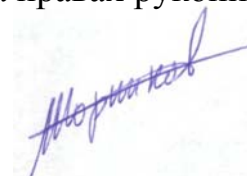


На правах рукописи



Шорников Роман Сергеевич

**ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ
ЛЕГИРОВАННЫХ КРЕМНЕЗОЛЕЙ С
ВЫСОКОДИСПЕРСНЫМ ОКСИДНЫМ
НАПОЛНИТЕЛЕМ**

Специальность: 05.17.11 –технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ

Диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Санкт-Петербург
2012

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Трудового Красного Знамени Институте химии силикатов имени И.В. Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН)

Научный руководитель:

Доктор химических наук, доцент

Шилова Ольга Алексеевна

Официальные оппоненты:

Доктор химических наук

Голубков Валерий Викторович

Доктор физико-математических наук
профессор

Мошников Вячеслав Алексеевич

Ведущая организация:

Санкт-Петербургский
государственный университет

Защита состоится 15 февраля 2012 г. в 15 часов
на заседании диссертационного совета Д. 002. 107. 01 Федеральном
государственном бюджетном учреждении науки Ордена Трудового Красного
Знамени Институте химии силикатов имени И.В. Гребенщикова Российской
академии наук по адресу: 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии
силикатов имени И.В. Гребенщикова РАН

Автореферат разослан 13 января 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета к.х.н.
Сычева Г.А.



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертационного исследования. Рентгеновские трубки, являющиеся составной частью электровакуумных приборов, широко используются в медицине, кристаллографии, рентгеноструктурном анализе. В последнее время их успешно применяют в аппаратах для контроля багажа и грузов. Таким образом, решается одна из задач, предусмотренных перечнем критических технологий РФ: «Технологии обеспечения защиты и жизнедеятельности населения и опасных объектов при угрозах террористических проявлений». Наряду с металлокерамическими рентгеновскими трубками не уменьшается востребованность более дешевых рентгеновских трубок со стеклянными баллонами. При этом необходимым условием является их надежность в эксплуатации, длительная стабильная работа. Одним из видов отказов при работе рентгеновских трубок со стеклянными баллонами является разрушение стеклянного баллона вследствие его недостаточной изоляции. Кроме того, вследствие развития рентгеновской аппаратуры и перехода на большие рабочие напряжения, актуальной является разработка методов защиты высоковольтных стеклянных рентгеновских трубок, предназначенных для работы на 150 кВ. В связи с этим практически важной задачей является разработка новых эффективных защитных диэлектрических покрытий для стеклянных баллонов рентгеновских трубок.

В отличие от условий работы диэлектрика в ряде других устройств диэлектрическая оболочка электровакуумного прибора подвергается воздействию многих специфических факторов, среди которых наиболее существенными является электронная бомбардировка ее внутренней поверхности. При значительной мощности электронного пучка, бомбардирующего поверхность, может иметь место разрушение (растрескивание) материала оболочки. Существенным являются процессы накопления заряда на поверхности и в объеме диэлектрика. Среди возможных методов повышения электрической прочности приборов наиболее эффективным является увеличение проводимости материала диэлектрической оболочки. Этого можно достичь путем нанесения на внутреннюю поверхность стеклянной колбы покрытия, обладающего необходимой проводимостью 10^{-12} (Ом см)⁻¹, более высокой, чем проводимость стеклянного баллона.

В настоящее время существует множество методов получения покрытий. При выборе оптимального метода в каждом конкретном случае необходимо учитывать состав наносимого покрытия, материал поверхности, форму покрываемого образца и т.п. В данном случае золь-гель метод является одним из путей решения задачи. Он позволяет сформировать диэлектрические покрытия с заданными электрофизическими параметрами на стеклянных баллонах рентгеновских трубок.

Исследования в области получения покрытий золь-гель методом во многом связаны с работами сотрудников Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова – с научными школами академиков И.В. Гребенщикова, М.Г. Воронкова, В.Я. Шевченко. Разработанные золь-гель системы на основе тетраэтоксисилана, легированные рядом неорганических добавок (нитратами стронция, цинка, свинца, кобальта и др.), используются для синтеза тонкослойных силикатных стекловидных покрытий, обладающих электроизоляционными свойствами. Для увеличения электрической прочности таких покрытий в золи вводят высокодисперсные оксидные наполнители (Cr_2O_3 , Al_2O_3 , и др.). Одним из положительных сторон таких гетерогенных золь-гель систем является возможность получения на их основе электроизоляционных покрытий для использования в приборах, эксплуатируемых при высоких температурах (300-700 °C). Благодаря сочетанию неорганической связки с оксидным наполнителем, можно создавать покрытия, в которых объединяются лучшие свойства каждой составляющей – газонепроницаемость, присущая неорганической матрице в тонком слое, с тугоплавкостью и высокими электрическими характеристиками (сопротивлением и электрической прочностью) оксидных материалов. Однако для разработки покрытий, предназначенных для работы в экстремальных условиях – бомбардировка электронами с высокими энергиями, необходимо дальнейшее

совершенствование технологии. Это требует детального изучения физико-химических процессов, лежащих в основе получения покрытий, и выявления взаимосвязи между условиями золь-гель синтеза и свойствами покрытий.

Цель работы: Выявление физико-химических и технологических закономерностей золь-гель синтеза композиционных диэлектрических покрытий, которые должны обладать заданными электрофизическими параметрами и обеспечивать стабильные эксплуатационные характеристики рентгеновских трубок.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. На основе анализа физико-химических и электрофизических свойств покрытий осуществить оптимизацию составов золь-гелей, образующих стекловидную матрицу (выбор легирующих компонентов и состава органических растворителей, определение концентрации прекурсора пленкообразования – тетраэтоксисилана).
2. Определить материал высокодисперсного оксидного наполнителя в зависимости от электрофизических свойств диэлектрических покрытий.
3. Проанализировать влияние условий золь-гель синтеза (гомогенизация золь-гель систем, степень протекания процессов гидролитической поликонденсации в золях) на состояние поверхности покрытий и их электрофизические характеристики.
4. Оптимизировать режим термической обработки на основании результатов исследования физико-химических процессов, приводящих к эволюции фазового состава покрытий.
5. Создать технологию золь-гель синтеза покрытий, исходя из результатов проведенного исследования и анализа рабочих параметров рентгеновских трубок, защищенных разработанным покрытием.

Научная новизна полученных результатов

1. Впервые установлены физико-химические и технологические закономерности золь-гель синтеза композиционных диэлектрических покрытий, полученных на основе тетраэтоксисилана (ТЭОС), гидролизованного в среде различных органических растворителей в присутствии легирующих неорганических соединений В, Na, Al, K, Sn, и высокодисперсных наполнителей (Cr_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2). На основе полученных данных разработана технология получения защитных покрытий толщиной 30-50 мкм на стеклянных баллонах рентгеновских трубок.

2. Выявлено, что в присутствии кристаллогидрата хлорида олова $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ более, чем в 100 раз (1,5 часа против 9 суток) происходит ускорение процессов структурообразования и гелеобразования в легированных кремнезолях на основе ТЭОС, гидролизованного в кислой среде при $\text{pH} \sim 2-3$.

3. Установлено, что осуществление гидролитической поликонденсации ТЭОС в среде алифатических органических растворителей этанола или этилцеллозольва (моноалкилового эфира этиленгликоля) и в присутствии небольших добавок глицерина (~ 1 мас.%) способствует уменьшению агломерации наполнителя, улучшает равномерность его распределения в силикатной матрице. Аналогичное воздействие оказывает ультразвуковая гомогенизация гетерогенных золь-гель систем. Совместное действие малых добавок глицерина и ультразвуковая обработка суспензий уменьшают шероховатость поверхности покрытий на ~ 70 %.

4. Обнаружено, что введение в золи на основе ТЭОС хлорида олова $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ предотвращает нежелательное явление кристаллизации стеклофазы в композиционном покрытии (количество кристобалита уменьшается в 2 раза), проявляющееся при высокотемпературной обработке 900 °С, и оказывает темплатное действие на форму агрегатов частиц наполнителя, формирующих структуру покрытия.

