

К. ф.-м. н. М. В. ДМИТРИЕВ

Дата поступления в редакцию

20.11 2000 г.

Украина, г. Одесса, Науч.-исследов. технологический ин-т "Темп"

Оппонент д. ф.-м. н. И. М. ВИКУЛИН

СПОСОБЫ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ПАРАМЕТРОВ
СТЕКЛОКЕРАМИКИ С МЕЖФАЗНЫМ СЛОЕМ

Показана пригодность двух законов смешивания компонентов для прогнозирования доли межфазного слоя и диэлектрической проницаемости стеклокерамики.

Стеклокерамические композиционные материалы (СКМ) успешно заменяют диэлектрическую керамику в различных изделиях электроники. При разработке новых СКМ с заданными параметрами необходимо учитывать неоднозначное влияние многих технологических факторов, подбираемых материалов и соотношения компонентов. Это влечет за собой необходимость большого объема экспериментальных исследований.

Использование комплексного подхода, сочетающего экспериментальные и аналитические методы исследования, может существенно ускорить поиск нужного материала за счет прогнозирования его свойств и снижения доли экспериментов.

В работе [1] показана применимость логарифмического закона смешивания компонентов для расчета диэлектрической проницаемости трехкомпонентного СКМ и изменяемых в процессе спекания диэлектрической проницаемости и объемных долей его компонентов.

Из работ [2, 3] следует, что для аналогичных расчетов могут оказаться пригодными и степенные законы смешивания компонентов. Они впервые были предложены для двухкомпонентных материалов [2] и могут быть выражены формулой

$$D^{1/n} = y_1 D_1^{1/n} + y_2 D_2^{1/n}, \quad (1)$$

где D, D_1, D_2 — параметр материала, его первого и второго компонентов, соответственно;

y_1, y_2 — объемные доли этих компонентов;

n — показатель, равный 2 в формуле Баера и 3 в формуле Ландау и Лифшица [2].

Формула (1) оказалась пригодной для выполнения расчетов диэлектрической проницаемости двухкомпонентного СКМ [2]. Однако она не позволила правильно рассчитать другие диэлектрические параметры СКМ. Объяснение этому состоит в нарушении критерия применимости степенных законов при параметрах компонентов, намного отличающихся друг от друга.

Хотя диэлектрическая проницаемость трех компонентов СКМ, исследованного в работе [1], отвечает такому критерию, однако возможность использования степенных законов не была изучена.

Цель настоящей работы состоит в проверке возможности применения степенных законов смешивания компонентов для расчета и прогнозирования диэлектрической проницаемости трехкомпонентного СКМ и долей его компонентов при переменном их соотношении. При этом для СКМ всех составов предполагаются одинаковыми температурно-временной режим спекания и удельная поверхность порошков.

Экспериментальные образцы. Изготовление экспериментальных образцов обусловлено необходимостью получения исходных данных для прогнозирования, выявления материала новой кристаллической фазы и проверки соответствия прогнозируемых и экспериментально полученных данных.

Комплексному исследованию в данной работе, в отличие от [1], подлежал СКМ, не содержащий поры. (Это обусловлено тем, что высокие диэлектрические потери и низкое электросопротивление пор ощутимо ухудшают эти параметры в СКМ [3, 4].) Для изготовления экспериментальных образцов использовались бариевоборосиликатное стекло системы $\text{SiO}_2 - \text{BaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$ и кристаллический оксид алюминия (глинозем ГН-1) в качестве керамического наполнителя.

В исходном состоянии массовое содержание наполнителя m_n составляло от 0,35 до 0,50 (массовое содержание стекла $m_c = 1 - m_n$). Все образцы спекались одновременно в течение 15 мин при 850°C. Методика изготовления образцов и измерений, а также методика проверки отсутствия пор в СКМ аналогичны приведенным в [1, 2].

