

УДК 666.651

Д-р техн. наук Г.В. Лисачук, канд. техн. наук Р.В. Кривобок, А.В. Захаров,
д-р техн. наук Е.Ю. Федоренко, М.С. Прыткина, А.В. Рябинин

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА СПЕКАНИЯ Sr-КЕРАМИКИ ПУТЕМ ВВЕДЕНИЯ МИНЕРАЛИЗАТОРОВ СПЕКАНИЯ

Обоснованы теоретические и технологические принципы низкотемпературного синтеза стронциевого анортита с целью получения стронциевой керамики с заданными радиофизическими свойствами. Приведены результаты исследований влияния минерализующих добавок на спекание и фазообразование композиций системы $SrO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$.

Обґрунтовано теоретичні та технологічні принципи низькотемпературного синтезу стронцієвого анортиту з метою отримання стронцієвої кераміки із заданими радіофізичними властивостями. Досліджено вплив домішок, що мінералізують, на спікання та фазоутворення композицій системи $SrO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$.

Theoretical and technological principles of low-temperature synthesis of strontium anorthite to obtain strontium ceramics with pre-set radiophysical properties have been justified. Influence of the mineralizing additives on the sintering and phase formation of composition of $SrO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ system has been studied.

Введение

Перспективность использования стронциевого полевого шпата (моноклинная форма) для ракетной и космической техники определяется его высокой температурой плавления, пониженным коэффициентом термического расширения, низкими значениями диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь в широком температурном и частотном диапазонах электромагнитных волн. Проведено много работ по исследованию образования стронциевого полевого шпата (SAS) при пониженных температурах синтеза такими учеными, как Song Chen, Mareta, Long-Gonzales и др. В настоящее время на основе SAS создают высокотемпературные радиопрозрачные керамические материалы для ракетной и космической техники, в частности для обтекателей антенн летательных аппаратов. Поэтому процесс синтеза SAS не потерял своей актуальности и является перспективным направлением исследований [1-5].

Методы исследований и сырьевые компоненты

Водопоглощение определяли способом гидростатического взвешивания испытуемых образцов, предварительно насыщенных водой. Для насыщения образцов водой применяли вакуумный способ. Определение и расчет свойств материалов осуществляли по ГОСТ 24409-80.

Измерение диэлектрической проницае-

мости и тангенса угла диэлектрических потерь проводили на автоматизированной установке – измеритель иммитанса E7-14 в соответствии с ГОСТ 6433.4-71.

В качестве сырьевых компонентов использовали кварц Вишневецкого месторождения, глинозем марки Г-00, углекислый стронций.

Экспериментальная часть

Наибольший интерес с точки зрения создания радиопрозрачных керамических материалов представляет трехкомпонентная система $SrO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ (рис. 1), в которой существуют следующие трехкомпонентные соединения: стронциевый полевой шпат $SrO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, геленит $2SrO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ и $6SrO \cdot 9Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$.

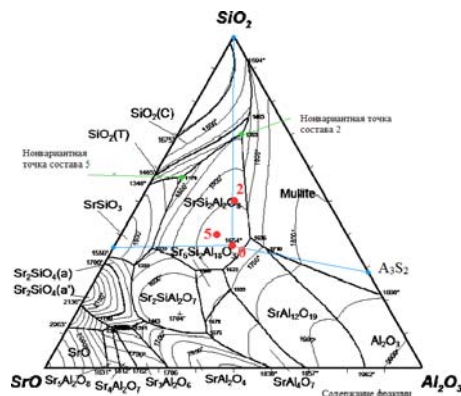


Рис. 1. Точки исследуемых составов на диаграмме состояния системы $SrO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$

Наилучшими диэлектрическими и физико-механическими свойствами (высокая температура плавления, пониженный коэффициент термического расширения, низкие значения диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь в широком температурном и частотном диапазонах электромагнитных волн радиочастотного диапазона) обладает стронциевый полевой шпат: диэлектрическая проницаемость ϵ при 1 МГц составляет 6,2-6,8; диэлектрические потери $\text{tg}\delta \cdot 10^{-4}$ при 1 МГц – 11-50; температура плавления $T_{\text{пл}}$ – 1927 К; плотность ρ – $3,08 \cdot 10^{-3}$ кг/м³; температурный коэффициент линейного расширения α – $0,48 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹; модуль Юнга E – 120 ГПа. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости стронциевого полевого шпата представлена на рис. 2.