5. Выявлено, что степень полноты протекания гидролитической поликонденсации ТЭОС в водно-спиртовой кислой среде существенно влияет на диэлектрические свойства покрытий. Использование состаренного кремнезоля с хорошо сформировавшейся структурой, а также небольшие добавки в легированные кремнезоли глицерина (~ 1 мас.%)

позволяют на 30 - 60% увеличить диэлектрическую прочность получаемых покрытий.

6. Определена зависимость диэлектрической прочности покрытий от материала высокодисперсного оксидного наполнителя, она увеличивается в ряду: Cr_2O_3 - TiO_2 - Al_2O_3 .

7. Показано, что разработанная золь-гель технология получения композиционных диэлектрических покрытий на основе легированных кремнезелей с высокодисперсным оксидным наполнителем позволила увеличить выход годной продукции в серийном производстве рентгеновских трубок с рабочим напряжением 160 кВ.

Практическая ценность работы.

Разработано защитное диэлектрическое покрытие для баллонов рентгеновских трубок, обладающее стабильными эксплуатационными характеристиками и стойкостью к процессам, протекающим при работе вакуумного прибора с рабочим напряжением 150-160 кВ. Имеется технический акт внедрения результатов работы в серийное производство стеклянных баллонов рентгеновских трубок на предприятии ЗАО «Светлана-Рентген».

Положения, выносимые на защиту:

1. Обоснование выбора легирующих компонентов, обеспечивающих гомогенность и устойчивость золь, а также кроющую способность получаемых дисперсий.

2. Влияние неорганических соединений (солей калия, натрия, алюминия, олова и борной кислоты) на протекание реакции гидролитической поликонденсации ТЭОС и процессы структурообразование и гелеобразования в зольях.

3. Влияние органических растворителей на структуру и состояние поверхности формируемых стеклокерамических покрытий.

5. Анализ физико-химических процессов, протекающих в дисперсных золь-гель системах на основе легированных кремнезелей и оксида хрома (III) при введении неорганических допантов и органических модификаторов, а также в формируемых на их основе покрытиях.

6. Увеличение диэлектрической прочности при варьировании условий золь-гель синтеза.

7. Технология электроизоляционных покрытий, формируемых золь-гель методом, для нанесения на внутреннюю поверхность стеклянных баллонов рентгеновских трубок.

Достоверность полученных данных обеспечена использованием в работе современных методов исследований, проведением повторных экспериментов и параллельных опытов.

Полученные при выполнении диссертации результаты исследований по разработке композиционных диэлектрических покрытий для изделий электронной техники были удостоены:

- диплома II степени с вручением серебряной медали в конкурсе на лучший инновационный проект и лучшую научно-техническую разработку 2010 года;
- серебряной медали на международном конкурсе инновационных проектов в рамках Всемирной универсальной выставки ЭКСПО-2010 в Шанхае;
- диплома I степени с вручением золотой медали в конкурсе на лучший инновационный проект и лучшую научно-техническую разработку 2011 года.

Связь работы с научными программами и темами

Работа выполнялась в соответствии с утвержденным планом ИХС РАН по темам: «Синтез и исследование неорганических и гибридных микро- и нанокомпозиционных материалов и покрытий на основе многокомпонентных силикатных и органо-неорганических золь» (№ Гос. Рег. 0120.0712512, 2007 – 2009 гг.); «Неорганический синтез керамических и гибридных композиционных материалов с использованием добавок биоактивных и каталитических химических веществ» (№ Гос. Рег. 01201052587, 2010-2012 г.); а также в рамках хоз. договоров с ЗАО «Светлана-Рентген» «Разработка технологии изготовления и нанесения покрытий на оболочки рентгеновских трубок и исследование их свойств» и «Разработка и исследование свойств покрытий с улучшенными свойствами для стеклянных баллонов рентгеновских трубок»; гранта

Президента Российской Федерации для поддержки ведущих научных школ – научная школа академика В.Я. Шевченко (грант НШ – 5706.2008.3) и государственного контракта № 2009-1.1-000-080-147 «Проведение научных исследований коллективом НОЦ «Химия и химические технологии наноматериалов» по разработке физико-химических основ создания новых композиционных и гибридных наноматериалов для энергетики, оптики, экологии, медицины».

Апробация работы.

Результаты исследований диссертационной работы были представлены и обсуждены на 16 Всероссийских и Международных конференциях, симпозиумах, совещаниях и семинарах: XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Москва, ИФХЭ РАН, 2007); 10-ая и 11-ая научная молодежная школа по твердотельной электронике "Нанотехнологии, наноматериалы, нанодиагностика" (СПб., СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2007, 2008); XX Всероссийское совещание «Температуроустойчивые функциональные покрытия» (СПб., ИХС РАН, 2007); 11-ая международная конференция «Физика диэлектриков» (Диэлектрики – 2008) (СПб., РГПУ им. Герцена, 2008); 14-ая международная научно-техническая конференция «Высокие технологии в промышленности России» (Москва, Техномаш, 2008); IX, X, XII Молодежные научные конференции ИХС РАН, (СПб., ИХС РАН, 2008, 2009, 2011); Международный форум по нанотехнологиям Rusnanotech'08 и Rusnanotech'09 (в рамках конкурса научных работ молодых ученых) (Москва, Роснано, 2008, 2009); I Международная конференция «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (М.-Суздаль, ИМЕТ РАН, 2008); International Conference «Information and structure in the nanoworld» (СПб., ИХС РАН, 2009); 5-ая Международная научно-техническая конференция «Электрическая изоляция» (СПб., СПбГПУ, 2010); профессорско-преподавательская конференция (СПб., СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2010); Первая Всероссийская конференция «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем» (СПб., ИХС РАН, 2010г); Российская конференция «Новые материалы для малой энергетики и экологии. Проблемы и решения» (СПб., ИХС РАН, 2011г); Украинско-российский научный семинар «Новые идеи и методы золь-гель синтеза нанопористых оксидных материалов» (Киев, ИСПЭ НАНУ, 2011г).

Публикации и личный вклад автора. Материалы диссертации опубликованы в 2 статьях в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, в 5 статьях в сборниках материалов конференций и в 13 тезисах докладов. Экспериментальные исследования по золь-гель синтезу систем и формированию из них стеклокерамических покрытий, обработка результатов исследований проведены непосредственно автором. Ряд результатов по изучению состава и структуры золь-гелей, дисперсий, ксерогелей и покрытий выполнены с привлечением современных методов исследования на оборудовании и в соавторстве с сотрудниками Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, СПбГТИ (ТУ) и ИОНХ РАН. Производственные испытания покрытий проведены в ЗАО «Светлана-Рентген». В организацию исследований и анализ результатов большой вклад внес д.х.н. С.В. Хашковский. Сотрудники Института химии силикатов РАН и других организаций, имеющие отношение к теме диссертации, представлены в качестве соавторов публикаций.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из Введения, 3 глав, Выводов, Списка литературы (более 100 наименований) и Приложений, содержащих Акт внедрения, Протокол испытаний и Дипломы выставок. Материал диссертации изложен на 135 страницах, включая 33 рисунка и 18 таблиц.

Содержание работы

Во введении обоснована актуальность создания золь-гель методом композиционных стеклокерамических покрытий для защиты баллонов рентгеновских трубок, рассчитанных на рабочие напряжения выше 100 кВ, сформулирована цель исследований, показана

научная новизна, практическая ценность работы и приведены положения, выносимые на защиту.

В Главе 1 приведен обзор литературы, состоящий из 3 разделов. В первом разделе дано общее представление о современном состоянии проблемы изготовления и эксплуатации стеклянных баллонов рентгеновских трубок и создания диэлектрических покрытий для их защиты от последствий бомбардировки электронами с высокими энергиями; перечислены требования, предъявляемые к таким покрытиям, эксплуатация которых предполагается в вакууме. Во втором разделе проанализированы физико-химические и технологические аспекты синтеза гетерогенных золь-гель систем и формирования из них композиционных диэлектрических покрытий: структурообразование в золях, роль наполнителя, влияние механохимического и термического воздействия. Отдельно рассмотрены особенности синтеза гибридных органо-неорганических покрытий. В третьем разделе проанализированы особенности различных методов получения покрытий из гетерогенных золь-гель систем. В заключении по главе приведены выводы по литературному обзору, на основе которых сформулированы цель диссертационной работы

и намечены пути ее достижения.

