

Аннотация

Коллективом авторов разработаны научные основы получения многокомпонентных ферритов растворным горением с термической постобработкой, которые легли в основу технологии получения предкерамических порошков и керамики для сверхвысокочастотных (СВЧ) применений. Предложенная оригинальная технология позволила за счет снижения количества и продолжительности технологических операций кратно сократить время приготовления предкерамических ферритных порошков и оптимизировать технологию получения керамических изделий на их основе, а также за счет варьирования состава и условий получения ферритных порошков расширить марочный ряд отечественных магнитомягких керамик, как ранее недоступными аналогами зарубежных решений, так и новыми керамическими материалами, не имеющими к настоящему времени зарубежных аналогов. Полученные керамические изделия прошли апробацию в качестве функциональной основы фазированной антенной решетки современных радиолокационных систем и показали функциональную пригодность по совокупности технологических параметров и показателей.

Научная идея

Новая научная идея исследования заключается в использовании принципиально нового подхода в получении сложнооксидных систем типа $\text{Li}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{MO}$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Mn}$) и $\text{NiO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{MO}$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Mn}$) основанном на методике термообработки аморфных продуктов глицин-нитратного горения, изучении степени влияния катионов переходных металлов на электромагнитные характеристики получаемых композиций и разработки принципиально новых функциональных керамических материалов на их основе. Получения указанных систем до настоящего времени было возможно лишь в присутствии посторонних примесей в виде простых оксидов и сложных растворов переменного состава. Предлагаемый в данной работе подход основан на возможности получения методом термообработки аморфных продуктов растворного горения сложнооксидных литиевых и никелевых нанокристаллических систем допированных катионами переходных металлов (Mn , Zn и т.д.), которые за счет особой морфологии и структуры будут служить

перспективными предшественниками для получения функциональных керамических СВЧ материалов с малым размером зерна, высокой степенью однородности зерен по размерам и, как следствия, отличными магнитными и электромагнитными свойствами.

Суть работы

Базовым методом получения, который использовался в представленном проекте, является метод термообработки аморфных продуктов растворного горения, выбор которого обусловлен возможностью получать чистые однофазные системы типа: $\text{Li}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{MO}$ ($M = \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Mn}$) и $\text{NiO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{MO}$ ($M = \text{Zn}, \text{Mn}$) и особенностью структурных параметров и морфологии синтезируемых наноконпозиций. При синтезе чистых многокомпонентных литиевых и никелевых систем пригодных для использования в качестве материалов для производства функциональной керамики большое значение играет возможность контролировать как морфологию, так и размеры получаемых нанокристаллов, а также отсутствие возможности их заметного роста за счет перекристаллизации в процессе синтеза.

