



Высокотемпературная эмаль и алюмооксидный керамический материал для изоляции спирали нагревателя сферического ионизатора масс-спектрометра

В. Г. Евтухов¹⁾, В. Б. Москаленко²⁾, П. Е. Самойлов³⁾, И. Г. Чижов⁴⁾,
А. И. Шкурят⁵⁾, С. И. Бугаёв⁶⁾, Ю. А. Павленко⁷⁾

¹⁾ Сумский государственный университет, ул. Римского-Корсакова, 2, 40007, Сумы, Украина
^{2), 3), 4), 5), 6), 7)} Институт прикладной физики НАН Украины,
ул. Петропавловская, 58, 40000, Сумы, Украина

Article info:

Paper received:

The final version of the paper received:

Paper accepted online:

11 May 2014

15 September 2014

07 November 2014

Correspondent Author's Address:

¹⁾ v-evtyhov@yandex.ru

²⁾ moskalenko@ipflab.sumy.ua

³⁾ samojlov@anonim.net

⁴⁾ chuzhov@ipfcentr.sumy.ua

⁵⁾ shkyrat@ipfcentr.sumy.ua

⁶⁾ bugoj@anomin.ua

⁷⁾ pavlenko@ipfcentr.sumy.ua

В настоящее время актуальной задачей является создание керамических изоляционных материалов с температурным коэффициентом линейного расширения (ТКЛР), равным ТКЛР изолируемых деталей.

В статье рассмотрены вопросы определения состава высокотемпературной эмали и изолирующего керамического материала, рассчитаны их ТКЛР. Определены зависимости усадки керамического материала от размера частиц оксида алюминия, найдены оптимальные размеры этих частиц и соотношение между твердой и жидкой составляющими в процессе обжига. При спекании предложенного материала образуется двухфазная система, состоящая из зерен оксида алюминия с размером частиц 20...25 мкм и стеклофазы состава Al_2O_3 , SiO_2 , B_2O_3 и Na_2O с изначальными размерами частиц в пределах 1...2 мкм.

В результате проведенных исследований разработан состав высокотемпературной эмали для изоляции корпусов ионизаторов масс-спектрометров от нагревательных элементов, а также состав изолирующего керамического материала, имеющего ТКЛР равные ТКЛР молибдена и не имеющего усадки при спекании.

Ключевые слова: керамический изоляционный материал, температурный коэффициент линейного расширения, процесс обжига, высокотемпературная эмаль, масс-спектрометр.

1. ВВЕДЕНИЕ

В различных отраслях промышленности все шире начинают применяться нано-технологии, внедрение которых невозможно без всестороннего анализа изотопного состава применяемых веществ.

Создание приборов нового поколения для сверхчувствительного анализа изотопного состава вещества, когда концентрация радиоактивного изотопа может составлять 10^{-12} – 10^{-14} в сравнении с основным изотопом, требует развития новых направлений в машиностроении, разработки новых материалов с высоким уровнем физико-механических и эксплуатационных свойств [1]. Например, для работы ионизатора ускорительного масс-спектрометра (рис. 1), который фокусирует полусферической поверхностью на мишени-образце поток ионов цезия Cs^+ в вакууме ($1 \cdot 10^{-7}$ Па), необходимо обеспечить температуру поверхности ионизатора в диапазоне 1100–1150 °С [2].

Корпус 1 и спираль 2 нагревателя рассматриваемого ионизатора выполнены из молибдена МЧ, при

этом спираль 2 одним концом приварена к корпусу 1, а другой конец спирали выводится из полости нагревателя через отверстие в керамическом изоляторе 4. Три ввода 3 напряжения приварены к корпусу 1 с шагом 120° [3]. Материал молибденовой спирали при нагреве в вакууме испаряется, что может привести к короткому замыканию витков и выходу из строя не только ионизатора, но и всего дорогостоящего масс-спектрометра. Поэтому полость корпуса 1 со спиралью 2 необходимо заполнить керамической массой 6, изолирующей витки спирали. Кроме того, для изоляции спирали 2 от корпуса 1 последний нужно дополнительно покрыть высокотемпературной электроизоляционной эмалью 5.

Зарубежные аналоги ионизаторов изготавливаются с использованием дорогостоящих высокотемпературных вакуумных печей, а изолирующий слой на корпус наносится с помощью плазменно-детонационного напыления керамики. В итоге, такие ионизаторы по стоимости обходятся с доставкой на порядок дороже предлагаемого.