В изготовленных образцах СКМ с помощью качественного рентгено-фазового анализа (РФА) был выявлен α -цельзиан. Он представляет собой новую фазу, кристаллизующуюся при спекании и образующую межфазный слой на границе частично взаимодействующих стекла и наполнителя. Новая фаза влияет на свойства СКМ как непосредственно (благодаря присущим ей свойствам), так и за счет расходования на ее образование части стекла и наполнителя (поскольку изменяются их доли).

Качественный РФА не дает количественной информации об объемной доле новой фазы y_ϕ . Количественный же РФА весьма трудоемок. Поэтому в [4] предложен — как более предпочтительный — новый способ определения y_ϕ по параметрам СКМ и его компонентов. Аналитическое определение объемных долей остальных компонентов СКМ возможно

лишь после определения величины объемной доли новой фазы.

Результаты расчетов. Формула для диэлектрической проницаемости трехкомпонентного СКМ с межфазным слоем при отсутствии пор в соответствии с логарифмическим законом смешивания компонентов приобретает вид [2, 4]

$$\ln \epsilon = (y_{n2} - ky_{\phi}) \ln \epsilon_n + [y_{c2} - (1-k)y_{\phi}] \ln \epsilon_{oc} + y_{\phi} \ln \epsilon_{\phi}, \quad (2)$$

где $\epsilon, \epsilon_n, \epsilon_{oc}, \epsilon_{\phi}$ — диэлектрическая проницаемость СКМ, наполнителя, остаточного стекла и новой фазы, соответственно;

y_{n2}, y_{c2} — объемные доли наполнителя и стекла двухкомпонентного СКМ (без новой фазы);

k — нормирующий множитель, равный объемной доле наполнителя в составе новой фазы.

С учетом (1) и (2) степенной закон смешивания компонентов в рассматриваемом трехкомпонентном СКМ применительно к диэлектрической проницаемости можно представить в виде

$$\epsilon^{1/n} = (y_{n2} - ky_{\phi}) \epsilon_n^{1/n} + [y_{c2} - (1-k)y_{\phi}] \epsilon_{oc}^{1/n} + y_{\phi} \epsilon_{\phi}^{1/n} = y_{n3} \epsilon_n^{1/n} + y_{c3} \epsilon_{oc}^{1/n} + y_{\phi} \epsilon_{\phi}^{1/n}, \quad (3)$$

где y_{n3}, y_{c3} — объемные доли наполнителя и остаточного стекла в рассматриваемом трехкомпонентном СКМ.

В формуле (3) неизвестными являются параметры y_{ϕ} и ϵ_{oc} . Для их нахождения преобразуем (3) к виду

$$\epsilon^{1/n} = y_{n2} \epsilon_n^{1/n} + y_{c2} \epsilon_{oc}^{1/n} + y_{\phi} [k(\epsilon_{oc}^{1/n} - \epsilon_n^{1/n}) + \epsilon_{\phi}^{1/n} - \epsilon_{oc}^{1/n}]. \quad (4)$$

Если использовать экспериментально найденное значение диэлектрической проницаемости СКМ ϵ_3 , искомую долю новой фазы с учетом (4) можно выразить формулой

$$y_{\phi} = \frac{\epsilon_3^{1/n} - y_{n2} \epsilon_n^{1/n} - y_{c2} \epsilon_{oc}^{1/n}}{k(\epsilon_{oc}^{1/n} - \epsilon_n^{1/n}) + \epsilon_{\phi}^{1/n} - \epsilon_{oc}^{1/n}}. \quad (5)$$

Чтобы вычислить y_{ϕ} по формуле (5), необходимо предварительно определить диэлектрическую проницаемость остаточного стекла ϵ_{oc} . Для этого вначале выразим связь между y_{ϕ} и y_{n2} .

