

PERIKLASSPINELOVÁ KERAMIKA

N. A. BATRAKOV, V. A. BAŠILOV, V. G. TEPLOV, I. V. KAZIN

*Uralský polytechnický inštitút S. M. Kirova
katedra technológie silikátov, Sverdlovsk, ZSSR*

Došlo 2. 7. 1975

Skúmali sa vlastnosti materiálov zo sústavy $\text{MgO—MgAl}_2\text{P}_4$ po výpale pri 1 550 °C. Ako východiskový materiál sa používa zmes jemnomletého elektrotaveného periklasu a kysličníka hlinitého. Periklasspinelová keramika, obsahujúca 65—25 % periklasu a 35—75 % spinelu, má výborné mechanické a dielektrické vlastnosti a možno ju odporúčať namiesto korundovej a forsteritovej keramiky. Prítomnosť dvoch kryštálických fáz a jemnodisperzná štruktúra keramiky (kryštály pod 2 μm) zaručuje odolnosť voči šíreniu trhlin a odolnosť voči náhlým zmenám teplôt znížením termických napätí. Termoemisia elektrónov z povrchu keramických materiálov s eutektickým zložením je výrazne lepšia ako u inej skladby sústavy periklas—spinel.

ÚVOD

Periklasspinelová keramika má výborné dielektrické a mechanické vlastnosti a nachádza široké uplatnenie ako izolačný materiál v článkoch elektronických a vysokoteplotných prístrojov.

Keramika na báze MgO a Al_2O_3 patrí k najpevnejším materiálom a možno z nej vyrobiť vákuotesné spojenie so žiaropevnými zliatinami, titánom a inými kovmi, ktorých koeficient teplotnej rozťažnosti má hodnotu blízku koeficientom teplotnej rozťažnosti keramického materiálu [1].

Výroba a výskum vlastností periklasspinelovej keramiky je predmetom mnohých prác [2], [3], [4]. Pretože na získanie maximálnej hustoty je potrebná vysoká teplota spekania (1650—1750 °C) použitie tejto keramiky je málo rozšírené. Z toho dôvodu sa problematike zníženiu teploty spekania na 1400 až 1500 °C venuje veľa úsilia a je dodnes aktuálna. Vákuotesnú periklasspinelovú keramiku možno vyrobiť z jemnomletých kysličníkov (frakcia pod 0,060 mm) viacfázovým spekaním s prísadou kysličníka yttritého a lantanitého (do 0,1 %) a tiež kysličníkov berýlia, stroncia alebo zirkónia v množstve do 1 % [5], [6].

Hutná slinutá keramika sa vyrobí aj tak, že do rozomletého, v prvej fáze vypáleného slinku sa pridá jeden z východiskových kysličníkov v jemnodisperznom stave frakcia pod 20 μm s prevládajúcim obsahom častíc 2 μm , v množstve 5—8 % [7]. Tento spôsob umožňuje znížiť teplotu výpalu keramických výrobkov a zvýšiť ich termickú a chemickú odolnosť.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Predložená práca je venovaná skúmaniu spekania a vlastností periklasspinelovej keramiky metódou jednorázového výpalu s cieľom získať čo najhutnejšie výrobky, čo najdokonalejšie voči náhlým zmenám teplôt. Ako východiskový