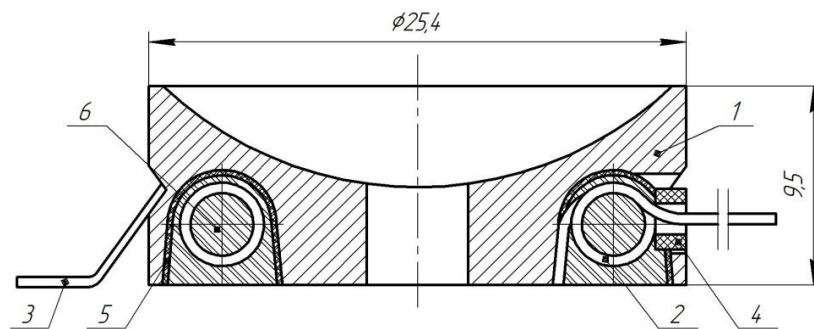


Рис. 1. Ионизатор ускорительного масс-спектрометра: 1 – корпус; 2 – спираль нагревателя; 3 – вывод; 4 – изолятор; 5 – слой изолирующей эмали; 6 – керамический материал

И тем не менее изолирующий слой загрязняется элементами эродирующего электрода, что снижает эффективность защитного покрытия и эксплуатационную надежность ионизатора в целом.

Целью работы является разработка состава высокотемпературной эмали для изоляции корпусов ионизаторов масс-спектрометров от нагревательных элементов, а также состава изолирующего керамического материала, имеющего температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) равный ТКЛР молибдена и не имеющего усадки при спекании.

2. ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Известные высокотемпературные эмали имеют ТКЛР значительно отличающийся от ТКЛР молибдена, что приводит к растрескиванию и скалыванию эмали от корпуса ионизатора, нарушению целостности изоляционного слоя [4]. В то же время известно, что оксид алюминия имеет ТКЛР близкий к ТКЛР молибдена. Поэтому именно оксид алюминия был выбран в качестве основы для эмали.

В ходе предварительных исследований в состав эмали вошли (в мас. %): оксид алюминия Al_2O_3 – 50...55 %; оксид кремния SiO_2 – 25...30 %; оксид натрия Na_2O – 10...14 %, оксид бора B_2O_3 – 4...6 % и оксид калия K_2O – 3...5 %.

Приготовление шликера и подготовка поверхности эмалируемого изделия выполнялось по существующим методикам [4], используемым в технологии эмалирования. Для приготовления 100 г шихты (в пересчете на сухие вещества) отвешивались оксиды элементов (ХЧ) в количестве: Al_2O_3 – 50...55 г; SiO_2 – 25...30 г; Na_2O – 10...14 г, B_2O_3 – 4...6 г, K_2O – 3...5 г. Шихту для эмали получали отдельным измельчением порошков в неводной среде до такой дисперсности, при которой содержание частиц размером, не превышающим 2 мкм, составляло не менее 95 об. %. После этого порошки смешивались и добав-

лялось 50 г этилового спирта. В результате параметры готового шликера составляют по объемной массе: 1,48 – 1,50 г/см³, по консистенции: 4,0 – 4,2 г/дм².

Приготовленный шликер наносили на поверхность камеры нагревателя ионизатора и производили его сушку при температуре 100 °С. Обжиг приготовленной смеси осуществляли в защитной среде аргона при температуре 1380 °С.

Необходимый оптимальный состав эмали был определен экспериментально (в мас. %): оксид алюминия Al_2O_3 – 53 %, оксид кремния SiO_2 – 27 %, оксид натрия Na_2O – 11 %, оксид бора B_2O_3 – 5 %, оксид калия K_2O – 4 %. Критерием оптимальности было требование обеспечения равенства ТКЛР с молибденом и отсутствие усадки при спекании.

При расчете ТКЛР эмали учитывались исследования Аппена А. А. [6], экспериментально показавшего, что температурный коэффициент линейного расширения зависит от химического состава стеклофазы: ТКЛР эмали понижается при повышении содержания в ней оксидов Al_2O_3 , B_2O_3 ; сильно увеличивают ТКЛР эмалей щелочные оксиды K_2O , Na_2O .