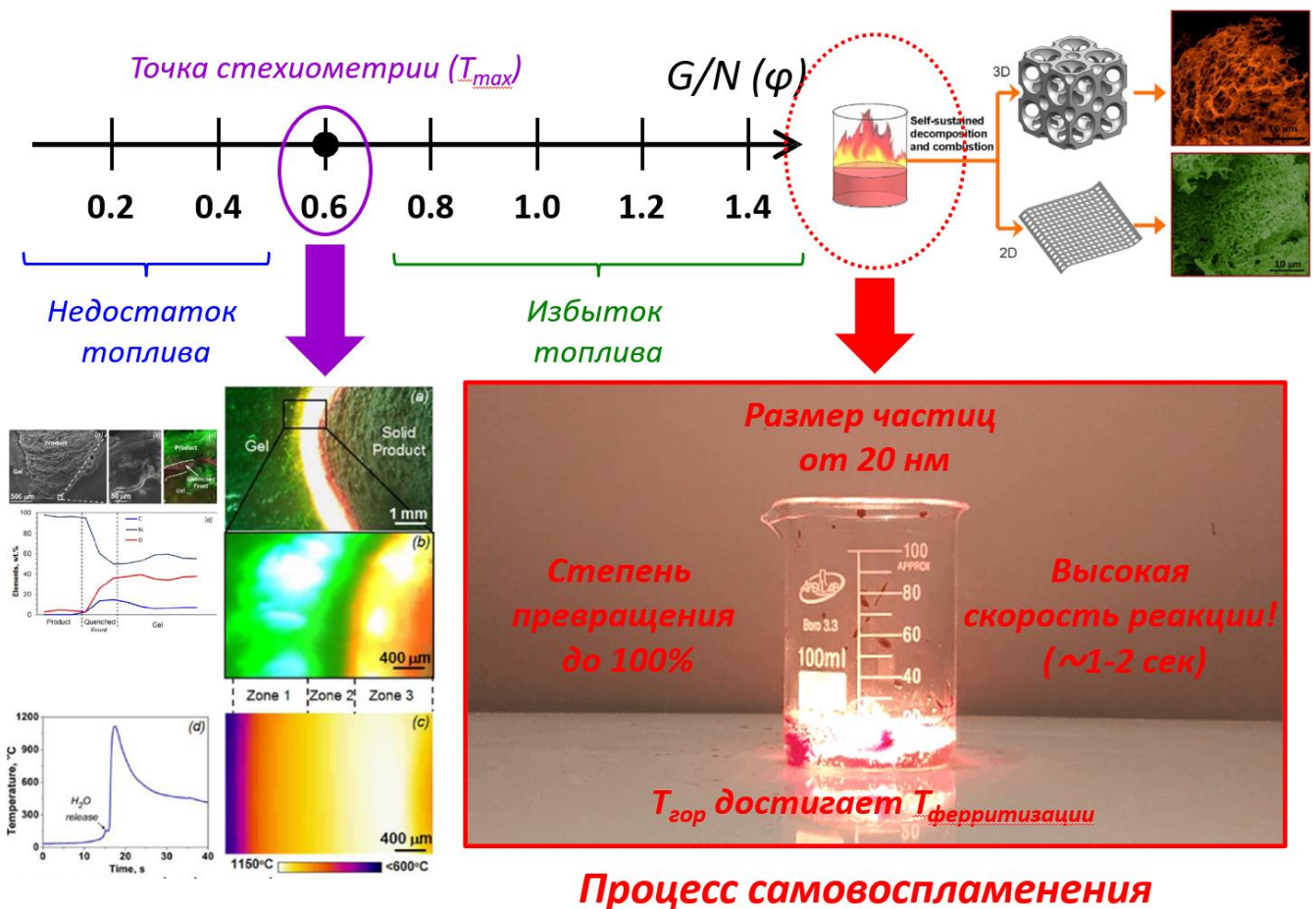


Рисунок 1 – Схема синтеза ферритов в рамках метода растворного горения

Этим условиям отвечает метод растворного горения (Рисунок 1), в котором образующиеся нанокристаллы формируют пенообразные композиции с развитым поровым пространством, характеристические размеры которого (λ , следовательно, и размеры нанокристаллов) возможно варьировать в широком интервале значений путем изменения состава реакционной смеси.

В рамках представленной работы метод растворного горения был впервые реализован в опытно-промышленном формате с использованием оригинальной установки для производства предкерамического ферритного порошка (Рисунок 2), собранной на базе ООО «Нева-Феррит».