materiál sa použil kysličník hlinitý značky GA-85 s merným povrchom $10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ s prevládajúcim rozmerom častíc $2 \mu\text{m}$ a elektrotavený periklas obsahujúci 97,5 % MgO , 1 % CaO , 0,35 % Al_2O_3 , 0,15 % Fe_2O_3 , 1 % SiO_2 s merným povrchom $10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ s prevládajúcim rozmerom častíc $2 \mu\text{m}$. Zmesi uvedené v tabuľke I sa pripravili mletím vo vibračnom mlyne počas 30 min. Pokusné telieska, ako aj výrobky sa vyhotovili polosuchým lisovaním merným tlakom 100 MPa, pričom ako väzba sa použil 5 %-ný roztok polyvinylalkoholu. Vlastnosti rôznych zmesí (od periklasu po spinel) pálených pri 1550°C v peci vykurovanej petrolejom, s výdržou 8 h, sú uvedené v tab. I. Z tejto tabuľky vidno, že najlepšie mechanické vlastnosti majú tie zmesi, ktorých zloženie je blízke eutektiku (45 % MgO a 55 % Al_2O_3) obsahujúce 70–80 % spinelu a 30–20 % periklasu. Rozmer zŕn týchto dvoch kryštalických fáz neprevýšil $2 \mu\text{m}$, sklená fáza bola prakticky neprítomná a v optickom mikroskope neviditeľná. Podľa štruktúry tieto materiály sú blízke kryštalickým sklám, majú vysokú stabilitu a nemajú sklon k rekryštalizácii a starnutiu.

Dielektrická permeabilita týchto periklasspinelových materiálov je okolo 8, tangens uhla dielektrických strát neprevyšuje $5 \cdot 10^{-4}$, prierné napätie 20–30 kV/mm pri teplote miestnosti a 1,4–1,7 kV/mm pri 1000°C . Merný odpor všetkých sledovaných zmesí pri 1000°C leží v intervale 10^4 – $10^5 \text{ ohm} \cdot \text{cm}$ a pri 1500°C vyše 10^1 – $10^2 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$. Všetko nasvedčuje tomu, že periklasspinelová keramika môže nájsť široké použitie v elektronike pri vysokých teplotách. Teplota tavenia eutektickej zmesi v ústave MgO – MgAl_2O_4 je 1995°C , z čoho vyplýva, že periklasspinelovú keramiku možno používať pri tých istých teplotách, ako korundovú, dokonca s istou výhodou, pretože periklasspinelová keramika má voči parám alkalických kovov, ionizovaných plynov a ďalším chemickým činidlám vysokú odolnosť, kým korundová keramika môže účinkom pár alkalických kovov meniť svoje dielektrické vlastnosti.

V článkoch elektronických prístrojov môže periklasspinelová keramika nahradit forsteritovú, používanú v súčasnej dobe v spojení s titanom a inými kovmi. Vysoký obsah kysličníka kremičitého vo forsteritovej keramike znižuje emisiu elektrónov a spôsobuje skrátenie životnosti kysličníkovej katódy jeho tzv. „otravou“. Periklasspinelová keramika bez kremičitanov tento nedostatok nemá a koeficient teplotnej rozťažnosti sa blíži koeficientu tepelnej rozťažnosti titánu a mnohých iných žiaropevných zliatin. Práve blízkosť hodnôt tohto koeficientu opisovanej keramiky s kovom umožňuje, že keramika s kovom tvorí vákuotesné spoje.

V intervale 20 – 1700°C v závislosti od obsahu spinelu a periklasu v keramike možno lineárne meniť koeficient teplotnej rozťažnosti od $10,1 \cdot 10^{-6}$ do $15,0 \times 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$. Napr. keramika, obsahujúca 70–80 % spinelu a 30–20 % periklasu má koeficient teplotnej rozťažnosti $12,2 \cdot 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$. Tepelná vodivosť periklasspinelovej keramiky je rovnaká ako u korundovej s analogickou teplotnou závislosťou.

Trvanlivosť periklasspinelovej keramiky sa zvyšuje so zvyšovaním obsahu spinelu. Rýchlosť vyparovania periklasspinelovej keramiky vo vákuu $1,33 \cdot 10^{-2} \text{ Pa}$ pri 1800°C leží v rozmedziach $(0,1\text{--}0,6) \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2}$ za hodinu, pri 1900°C $(1,0\text{--}1,3) \cdot 10^{-2}$ a pri 2000°C $(3,2\text{--}4,0) \cdot 10^{-2}$. Vyparuje sa vlastne len MgO a prímеси, takže po hodinovej výdrži pri uvedných teplotách sa tvorí na povrchu hutná vrstva (hrubá $0,1 \text{ mm}$) spinelu s indexom lomu 1,717 (u periklasu $n = 1,734$), ktorá spomaľuje ďalšie vyparovanie keramiky.