Определение ТКЛР по Кингери У. Д. [7] проводилось с учетом того, что термическое расширение сложных веществ, например полифазной керамики, не является аддитивным, но в некоторых случаях оно может быть рассчитано по сумме свойств отдельных фаз. Например, для тел с непрерывной структурой ТКЛР (α) рассчитывают по формуле:

$$\alpha = \sum \alpha_i n_i / 100, \quad (1)$$

где α – приближенно-усредненная парциальная величина влияния i -го компонента (его вклад в α стекла); n_i – массовое процентное содержание i -го компонента.

Для определения ТКЛР предложенной эмали в интервале температур 20 – 1400 °С мы воспользовались экспериментальными данными Аппена А. А. для оксидов в полифазной эмали (10⁻⁷°С⁻¹):

$$\alpha (Al_2O_3) = -30; \alpha (SiO_2) = 25; \alpha (Na_2O) = 390; \alpha (B_2O_3) = -28; \alpha (K_2O) = 490. \quad (2)$$

В итоге, ТКЛР эмали:

$$\alpha = \{ [53 \cdot (-30) + 27 \cdot 25 + 11 \cdot 390 + 5 \cdot (-28) + 4 \cdot 490] / 100 \} \cdot 10^{-7} (^\circ C^{-1}) = 5,195 \cdot 10^{-6} (^\circ C^{-1}) \approx 5,2 \cdot 10^{-6} (^\circ C^{-1}). \quad (3)$$

Таким образом, расчетный ТКЛР предложенной эмали равен $5,2 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ C^{-1}$.

ТКЛР образца эмали, определенный экспериментально на dilatометре ДКВ-4 так же оказался равным $5,2 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ C^{-1}$.

Таким образом ТКЛР предлагаемого состава эмали $5,2 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ C^{-1}$. Он отличается от ТКЛР молибдена всего на $0,2 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ C^{-1}$. Плотность эмали составила 2560 кг/м³.

Известно, что при нагреве в присутствии кислорода молибден становится хрупким, а при 700 °С окисляется до оксида молибдена. Поэтому предлагаемую эмаль можно использовать еще и для создания защитного слоя на поверхности молибдена при горячей штамповке, и в качестве защитного слоя на поверхностях изделий из молибдена для их защиты от окисления при кратковременном нагреве в атмосфере до температуры 600...900 °С. Более того, эмаль можно использовать для создания электроизоляционного слоя на поверхности не только молибдена, но и сплава НК29 (ковара).

Предлагаемая технология изготовления изолирующей эмали и керамического материала ионизатора масс-спектрометра от отличие от зарубежного метода плазменно-детонационного напыления в 10 – 15 раз дешевле и позволяет избежать загрязнения элементами эродирующего электрода.

Для оценки эксплуатационной надежности предлагаемого состава эмали были проведены сравнительные испытания с грунтовыми эмалями ЭСГ-31 и ЭСГ-53 ГОСТ 24405. Образцы в форме диска из молибдена диаметром 16 мм и толщиной 4 мм покрытые эмалью ЭСГ-53 выдержали 8 теплосмен 20 – 1200 °С до растрескивания покрытия. На аналогичном образце, покрытом ЭСГ-31, при 1200 °С произошло обгорание эмалевого покрытия. Термостойкость предлагаемого состава эмали составила 20...25 теплосмен (20 – 1200 °С), что соответствует термостойкости зарубежных аналогов эмали.

Керамический материал для заполнения полости корпуса ионизатора, где размещается спираль нагревателя, также должен иметь ТКЛР равный температурному коэффициенту линейного расширения молибдена и не иметь усадки при спекании, чтобы не вызвать отрыва спирали от корпуса.

Очевидно, что такая керамика должна разрабатываться также на основе оксида алюминия, имеющего ТКЛР близкий к температурному коэффициенту линейного расширения молибдена. Но все известные керамические материалы имеют при спекании определенную усадку [5].

Исходя из этого, было предложено обеспечить отсутствие усадки при спекании за счет создания двухфазного керамического материала из оксида алюминия определенного гранулометрического состава и стеклофазы состава: Al_2O_3 , SiO_2 , B_2O_3 и Na_2O .

Керамический материал, изолирующий витки спирали нагревателя друг от друга в зарубежных аналогах, представляет собой порошок оксида алюминия, сплавленного в местах касания частиц друг с другом. Температура плавления оксида алюминия превышает 1700 °С, поэтому для изготовления ионизатора и применяется высокотемпературная вакуумная печь. При использовании предложенного состава керамического материала удалось снизить температуру спекания до 1380 °С, поскольку частицы оксида алюминия не сплавляются в местах соединения друг с другом, а соединяются при помощи стеклофазы, образующейся из добавок с иным, более тонким гранулометрическим составом.