Установка для синтеза порошков методом растворного горения

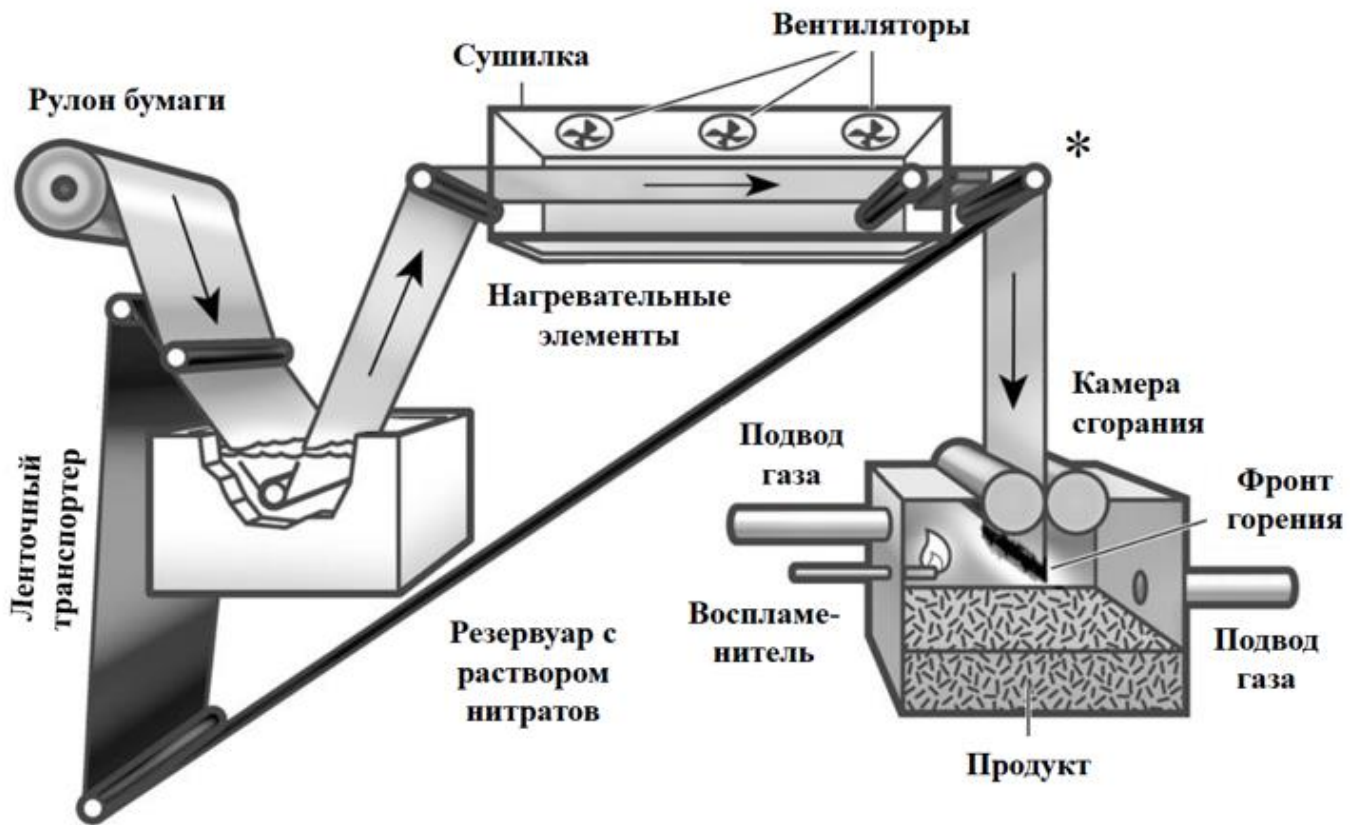
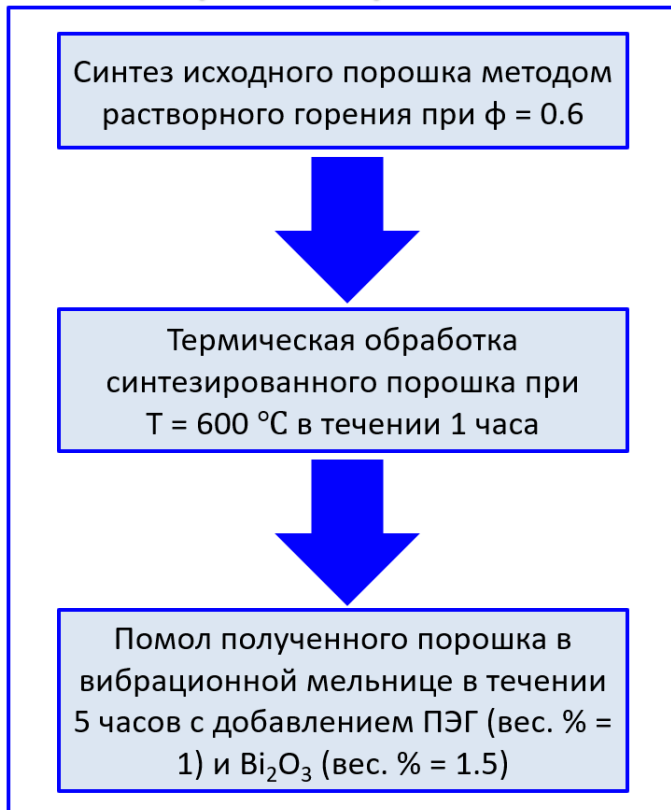