При объемной доле $y_{c2} \geq 0,5$ стекла более чем достаточно для образования новой фазы в СКМ всех составов. При этом образуется стеклянная матрица с прослойками между частицами наполнителя толщиной, достаточной для синтеза новой фазы и для исключения пор. Увеличению y_{c2} от $-0,5$ до единицы соответствует уменьшение объемной доли наполнителя от $\sim 0,5$ до нуля. При $y_{n2} = 0$ ($y_{c2} = 1$) объемная доля новой фазы $y_{\phi} = 0$, поскольку при этом отсутствует материал наполнителя Al_2O_3 , входящий в состав α -цельзиана ($BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$). Кроме того, Al_2O_3 не входит в состав стеклянного компонента СКМ.

Объемная доля y_{ϕ} определяется площадью и толщиной межфазного слоя. Площадь межфазного слоя пропорциональна площади поверхности частиц наполнителя и — поэтому — удельной поверхности его частиц и его объемной доле. Толщина межфазного слоя определяется режимом спекания.

В связи со сказанным при $y_{c2} > 0,5$ и одинаковой технологии изготовления СКМ всех составов величина y_{ϕ} пропорциональна объемной доле наполнителя. Поэтому для различных i -х соотношений компонентов с объемной долей y_{n2i} получим:

$$y_{\phi i} = \beta y_{n2i}, \quad (6)$$

где β — коэффициент пропорциональности, постоянный для всех составов при выбранных условиях прогнозирования (режим спекания СКМ и удельная поверхность частиц наполнителя одинаковы для всех составов).

С учетом (6) при использовании ϵ_3 формулу (4) можно записать в виде

$$\frac{\epsilon_3^{1/n} - y_{c2} \epsilon_{oc}^{1/n}}{y_{n2}} = \epsilon_n^{1/n} + \beta [k(\epsilon_{oc}^{1/n} - \epsilon_n^{1/n}) + \epsilon_{\phi}^{1/n} - \epsilon_{oc}^{1/n}]. \quad (7)$$

В правой части (7) параметрами, не зависящими от соотношения компонентов, являются: β (по определению), ϵ_n (т. к. наполнитель одинаков для всех составов СКМ), k и ϵ_{ϕ} (т. к. у СКМ всех составов кристаллизуется одна и та же новая фаза — α -цельзиан).

Диэлектрическая проницаемость остаточного стекла ϵ_{oc} для двух образцов СКМ с близкими соотношениями компонентов практически одинакова. Это обусловлено тем, что доля кристаллической фазы y_{ϕ} намного меньше доли стекла y_{c2} , а также тем, что время спекания является малопродолжительным (это характерно для стеклокерамики). Поэтому для этих образцов и левая часть (7) примерно одинакова.

Присвоив параметрам двух таких образцов индексы 1 и 2, получим:

$$\frac{\epsilon_{31}^{1/n} - y_{c21} \epsilon_{oc}^{1/n}}{y_{n21}} \approx \frac{\epsilon_{32}^{1/n} - y_{c22} \epsilon_{oc}^{1/n}}{y_{n22}}, \quad (8)$$

откуда

$$\epsilon_{oc}^{1/n} \approx \frac{y_{n21} \epsilon_{32}^{1/n} - y_{n22} \epsilon_{31}^{1/n}}{y_{n21} y_{c22} - y_{c21} y_{n22}}. \quad (9)$$

Чтобы определить величину ϵ_{oc} по формуле (9), необходимо воспользоваться экспериментальными значениями диэлектрической проницаемости двух образцов ϵ_{31} и ϵ_{32} . Кроме того, необходимо рассчитать для них объемные доли стекла (y_{c21} и y_{c22}) и наполнителя (y_{n21} и y_{n22}). Для этого можно воспользоваться методикой, изложенной в работе [4] (исходными данными являются массовые доли и плотности компонентов).

