Московский Государственный Технический Университет

имени Н.Э. Баумана

Научно-исследовательский институт вакуумной техники

имени С.А. Векшинского

На правах рукописи УДК 666.65 УДК 546.07

Амелина Ольга Дмитриевна

**РАЗРАБОТКА БЕССПЕКОВОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

**ВАКУУМПЛОТНОЙ КОРУНДОВОЙ КЕРАМИКИ ГРУППЫ ВК100**

**ДЛЯ НУЖД ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ**

Специальность 05.27.06 – Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук



Научный руководитель -Нестеров Сергей Борисович, доктор технических наук, профессор

Москва 2016 г.

2

**Оглавление**

Стр.

[Условные обозначения и сокращения 6](#bookmark0)

[Введение 7](#bookmark1)

[Глава 1. Современное состояние в области получения вакуумплотной
корундовой керамики группы ВК100 для нужд электронной техники 18](#bookmark2)

1. [Вакуумплотная корундовая керамика группы ВК100: состав, свойства и области применения 20](#bookmark3)
2. [Технология изготовления высокоплотной корундовой керамики 28](#bookmark4)
3. [Условия получения прозрачной керамики 28](#bookmark5)
4. [Требования к порошкам исходных компонентов 31](#bookmark6)
5. [Влияние добавок на спекание и свойства корундовой керамики ... 33](#bookmark7)

[1.3. Особенности технологии изготовления вакуумплотной корундовой
керамики ВК100-1 и ВК100-2 37](#bookmark8)

1. [Подготовка оксида алюминия 39](#bookmark9)
2. [Подготовка минерализатора 42](#bookmark10)
3. [Спекание керамики группы ВК100 в твердой фазе 44](#bookmark11)
4. [Выводы по главе 1 48](#bookmark12)

[Глава 2. Расчетно-экспериментальное определение размера частиц порошка](#bookmark13)

[минерализатора для изготовления керамической шихты ВК100 по](#bookmark13)

[бесспековой технологии 50](#bookmark13)

1. [Переход от традиционной (спековой) технологии получения керамической шихты ВК100 к бесспековой технологии 50](#bookmark14)
2. [Подходы к построению пространственной модели равномерного распределения частиц порошка минерализатора в объеме порошка основного оксида керамической шихты ВК100, получаемой по бесспековой технологии 53](#bookmark15)

3

Стр.

1. [Обзорное представление характеристик оксида магния и системы Al2O3-MgO 65](#bookmark16)
2. [Исследование вопроса о применении выбранного в работе варианта золь-гель метода для синтеза тонкодисперсного порошка оксида магния и алюмомагнезиальной шпинели 70](#bookmark17)
3. [Выводы по главе 2 78](#bookmark18)

[Глава 3. Исходные материалы, методы получения и исследования
экспериментальных образцов 80](#bookmark19)

1. [Постановка работы по применению золь-гель метода для синтеза оксида магния 80](#bookmark20)
2. [Используемые материалы и реактивы для синтеза оксида магния и приготовления керамического порошка ВК100 82](#bookmark21)
3. [Методика синтеза порошков минерализатора керамической шихты ВК100 золь-гель методом 83](#bookmark22)
4. [Технология подготовки керамических образцов и опытных металлокерамических изделий 86](#bookmark23)
5. [Исследование экспериментальных образцов 90](#bookmark24)
6. [Методы исследования на стадиях синтеза минерализатора и приготовления керамической шихты ВК100 90](#bookmark25)
7. [Методы исследования керамических образцов 93](#bookmark26)
8. [Методы исследования металлокерамических изделий на основе керамических изоляторов марки ВК100-2 по бесспековой технологии .. 95](#bookmark27)

[3.6. Выводы по главе 3 97](#bookmark28)

[Глава 4. Результаты исследования порошков минерализатора 98](#bookmark29)

[4.1. Изучение физико-химических свойств промышленного порошка
оксида магния 98](#bookmark30)

4

Стр.

1. [Результаты термического анализа ксерогелей на основе выбранных солей магния и изучение их строения 100](#bookmark31)
2. [Изучение влияния концентрации ПВС на размер частиц получаемых порошков минерализатора и установление характера влияния природы анионов исходных солей магния на процесс синтеза оксида магния 105](#bookmark32)
3. [Синтез оксида магния из нитрата магния 105](#bookmark33)
4. [Синтез оксида магния из цитрата магния 109](#bookmark34)
5. [Синтез оксида магния из хлорида магния 113](#bookmark35)
6. [Синтез оксида магния из ацетата магния 117](#bookmark36)
7. [Обобщение результатов синтеза оксида магния золь-гель методом из выбранных солей магния 122](#bookmark37)
8. [Изучение влияния концентрации раствора исходной соли магния на размер частиц синтезируемого порошка оксида магния 124](#bookmark38)
9. [Установление зависимости размера частиц синтезируемых порошков оксида магния от температуры термической обработки ксерогелей 128](#bookmark39)
10. [Сравнительный анализ изученных свойств порошков оксида магния: промышленного, полученного термическим разложением кристаллогидрата и синтезированного золь-гель методом 133](#bookmark40)
11. [Выводы по главе 4 135](#bookmark41)

[Глава 5. Результаты исследования, анализа и сравнительной характеристики
свойств керамических образцов, полученных по спековой и бесспековой
технологии, и опытных металлокерамических изделий 137](#bookmark42)

[5.1. Технологические особенности получения керамического материала](#bookmark43)

[группы ВК100 по бесспековой технологии 137](#bookmark43)

[5.1.1. Морфологическая и гранулометрическая характеристика](#bookmark44)

[порошков керамической шихты ВК100, приготовленных по](#bookmark44)