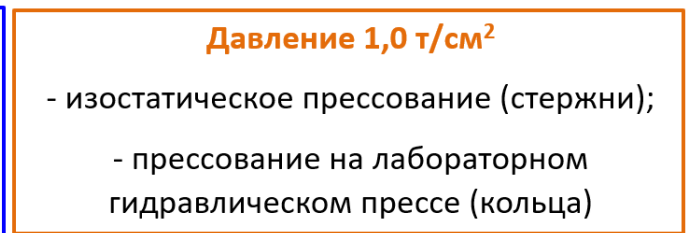
Рисунок 2 – Установка для получения предкерамического ферритного порошка методом растворного горения

Немаловажным фактором является и то, что в процессе горения формируются сравнительно устойчивые агломераты, состоящие из нанокристаллов, что препятствует волнообразному росту частиц в процессе спекания. Спекание СВЧ керамики на базе полученных порошков проводилось классическим керамическим методом (Рисунок 3).

1) Режим изготовления пресс-порошка:



2) Режим прессования:



3) Режим спекания:

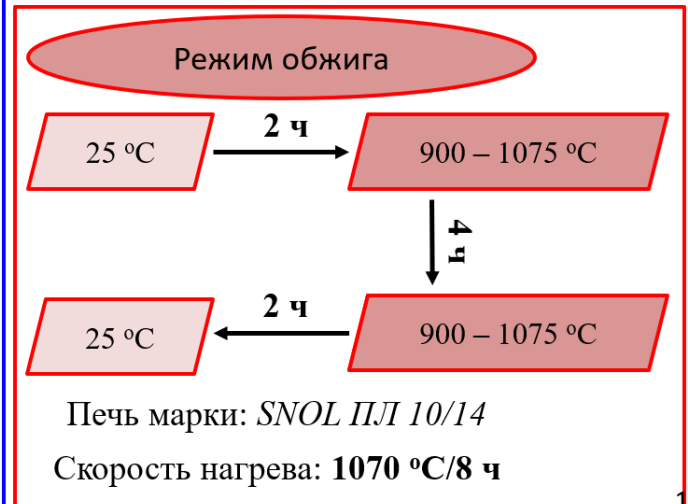


Рисунок 3 – Последовательность технологических операций при получении ферритной керамики из полученного предкерамического порошка

Качественное улучшение электромагнитных характеристик конечных композиций было достигнуто существенным уменьшением размера частиц порошка и, как следствие, размеров зерна до микронных и даже субмикронных размеров (Рисунок 4). При этом критически важным является наличие возможности контролируемого изменения морфологических и размерных характеристик как частиц и их агрегатов в исходном предкерамическом образце, так и зерен в итоговой ферритной керамике. Это открывает возможность для тонкой настройки функциональных характеристик готового керамического изделия на стадии получения предкерамического порошка и его спекания без необходимости (в определенных пределах) существенного изменения химического и фазового состава самого феррита.