Spinel MgAl_2O_4 sa taví pri teplote 2105°C (podľa údajov viacerých autorov

[8], [9] sa spinel taví pri 2135 °C). Táto hodnota je vyššia než u korundu (2050 °C). V súvislosti s vysokou chemickou a termickou stabilitou sa spinelová keramika, vyrobená nami uvedeným spôsobom [7] môže využiť v elektrónových prístrojoch nielen namiesto forsteritovej, ale aj korundovej keramiky. Spinelovú keramiku možno použiť ako konštrukčný materiál do 2000 °C.

Spekanie periklasspinelovej keramiky účinne podporuje prísada 3—5 % TiO_2 , Li_2O alebo ich zmes 1 : 1. Takto získaný slinok má objemovú hmotnosť 3,2—3,3 g · cm⁻³ po výpale na 1500 °C, pričom sa zachovávajú výborné mechanické a dielektrické vlastnosti. Pevnosť v tlaku je 130 MPa, pevnosť v ťahu 30 MPa pri 20 °C.

Tabuľka I

Vplyv zloženia na vlastnosti keramiky po výpale pri 1550 °C
v petrolejovej peci (výdrž 8 h)

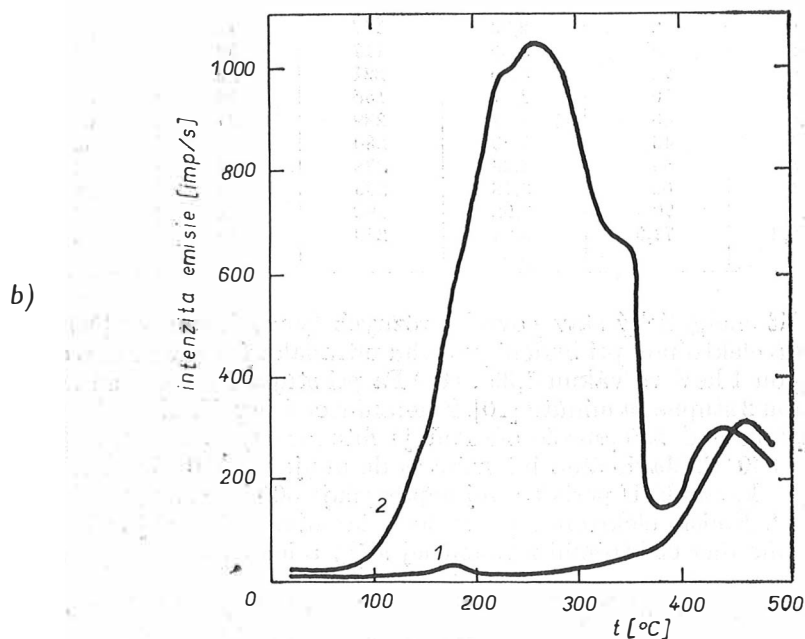
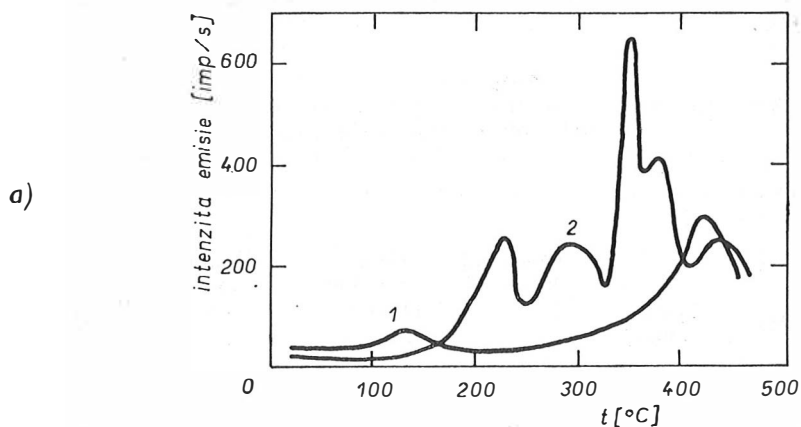
Čís.	Zloženie zmesi vo váh. %		Objemová hmotnosť [g · cm ⁻³]	Pevnosť v tlaku [Mn · m ⁻²]	Pevnosť v ťahu [Mn · m ⁻²]	Odolnosť proti náhlym zmenám teplôt, počet tepelných cyklov 1000 °C — voda
	periklas	kyslíčnik hlinitý				
1	2	3	4	5	6	7
1	100	0	2,93	147	18	23
2	92	8	3,06	117	33	45
3	80	20	3,06	221	22	60
4	70	30	3,17	155	19	60
5	60	40	3,22	289	24	60
6	55	45	3,29	230	29	60
7	45	55	3,23	238	24	60
8	35	65	3,18	235	20	22
9	30	70	3,02	192	21	13
10	28,3	71,3	3,04	240	10	6