Глава 2 является методической частью работы, в которой описаны объекты исследования, методы и подходы, применяемые в

данной диссертационной работе при синтезе гетерогенных золь-гель систем и формировании композиционных диэлектрических покрытий, а также методы исследования фазового и химического состава, структуры и других физико-химических и электрофизических свойств золь-гель систем и получаемых из них покрытий.

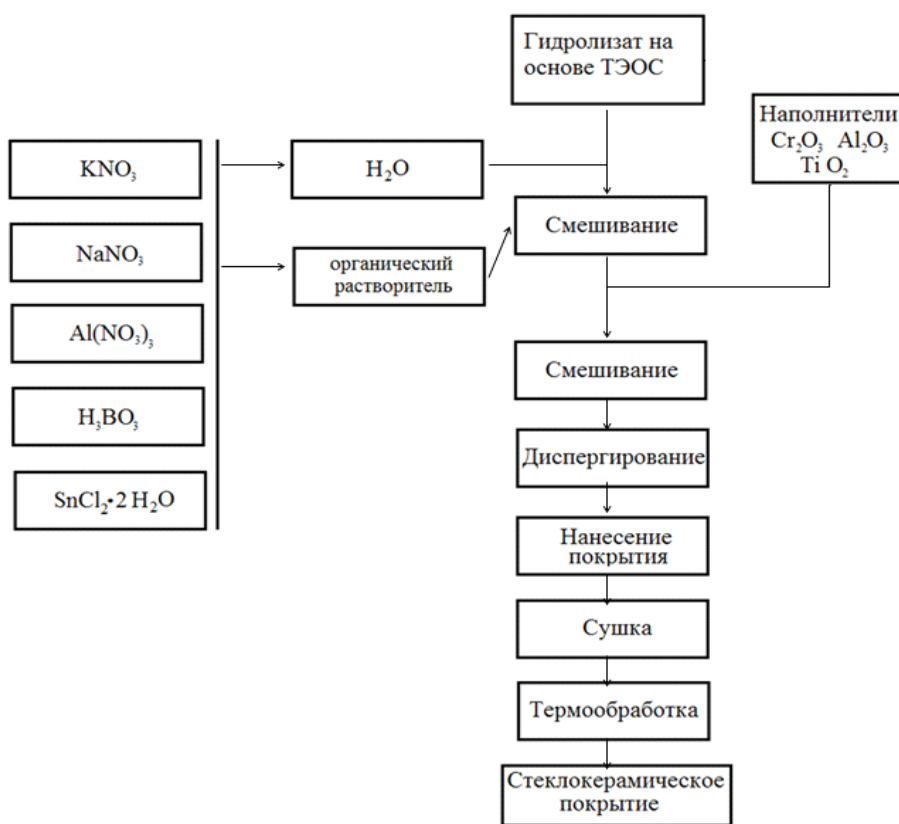


Рис. 1. Общая схема синтеза золь-гель систем.

Исходя из состава боросиликатного стекла, используемого для изготовления баллонов рентгеновских трубок, содержащего оксиды (Na_2O , K_2O и Al_2O_3), для получения стекломатрицы была изучена возможность использования следующего состава золь (Таблица 1). Методика приготовления легированных кремнезольей и получаемых на их основе гетерогенных золь-гель систем приведена на Рис. 1.

Для получения легированных кремнезольей использовалась 2-х стадийная методика синтеза: сначала осуществляли гидролиз тетраэтоксисилана $\text{Si}(\text{OEt})_4$ в кислой среде при недостатке, а затем при избытке воды в присутствии легирующих неорганических соединений, из которых после термической обработки должны образоваться необходимые оксиды, обеспечивающие, с одной стороны, хорошую адгезию к материалу стеклянного

баллона, а с другой стороны – заданные электрофизические параметры. При этом для достижения хорошей кроющей способности гетерогенных золь-гель систем, обеспечения однородности структуры и наибольшей гладкости поверхности покрытий варьировался состав гомогенной среды золь за счет использования различных органических растворителей (этанол, бутанол-1, глицерин, этилцеллозоль и ацетилацетон).

Концентрация в гомогенной среде золь прекурсора тетраэтоксисилана (ТЭОС) и легирующих компонентов (водо- спирторастворимых солей металлов K, Na, Al, Sn и H_3BO_3) выбирались, прежде всего, исходя из их растворимости в воде и органических растворителях.

Для увеличения толщины покрытия до 30-50 мкм, необходимой для предотвращения негативного воздействия рентгеновского излучения на баллон трубки, в легированный кремнезоль вводили высокодисперсные оксиды (Cr_2O_3 , TiO_2 , Al_2O_3), т.е. получали гетерогенную золь-гель систему – суспензию. Регулирование толщины проводили изменением соотношения кремнезоль / наполнитель. Гомогенность гетерогенных золь-гель систем достигалась посредством механического перемешивания вручную или ультразвуковым воздействием с частотой 22 кГц.

Таблица 1. Составы золь для формирования стекловидных матриц.

Исходные компоненты золь	Концентрация компонентов золь, мас.%		
	Состав 1	Состав 2	Состав 3
$Si(OC_2H_5)_4$	27,6	30	34
H_3BO_3	3	2,4	2,3
$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	2,4	2,4	2,2
$NaNO_3$	1,2	0,8	1
KNO_3	0,8	0,4	0,5
H_2O	65	64	60

Все исследованные золи и суспензии наносились на стеклянные пластины и баллоны (стекло состава С52-1) или на пластины из никеля (10 x 10 мм., для определения электрических характеристик) методом окунания, после чего подвергались обжигу в температурном интервале 500 – 900 °С. Была апробирована возможность нанесения покрытий из гетерогенных золь-гель систем на поверхности со сложным рельефом методом электрофореза. В главе дается описание методов и методик исследования физико-химических и

электрофизических свойств золь-гель систем и получаемых покрытий, использованных в настоящей работе: оптическая, электронная сканирующая и атомно-силовая микроскопия, термический, рентгенофазовый и микрорентгеноспектральный анализы, электрофизические измерения свойств композиционных покрытий и испытания готовых покрытий, которые проводились в заводских условиях на предприятии ЗАО «Светлана Рентген».

В главе 3 «Исследование физико-химических процессов, протекающих в композиционных золь-гель системах на основе тетраэтоксисилана (ТЭОС) в присутствии легирующих компонентов» исследованы процессы структурообразования и гелеобразования в золях на основе ТЭОС в присутствии неорганических соединений – нитратов металлов (K, Na, Al) и борной кислоты (H_3BO_3), а также физико-химические процессы, протекающие в сформировавшихся гелях при их термической обработке (от 80 до 900 °С). Для этого были использованы результаты феноменологических наблюдений, данные ДТА и РФА, микрорентгеноспектрального анализа, электронной сканирующей, атомно-силовой и оптической микроскопии.

Синтез базового золь. Исходя из результатов термического анализа, проведенного для трех составов (таблица 1), определена температура размягчения стеклофазы, на основании чего был выбран состав базового золь, наиболее подходящий для нанесения. Из этого золь должна формироваться стеклофаза, температура размягчения которой находится

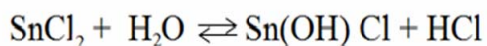
в пределах 460 – 560 °С. Стеклоянная колба баллона рентгеновской трубки имеет температуру размягчения 500 °С, воздействие выше которой приведет к разъюстировке рентгеновской трубки, поэтому важно, чтобы температура закрепления покрытия была не выше этой величины.