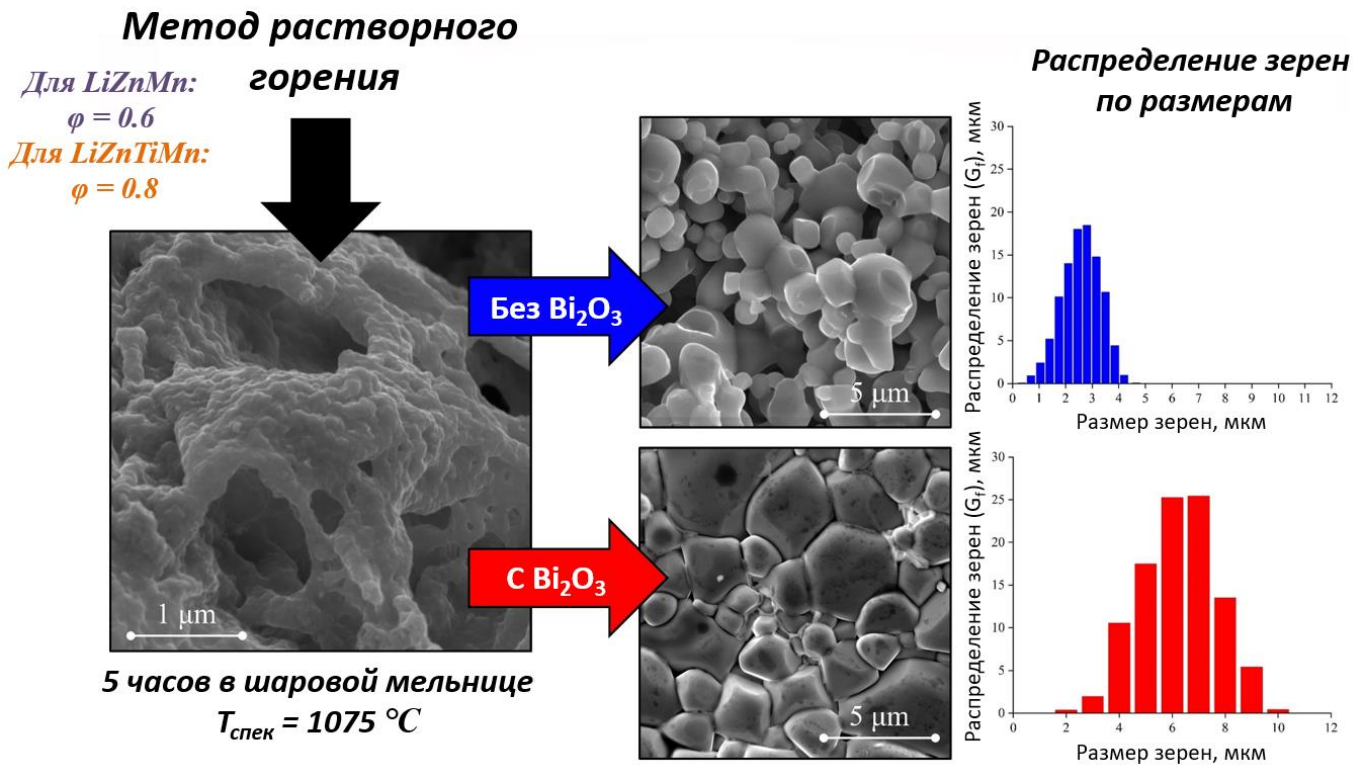


Рисунок 4 - Влияние спекающей добавки на процесс спекания LiZnMn -ферритной керамики и средние размеры зерен

В рамках, проведенных исследований авторами проекта была успешно получены СВЧ-керамические на базе магнитомягких литий-цинк-марганцевых ферритов состава $\text{Li}_{0.45}\text{Zn}_{0.05}\text{Mn}_{0.06}\text{Fe}_{2.43}\text{O}_4$ синтезированного в одну стадию методом глицин-нитратного горения и исследовано влияния различных температур спекания. При этом средний размер зерен полученной керамики составил порядка 1.5 – 4.5 мкм (Рисунок 5), и было показана возможность постепенного изменения морфологических и размерных параметров получаемой керамики за счет изменения режима ее спекания (в первую очередь за счет температуры изотермической выдержки) из предкерамических порошков, полученных по технологии растворного горения. Стоит отметить, что электромагнитные характеристики полученной партии образцов были аналогичны характеристикам промышленных образцов литиевых ферритов подобного состава.