Шихту для стеклофазы, как и в предыдущем случае, получали раздельным измельчением порошков

в неводной среде до такой дисперсности, при которой содержание частиц, размером, не превышающим 2 мкм, составляло не менее 95 об. %, с последующим смешением порошков, заполнением термической камеры молибденового корпуса ионизатора и спеканием. Спекание осуществляли в защитной среде аргона на экспериментальной установке ИПФ4.474.002 при температуре, близкой к температуре появления расплава стеклофазы (1380 °С).

В ходе предварительных исследований было определено, что на подбор керамического материала, у которого отсутствует усадка при спекании, наибольшее влияние оказывает гранулометрический состав оксида алюминия. Исследовалась усадка образцов с начальными размерами: диаметр – 16 мм, высота – 5 мм и изменением размеров частиц Al_2O_3 в пределах от 5 до 40 мкм. Практически полное отсутствие усадки удалось достичь применением частиц оксида алюминия Al_2O_3 размером в пределах 20...25 мкм (рис. 2).

При малых размерах частиц исследуемые образцы спекаются до получения необходимой конструкционной прочности при температурах от 1200 °С, при этом они имеют определенную усадку (рис. 2). Эта усадка связана с тем, что частицы оксида алюминия располагаются в образующемся расплаве стеклофазы более упорядоченно. С ростом размера частиц оксида алюминия усадка уменьшается, т.к. получающейся стеклофазы недостаточно, чтобы «компактно уложить» частицы оксида алюминия. Наконец, при размере частиц 20...25 мкм (при температуре спекания 1380 °С) наступает момент, когда частицы оксида алюминия остаются «неупорядоченными», а стеклофазы хватает лишь на то, чтобы соединить спеканием между собой эти частицы для необходимой конструкционной прочности – при этом усадка отсутствует. С дальнейшим увеличением размера частиц оксида алюминия количества стеклофазы не хватает для соединения этих частиц. Чтобы получить необходимую прочность нужно увеличивать температуру спекания. При этом начинается плавление частиц оксида алюминия на границах зерно-расплав стеклофазы. Количество стеклофазы увеличивается и начинается опять «упорядочивание» частиц оксида алюминия. Соответственно, опять начинается рост величины усадки. Кроме того, при определенной температуре (выше 1400 °С) начинается кристаллообразование в зернах оксида алюминия, сопровождающееся дополнительным увеличением размера усадки.

Рисунок 3 иллюстрирует зависимость необходимой температуры спекания (т. е. такой температуры, при которой образец получает необходимую конструкционную прочность) от размеров частиц оксида алюминия в образцах.

С увеличением размера частиц температура спекания линейно возрастает. Очевидно, что для достижения необходимой прочности в образцах с величиной зерна превышающей 25 мкм, необходима такая температура, при которой начинается кристаллообразование в зернах оксида алюминия, сопровождающееся увеличением размера усадки.

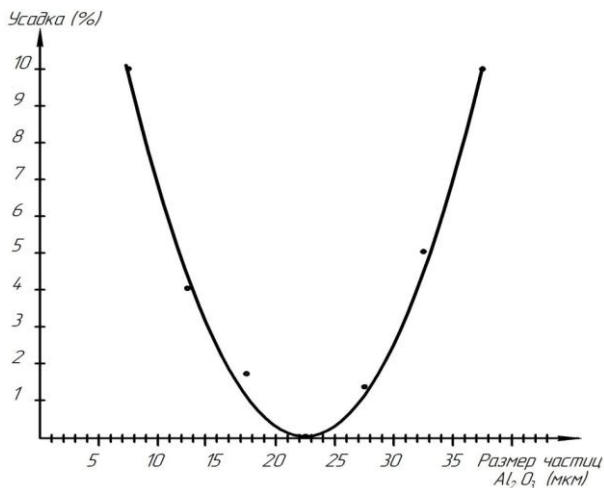


Рис. 2. Изменение усадки керамического материала в зависимости от размеров частиц оксида алюминия

В результате, при спекании предложенного материала образуется двухфазная система, состоящая из зерен оксида алюминия с размером частиц 20...25 мкм и стеклофазы состава Al_2O_3 , SiO_2 , B_2O_3 и Na_2O с изначальными размерами частиц в пределах 1...2 мкм. Такая система обеспечивает равенство температурного коэффициента линейного расширения изолятора, молибденовой спирали и корпуса ионизатора и отсутствие усадки.

