

Д. т. н. В. С. Кийко¹ (✉), В. Я. Вайспапир²

¹ ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет», г. Екатеринбург, Россия

² ОАО «Новосибирский завод имени Коминтерна», г. Новосибирск, Россия

УДК 666.65:661.845'02

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ СМЕСИ НИЗКО- И ВЫСОКООБОЖЖЕННОГО ПОРОШКОВ BeO

Методом шликерного литья получены керамические изделия из смеси низко- (50 %) и высокообоженного (50 %) порошков BeO. Для дополнительной очистки изделий от примесей после выжигания органической связки проводили их пропитку в растворах карбоната натрия одинаковой концентрации при различной продолжительности пропитки. Исследовано изменение электрофизических характеристик (диэлектрической проницаемости ϵ , тангенса угла диэлектрических потерь $\tan \beta$) и теплопроводности λ изделий из такой керамики для выяснения возможности применения их в устройствах электронной техники. Установлено, что увеличение времени пропитки образцов BeO-керамики в растворе Na_2CO_3 приводит одновременно как к стабилизации электрофизических свойств, так и к загрязнению керамических изделий примесью соединений натрия, снижающей их электрическую прочность. Для уменьшения такого влияния необходимо тщательно проводить отмывку этих изделий от примесей в растворе соляной кислоты после пропитки и термообработки при 1370 К.

Ключевые слова: бериллиевая керамика, порошок, керамические изделия, пропитка, карбонат натрия, электрофизические свойства, примеси, диэлектрическая проницаемость, тангенс угла диэлектрических потерь, теплопроводность, пробивная прочность.

Керамика на основе оксида бериллия обладает комплексом уникальных физико-химических характеристик, что делает ее перспективным материалом для применения в современной электронике, новых областях техники и специального приборостроения [1–6]. Технологические и физико-химические свойства керамики BeO могут изменяться в зависимости от типа исходного порошка BeO, метода его получения, морфологии и наличия примесей [2–9]. Ранее нами установлено влияние морфологии исходных порошков на некоторые свойства изделий из BeO-керамики [2, 3, 9].

В России отсутствует крупное производство изделий на основе BeO-керамики. На Ульбинском металлургическом заводе (г. Усть-Каменогорск, Республика Казахстан) изделия из BeO-керамики получают из старых запасов низкообоженного порошка, прошедшего целую цепочку технологических переделов [2, 8, 9].

Основные стадии технологии получения низкообоженных BeO-порошков из бериллийсодержащего сырья — карбоната или гидроксида бериллия (СТП 197–84):

– прокаливание исходного сырья при 773 К для получения порошка BeO;

– получение брикетов и их прокаливание при 1473 К, затем измельчение до крупности 0,315 мм (100 %);

– химическая очистка в солянокислом растворе и сушка полученного порошка BeO при 773 К;

– виброуплотнение порошка BeO (BM-50);

– просев виброуплотненного порошка BeO через сито с ячейкой 0,1 мм для получения продукта по ТУ 95.143–79.

На заводе «Зенит-К» (бывший до 2015 г. «КазМетизПром», г. Усть-Каменогорск, Республика Казахстан) ввиду отсутствия цеха по вскрытию бериллиевых минералов и постоянного пополнения запасов низкообоженного порошка BeO остро встает задача частичной замены низкообоженного порошка BeO на высокообоженный, полученный дроблением отбракованных керамических изделий, их измельчением для проведения дальнейших технологических операций. О получении и свойствах керамических изделий с использованием смеси низко- (50 %*) и высокообоженного (50 %) порошков BeO для применения их в устройствах электронной техники сообщалось нами ранее [5–7]. В данной работе приведены усредненные показатели свойств исходного порошка, полученного из смеси низко- и высокообоженных порошков BeO: удельная поверхность 8800 $\text{см}^2/\text{г}$, насыпная плотность 0,72 $\text{г}/\text{см}^3$, потери при прокаливании 0,06 %, массовая доля примесей (по 9 элементам) 0,12 %.

Установлено, что в составе изделий из BeO-керамики после ее спекания содержатся примеси, которые оказывают большое влияние не только на керамические свойства. Например, примеси железа, алюминия, кремния, углерода, натрия и хлора образуют поверхностные микроструктуры [2, 10–12]. Примесные фазы железа и углерода влияют на механические свойства и изменяют электрофизические характеристики керамики, что ухудшает качество



В. С. Кийко
E-mail: v.kijko@mail.ru

изделий и ограничивает области их применения, особенно в сильноточной СВЧ-технике [2, 5–7, 10–12].

