, выявлении основных характеристических температур для подобранных составов, определении их свойств в зависимости от содержания керамической составляющей.

Составы стекол, выбранные для экспериментальных исследований, приведены в таблице 1. Выбор компонентного состава стекол основывался на данных исследований в области LTCC, которые подтверждают максимальную эффективность содержания SiO₂ на уровне 60% в технологии шихт [2].

Таблица 1

Химический состав стекол

Обозначение стекла	Содержание оксидов в стекле, мас. %					
	CaO	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	BaO	SiO ₂	Na ₂ O+K ₂ O
H1	10	14	13	-	60	3
H2	7	5	7	18	60	3

В качестве сырьевых материалов для варки стекла использовались: SiO₂ марки ОВС-025-1, медицинский Н₃ВО₃, СаСО₃ марки ЧДА, Na₂СО₃ марки ЧДА, К₂СО₃ марки Ч, Al(OH)₃ марки Ч, ВаСО₃ марки ЧДА. Варка стекол производилась в корундовых тиглях в электрической печи вертикального типа с карбид-кремневыми нагревателями при температуре 1400°C, после чего расплав стекол был вылит на металлическую плиту. В качестве керамической составляющей использовался технический кальцинированный глинозем марки NO105RA производства фирмы Nabalox, с преобладанием α-Al₂O₃. Дисперсность материалов достигалась при последовательном дроблении и измельчении в шаровой мельнице с корундовыми мелющими телами и фарфоровой футеровкой. Зерновой состав определен на анализаторе удельной поверхности NOVA 2200-е методом БЭТ и приведен в таблице 2.

Таблица 2

Характеристика исходных материалов

Наименование	Средний размер зерна, мкм
α-Al ₂ O ₃	1,243
Стекло H1	3,340
Стекло H2	3,924

На основании полученных значений температур растекания стекол H1 и H2 и рассчитанных значений диэлектрических характеристик подобраны композиции для приготовления литьевых суспензий. Подготовленные сырьевые материалы были взяты в соотношениях 54 мас.% стекла H1 и 46 мас.% α-Al₂O₃; 60 мас.% стекла H2 и 40 мас.% α-Al₂O₃. Приготовление суспензий на основе поливинилбутирала и дибутилфталата проведено в фарфоровом барабане с корундовыми мелющими телами. Для полученных керамических суспензий вязкость определялась на роторном вискозиметре OFITE Модель 1100 и составляла 2-2,5 Па·с. Пленка отлита на лабораторной установке тонкопленочного литья KEKO CAM-L25TB с регулировкой толщины ленты формирующим ножом.

Для подбора режима обжига полученные пленки подвергнуты термическому анализу на синхронном термическом анализаторе Neizch STA449 F3 Jupiter. Для анализа особенностей спекания полученные составы

обжигались на корундовых подложках с соответствующим температурным режимом в диапазоне температур от 800 до 1000°C. После обжига усадка (по осям XY и Z), пористость, водопоглощение и плотность образцов были определены методом гидростатического взвешивания с вакуумированием.

Наиболее спеченные образцы для композиции 54 мас.% H1 + 46 мас.% α -Al₂O₃ получены при температуре 950°C: пористость 0,414%, относительная плотность 97,11%, огневая усадка 10,22% (XY) и 58,33% (Z), при этом рассчитанное значение константы диэлектрической проницаемости составляет 7,065. Для композиции 60 мас.% H2 + 40 мас.% α -Al₂O₃ спекание до нулевого водопоглощения происходит при температуре 975°C, при этом пористость составляет 0,524%, относительная плотность 93,56%, огневая усадка 10,79% (XY) и 61,67% (Z) и константа диэлектрической проницаемости составляет 7,409.

Исследование ТКЛР композиций произведено на оптическом дилатометре Neizch DIL 402 PC и составило для композиции с 54 мас.% H1 $\alpha_{20-300}=6,9420 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, а для композиции с 60 мас.% H2 $\alpha_{20-300}=6,1903 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Исследование фазового состава указанных композиций проведено на рентгеновском дифрактометре типа ДРОН-3М. Результаты отображены на рисунках 1 и 2.

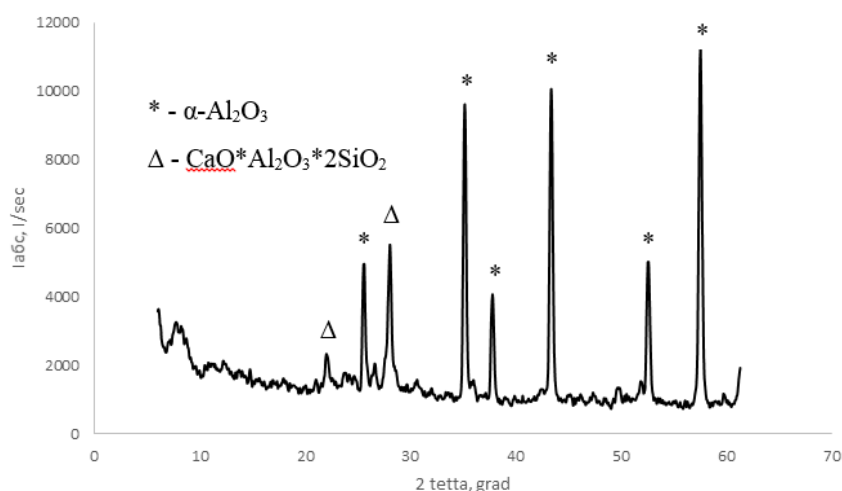


Рис.1 Рентгенограмма композиции 54 мас.% H1 + 46 мас.% α -Al₂O₃

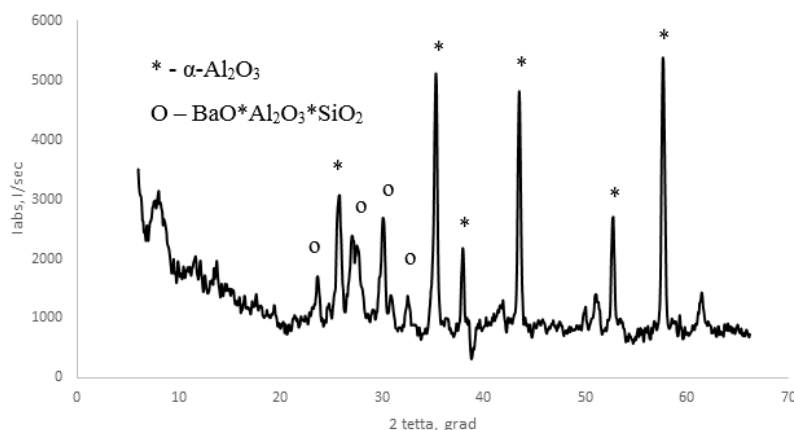


Рис.2 Рентгенограмма композиции 60 мас.% H2 + 40 мас.% α -Al₂O₃

Исследованные стеклокерамические композиции на основе боросиликатных стекол обладают необходимыми диэлектрическими характеристиками и невысоким ТКЛР и пригодны для использования в технологии LTCC. Однако в ходе работы для них получены невысокие значения относительной плотности при высоких температурах спекания, что свидетельствует о наличии внутренней пористости и, как следствие, высоких значений диэлектрических потерь.

Литература

1. Балкевич В.Л. Техническая керамика— М: Стройиздат, 1984. — 256 с.
2. Ming Liu, Hongqing Zhou. Low Temperature Sintering and Dielectric Properties of Ca-Ba-Al-B-Si-O Glass/Al₂O₃ Composites for LTCC Applications// Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed., 2013. - № 28. - P. 1085 – 1090.