

УДК 621.315.5/61:666

М.В. Дмитриев, В.В. Зубарев, С.В. Ленков, Д.В. Лукомский

## УПРАВЛЕНИЕ ПАРАМЕТРАМИ СТЕКЛОКЕРАМИКИ КАК ОДНОГО ИЗ ПЕРСПЕКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ АВИАЦИОННОЙ ТЕХНИКИ

*Приведена методика оценки диэлектрических параметров стеклянного компонента, обеспечивающих получение композиционной стеклокерамики с заданными диэлектрическими свойствами.*

В современной авиационной технике и, в первую очередь, в бортовой аппаратуре в качестве материалов для изолирующих изделий применяют керамику и стекло. Керамические материалы, в основном, используются в случаях, когда требуются технические (прежде всего, механические) параметры, существенно превышающие характеристики стекол. В частности, это относится к теплопроводности, прочности и диэлектрическим свойствам. Для реализации более сбалансированных свойств стекла и керамики в настоящее время, на наш взгляд, целесообразно более широкое использование новых перспективных и экономически выгодных стеклокерамических материалов, особенно, когда высокая прочность и теплопроводность керамики с большим запасом превышают необходимые значения.

Стеклокерамические материалы, отличающиеся быстрой спекаемостью при низких температурах (800 – 900°C), могут успешно заменять традиционно используемую керамику в различных диэлектрических изделиях и несущих конструкциях. Они пригодны для изготовления различных оснований схем электроники (однослойных подложек, многослойных коммутационных плат, корпусов и кристаллоносителей), оснований элементной базы (конденсаторов и многочисленных типов резисторов), изоляторов радиоаппаратуры и электроизделий различного назначения. Эти материалы можно достаточно легко получить беспористыми, что очень важно для реализации их основных характеристик.

Необходимость применения таких материалов в авиационной технике (в бортовой аппаратуре) обусловлена потребностью в создании высоконадежных изделий, что, в свою очередь, требует реализации комплекса многочисленных физических и эксплуатационных характеристик, к которым относятся диэлектрические, механические, тепловые характеристики, устойчивость к воздействию внешней среды и др. Поэтому создание изолирующих стеклокерамических изделий представляет собой сложную задачу, решение которой зависит от многочисленных факторов, влияющих на свойства материала. К таким факторам относятся состав и чистота исходных компонентов и композиций, технологические режимы формирования материала, состояние компонентов в процессе изготовления, возможность появления вновь образуемых компонентов в процессе спекания и т.п.

Особое место среди этих материалов занимают стеклокерамические композиционные материалы (СКМ). Они содержат стеклянную матрицу с вкраплениями функционального керамического наполнителя для улучшения прочности и теплопроводности (роль керамического наполнителя могут выполнять и стеклянные наполнители). При спекании может появляться новая кристаллическая фаза. В некоторых изделиях электроники такие материалы позволяют реализовать лучшие технические решения, их свойства легко варьировать, на производство изделий из СКМ требуются значительно меньшие энергетические и материальные затраты по сравнению с радиокерамикой.

На параметры СКМ влияют состав материала компонентов, их типы и количественные соотношения, температурно-временные режимы спекания, материалы и количество кристаллизующей при спекании новой фазы.

В публикациях о разработке СКМ, в основном, приведены конечные результаты и практически отсутствуют сведения о влиянии различных факторов на характеристики материалов [1]. Для сокращения трудоемкости разработки новых материалов целесообразно

комплексный подход, сочетающий сбалансированное использование экспериментальных и теоретических методов исследований.

Основная сложность в изготовлении высококачественных СКМ состоит в создании стеклянного компонента, обеспечивающего необходимые (заданные) свойства и параметры композита.

Важнейшими параметрами диэлектрического СКМ и его компонентов являются удельное объемное электрическое сопротивление  $\rho$ , диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  и тангенс угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta$ .