Для повышения качества изделий из ВеО-керамики и уменьшения отрицательного влияния примесей, в первую очередь примесей железа и части других, на их окраску, микроструктуру, электрофизические свойства ранее было предложено после выжигания органической связки плотностью, близкой к 2,2–2,4 г/см³, ввести дополнительную технологическую операцию — пропитку пористых керамических заготовок в водных растворах карбонатов лития и натрия [2, 5–7, 10–12]. В результате были достигнуты стабилизация размеров микрокристаллов (получение равнозернистой структуры образцов) и объема изделий, улучшение их механических свойств, а также подавление темной окраски поверхности и объема изделий.

Однако влияние состава смеси низко- и высокообожженного порошков ВеО, а также пропитки изделий в водных растворах Na₂CO₃ на электрофизические свойства и теплопроводность изделий из оксидной бериллиевой керамики изучено недостаточно. Для дальнейшего их изучения было проведено данное исследование.

Высокообожженный порошок ВеО получали, используя в большей части приведенную выше технологическую схему для низкообожженного порошка [2]. Чистый разбракованный бой изделий со склада поступал на дробление.

Дробление осуществляли во вращающихся роликовых мельницах (среднее давление ролика ~15 МПа) в течение 4–6 ч. Продукт после дробления направляли на измельчение в стержневую вращающуюся мельницу. Продолжительность измельчения изменяли от 4 до 6 ч. Порошок ВеО после измельчения просеивали через круглое вращающееся сито с сеткой полутампак с размером ячеек 100 мкм. Продолжительность просеивания 1,5–2,0 ч. Затем просеянный порошок поступал на очистку в химический реактор. Очистку проводили в растворе соляной кислоты концентрацией 40–50 г/л при 343–348 К в течение 12 ч. При этом удалялась большая часть примесей (в основном примесей железа), внесенных в порошок при дроблении и измельчении. Пятикратную отмывку порошка ВеО вначале выполняли в промышленной воде, затем в дистиллированной, пока не получали отрицательную реакцию на примесь железа. Частично отмывались и другие примеси, попавшие в бой изделий.

Далее пульпу подавали для мокрого просеивания через круглое вращающееся сито с ячейками 45 мкм. Просеянный порошок в пульпе отправляли на сушку в печах нагрева при максимальной температуре 973 К. Общая продолжительность сушки 18–20 ч. Полученные коржи дробили, порошок направляли на виброуплотнение во вращающуюся мельницу, футерованную полиуретаном. В качестве мелющих тел использовали шары из ВеО-керамики. Продолжительность уплотнения 4–6 ч. Окончательное просеивание уплотненного

порошка проводили на вращающемся сите с капроновой сеткой с размером ячеек 100 мкм. Время обработки одной загрузки 6–12 ч.

После получения высокообожженного порошка ВеО его смешивали с низкообожженным в соотношении 1 : 1 в механической мельнице. Отклонение могло составлять не более 5–7 %. Из усредненного порошка в обогреваемой мешалке при 348–358 К готовили шликер на органической основе. Количество связующего составляло 9,8 %, в его состав входили 82 % парафина марки П-2; 15 % пчелиного воска и 3 % олеиновой кислоты квалификации х. ч. Разогретое связующее фильтровали через сетку с размером ячеек 45 мкм. После этого при постоянном перемешивании в него вводили подогретый до 323–333 К порошок ВеО. Общее время приготовления шликера составляло 20 ч.

Разогретый шликер направляли на фильтрацию во вращающееся кольцевое сито с сеткой полутампак с размером ячеек 63 мкм. Готовый шликер сливали на пропиленовую пленку и после загустевания хранили в закрытом состоянии. Перед литьем изделий проводили анализ шликера на определение потери массы при прокаливании, измеряли его вязкость и литейную способность. Режим литья: температура горячего контура фильеры 341 К, температура теплого контура фильеры 303 К, давление в литейной машине 10–12 кПа, скорость литья 40–50 мм/мин.

Из отлитых изделий выжигали органическую связку в засыпке из порошка на основе Al₂O₃ в печи нагрева по специальному температурному режиму. Общая продолжительность процесса от 12 до 22 ч в окислительной (воздушной) среде, максимальная температура в печи 1473 К. Изделия, охлажденные после выжигания связующего, поступали в вытяжной шкаф на продувку сжатым воздухом для удаления остатков глинозема.