Вычислив ϵ_{oc} с помощью (9), можно найти величину объемной доли y_{ϕ} в одном из двух образцов, выбранных для определения ϵ_{oc} . Для этого необходимо использовать найденное значение ϵ_{oc} , измеренную величину ϵ_3 и рассчитанные доли y_{n2} и y_{c2} в этом образце, а также известные значения диэлектрической проницаемости наполнителя ϵ_n , новой фазы ϵ_{ϕ} и множителя k . Для исследуемого СКМ $\epsilon_n = 11$ [2], $\epsilon_{\phi} = 6,72$ [1] и $k = 0,238$ [4]. Если эти параметры неизвестны, их можно определить по методикам [1, 2, 4].

Зная величину y_{ϕ} и соответствующее значение объемной доли наполнителя y_{n2} в выбранном образ-

Исходные данные и результаты прогнозирования долей компонентов и диэлектрической проницаемости СКМ

Номер образца	m_n	y_{n2}	y_{c2}	ϵ_3	ϵ	y_ϕ							y_{n3}	y_{c3}	
						Степенной закон									Логарифмический закон
						$n=3$	$n=5$	$n=10$	$n=30$	$n=50$	$n=80$	$n=100$			
1	0,35	0,364	0,636	9,071	9,070	0,096	0,091	0,087	0,085	0,084	0,084	0,085	0,084	0,344	0,572
2	0,40	0,415	0,585	9,163	9,162	0,109	0,104	0,100	0,097	0,096	0,096	0,097	0,096	0,392	0,512
3	0,45	0,466	0,534	9,252	9,254	0,123	0,116	0,112	0,109	0,108	0,107	0,109	0,107	0,441	0,452
4	0,50	0,516	0,484	9,354	9,344	0,136	0,128	0,124	0,120	0,120	0,119	0,120	0,119	0,488	0,393

це СКМ, можно рассчитать величину коэффициента β . Согласно (6),

$$\beta = \frac{y_\phi}{y_{n2}} \quad (10)$$

Полученная величина β позволяет с помощью (6) прогнозировать значения объемной доли новой фазы $y_{\phi i}$ для любого произвольно задаваемого значения y_{n2i} , если $y_{c2} \geq 0,5$.

По аналогии можно показать, что при использовании логарифмического закона смешивания компонентов параметры ϵ_{oc} и y_ϕ могут быть заданы следующим образом:

$$\ln \epsilon_{oc} \approx \frac{y_{n21} \ln \epsilon_{32} - y_{n22} \ln \epsilon_{31}}{y_{n21} y_{c22} - y_{c21} y_{n22}} \quad (11)$$

$$y_\phi = \frac{\ln \epsilon_3 - y_{n2} \ln \epsilon_n - y_{c2} \ln \epsilon_{oc}}{k \ln \frac{\epsilon_{oc}}{\epsilon_n} + \ln \frac{\epsilon_\phi}{\epsilon_{oc}}} \quad (12)$$

Формулы (5), (6), (9), (11) и (12) позволяют по двум независимым законам смешивания компонентов производить вычисление и прогнозирование объемной доли новой фазы для разных соотношений компонентов.

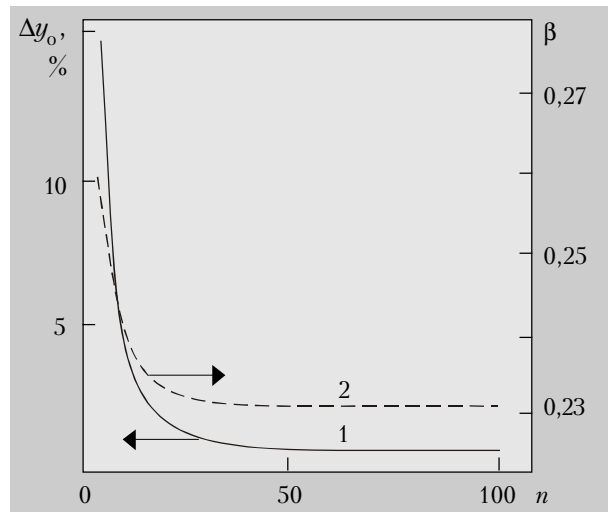
С целью получения исходных сведений для выполнения этих расчетов и для проверки соответствия прогнозируемых и экспериментальных данных были изготовлены четыре образца СКМ (№№ 1–4). Массовая доля наполнителя в них указана в **таблице**. Там же приведены рассчитанные величины объемных долей наполнителя y_{n2} и стекла y_{c2} , а также экспериментальные значения диэлектрической проницаемости образцов ϵ_3 .