При исследовании возможности аналитического описания связи между диэлектрическими параметрами стеклянного компонента с заданными величинами этих параметров для СКМ и других компонентов была поставлена задача выразить эту связь для различной по составу компонентов стеклокерамики.

Решение задачи основано на использовании логарифмического закона смешивания компонентов, предложенного Лихтенеккером и Ротером для двухкомпонентного композита [2]. Сущность его состоит в том, что логарифм параметра композиционного материала равен сумме произведений объемной доли на логарифм параметра компонента для обеих составляющих. Справедливость этого закона подтверждена для двухкомпонентного СКМ [3 – 5] и проверена его пригодность для многокомпонентного СКМ [6].

Для диэлектрических параметров многокомпонентного СКМ этот закон имеет следующий вид [6]:

$$\ln D = \sum_{i=1}^n Y_i \ln D_i, \quad (1)$$

где  $D$  – любой из трех диэлектрических параметров СКМ ( $\rho$ ,  $\epsilon$ ,  $\text{tg}\delta$ ) с количеством компонентов  $n$ ;  $Y_i$  – объемная доля  $i$ -го компонента;  $D_i$  – любой из трех диэлектрических параметров  $i$ -го компонента.

Для трехкомпонентного беспористого СКМ, состоящего из стекла, компонента 2 и компонента 3, формула (1) может быть представлена выражением:

$$\ln D = Y_c \ln D_c + Y_2 \ln D_2 + Y_3 \ln D_3, \quad (2)$$

где  $Y_c$ ,  $Y_2$ ,  $Y_3$  – объемные доли компонентов 2 и 3;  $D_c$ ,  $D_2$ ,  $D_3$  – диэлектрический параметр стекла компонентов 2 и 3 соответственно.

Из формулы (2) можно легко получить выражение для искомого параметра стекла  $D_c$ . Это выражение может стать исходным для преобразования к виду, соответствующему одному из многочисленных вариантов состава стеклокерамики с количеством компонентов  $n$  от одного до трех. При этом получим выражение

$$\ln D_c = \frac{\ln D - Y_2 \ln D_2 - Y_3 \ln D_3}{Y_c}, \quad (3)$$

откуда

$$D_c = e^q,$$

где  $q$  – численное значение  $\ln D_c$ , оцененное с помощью уравнения (3).

В формуле (3) диэлектрический параметр СКМ  $D$  соответствует величине, задаваемой для конкретного диэлектрика техническими условиями. Диэлектрические параметры  $D_2, D_3$  зависят от материалов компонентов 2 и 3, выбранных для расчета. Так, в случае использования в качестве компонента 2 кристаллического наполнителя из  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  диэлектрические параметры последнего равны следующим величинам:  $\epsilon_2=11$  [3],  $\rho_2=10^{13}$  Ом·м [4],  $\text{tg}\delta=10^{-5}$  [5]. В случае предполагаемой при спекании кристаллизации новой фазы, состоящей из  $\alpha$ -цельзиана при планируемом составе стекла, диэлектрические параметры для компонента 3 составляют величины:  $\epsilon_2=6,7$ ,  $\rho_2=5 \cdot 10^{13}$  Ом·м [7, с.182]. Объемные доли исходных компонентов задаются с учетом возможности технологического воплощения и необходимости получения нужных свойств СКМ. Объемная доля новой фазы задается с учетом опыта ее экспериментальной реализации.

Формула (3) пригодна для ее трансформации к виду, соответствующему стеклокерамике с выбранным составом (материалом и количеством компонентов). Рассмотрим некоторые из таких составов.