После выжигания связующего заготовки, имеющие плотность 2,2–2,4 г/см³, вакуумировали, затем проводили их пропитку в растворе карбоната натрия. Экспериментально установлены оптимальная концентрация Na₂CO₃ и продолжительность выдержки изделий в водном растворе. Пропитанные изделия сушили в воздушной среде и обрабатывали при температуре около 1370 К в вакууме. При этом часть примесей, содержащихся в изделиях после пропитки, образовывали легкоплавкие эвтектики и частично удалялись. Далее изделия выдерживали в водном растворе соляной кислоты для извлечения оставшихся примесей и эвтектик на их основе, после чего изделия промывали в обычной и в проточной дистиллированной воде, сушили и спекали.

Спекание изделий, помещенных в графитовые лодочки, проводили в высокотемпературной вакуумной печи с графитовыми нагревателями при максимальной температуре 2200 К. Вакуум в печи составлял 6·10⁻²–8·10⁻² мм рт. ст.* После спекания изделия

* 1 мм рт. ст. ≈ 133 Па.

контролировали на наличие раковин, трещин, иородных включений в спиртовом растворе родамина.

Механическую обработку изделий для получения пластин с близкими характеристиками по размерам проводили с помощью алмазного инструмента. Для измерений электрофизических свойств и теплопроводности образцов были изготовлены керамические пластины размерами $60_{-0,1} \times 34_{-0,02} \times 7,5_{-0,1}$ мм, шероховатостью поверхности не более 0,25 мкм, непараллельностью и неплоскостностью поверхностей не более 0,01 мм.

Измерения ϵ и $\text{tg}\beta$ проводили на частотах от 3 до 4 Гц на специально разработанном и изготовленном оборудовании [2, 5]. Погрешность измерения ϵ составляла $\pm 1\%$, $\text{tg}\beta - \pm(10+0,005/\text{tg}\beta)\%$, $\lambda - 15\%$. Все пластины после спекания и механообработки имели преимущественно белый цвет, что характеризует их стабильную микроструктуру с близкими размерами микрокристаллов. Результаты измерений показателей электрофизических свойств и теплопроводности партии пластин с учетом продолжительности выдержки в пропитывающем растворе Na_2CO_3 одинаковой концентрации приведены в табл. 1 и 2. Время пропитки изделий, чьи электрофизические характеристики приведены в табл. 2, увеличено до 15 ч. Образцы, характеристики которых приведены в табл. 1, пропитывали 10 ч.

Как следует из данных, приведенных в табл. 1, тангенс угла диэлектрических потерь готовых изделий, пропитываемых в течение 10 ч в растворе Na_2CO_3 , изменялся в диапазоне 0,00034–0,00180, значения ϵ — в диапазоне 6,84–6,90. Теплопроводность изделий при этом изменялась в диапазоне 295–303 Вт/(м·К).

Увеличение продолжительности пропитки образцов ВеО-керамики в растворе Na_2CO_3 приводило к росту тангенса угла диэлектрических потерь до 0,00075.

Увеличение продолжительности пропитки привело также к стабилизации значений диэлектрической проницаемости изделий. Теплопроводность образцов изменялась незначительно. Цвет всех изделий был в основном белый. Как следует из табл. 2, небольшие изменения толщины образцов практически не влияли на изменение значений $\text{tg}\beta$, ϵ и λ .

Измерения электрической (пробивной) прочности полученных образцов показали, что эта характеристика у всех образцов, пропитанных в растворах Na_2CO_3 , имела значения в пределах 25,0–25,4 кВ/мм, тогда как у образцов, полученных без пропитки, величина пробивного напряжения изменялась в пределах 28,0–34,5 кВ/мм. Увеличение продолжительности пропитки керамических изделий приводило к дальнейшему снижению значений пробивного напряжения.