Таким образом, в результате проведенных экспериментальных исследований был определен общий состав предлагаемого керамического материала, мас. %:

- оксид алюминия Al_2O_3 – 80% (в том числе с размером частиц материала 20...25 мкм - 77,5% и с размером частиц 1...2 мкм – 2,5%);
- оксид кремния SiO_2 – 15%;
- оксид бора B_2O_3 – 3,5%;
- оксид натрия Na_2O – 1,5%.

При этом, размер частиц SiO_2 , B_2O_3 и Na_2O составлял 1...2 мкм.

High temperature enamel and alumina ceramic material for insulation spiral heater spherical ionizer of mass spectrometers

V. G. Evtuhov¹⁾, V. B. Moskalenko²⁾, P. E. Samoylov³⁾, I. G. Chizhov⁴⁾,
A. I. Shkurat⁵⁾, S. I. Bugaev⁶⁾, Y. A. Pavlenko⁷⁾

¹⁾ *Sumy State University, 2, Rimsky Korsakov Str., 40007, Sumy, Ukraine*

^{2), 3), 4), 5), 6), 7)} *Institute of Applied Physics NAS Ukraine, 58, Petropavlivska Str., Sumy, 40000, Sumy, Ukraine*

Development of ceramic insulating materials with the coefficient of temperature linear expansion, equal to the coefficient of temperature linear expansion (CTLE) of isolated details is of high importance nowadays.

This article concerns questions of definition of high-temperature enamel and isolating ceramic material composition. Dependences of ceramic material shrinkage on the size of particles of oxide of aluminum are defined, the optimum sizes of these particles and a ratio between firm and liquid components in the course of roasting are found. Annealing of the suggested material results into a two-phase system consisting of grains of aluminum oxide with particles size of 20...25 microns and a glass phase of structure of Al_2O_3 , SiO_2 , B_2O_3 and Na_2O with initial size of particles within 1...2.

As a result of the conducted study the following conclusions may be drawn: the developed composition of high-temperature enamel provides reliable isolation of ionizers cases for mass spectrometers from heating elements; and the composition of an isolating ceramic material provides equality of CTLE of ceramics, of a material of the case and a heater spiral, and also no-shrink condition at agglomeration.

Key words: the ceramic insulating material, the temperature coefficient of linear expansion, firing process, high temperature enamel, mass spectrometer.

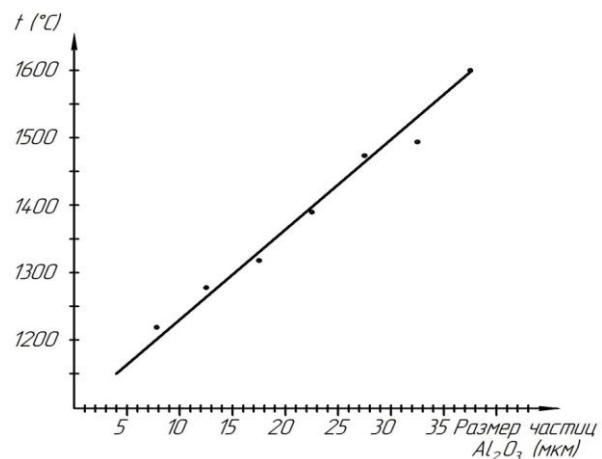


Рис. 3. Зависимость температуры спекания керамического материала от размеров частиц оксида алюминия

3. ВЫВОДЫ

Таким образом, разработаны составы высокотемпературной эмали и изолирующего керамического материала, которые обеспечивают равенство температурного коэффициента линейного расширения керамики, материала корпуса и спирали нагревателя из молибдена ионизатора масс-спектрометра.

Подбор гранулометрического состава керамического материала обеспечивает отсутствие усадки при спекании. При этом, термостойкость предложенного керамического материала, определяемая количеством выдерживаемых теплосмен, находится на уровне зарубежных аналогов, а его стоимость значительно ниже.

Все это обеспечивает надежную изоляцию корпусов ионизаторов от нагревательных элементов и их эффективную работу в масс-спектрометрах.