1. Один компонент: некристаллизуемое стекло (с). В таком случае  $n=1$ ,  $Y_c=1$ ,  $Y_2=0$ ,  $Y_3=0$ . Подставив эти значения в формулу (3), получим

$$D_c = D.$$

2. Два компонента: стекло (с) и кристаллическая фаза в стекле (ф). В этом случае  $n=2$ ,  $Y_2 = Y_\phi$ ,  $Y_3=0$ ,  $Y_c = 1 - Y_\phi$ ,  $D_2 = D_\phi$ ,  $D_3=0$ , поэтому формула (3) примет вид:

$$\ln D_c = \frac{\ln D - Y_\phi \ln D_\phi}{1 - Y_\phi}.$$

3. Два компонента: некристаллизуемое стекло в качестве наполнителя (1с) и некристаллизуемое стекло (2с). В этом случае  $n=2$ ,  $Y_c = Y_{2c}$ ,  $Y_2 = Y_{1c}$ ,  $Y_3=0$ ,  $D_2 = D_{1c}$ ,  $D_3=0$ , поэтому

$$\ln D_c = \frac{\ln D - Y_{1c} \ln D_{1c}}{Y_{2c}}.$$

4. Два компонента: некристаллизуемое стекло (с) и керамический наполнитель (н). В этом случае  $n=2$ ,  $Y_2 = Y_n$ ,  $Y_3=0$ ,  $D_2 = D_n$ , поэтому

$$\ln D_c = \frac{\ln D - Y_n \ln D_n}{Y_c}.$$

5. Три компонента: керамический наполнитель (н), стекло (с) и кристаллизуемая фаза в стекле (ф). В этом случае  $n = 3$ ,  $Y_2 = Y_n$ ,  $Y_3 = Y_\phi$ . Объемная доля остаточного стекла  $Y_c = 1 - Y_n - Y_\phi$ ,  $D_2 = D_n$ ,  $D_3 = D_\phi$ , поэтому

$$\ln D_c = \frac{\ln D - Y_n \ln D_n - Y_\phi \ln D_\phi}{1 - Y_n - Y_\phi}.$$

6. Три компонента: стекло (1с), кристаллическая фаза в стекле (ф) и второе стекло (2с) - некристаллизуемое. В этом случае  $n = 3$ ,  $Y_2 = Y_\phi$ ,  $Y_3 = Y_{2c}$ . Объемная доля остаточного стекла  $Y_c = Y_{1c} = 1 - Y_{2c} - Y_\phi$ ,  $D_2 = D_\phi$ ,  $D_3 = D_{2c}$ ,  $D_c = D_{1c}$ , поэтому

$$\ln D_{1c} = \frac{\ln D - Y_{2c} \ln D_{2c} - Y_\phi \ln D_\phi}{1 - Y_{2c} - Y_\phi}.$$

7. Три компонента: некристаллизуемое стекло (с), керамический наполнитель (н) и межфазный слой (ф) на их границе, образуемый за счет их частичного химического взаимодействия и кристаллизуемый в процессе спекания стеклокерамики [6]. В этом случае  $n = 3$ ,  $Y_2 = Y_n$ ,  $Y_3 = Y_\phi$ ,  $D_2 = D_n$ ,  $D_3 = D_\phi$ . Поскольку на кристаллизуемую фазу расходуется часть объемных долей стекла и наполнителя, объемная доля остаточного наполнителя

$$Y_n = Y_{n2} - k Y_\phi \quad (4)$$

■ объемная доля остаточного стекла

$$Y_c = Y_{c2} - (1 - k) Y_\phi, \quad (5)$$

где  $Y_{n2}$ ,  $Y_{c2}$  - объемные доли наполнителя и стекла для двухкомпонентного СКМ, состоящего только из этих компонентов (отсутствует их расходование на межфазный слой);  $k$  - объемная доля наполнителя в составе межфазного слоя;  $1-k$  - объемная доля стекла в составе межфазного слоя.