Синтез оловосодержащих зольей. Одной из задач исследования было получить покрытие с электрическим сопротивлением в заданном диапазоне $10^{10} - 10^{12} (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$ - ниже электрического сопротивления баллона рентгеновской трубки, для того, чтобы поверхностный и объемный заряд не скапливались на баллоне. С целью регулирования сопротивления в покрытие было предложено ввести SnO_2 , который часто используется в микроэлектронике в качестве полупроводника. Для введения соли был выбран кристаллогидрат хлорида олова $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Отличительной особенностью оксида олова является возможность существования как двухвалентной модификации (SnO), так и четырехвалентной (SnO_2), для которых характерны полупроводниковые свойства. Согласно реакции диспропорционирования, протекающей при нагревании выше 400 °С:

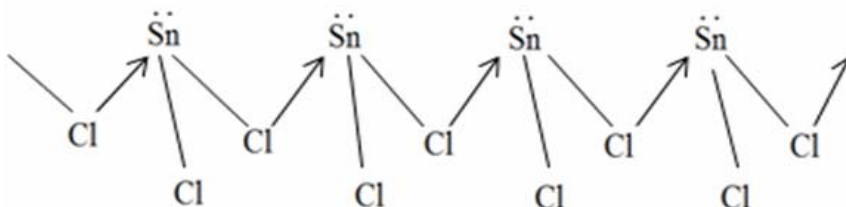


низкотемпературная фаза SnO (являющаяся полупроводником р- или n-типа с удельной проводимостью $\rho = 3,3\cdot 10^3 \text{ Ом}\cdot\text{см}$) полностью переходит в предпочтительный для наших целей диоксид олова (IV) SnO_2 (являющийся полупроводником n-типа с $\rho = 3,4\cdot 10^3 \text{ Ом}\cdot\text{см}$).

Однако при введении $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в золь возникла проблема агрегативной устойчивости золь-гель системы. При использовании в качестве основного растворителя воды уже через 1,5 часа золь полностью переходил в гель. Это явление можно объяснить тем, что в водном растворе SnCl_2 подвергается гидролизу:



По мере протекания процесса в золе могут образовываться сложные продукты гидролиза, такие как SnOH^+ , $[\text{Sn}_3(\text{OH})_4]^{2+}$ и $[\text{Sn}(\text{OH})_2\text{Cl}_2]^{2-}$, которые могут взаимодействовать между собой и склонны к образованию полимерной структуры:



Для увеличения агрегативной устойчивости зольей, которая необходима, для планомерного и воспроизводимого нанесения покрытий, были проведены исследования, выявившие влияние органических растворителей на время гелеобразования оловосодержащих зольей.

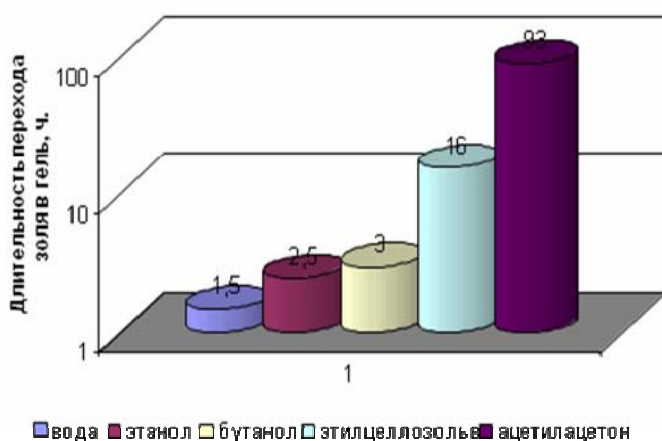


Рис. 2 Диаграмма агрегативной устойчивости оловосодержащих зольей

Согласно полученным данным, в присутствии этилцеллозоля и ацетилацетона устойчивость зольей существенно увеличивается (время гелеобразования составило 16 ч и 93 ч, соответственно) и становится вполне приемлемой для использования зольей в технологическом процессе (Рис. 2). Менее устойчивые оловосодержащие золи

образовались при использовании в качестве основного растворителя: этанола, бутанола-1 и воды.

Процесс гомогенизации суспензий. При введении высокодисперсного наполнителя в золь (Рис. 1) возникают проблемы равномерного распределения наполнителя в объеме суспензии и в покрытии. Поэтому для получения однородного покрытия перед нанесением необходимо проводить процесс гомогенизации суспензии. Среди различных методов гомогенизации нами было выбрано ультразвуковое воздействие (УЗ), как наиболее эффективный и простой в реализации метод. На Рис. 3 (а, б) приведены оптические изображения, полученные для образцов, не подвергавшихся УЗ воздействию (Рис 3 а) и после него (Рис. 3 б).

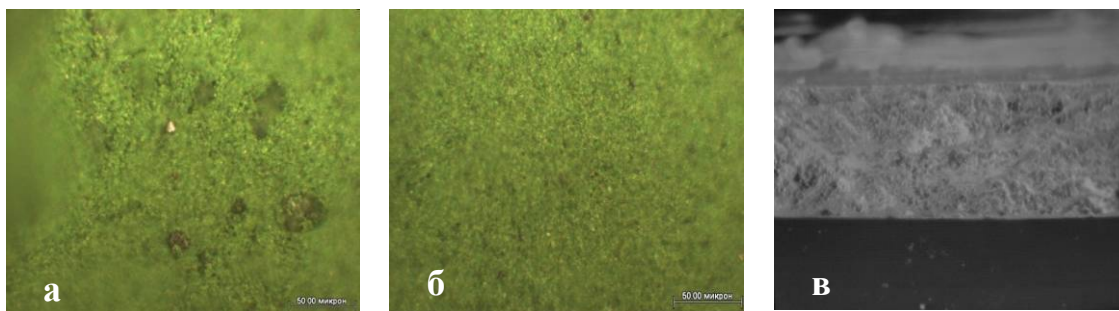
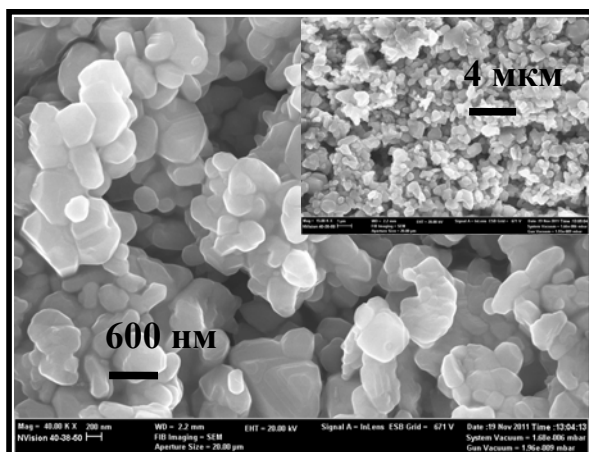


Рис 3. Оптические изображения участков поверхности композиционных покрытий, полученных без воздействия УЗ (а); при обработке суспензий УЗ (б); и растровое электронно-микроскопическое изображение скола покрытия, полученного с использование УЗ (в).

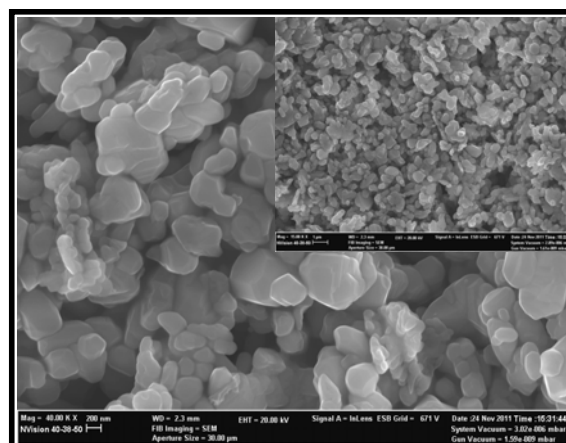
На Рис. 3 (а) видны дефекты, характерные для неоднородных покрытий, содержащих наполнитель: агломераты частиц наполнителя, поверхностные наслоения, возникшие в результате неравномерного распределения легированного кремнезоля (а затем геля) по объему покрытия. На Рис. 3 (в) приведено СЭМ изображение скола покрытия, полученного после УЗ воздействия, из которого следует что структура покрытия не только по поверхности, но и в объеме отличается однородностью: отсутствуют крупные агломераты и какие-либо расслоения. Таким образом, можно заключить, что за счет проведения операции ультразвукового воздействия равномерность распределения наполнителя в стекловидной матрице улучшается.