Високотемпературна емаль та алюмооксидний керамічний матеріал для ізоляції спіралі нагрівача сферичного іонізатора мас-спектрометра

В. Г. Євтухов¹⁾, В. Б. Москаленко²⁾, П. Є. Самойлов³⁾, І. Г. Чижев⁴⁾,
А. І. Шкурат⁵⁾, С. І. Бугайов⁶⁾, Ю. А. Павленко⁷⁾

¹⁾ Сумський державний університет, вул. Римського-Корсакова, 2, 40007, Суми, Україна
^{2), 3), 4), 5), 6), 7)} Інститут прикладної фізики НАН України, вул. Петропавлівська, 58, 40000, Суми, Україна

На цей час актуальним завданням є створення керамічних ізоляційних матеріалів з температурними коефіцієнтами лінійного розширення (ТКЛР) рівними ТКЛР ізолюваних деталей.

В статті розглянуті питання визначення складу високотемпературної емалі і ізолюючого керамічного матеріалу, розраховано їх ТКЛР. Визначено залежності усадки керамічного матеріалу від розміру частинок оксиду алюмінію, знайдено оптимальні розміри цих частинок і співвідношення між твердою та рідкою складовими в процесі обпалення. При спіканні запропонованого матеріалу створюється двофазна система, яка складається з зерен оксиду алюмінію з розмірами частинок 20...25 мкм та склофазі складу Al_2O_3 , SiO_2 , B_2O_3 і Na_2O з вихідними розмірами частинок 1...2 мкм.

В результаті проведених досліджень розроблено склад високотемпературної емалі для ізоляції корпусів іонізаторів мас-спектрометрів від нагрівальних елементів, а також склад ізолюючого керамічного матеріалу, що має ТКЛР рівний ТКЛР молібдену і не має усадки при спіканні.

Ключові слова: керамічний ізоляційний матеріал, температурний коефіцієнт лінійного розширення, процес випалення, високотемпературна емаль, мас-спектрометр.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Tuniz C. Accelerate mass spectrometry: ultrasensitive analysis for global / C. Tuniz, J. Bird. // D. Fink et al. CRC. – 1998. – P. 3.
2. Ускорительный масс-спектрометр / [Н. И. Климовский, А. Д. Гончаров, В. С. Канеев и др.] // Журнал технической физики. – 2009. – Т. 79. – Вып. 9. – С. 29.
3. Хеджес Р. Масс-спектрометрический метод радиоуглеродной датировки с использованием ускорителя / Р. Хеджес, Д. Гаулетт // Scientific American. – January, 1986. – Vol. 254. – No. 1. – P. 46.
4. Ткачев А. Г. Технология эмали и защитных покрытий.: учеб. пособие / А. Г. Ткачев, А. С. Кушнарв, А. Я. Козьярский; под ред. А. П. Зубехина. – Новочеркасск: Новочеркасск. гос. техн. ун-т, 1993. – 107 с.
5. Химическая технология керамики: учеб. пособие для вузов / [под. ред. проф. И. Я. Гузмана]. – М.: ООО РИФ «Стройматериаль», 2003. – 496 с.
6. Аппен А. А. Химия стекла / А. А. Аппен. – Л.: Химия, 1974. – 352 с.
7. Кингери У. Д. Введение в керамику / У. Д. Кингери. – М.: Стройиздат, 1967. – 500 с.

REFERENCES

1. Tuniz C., Bird J. (1998). D. Fink et al. CRC, pp. 3.
2. Klimovskiy N. I., Goncharov A. D., Kaneev V. S. i dr. (2009). Zhurnal tehnichekoj fiziki. Issue 79, Vol. 9, pp. 29. [in Russian].
3. Hedzhes R., Gaulett D. (1986). Scientific American. Vol. 254, Issue 1, pp. 46.
4. Tkachev A. G., Kushnarev A. S., Kozyarskiy A. Ya.; pod red. A. P. Zubechina. (1993). Tehnologiya emali i zaschitnyih pokryitij: ucheb. Posobie. Novoherkassk, Novoherkassk. gos. tehn. un-t, 107 p. [in Russian].
5. Guzman I. Ya. Himicheskaya tehnologiya keramiki: ucheb. posobie dlya vuzov. (2003). M., ООО RIF «Stroymateri-alyi», 496 p. [in Russian].
6. Appen A. A. (1974). Himiya stekla. L., Himiya, 352 p. [in Russian].
7. Kingeri U. D. (1967). Vvedenie v keramiku. M., Stroyizdat, 500 p. [in Russian].