Созданные нами примесные фазы увеличивали $\text{tg}\beta$ и ϵ , значительно снижая разброс их значений. Увеличение продолжительности пропит-

ки образцов в растворах Na_2CO_3 сопровождалось загрязнением керамических изделий примесью соединений натрия, которая снижает их пробивную прочность. Это ограничивает применение

Таблица 1. Электрофизические характеристики и теплопроводность изделий, полученных методом шликерного литья, продолжительность пропитки которых в растворе Na_2CO_3 10 ч

Номер изделия (пластины)	$\text{tg}\beta$	ϵ	λ , Вт/(м·К)
1	0,00049	6,86	301
2	0,00049	6,87	301
3	0,00045	6,85	298
4	0,00045	6,87	298
5	0,00045	6,90	302
6	0,00045	6,89	302
7	0,00049	6,87	300
8	0,00041	6,89	299
9	0,00075	6,89	302
10	0,00083	6,89	301
11	0,00056	6,87	303
12	0,00083	6,87	300
13	0,00071	6,89	302
14	0,00101	6,85	298
15	0,00075	6,85	295
16	0,00180	6,85	295
17	0,00049	6,85	299
18	0,00060	6,87	299
19	0,00060	6,87	298
20	0,00049	6,87	301
21	0,00053	6,88	298
22	0,00072	6,89	300
23	0,00053	6,84	298
24	0,00060	6,87	299
25	0,00034	6,86	298
26	0,00041	6,87	302

Таблица 2. Электрофизические характеристики и теплопроводность изделий, полученных методом шликерного литья, различной толщины, продолжительность пропитки которых в растворе Na_2CO_3 15 ч

Номер изделия (пластины)	Толщина изделий, мм	$\text{tg}\beta$	ϵ	λ , Вт/(м·К)
1	7,496	0,00075	6,86	299
2	7,475	0,00075	6,84	296
3	7,473	0,00075	6,85	295
4	7,491	0,00075	6,85	297
5	7,487	0,00075	6,87	298
6	7,497	0,00075	6,85	297
7	7,472	0,00075	6,85	295
8	7,498	0,00075	6,84	297
9	7,470	0,00075	6,87	294
10	7,495	0,00075	6,86	298
11	7,476	0,00075	6,84	299
12	7,473	0,00075	6,86	296
13	7,474	0,00075	6,87	299
14	7,474	0,00075	6,88	296
15	7,474	0,00075	6,83	296
16	7,495	0,00075	6,84	297
17	7,496	0,00075	6,84	299
18	7,494	0,00075	6,85	297
19	7,480	0,00075	6,85	298
20	7,476	0,00075	6,85	298
21	7,478	0,00075	6,85	298
22	7,495	0,00075	6,84	297
23	7,496	0,00075	6,84	299
24	7,471	0,00075	6,97	296

прошедших пропитку керамических изделий в устройствах сильноточной электроники.

Для уменьшения значений $\text{tg}\beta$ и ϵ необходимо тщательно очищать керамические изделия от оставшихся примесей в солянокислом растворе после термообработки керамики при 1370 К.

Как установлено нами, спекание керамики при 2200 К в вакууме не приводит к полной очистке изделий во всем объеме от примесей соединений натрия за счет их сублимации в вакууме. Рентгеноэлектронные исследования химического состава поверхности BeO-керамики после ее пропитки в растворе Na_2CO_3 , последующего спекания и механической обработки также показали наличие примесей соединений натрия, состав которых пока установить не удалось.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом шликерного литья получены керамические изделия из смеси низко- (50 %) и высокообожженного (50 %) BeO-порошков. Для дополнительной очистки изделий от примесей после выжигания органического связующего проводили их пропитку в растворах карбоната натрия одинаковой концентрации. При этом изменения продолжительности пропитки. После пропитки изделия сушили и термообработывали, отмывали в растворе соляной кислоты для удаления из их объема примесей натрия. После спекания изделия характеризовались равномерной окраской, преимущественно белого цвета.

Исследовано изменение электрофизических характеристик (диэлектрической проницаемости ϵ , тангенса диэлектрических потерь $\text{tg}\beta$) и теплопроводности λ изделий из такой керамики для выявления возможности применения их в устройствах электронной техники. Установлено, что увеличение продолжительности пропитки образцов BeO-керамики в растворе Na_2CO_3 приводило к небольшому возрастанию тангенса угла диэлектрических потерь до 0,00075. Диэлектрическая проницаемость и теплопроводность образцов изделий изменялись незначительно.

Проведено измерение электрической (пробивной) прочности полученных образцов. Установлено, что увеличение продолжительности пропитки образцов в растворах Na_2CO_3 сопровождается загрязнением керамических изделий примесью соединений натрия, которая снижает их электрическую прочность. Рентгеноэлектронные исследования химического состава BeO-керамики после ее пропитки в растворе Na_2CO_3 и последующего спекания с дальнейшей механической обработкой подтверждают наличие примесей высокотемпературных соединений натрия (возможно, бериллатов натрия) на поверхности и в объеме изделий. Следовательно, необходима тщательная очистка от примесей, которая позволит использовать керамику на основе BeO в изделиях сильноточной электроники.