Исследование влияния природы растворителя на состояние поверхности покрытий. Проведены исследования по изучению влияния на состояние поверхности покрытий различных растворителей, используемых при растворении легирующих добавок (нитратов металлов и борной кислоты) до их введения в кремнезоль, полученный на 1-ой стадии гидролиза. В качестве растворителей легирующих неорганических соединений использовались: вода, этанол, этилцеллозольв и ацетилацетон. Кроме того, было изучено влияние небольших добавок глицерина. В некоторые кремнезоли, помимо нитратов К, Na, Al и бороной кислоты, вводился кристаллогидрат хлорида олова (II). Исследования проводились с использованием методов сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и микрорентгеноспектрального анализа (МРСА). Анализ СЭМ изображений поверхности покрытий показал незначительное ухудшение состояния поверхности (укрупнение и более неравномерное распределение агломератов по поверхности покрытий) в случае использования воды (Рис. 4 а) и ацетилацетона в качестве основных растворителей в гомогенной среде легированных кремнезольей. Наилучшие результаты показали суспензии на основе этанола (Рис. 4 б) и этилцеллозольва. При введении в легированные кремнезоли раствора кристаллогидрата дихлорида олова в этилцеллозольве наблюдалась интересная тенденция к структурированию частиц наполнителя в виде вытянутых цепочек. Результаты МРСА показали, что наименьшее количество остаточного углерода (после термообработки покрытий при 500 °С характерно для покрытий, полученных с использованием

легированных кремнезоль, где в качестве основных растворителей были вода или этанол. Поэтому, исходя из полученных результатов исследований (СЭМ и МРСА), можно заключить, что для синтеза защитных покрытий, применяемых в вакуумных приборах,



а)



б)

Рис. 4. СЭМ изображение поверхности покрытий, полученных из суспензий (базовый легированный кремнезоль / оксид хрома (III)), в которых основным растворителем легирующих компонентов является вода (а) и этанол (б).

наиболее перспективными являются легированные кремнезоли на основе этанола.

Исходя из литературных данных и собственного опыта, для улучшения состояния поверхности покрытий в золи вводились небольшие добавки глицерина.

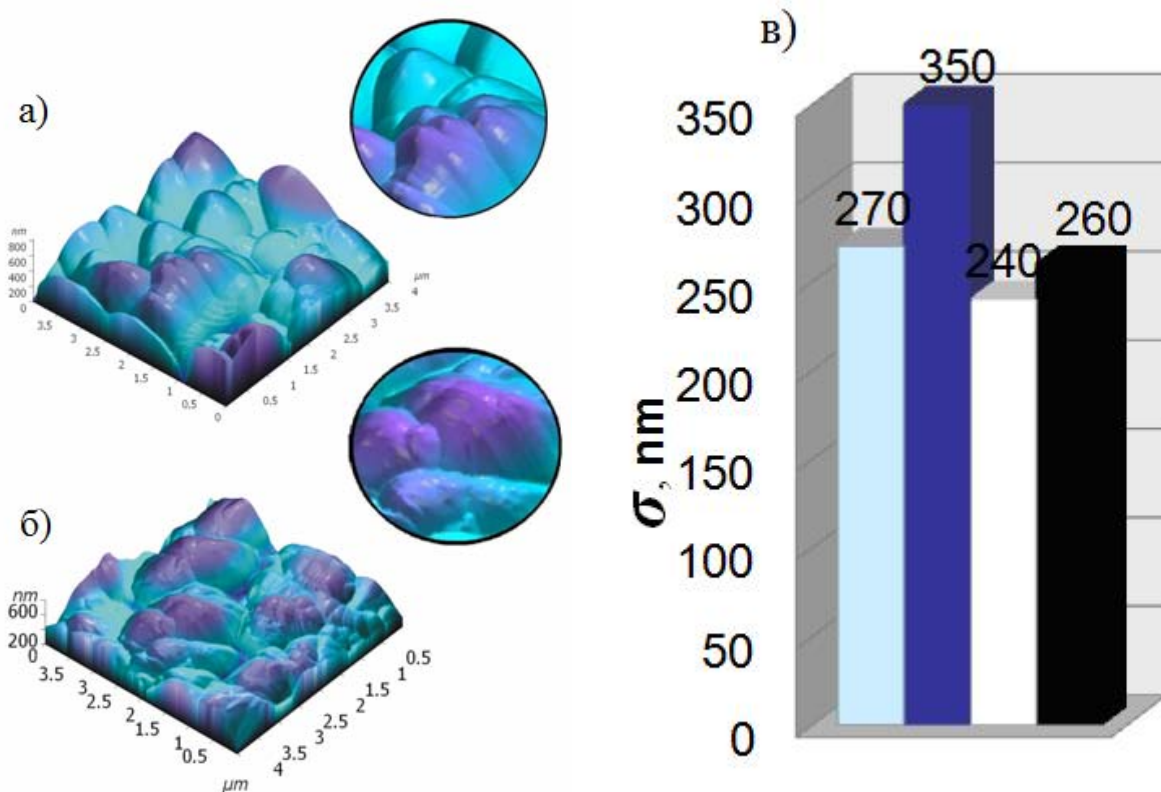


Рис.5. АСМ изображение участков поверхности стеклокерамического покрытия, синтезированного в различных условиях: а) механическое перемешивание суспензии; б) ультразвуковое диспергирование суспензии с глицерином; в) Среднеквадратичное отклонение (σ) по площади 20x20 мкм² для рельефа покрытий 4-х типов: слева направо: с глицерином; перемешивание вручную; с глицерином и УЗ воздействие; УЗ воздействие.

Для проведения более детальных исследований влияния методов гомогенизации и добавки глицерина на однородность распределения наполнителя в стекломатрице (для оценки состояния поверхности и ее шероховатости) был использован метод атомно-силовой микроскопии (АСМ).

Для исследования подготовили 4 типа образцов покрытий, которые получали из суспензии, гомогенизированной посредством механического перемешивания и посредством УЗ воздействия, модифицированием добавкой глицерина и подвергшейся воздействию сразу двух факторов (УЗ воздействие и модификация глицерином). АСМ изображения участков поверхности для двух образцов представлены на Рис. 5 (а,б). Для более точной интерпретации данных с помощью аппаратных возможностей АСМ были рассчитаны значения среднеквадратичного отклонения по площади. Полученные данные (Рис. 5 в) подтверждают положительное влияние УЗ воздействия на уменьшение шероховатости поверхности. При этом добавка глицерина также оказала положительное действие на однородность структуры и уменьшение шероховатости поверхности покрытий, сравнимое по эффекту воздействия с влиянием УЗ. При совместном действии УЗ и глицерина можно говорить о синергетическом эффекте.

Термическая обработка. Закрепление покрытий на поверхности подложки окончательно происходит при их термической обработке, которая, как это указывалось выше, не должна превышать 500 °С. Однако эксплуатация покрытий предполагается в экстремальных условиях рентгеновского излучения. Известно, что в ряде случаев при испытаниях материалов вместо радиационного воздействия их подвергают воздействию высокой температуры, моделируя, таким образом, деструктивные процессы, происходящие в материале. Поэтому представляло интерес изучить влияние высокой температуры на фазовый состав материала покрытия. Результаты рентгенофазового анализа ксерогелей, полученных из стеклообразующего золя и высушенных при температуре 60 °С, а затем подвергнутых отжигу при разных температурах приведены в Таблице 2. Из анализа полученных данных можно заключить, что образцы покрытий, полученных на основе базового кремнезоля, рентгеноаморфны вплоть до 900 °С. При температуре 900 °С начинаются процессы кристаллизации фазы, соответствующей α - кристобалиту, с сохранением 44% аморфной фазы. Процессы, происходящие при термообработке образцов покрытий, полученных на основе легированных кремнезольей, содержащих соединения олова, существенно отличаются от вышеописанных. На рентгенограммах ксерогелей, полученных из кремнезольей с добавкой олова, уже при 400 °С, наряду с аморфной фазой, происходит рост фазы, соответствующей SnO_2 и при дальнейшем увеличении температуры воздействия интенсивность рефлексов увеличивается. Однако при этом выявлен интересный факт, что степень кристалличности оловосодержащих ксерогелей, отожженных при 900 °С, почти в два раза ниже, что свидетельствует о том, что оксид олова (II) препятствует процессу кристаллизации α - кристобалита.