[бесспековой технологии 137](#bookmark44)

5

Стр.
[5.1.2. Некоторые особенности получения литейного шликера из
порошков керамической шихты ВК100, приготовленных по
бесспековой технологии 142](#bookmark45)

1. [Спекание керамики ВК100-2 в вакууме 143](#bookmark46)
2. [Спекание керамики ВК100-2 в окислительной среде 155](#bookmark47)
3. [Оценка пригодности вакуумплотной корундовой керамики марки ВК100-2, изготовленной по бесспековой технологии, для применения ее в электронной технике 162](#bookmark48)
4. [Выводы по главе 5 163](#bookmark49)

[Общие выводы и основные результаты 165](#bookmark50)

[Список литературы 168](#bookmark51)

[Приложение 179](#bookmark52)

**Общие выводы и основные результаты**

1. После рассмотрения различных подходов к изготовлению порошка
высокоплотной оксидной керамики в работе были определены основные
технологические принципы осуществления перехода от традиционной
(спековой) технологии получения керамической шихты ВК100 к бесспековой
технологии, а именно:

* достижение равномерного распределения минерализатора по всему объему основного оксида;
* использование тонкодисперсного порошка модифицирующей добавки, полученной золь-гель методом;
* допустимое использование в качестве модифицирующей добавки выпускаемого промышленностью по ГОСТ 4526-75 порошка оксида магния;
* применение совместной обработки (измельчения) исходных компонентов шихты, полностью соответствующих химическому составу материала в оксидах или продукту их химического взаимодействия.
1. Модельное представление укладки частиц порошка глинозема марки ГН, использующегося в работе для изготовления керамической шихты ВК100 по бесспековой технологии, в соответствии с расположением монодисперсных жестких шаров в гранецентрированной кубической (ГЦК) и гексагональной плотнейшей (ГПУ) упаковках позволили изготовить керамику марки ВК100-2 со структурой, в которой зерна кристаллической фазы минерализатора более равномерно сегрегируются на границах кристаллов корунда, чем в керамике по спековой технологии.
2. Установлено, что зависимость размера частиц синтезированных в работе золь-гель методом порошков оксида магния от концентраций поливинилового спирта (ПВС) и раствора прекурсоров носит нелинейный характер, и при этом, главным фактором, повлиявшим на размер частиц порошков оксида магния, является природа анионной части исходной соли магния.

166

4. При объяснении роста значений гранулометрических показателей
полученных порошков оксида магния с увеличением количества
гелеобразователя от 8 до 10 %-ной его концентрации в ксерогелях сделано
предположение о существовании предельного значения концентрации ПВС
(> 10 %), выше которого образование устойчивого ксерогеля происходить не
будет.

5. Для получения тонкодисперсных порошков оксидов простого и
сложного состава выбранным в работе вариантом золь-гель метода можно
рекомендовать:

* изготовление геля осуществлять при использовании 30 %-го раствора прекурсора и 8 %-ной концентрации ПВС по отношению к воде в растворе;
* проводить выбор прекурсоров таким образом, чтобы в конечном результате процесса образования ксерогелей получались пористые, вспученные, однородные и хорошо просушенные ксерогели;
* осуществлять подъем температуры в силитовой печи при прокаливании ксерогелей с максимально допустимой скоростью нагрева для нагревателей из карбида кремния.

6. Показано, что при реализации бесспековой технологии керамики
ВК100-2 с глиноземом марки ГН следует использовать оксид магния,
синтезированный в работе золь-гель методом из нитрата магния при СПВС=8 %,
Ср-ра=30 % и Тпрок=1000 0С, так как он, по сравнению с промышленным
порошком оксида магния (ГОСТ 4526-75), позволяет получить после обжига:

* в окислительной среде при температуре 1750 0С керамику марки ВК100-2, соответствующую ТУ 11-78 «КЕРАМИКА ВАКУУМПЛОТНАЯ. Технические условия» аЯ0.027.002 ТУ с наименьшим содержанием пор и наибольшей плотностью;
* в вакууме при температуре 1720 0С керамику ВК100-2 с показателями физико-механических и диэлектрических свойств не хуже аналогичных показателей керамики ВК100-2 по спековой технологии после обжига в вакууме при температуре 1750 0С;

167

- в вакууме уже при температуре 1750 0С керамику с физико-
механическими и диэлектрическими свойствами керамики ВК100-1,
соответствующими ТУ 11-78 «КЕРАМИКА ВАКУУМПЛОТНАЯ. Технические
условия» аЯ0.027.002 ТУ, а также составом, стремящимся с увеличением
температуры обжига в вакууме к приобретению монолитного строения и, как
следствие, к появлению прозрачности.

1. Для получения при спекании в окислительной среде мелкокристаллической структуры керамики марки ВК100-2 целесообразно вводить в керамическую шихту ВК100 по бесспековой технологии тонкодисперсный порошок алюмомагнезиальной шпинели, возможность использования которой в качестве минерализатора рассмотрено и обосновано в настоящей работе.
2. Бесспековая технология, апробированная для процесса получения металлокерамических изделий на основе изоляторов из вакуумплотной корундовой керамики марки ВК100-2 с модифицирующей добавкой в виде промышленного порошка оксида магния и полученного в работе золь-гель методом, пригодна для изготовления изделий электротехнического назначения.

Совершенствование технологии изготовления керамики марок ВК100-1 и ВК100-2, с одной стороны, позволяет снизить почти в 7,5 раз общецеховые расходы (расходы массозаготовительного цеха) и в 3 раза себестоимость 1 кг керамического порошка, а с другой стороны, обязывает задействовать в процессе приготовления шихты по бесспековой технологии современное аналитическое оборудование.