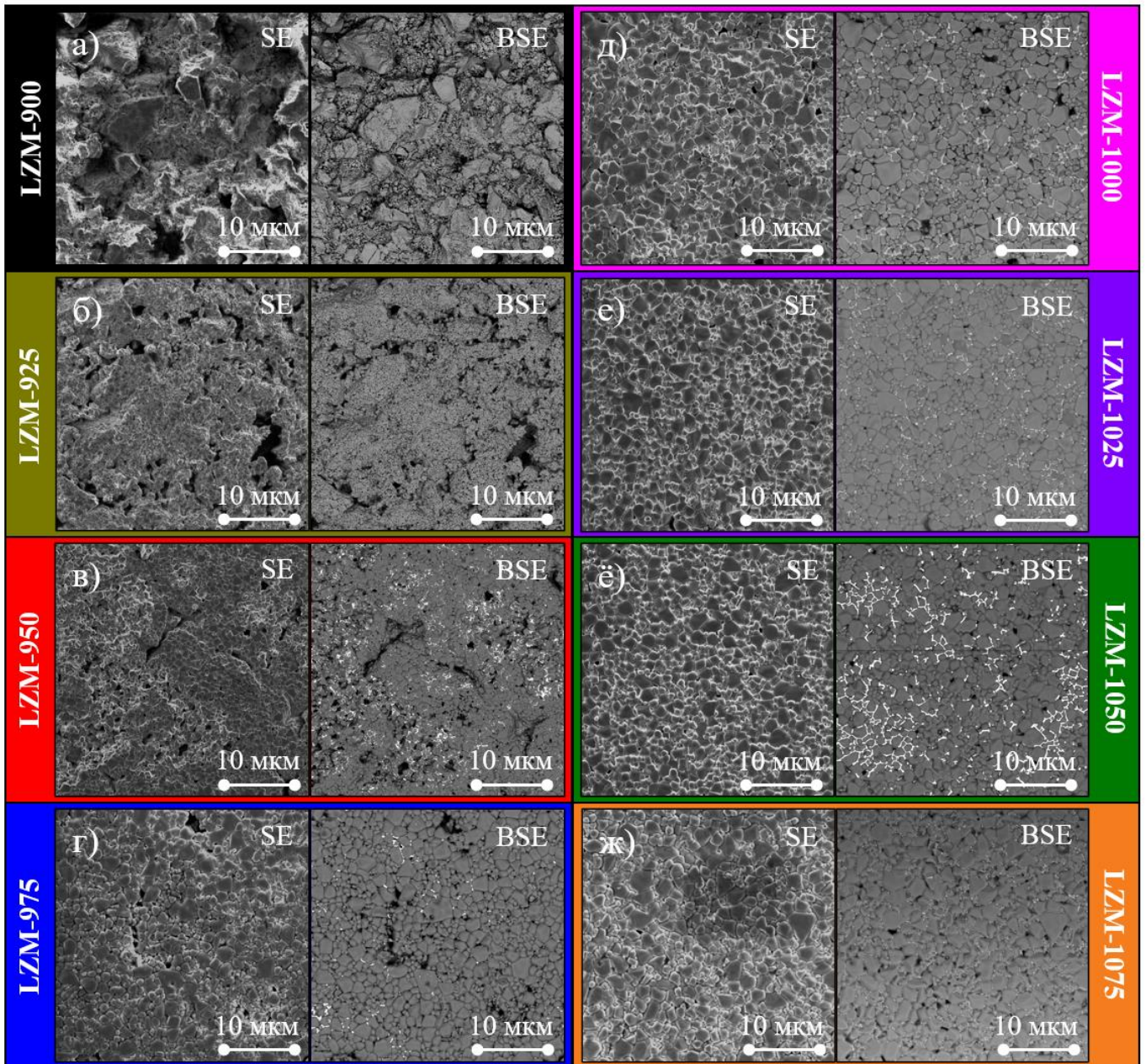


Рисунок 5 – Морфология LiZnMn-ферритной керамики, полученной с использованием метода растворного горения при различных режимах спекания