При вычислении ϵ_{oc} воспользуемся исходными данными, приведенными в таблице для образцов 1 и 2. Диэлектрическая проницаемость остаточного стекла, вычисленная с помощью (11), $\epsilon_{oc} = 8,441$. Объемная доля новой фазы y_ϕ в образце 1, оцененная по формуле (12), составляет 0,084. Коэффициент β , найденный с помощью (10) по значениям y_ϕ и y_{n2} в образце 1, равен 0,230. Эта величина позволила определить по формуле (6) прогнозируемые объемные доли $y_{\phi i}$, сведенные в таблице для составов с m_n , равным 0,40, 0,45 и 0,50.

Сопоставим полученные на основе логарифмического закона параметры ϵ_{oc} , β и $y_{\phi i}$ с этими же параметрами, рассчитанными на основе степенного закона по формулам (5), (6) и (9).

Попытка определения y_ϕ с использованием формул (9) и (5) при $n=2$ (в формуле Баера) не увенчалась успехом. При $n=3$ (в формуле Ландау и Лифшица) прогнозируемые величины $y_{\phi i}$ оказались существенно выше найденных по формуле (12) (см. табл.). Естественно было предположить, что расхождение уменьшится при более высоких показателях n .

Результаты расчета y_ϕ по формуле (5) при $n=5$ и выше приведены в таблице, откуда следует, что при $n \geq 30$ отмеченное расхождение практически исчезает. Это наглядно видно на графике (см. **рисунок**) влияния величины показателя n на относительное расхождение Δy_o между объемными долями y_ϕ , вычисленными по разным законам для образца 1 при $m_n = 0,35$. Качественно такой же характер зависимости от n наблюдается и для коэффициента β (см. рис.).



Зависимость Δy_o (1) и коэффициента β (2) от величины показателя n при массовой доле наполнителя $m_n = 0,35$

Как показали расчеты, зависимости $\Delta y_o(n)$ и $\beta(n)$ для других значений m_n мало отличаются от приведенных на рисунке.

Диэлектрическая проницаемость ϵ_{oc} , найденная по формуле (9) для диапазона n от 3 до 100, оказалась равной $8,438 \pm 0,005$ при выборе исходных данных у пары образцов 1 и 2. Практически такое же значение ϵ_{oc} наблюдается в случае использования исходных данных у других пар образцов (2 и 3, 3 и 4).

Используем значение $y_{\phi i}$ при $n=100$ и определим диэлектрическую проницаемость СКМ ϵ по формуле (3). Как следует из таблицы, рассчитанная

величина ϵ практически совпадает с экспериментальными значениями ϵ_3 для всех образцов. Это же наблюдается и при $100 > n \geq 30$.

Согласно [1], диэлектрическая проницаемость остаточного стекла ϵ_{oc} в аналогичном СКМ почти не отличается для разных соотношений компонентов (отличие $\approx 1\%$). Поскольку в исследуемой стеклокерамике $\epsilon_{oc} \approx 8,44$, диэлектрическая проницаемость СКМ в диапазоне y_{c2} от 0,484 до 1 изменяется примерно на единицу: от 9,4 до 8,44 (см. табл.). Объемная доля новой фазы при этом изменяется от 0,12 до нуля.

Из формулы (3) следует, что объемные доли наполнителя $y_{н3}$ и остаточного стекла y_{c3} в рассматриваемом СКМ определяются выражениями

$$y_{н3} = y_{н2} - ky_{ф}; \quad (13)$$

$$y_{c3} = y_{c2} - (1-k)y_{ф}. \quad (14)$$

Результаты вычисления $y_{н3}$ и y_{c3} приведены в таблице.