S cieľom určiť energetický stav povrchu rôznych typov keramiky [tab. I.] sa merala emisia elektrónov pri buzení povrchu ultrafialovým žiarením a elektrónmi s energiou 1 keV vo vákuu $1,33 \cdot 10^{-3}$ Pa pri stúpaní teploty od 20 od 500 °C rýchlosťou 2 stupne za minútu [10]. Zmeraním emisie pri buzení žiarením (s vlnovou dĺžkou nad 280 μm, čo odstraňuje fotoemisiu) sa zistilo, že jeho začiatok je pri 350 °C. Maximálna intenzita sa dosahuje pri 410 °C pre všetky typy skúmaných keramik. U periklasovej neprevyšuje 300 imp · s⁻¹, u spinelovej 650 imp · s⁻¹. Emisiu elektrónov pri buzení žiarením možno objasniť časťotčným zaplnením dier elektrónmi z valenčnej sféry a ich uvoľnením pri zvýšení teploty.

Po ožiarení povrchu vzoriek elektrónmi s energiou 1 keV v priebehu 30 min a nasledujúcim ohrevom je v tme pozorovateľná emisia elektrónov z povrchu vzoriek, ktoré je charakterizované tromi až piatimi maximami. Emisia elektrónov z povrchu vzorky po ožiarení elektrónmi svedčí o prítomnosti elektró-

nov lokalizovaných na rôznych energetických úrovniach a o ich zaplnení pri ožiarení. Pri ohreve vzoriek v tme pred ožiarením elektrónmi sa emisia elektrónov nespozorovala.

Intenzita emisie pri 410°C sa znižuje: u spinelovej keramiky neprevyšuje $320 \text{ imp} \cdot \text{s}^{-1}$, u periklasovej $250 \text{ imp} \cdot \text{s}^{-1}$. Značne intenzívnejšia emisia $1000 \text{ imp} \cdot \text{s}^{-1}$ sa objavuje u periklasspinelovej a spinelovej keramiky pri