Таблица 2: Данные рентгенофазового анализа для ксерогелей, полученных из легированных кремнезольей разного состава.

Дополнительная добавка в базовом легированном кремнезолье	Температура термообработки, °С		
	400	600	900
—	Аморфная фаза	Аморфная фаза	α - кристобалит, $\alpha=56\%$, аморфная фаза
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Аморфная фаза, SnO_2	Аморфная фаза, SnO_2	α - кристобалит, SnO_2 $\alpha=23\%$, аморфная фаза

Примечание: α – степень кристалличности.

Таким образом, добавка олова способствует сохранению стеклофазы, противодействует процессам зарухания стекла, что должно положительно сказаться на увеличении срока службы стеклянных баллонов рентгеновских ламп.

Для характеристики физико-химических процессов, протекающих в ксерогелях, полученных из оловосодержащих золей, позволяющих получать покрытия в системе: $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O} - \text{SnO}_2$, был использован термический анализ. Результаты эксперимента для ксерогелей (Рис. 6) на основе золей с различными растворителями (вода, ацетилацетон, этилцеллозольв, этанол) показали, что в присутствии избытка органических растворителей этанола, этилцеллозоля и ацетилацетона наблюдаются множественные эндотермические эффекты, что говорит о многоступенчатом процессе деструкции образовавшихся органосилоксанов. Потеря массы (Δm) в образцах, полученных с ацетилацетоном и этилцеллозольвом, составляет 50 и 45 %, соответственно, что почти в два раза больше, чем при использовании в качестве растворителя воды и спирта (38 и 25 %). Температура начала стеклообразования сдвигается в область меньших температур в следующей последовательности: этанол – вода – этилцеллозольв – ацетилацетон.

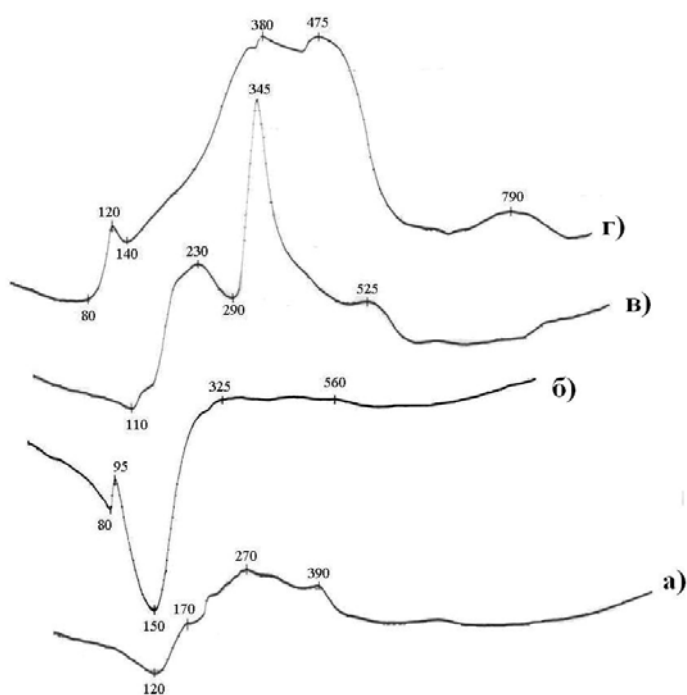


Рис. 6. Результаты дифференциально термического анализа для оловосодержащих ксерогелей, полученных на основе разных растворителей: а) этанола; б) воды; в) этилцеллозоля и г) ацетилацетона.

Для интерпретации физико-химических процессов, происходящих при нагревании оловосодержащих ксерогелей, был проведен РФА при разных температурах термообработки. Согласно данным, полученным при температурах 80 °С, 350 °С, 650 °С и 900 °С (Рис. 7) можно заключить, что ксерогель, полученный из золя на основе воды, на протяжении всей термической обработки остается практически рентгеноаморфным. Лишь при температуре 350 °С обнаружены следы фазы, соответствующей NaNO_3 . Для сравнения – в ксерогелях на основе этилцеллозоля и ацетилацетона эта же фаза обнаружена при более низкой температуре 280 °С.

Оловосодержащий ксерогель, полученный из кремнезоля с использованием преимущественно этанола,

также является рентгеноаморфным вплоть до 900 °С. При этом можно отметить незначительное смещение аморфного пика (2-3 градуса).

Наиболее интересные взаимодействия протекают в ксерогелях, полученных с использованием этилцеллозоля и ацетилацетона. Уже при минимальных температурах (80 и 150 °С) на рентгенограммах присутствуют рефлексы, соответствующие фазе NaNO_3 . При этом, в составах, полученных на основе этилцеллозоля, они более интенсивные, чем в случае ацетилацетона. Широкий пик, наблюдаемый при температурах 80 и 150 °С, располагающийся в области $2\Theta = 14$ градусов, определить не удалось, уже при 150 °С он почти полностью исчезает. В области температур 280 – 600 °С на рентгенограммах присутствуют рефлексы, соответствующие гипонитриту натрия, постепенно ослабевающие с повышением температуры.