Кроме того, авторами проекта также получена пробная партия СВЧ-керамических материалов на основе порошков литий-цинк-титан-марганцевых ферритов, синтезированных методом растворного горения со значениями коэрцитивной силы в два раза лучше, чем у промышленных марок ферритов серии «СЧ», производимых в настоящий момент отечественными компаниями. Экспериментальные образцы были получены в форме ферритовых колец, стержней круглого сечения и двутавров (Рисунок 6).

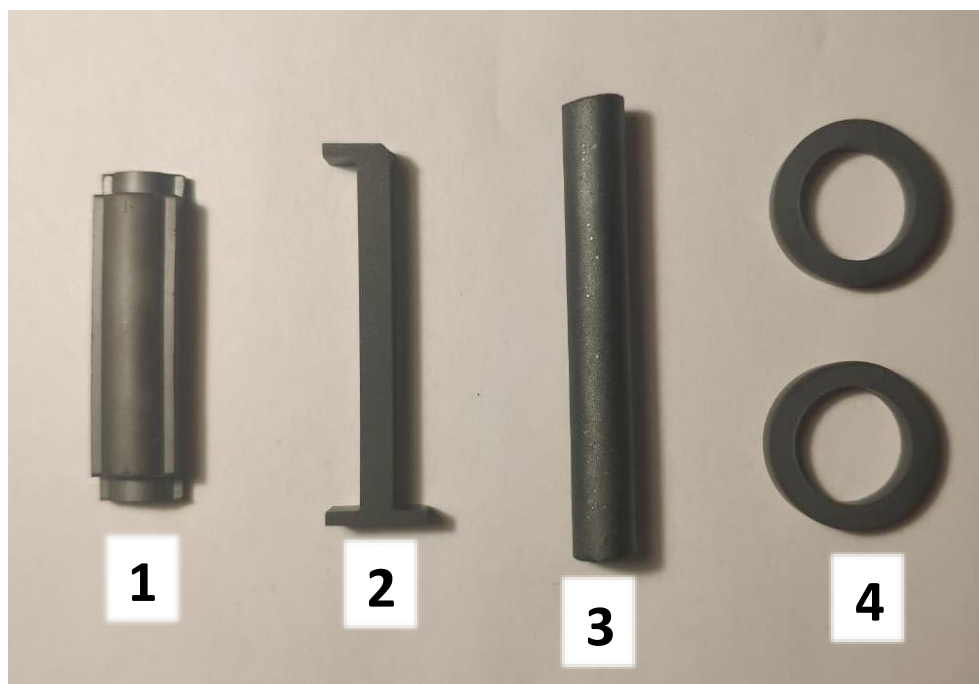


Рисунок 6 - Примеры керамических изделий на базе LiZnTiMn ферритов, полученных на основе порошка, синтезированного методом растворного горения

(а): 1 – сердечник, 2 – двутавр, 3 – стержень круглого сечения, 4 – кольца

Было установлено, что по своим механическим и функциональным характеристикам полученные опытные изделия не уступают, а по ряду показателей (коэрцитивная сила, диэлектрическая проницаемость, тангенс угла диэлектрических потерь) и превосходят промышленные марки «1СЧ12» и «1СЧ11» производимые в настоящий момент отечественными компаниями (Рисунок 7).