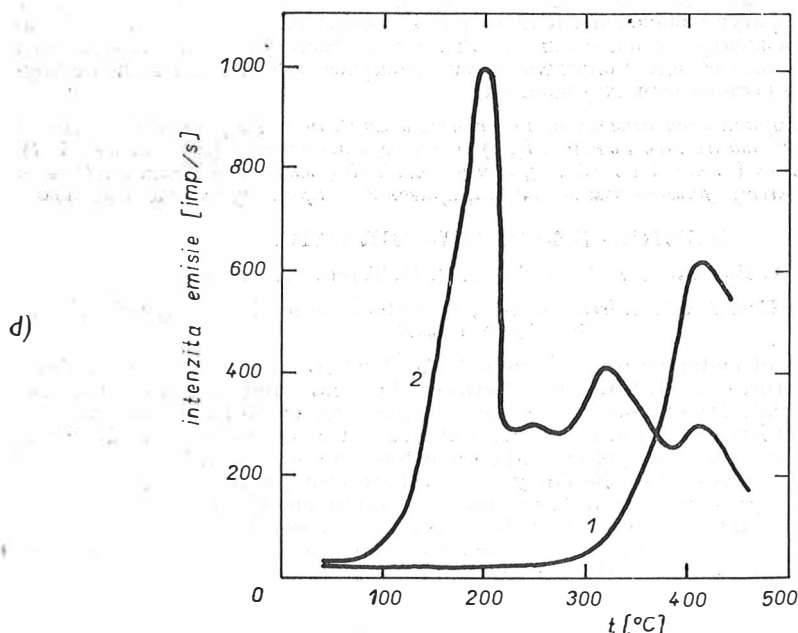
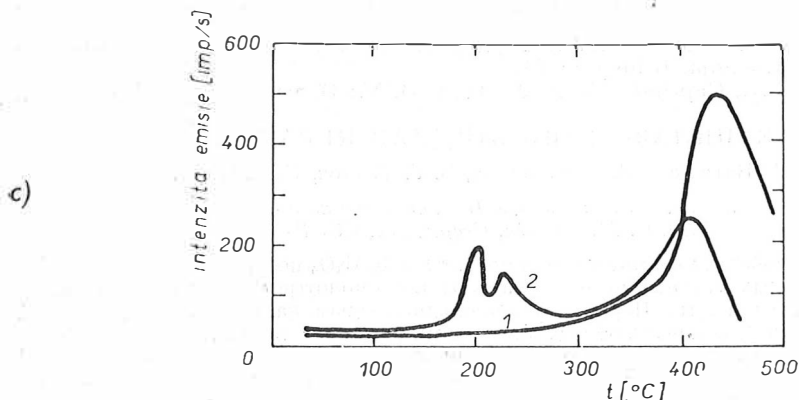
Obr. 1. Teplotná závislosť intenzity emisie elektrónov z povrchu keramiky; a) periklasovej (zloženie 1 v tab. I), b) periklasspinelovej (zloženie 3 v tab. I),

180 °C a u periklasovej 650 imp . s⁻¹ pri 350 °C. Najnižšia intenzita a menej maxím emisie vykazujú povrchy vzoriek z keramického materiálu, ktoré má zloženie eutektika, čo svedčí o menšom počte úrovni lokalizácie elektrónov, menšej defektnosti a chemickej aktivite povrchu.

Závislosti intenzity emisie od teploty sú uvedené na obrázkoch 1a až 1d.

Literatúra

- [1] Rudnikov P. P., a iní: *Novaja keramika*. Strojizdok, Moskva 1969.
[2] Galkina I. P., Popil'skij R. Ja.: *Ogneupory* 30, [6] 33 (1965).



c) eutektika (zloženie 7 v tab. I), d) spinelovej (zloženie 10 v tab. I),
Krivka 1 — pri ožiarení ultrafialovým žiarením; krivka 2 — pri bombardovaní elektrónmi.