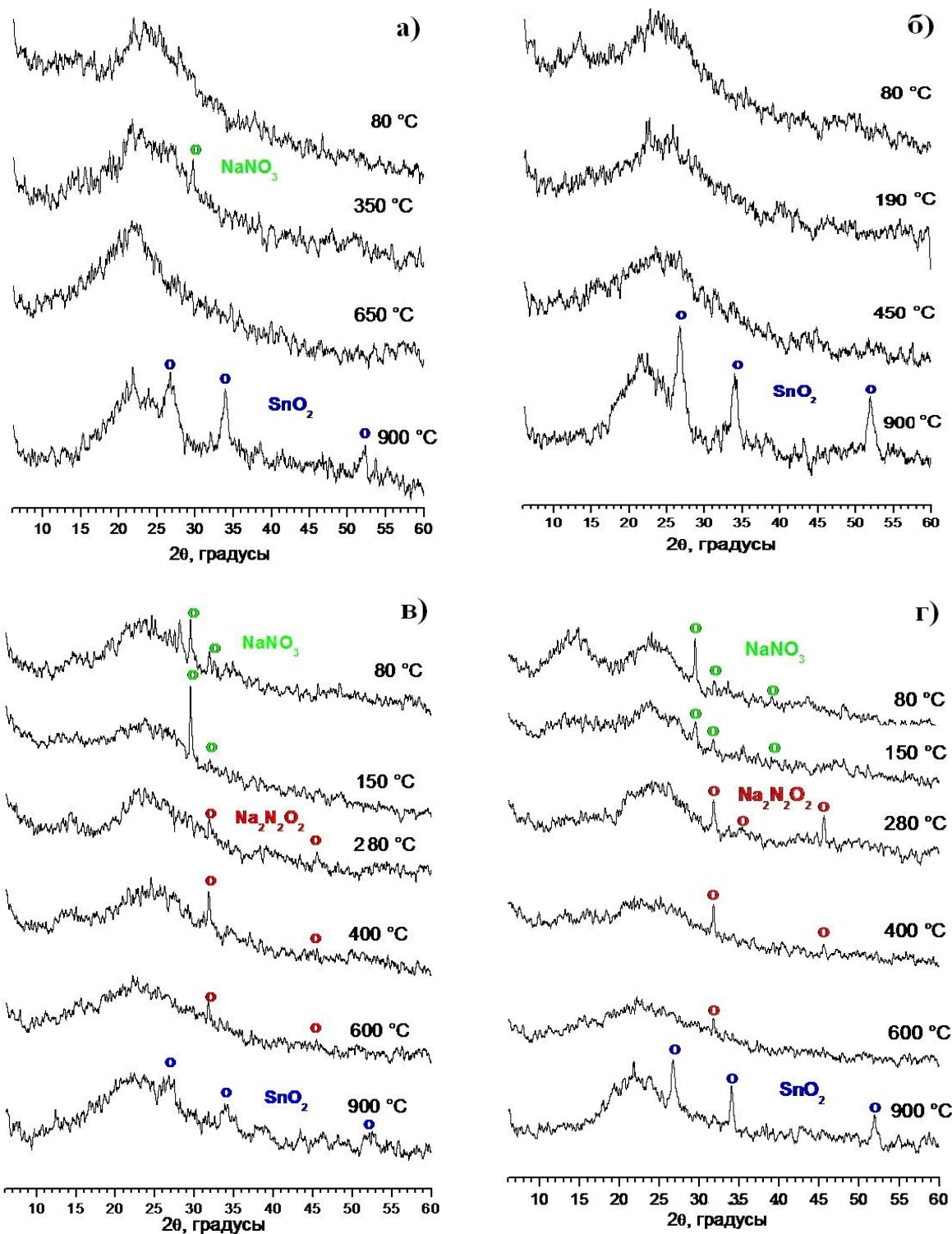


Рис. 7. Рентгенофазовый анализ оловосодержащих ксерогелей, полученных на основе разных растворителей в интервале температур 80 – 900 °С для: а) воды; б) этанола; в) этилцеллозоля и г) ацетилацетона.

На Рис 7, представлены рентгенограммы ксерогелей, полученных с использованием различных растворителей, термообработанных при наиболее высокой температуре 900 °С. Для всех образцов, кроме аморфной фазы, на рентгенограмме присутствуют пики, соответствующие фазе SnO_2 , отличающиеся по интенсивности. В случае использования в качестве растворителя этилцеллозоля, фаза SnO_2 является наноразмерной. В ксерогеле на основе ацетилацетона, обнаружены рефлексы, предположительно относящиеся к фазе кристобалита.

Диэлектрические свойства покрытий. Исследована зависимость пробивного напряжения композиционных покрытий от используемого наполнителя. Диэлектрическая прочность в этом случае полностью определяется свойствами наполнителя и возрастает в следующей последовательности (Рис. 8): Cr_2O_3 , TiO_2 , Al_2O_3 . Интересным и полезным моментом явилось обнаружение явления увеличения диэлектрической прочности при введении в золь небольшой добавки глицерина (~1 мас. %). Это может быть связано с улучшением однородности структуры покрытия, более равномерным распределением наполнителя в стекломатрице и лучшим его закреплением в стекловидной матрице (см. Рис. 5 б, в).

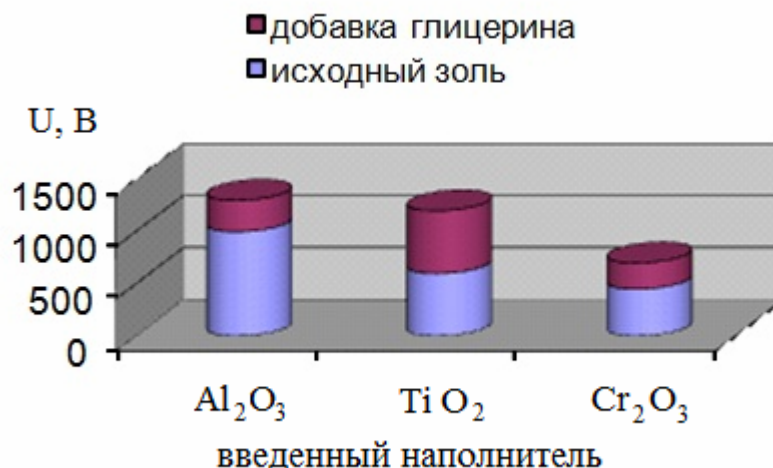


Рис. 8. Гистограмма, иллюстрирующая зависимость пробивного напряжения диэлектрических композиционных покрытий, полученных на никелевой подложке из суспензий (легированный кремнезоль/оксидный высокодисперсный наполнитель), от выбора наполнителя.

Таким образом, выбирая тот или иной наполнитель, можно получать покрытия с заданной электрической прочностью.

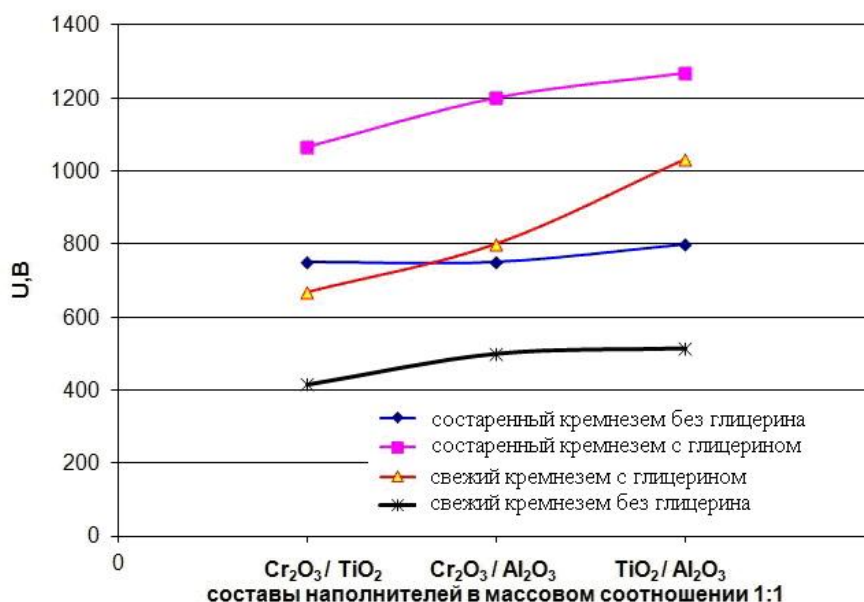


Рис. 9. Зависимость пробивного напряжения покрытий от состава и условий приготовления кремнезелей

9). При использовании хорошо «созревшего» кремнезоля, выдержанного в течении месяца, т.е. состаренного кремнезоля с хорошо сформировавшейся силоксановой сеткой, значения электрической прочности покрытий получаются выше в среднем на 25 %.

В процессе исследований был выявлен интересный факт, что на диэлектрическую прочность покрытий существенное влияние оказывает время созревания кремнезоля на 1-ой стадии кислого гидролиза, т.е. степень полноты протекания гидролитической поликонденсации ТЭОС в водно-спиртовой кислой среде при недостатке воды (Рис.

На основании комплекса проведенных исследований выбран оптимальный состав золь, определены режимы формирования покрытий. Разработанная технология получения защитных покрытий внедрена в технологический процесс производства рентгеновских трубок, используемых в установках для контроля багажа и грузов, на предприятии ЗАО «Светлана Рентген» (Акт внедрения).

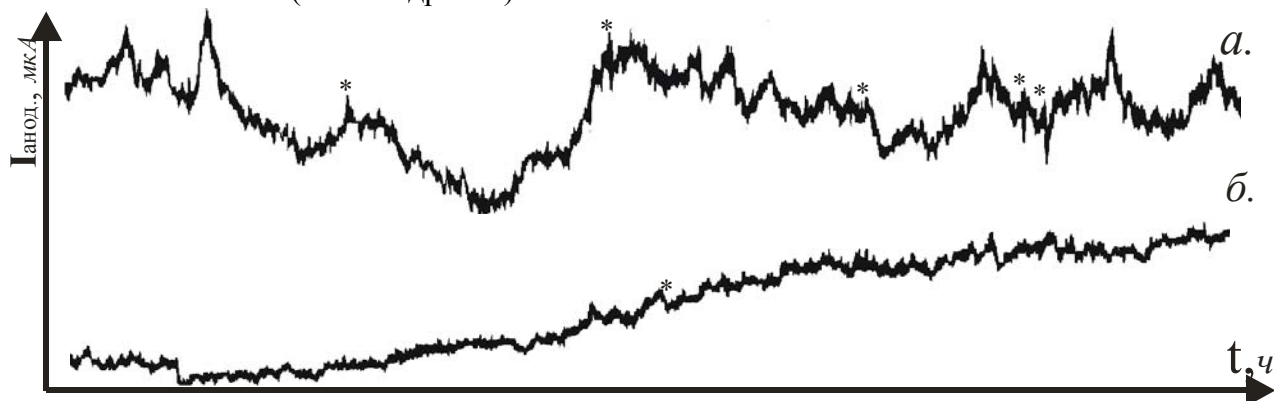


Рис. 10 Сравнительные анодные характеристики изделий с защитными покрытиями:
а.) – серийное изделие до внедрения, б.) – изделие с разработанным композиционным диэлектрическим покрытием.