Выводы. Таким образом, показана пригодность двух независимых способов расчета и прогнозирования величин объемных долей компонентов СКМ с межфазным слоем и диэлектрической проницаемости СКМ и его остаточного стекла.

Кроме того, экспериментально установлен степенной закон смешивания компонентов ($n \geq 30$), альтернативный известному логарифмическому и пригодный для расчета и прогнозирования параметров СКМ с межфазным слоем. Благодаря ему получено количественное подтверждение справедливости логарифмического закона смешивания компонентов стеклокерамики. Формулы, полученные на основе этого закона, могут самостоятельно использоваться для расчета параметров аналогичных композиционных материалов.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Дмитриев М. В. Стеклокерамика с продуктом взаимодействия стекла и наполнителя: диэлектрическая проницаемость // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. — 1999. — № 4. — С. 44 – 46.
2. Дмитриев М. В. Влияние концентрации компонентов и пор на диэлектрическую проницаемость стеклокерамики // Там же. — 1997. — № 4. — С. 34 – 38.
3. Дмитриев М. В. Влияние концентрации компонентов и пор на диэлектрические потери в стеклокерамике // Там же. — 1998. — № 1. — С. 39 – 43.
4. Дмитриев М. В. Стеклокерамика с продуктом взаимодействия стекла и наполнителя: электросопротивление // Там же. — 1998. — № 3 – 4. — С. 56 – 61.

в портфеле редакции в портфеле редакции в портфеле редакции в портфеле редакции

- Контролепригодная схема двоичного сумматора на основе 4-разрядной секции с одновременным переносом. *А. И. Тимошкин (Украина, г. Днепрпетровск)*
- Разработка и контроль цифровых волоконно-оптических модулей. *А. А. Мерзвинский, В. И. Осинский, А. В. Палагин, В. Г. Вербицкий, А. А. Воронько, П. А. Мерзвинский, П. В. Белаиш, Ю. И. Сибрин, С. П. Остапчук (Украина, г. Киев)*
- Система автоматизированного выбора покрытий. *А. А. Ефименко, В. В. Симонов, А. Н. Дончило (Украина, г. Одесса)*
- Особенности разработки датчиков давления на ПАВ для АЭС. *Я. И. Лепих, В. К. Лопушенко, Н. Г. Черняк, Ю. Е. Николаенко (Украина, г. Одесса, Киев)*
- Процессы деградации микроэлектромеханических структур датчиков давления. *С. А. Адарчин, А. С. Кушненков, Л. В. Кожитов, В. Г. Косушкин (Россия, г. Москва, Калуга)*
- Опыт совершенствования технологического обеспечения толстопленочной технологии. *Л. И. Панов, Р. Г. Сидорец (Украина, г. Одесса)*
- Размерно-геометрические параметры моделей микроструктуры толстых резистивных пленок. *А. В. Стерхова (Россия, г. Ижевск)*
- Степенная связь параметров композиционного материала и его компонентов. *М. В. Дмитриев (Украина, г. Одесса)*
- Электронные средства контроля функционального состояния водителей. *Д. И. Левинзон, Р. В. Головаха, Г. А. Чаусовский (Украина, г. Запорожье)*
- Имитатор сигналов машинного оборудования. *Э. А. Дмитриев, С. В. Емельянов, Я. В. Деревягин (Украина, г. Одесса)*



- Акустооптическое устройство спектрального разуплотнения данных для оптических вычислительных средств. *В. В. Данилов (Украина, г. Донецк)*
- Информационно-измерительный комплекс для оптоемкостной спектроскопии полупроводников. *В. А. Васильев (Россия, г. Пенза)*

в портфеле редакции в портфеле редакции в портфеле редакции в портфеле редакции