С учетом уравнений (4), (5) получим:

$$\ln D_c = \frac{\ln D - (Y_{n2} - k Y_\phi) \ln D_n - Y_\phi \ln D_\phi}{Y_{c2} - (1 - k) Y_\phi}.$$

Формулы для  $D_c$ , приведенные для различных составов СКМ, соответствуют формуле (1). По аналогии с рассмотренными вариантами можно получить выражения для  $D_c$ , пригодные для других составов СКМ. Примерами могут быть СКМ из трех некристаллизующихся стекол, из одного стекла и двух наполнителей, из двух стекол и одного наполнителя, из одного стекла и двух кристаллических фаз, возникающих при спекании стекла и т.д.

Приведенные и аналогичные формулы для других составов СКМ позволяют оценить диэлектрические параметры стекла  $\rho$ ,  $\epsilon$ ,  $\text{tg}\delta$  для СКМ с заданными диэлектрическими параметрами и выбрать вариант состава СКМ для дальнейшей экспериментальной проверки и доработки. Выполненные расчеты позволяют существенно сократить трудоемкость поиска нужного СКМ за счет сокращения числа экспериментов.

Для практического воплощения стекла с рассчитанными значениями  $\rho$ ,  $\epsilon$ , и  $\text{tg}\delta$  необходимо иметь в виду, что используемые изготовителями стеклокерамических изделий стекла являются многокомпонентными по составу закладываемых окислов. Благодаря этому обеспечивается достижение комплекса необходимых свойств, в том числе и диэлектрических. Часто в таких стеклах используют окислы, являющиеся инициаторами кристаллизации. Кристаллизация приводит к увеличению прочности и теплопроводности материала. Состав окислов влияет на температуру и качество спекания, на свойства стеклокерамики и на количество кристаллизующейся при спекании новой фазы. Диапазон варьирования количества каждого окисла ограничен из-за возникновения отклонений от заданных параметров стеклокерамики и из-за ограничений технологии ее получения. Отклонения от требований технологии приводят к недостаточному качеству спекания, к деформации при спекании, к отклонению от нужной температуры спекания, к пористости, к расстекловыванию, и влияют на качество варки и легкость плавления стекла, на химическую стойкость и водостойкость и т.п.

Для получения стеклокерамики с необходимыми параметрами разработчику стекла очень важно заранее знать, какими свойствами должно обладать стекло, чтобы оно могло обеспечить создание качественной стеклокерамики. Это облегчит подбор режимов и составов, исключит лишние эксперименты по многочисленной проверке пригодности разных стекол при их спекании в составе стеклокерамики.

Таким образом, целесообразно расширение диапазона использования стеклокерамических материалов в авиационной технике и, в первую очередь, в бортовой аппаратуре, поскольку технология их создания является одной из наиболее перспективных и энергосберегающих технологий и её внедрение позволяет легко управлять его свойствами в широких пределах.

#### Список литературы

1. Shimada Y., Utsumi K. et al. Firing temperature Multilayer Glass-ceramics Substrate // IEEE Transactions of Components, Hybrids and Manufacturing Technology. – 1983. – CHMT-6, № 4. – P.382 – 386.
2. Lichteneker K., Rother K. Die Herleitung des logarithmischen Mischungsgesetzes des allgemeinen prinzipien der stationaren Stromung // Physikalische Zeitschrift. – 1931. – 32, № 6. – S. 255–260.
3. Дмитриев М.В. Влияние концентрации компонентов и пор на диэлектрическую проницаемость стеклокерамики // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 1997. – № 4. – С. 34–38.
4. Дмитриев М.В. Влияние концентрации компонентов и пор на электросопротивление стеклокерамики // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 1998. – № 2. – С. 43–47.
5. Дмитриев М.В. Влияние концентрации компонентов и пор на электрические потери в стеклокерамике // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 1998. – № 1. – С. 39–43.
6. Дмитриев М.В. Стеклокерамика с продуктом взаимодействия стекла и наполнителя: электросопротивление // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 1998. – № 3–4. – С. 56–61.
7. Балкевич В.Л. Техническая керамика. – М.: Стройиздат, 1984. – 260 с.

Стаття надійшла до редакції 11 липня 2000 року.