Библиографический список

1. **Беляев, Р. А.** Окись бериллия / Р. А. Беляев. — М. : Атомиздат, 1980. — 221 с.
2. **Кийко, В. С.** Керамика на основе оксида бериллия: получение, физико-химические свойства и применение / В. С. Кийко, Ю. Н. Макурин, А. Л. Ивановский. — Екатеринбург : УрО РАН, 2006. — 440 с.
3. **Кийко, В. С.** Скорость распространения и поглощение ультразвука в керамиках на основе BeO, Al_2O_3 , ZrO_2 и SiO_2 / В. С. Кийко, Ю. И. Кололиков, Ю. Н. Макурин [и др.] // Неорган. материалы. — 2007. — Т. 43, № 12. — С. 1510–1514.
4. **Кийко, В. С.** Теплопроводность и скорость распространения ультразвука в керамиках на основе оксида бериллия / В. С. Кийко И. Р., Шешин, Н. А. Желонкин [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2010. — № 4/5. — С. 45–48.
5. **Турнаев, С. К.** Получение и свойства оксидной бериллиевой керамики / С. К. Турнаев, В. С. Кийко, Г. М. Кильговатов // Огнеупоры и техническая керамика. — 2012. — № 3. — С. 14–18.
6. **Кийко, В. С.** Теплопроводность и перспективы применения BeO-керамики в электронной технике / В. С. Кийко, В. Я. Вайснапур // Стекло и керамика. — 2014. — № 11. — С. 12–16.
7. **Kiiko, V. S.** Thermal conductivity and prospects for application of BeO ceramic in electronics / V. S. Kiiko, V. Ya. Vaisnapur // Glass and Ceram. — 2014. — Vol. 71, № 11/12. — P. 387–391.
8. **Турнаев, С. К.** Влияние пропитки растворами карбоната натрия на свойства оксидной бериллиевой керамики / С. К. Турнаев, В. С. Кийко, Г. М. Кильговатов // Новые огнеупоры. — 2013. — № 9. — С. 58–60.
9. **Turnaev, S. K.** Effect of impregnation by sodium carbonate solutions on the properties of a beryllium oxide ceramic / S. K. Turnaev, V. S. Kiiko, G. M. Kil'govatov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2014. — Vol. 54, № 5. — P. 381–383.
10. **Кийко, В. С.** Состояние сырьевой базы и необходимость производства в России керамики на основе оксида бериллия / В. С. Кийко // Новые огнеупоры. — 2014. — № 2. — С. 7–11.
11. **Kijko, V. S.** The state of the raw materials base and the need to produce beryllium oxide-based ceramic in Russia / V. S. Kijko // Refractories and Industrial Ceramics. — 2014. — Vol. 55, № 1. — P. 5–9.
12. **Кийко, В. С.** Микроструктура порошков оксида бериллия в процессе технологического передела / В. С. Кийко // Новые огнеупоры. — 2015. — № 12. — С. 34–41.
13. **Kijko, V. S.** Beryllium oxide powder microstructure during production processing / V. S. Kiiko // Refractories and Industrial Ceramics. — 2016. — Vol. 56, № 6. — P. 656–663.
14. **Кийко, В. С.** Состав и свойства промышленной керамики из оксида бериллия / В. С. Кийко, Ю. Н. Макурин, В. Ф. Балакирев // Хим. технология. — 2004. — № 1. — С. 7–14.
15. **Турнаев, С. К.** Примесные фазы в оксидной бериллиевой керамике / С. К. Турнаев, Г. Д. Бицоев, Г. М. Кильговатов [и др.] // Новые огнеупоры. — 2012. — № 10. — С. 48–55.
16. **Turnaev, S. K.** Impurity phases in beryllium oxide ceramic / S. K. Turnaev, G. D. Bitsoev, G. M. Kil'govatov [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2013. — Vol. 53, № 5. — P. 338–344.
17. **Кийко, В. С.** Особенности примесных состояний лития и натрия в оксидной бериллиевой керамике / В. С. Кийко, Ю. Н. Макурин, А. Л. Ивановский // Огнеупоры и техническая керамика. — 2005. — № 12. — С. 23–28. ■

Получено 11.05.16

© В. С. Кийко, В. Я. Вайснапур, 2016 г.