Основные параметры (номинал)					
Марки	ε'	$4\pi\mu_s H_c$	T_k °C	H_c , Э	ρ , г/см ³
1СЧ12 (Данный проект)	15.8	4601±83	527	0.8	4.75
1СЧ12 (Н-Ф)*	15.1	4500	520	1.5	4.75
1СЧ12 (КБ-1)**	15.1	4500	520	1.5	4.75

Рисунок 7 – Сравнение основных функциональных характеристик литиевых-ферритов марки 1СЧ12 полученных в рамках данного проекта и производимых заводами АО «Нева-Феррит» и АО «КБ-1»

Экономический эффект и перспектива дальнейшего использования

Социально-экономический эффект от реализации представленной работы обусловлен созданием оригинальной отечественной технологии многокомпонентных ферритов, позволяющей преодолеть высокий уровень импортозависимости критически важной гражданской и военной продукции в области компонентов и устройств СВЧ радиоэлектроники для обеспечения технологической независимости страны, а также для опережающего научно-технического развития в области функциональной основы LTCC-керамики («Low Temperature Co-Fired Ceramic» - низкотемпературная совместно обжигаемая керамика). Высокая прикладная значимость разработки подтверждается наличием серии патентов (правообладатель – ФТИ им. А.Ф. Иоффе) и актов внедрения с ведущими компаниями-производителями материалов и изделий на рынке СВЧ-устройств (НИИПМ АО "Обуховский завод", ООО «Нева-Феррит»).

Существующий и ожидаемый социально-экономический эффект от разработанной технологии и перспективы ее дальнейшего использования в структуре производственного процесса изложены в документе «Анализ рынка и оценка социально-экономического эффекта» (раздел «Дополнительная информация»), который был составлен по результатам взаимодействия научного коллектива заявителей из ФТИ им. А.Ф. Иоффе с промышленным партнером разработки - АО «Северо-Западный региональный центр Концерна ВКО «Алмаз-Антей» - Обуховский завод».

Сведения о ключевых публикациях, результатах интеллектуальной деятельности и актах внедрения представленной разработки изложена в разделе «Дополнительные материалы», документ «Список научных публикаций, патентов и актов внедрения».

Заключение

Таким образом, разработаны научные основы получения многокомпонентных ферритов растворным горением с термической постобработкой, которые легли в основу технологии получения предкерамических порошков и керамики для сверхвысокочастотных (СВЧ) применений. Предложенная оригинальная технология

позволила за счет снижения количества и продолжительности технологических операцийкратно сократить время приготовления предкерамических ферритных порошков и оптимизировать технологию получения керамических изделий на их основе, а также за счет варьирования состава и условий получения ферритных порошков расширить марочный ряд отечественных магнитомягких керамик, как ранее недоступными аналогами зарубежных решений, так и новыми керамическими материалами, не имеющими к настоящему времени зарубежных аналогов. Полученные керамические изделия прошли апробацию в качестве функциональной основы фазированной антенной решетки современных радиолокационных систем. В результате:

- разработана технология получения предкерамических порошков многокомпонентных ферритов методом растворного горения с термической постобработкой, которая была внедрена в форме линии малотоннажного производства ферритных порошков на базе ООО "Нева - Феррит";

- оптимизирована технология получения на основе разработанных предкерамических порошков керамических СВЧ ферритных изделий в форме подложек, пластин, стержней, колец и двутавров, производство опытно-промышленных образцов которых внедрено на базе АО «СЗРЦ «Алмаз-Антей»-Обуховский завод»;

- проведена апробация на базе АО «Завод Радиотехнического Оборудования» произведенных ферритовых керамических СВЧ элементов в качестве функциональной основы фазированной антенной решетки радиолокационных систем, подтвердившая их функциональную пригодность к практическому применению по совокупности технологических параметров и показателей.

Представленные выше результаты коллектива подтверждены публикациями 89 статей в ведущих рецензируемых отечественных и зарубежных журналах, 2 патентами на изобретение и 2 актами внедрения. Эти работы в разное время были поддержаны Российским научным фондом, Российским фондом фундаментальных исследования, Фондом содействия инновациям, Комитетом по науке и высшей школы Администрации Санкт-Петербурга и др., а также внутренними программами инновационного развития промышленных партнеров работы.