- [3] Polubojarinov D. N., Lukin Je. S.: V sborníku *Vysokoogneupornyye materialy* str. 5. Metallurgizdat, Moskva 1965.
- [4] Bailey I. T. Russell I. R.: Am. Ceram. Soc. Bull. 50, 493 (1971).
- [5] Usov P. G., Vereščagin V. I., Amelina V. A.: Tezisy dokladov I-oj Vsesojuzno nauchnoj konferenciji po oksidam metallov, č. II., str. 182. Izd-vo Kijevskogo Gosuniversiteta, Kiev 1972.
- [6] Amelina V. A.: Kand. dissertacija Issledovanie vlijanija mikrodojavok na mine-raloobrazovanie i na temperaturu polučeniya špinelnoj keramiki, Tomskij politeh. inst. Tomsk 1973.
- [7] Batrakov N. A., Mamykin P. S.: Sposob polučeniya keramičeskich izdelij, avtor-skoje sviđ. ZSSR 243 529, 15. 12. 1969.
- [8] Chejg, Dž. R. a in: *Ogneupory dlja kosmosa*, Spravočnik. Iz-vo Metallurgija, Moskva 1967.
- [9] Kržižanovskij R. H., Štejn Z. Ju.: *Teplofizičeskie svojstva nemetalličeskich materi-jalov*. Iz-vo Energija, Leningrad 1973.
- [10] Batrakov N. A., Gaprindašvili A. J., Toms O. V.: *Ogneupory* 37, [5] 50 (1972).

ПЕРИКЛАЗОШПИНЕЛИДНАЯ КЕРАМИКА

Н. А. Батраков, В. А. Башилов, В. Г. Теплов, И. В. Казин

*Кафедра технологии силикатов Политехнического института
и. м. С. М. Кирова, Свердловск, СССР*

Исследованы свойства керамики в системе $MgO-MgAl_2O_4$ после обжига при $1550^\circ C$. В качестве исходных материалов использованы тонкомолотые смеси электроплавле-ного периклаза и глинозема. Периклазошпинелидная керамика, содержащая 65—26 % периклаза и 35—75 % шпинели, обладает высокими механическими и диэлектрическими свойствами. Эта керамика рекомендуется для использования в элементах электронной аппаратуры взамен корундовой и форстеритовой керамики. Присутствием двух кри-сталлических фаз и тонкодисперсионной структурой керамики (кристаллы размером ниже $2\mu m$) обеспечивается стойкость к образованию трещин и стойкость к резким изменениям температур понижением термических напряжений. Изучена термостимули-рованная эмиссия электронов с поверхностью различных составов керамики. Керамика эвтектического состава обладает определенными преимуществами по сравнению с дру-гими составами в системе периклаз-шпинель.

Рис. 1. Температурная зависимость интенсивности эмиссии с поверхности керамики; а) периклазовой (состав 1 в табл. 1), б) периклазошпинелидной (состав 3 в табл. 1), в) эвтектика (состав 7 в табл. 1), г) шпинелидной (состав 10 в табл. 1). Кривая 1 — при ультрафиолетовом облучении, кривая 2 — при облучении электронами.

PERICLASE-SPINEL CERAMICS

N. A. Batrakov, V. A. Bashilov, V. G. Teplov, I. V. Kazin

*The S. M. Kirov Ural Polytechnical Institute, Department of the Technology of Silicates,
Sverdlovsk, USSR*

The properties of materials in the system $MgO-MgAl_2O_4$ were studied after firing at $1550^\circ C$. A mixture of finely powdered electrofused periclase and alumina was used as the initial material. Periclase-spinel ceramics containing 65 to 25 % periclase and 35 to 75 % spinel have outstanding mechanical and dielectric properties and may be recommended as a replacement of corundum and forsterite ceramics. The presence of the two crystalline phases and the finely dispersed structure of the ceramics (crystal grain size below $2\mu m$) ensure a high resistance to abrupt changes in temperature as a result of the low thermic stresses involved. Thermoemission of electrons from the surface of ceramic materials of eutectic composition is markedly more favourable than with any other compositions in the periclase-spinel system.

Fig. 1. Temperature dependence of electron emission from the ceramics surface;

- a) Periclase ceramics (composition 1 in Table I),
- b) Periclase-spinel ceramics (composition 3 in Table I),
- c) Eutectic periclase-spinel ceramics (composition 7 in Table I),
- d) Spinel ceramics (composition 10 in Table I).

Curve 1 — during UV irradiation; curve 2 — during electron bombardment.