На Рис. 10 приведены результаты сравнительных исследований анодных характеристик серийных изделий, полученных по ранее использованной технологии, и опытной партии изделий с разработанным композиционным покрытием, из которых виден положительный эффект, характеризующий динамику изменения величины анодного тока.

В Таблице 3 представлены результаты испытаний диэлектрических композиционных покрытий, проводимые в заводских условиях на предприятии ЗАО «Светлана Рентген», из которых следует, что использование разработанного покрытия позволяет увеличить выход годной продукции.

Таблица 3 Результаты сравнительных испытаний для баллонов рентгеновских трубок с ранее использовавшимся и с разработанным покрытиями (для 2х партий)

Партия №1				
Статистика	Для разработанного покрытия		Для ранее использовавшегося покрытия	
	Количество, шт.	%	Количество, шт.	%
Всего поступило	38	100	34	100
Годных на 160 кВ	28	73,7	18	52,9
Брак	10	26,3	16	47,7
Партия №2				
Всего поступило	115	100	115	100
Годных на 160 кВ	91	79.1	79	68.7
Брак	24	20.9	32	31.3

ВЫВОДЫ

1. Впервые установлены физико-химические и технологические закономерности золь-гель синтеза композиционных диэлектрических покрытий, полученных на основе тетраэтоксисилана (ТЭОС), гидролизованного в среде различных органических растворителей в присутствии легирующих неорганических соединений В, Na, Al, K, Sn, и

высокодисперсных наполнителей (Cr_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2). На основе полученных данных разработана технология получения защитных покрытий толщиной 30-50 мкм на стеклянных баллонах рентгеновских трубок.

2. Выявлено, что в присутствии кристаллогидрата хлорида олова $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ более, чем в 100 раз (1,5 часа против 9 суток) происходит ускорение процессов структурообразования и гелеобразования в легированных кремнезольях на основе ТЭОС, гидролизованного в кислой среде при $\text{pH} \sim 2-3$.

3. Установлено, что осуществление гидролитической поликонденсации ТЭОС в среде алифатических органических растворителей этанола или этилцеллозольва (моноалкилового эфира этиленгликоля) и в присутствии небольших добавок глицерина (~ 1 мас.%) способствует уменьшению агломерации наполнителя, улучшает равномерность его распределения в силикатной матрице. Аналогичное воздействие оказывает ультразвуковая гомогенизация гетерогенных золь-гель систем. Совместное действие малых добавок глицерина и ультразвуковая обработка суспензий уменьшают шероховатость поверхности покрытий на $\sim 70\%$.

4. Обнаружено, что введение в золи на основе ТЭОС хлорида олова $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ предотвращает нежелательное явление кристаллизации стеклофазы в композиционном покрытии (количество кристобалита уменьшается в 2 раза), проявляющееся при высокотемпературной обработке 900°C .

5. Выявлено, что степень полноты протекания гидролитической поликонденсации ТЭОС в водно-спиртовой кислой среде существенно влияет на диэлектрические свойства покрытий. Использование состаренного кремнезоля с хорошо сформировавшейся структурой, а также небольшие добавки в легированные кремнезоли глицерина (~ 1 мас.%) позволяют на 30 - 60% увеличить диэлектрическую прочность получаемых покрытий.

6. Определена зависимость диэлектрической прочности покрытий от материала высокодисперсного оксидного наполнителя, она увеличивается в ряду: Cr_2O_3 - TiO_2 - Al_2O_3 .

7. Показано, что разработанная золь-гель технология получения композиционных диэлектрических покрытий на основе легированных кремнезольей с высокодисперсным оксидным наполнителем позволила увеличить выход годной продукции в серийном производстве рентгеновских трубок с рабочим напряжением 160 кВ.

Основные публикации по теме диссертации

1. Хашковский С.В., Шорников Р.С., Шилова О.А., Полякова И.Г. Физико-химические свойства композиционных стеклокерамических покрытий, полученных из золь-гель систем: легированный кремнезоль – оксид хрома // Физ. и хим. стекла. 2010. Т.36. № 4. С. 555 – 564.

2. Шилова О.А., Хашковский С.В., Тарасюк Е.В., Хамова Т.В., Шорников Р.С. // Композиционные стеклокерамические покрытия, получаемые из гетерогенных золь-гель систем // Перспективные материалы. Специальный выпуск. 2008. № 6, часть 2. С. 103-108.

3. Хашковский С.В., Шилова О.А., Шорников Р.С., Тарасюк Е.В. Композиционные стеклокерамические покрытия для электротехники, получаемые из гетерогенных золь – гель систем // Электрическая изоляция - 2010 (Сб. научн. тр. V Межд. научно-техн. конф.), СПб: СПбГПУ, 2010, С. 140-142.

4. Шорников Р.С., Хашковский С.В., Пугачев К.Э., Шилова О.А. Исследование морфологии поверхности наноструктурированных стеклокерамических электроизоляционных покрытий // Международный форум по нанотехнологиям «Rusnanotech'09» (Тезисы докл. Международного конкурса научных работ молодых ученых), М.: Роснанотех. 2009. С. 676 - 677.

5. Хашковский С.В., Шилова О.А., Шорников Р.С. Стеклокерамические покрытия для защиты диэлектрической оболочки рентгеновских трубок от поверхностного пробоя, полученные с использованием элементов золь-гель технологии // Высокие технологии в промышленности России (Матер. 14 межд. научно-технической конф.), Москва: Техномаш.

2008, С. 288-291.

6. Шорников Р.С., Шилова О.А., Хашковский С.В., Силин Р.А., Брусиловский Г.Л. Использование золь-гель технологии для получения диэлектрических покрытий для защиты баллонов рентгеновских трубок // Физика диэлектриков «Диэлектрики – 2008» (Матер. 11 межд. конф.), СПб 2008, том 2, С. 194-195. 4.

7. Шорников Р.С. Золь-гель синтез микро- и наноструктурированных стеклокерамических электроизоляционных покрытий для стеклянных баллонов рентгеновских трубок // Международный форум по нанотехнологиям «Rusnanotech'08» (Тезисы докладов международного конкурса научных работ молодых ученых). М.: Роснанотех. 2008. С. 233-235.

8. Шорников Р.С., Шилова О.А., Хашковский С.В. Неорганические и гибридные электроизоляционные материалы, получаемые золь-гель методом, для электротехнических и электронных устройств // XII молодежная научная конференция в рамках Российской конференции - научной школы молодых ученых «Новые материалы для малой энергетики и экологии. Проблемы и решения», посвященной 80-летию академика Я. Б. Данилевича. Тезисы докладов, СПб.: ИХС РАН, 2011г. С. 7.

9. Шорников Р.С., Хашковский С.В. Методы и подходы оптимизации условий золь-гель синтеза стеклокерамических защитных покрытий // Первая всероссийская конференция "Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем". Тезисы докладов. СПб. ИХС РАН. 2010г. С. 51.

10. Shornikov R.S., Hashkovskii S.V., L.P. Efimenko, K.E. Pugachev Emergence of new configurations on surface of high disperse Cr_2O_3 encapsulated in sol-gel derived nanostructural silicate matrices // Information and structure in the nanoworld. Conference materials: Program and Abstracts. St.Petersburg. 2009. P.65-66.

11. Шорников Р.С., Шилова О.А., Хашковский С.В., Прохорова О.С. Золь-гель синтез оксидных электроизоляционных покрытий для стеклянных рентгеновских трубок // 11 научная молодежная школа по твердотельной электронике "Нанотехнологии, наноматериалы, нанодиагностика. Тезисы докладов, СПб. СПбГЭТУ «ЛЭТИ». 2008 С. 67-68.