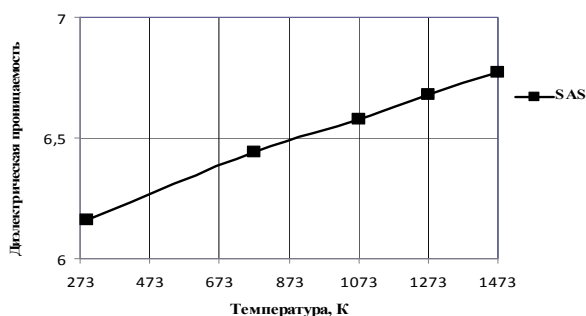


Рис. 2. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости стронциевого полевого шпата

Однако технология получения стронциевой керамики предусматривает повышен-

ные температуры спекания ~1823–1873 К и последующую дополнительную термообработку. Новым перспективным направлением является низкотемпературный синтез моноклинного SAS и получение керамических радиопрозрачных материалов при пониженной температуре обжига [6].

С целью расширения диапазона известных составов радиопрозрачной керамики в трехкомпонентной системе $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ нами были выбраны составы А-0, А-2 и А-5 (фигуративные точки нанесены на рис. 1). Химический состав модельных композиций приведен в табл. 1.

В качестве минерализирующих добавок использовали оксиды, характеризующиеся различным механизмом воздействия SnO_2 , Li_2O и Cr_2O_3 , 2% которых вводили в исследуемые составы А-0, А-2 и А-5 сверх 100 %. Химический состав исследуемых керамических масс приведен в табл. 2. Критерием выбора минерализирующих добавок явился прогнозируемый характер их воздействия на процессы синтеза SAS.

Необходимо отметить, что фигуративные точки модельных смесей А-0, А-2 и А-5 выбраны в поле первичной кристаллизации SAS, что предполагает наличие сложных фазовых переходов и получение нескольких фаз в продуктах кристаллизации. Для исследуемых оксидных композиций в трехкомпонентной системе $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ были построены диаграммы плавления (рис. 3).

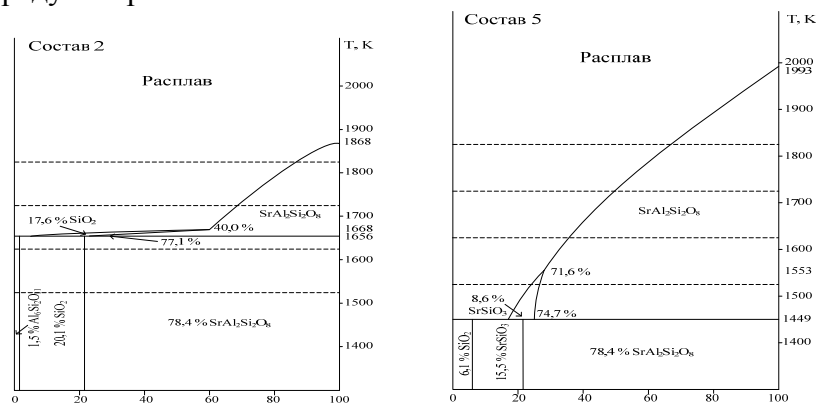


Рис. 3. Диаграммы плавления составов А-2 и А-5 в системе $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$

Таблица 1

Химический состав опытных керамических масс

Шифр состава	Содержание оксидов, %						Вид минерализатора	Температура обжига, К						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	SrO								
A-0	36,88	31,44	0,03	0,02	0,08	31,55	-	1523						
A-0L								Li ₂ O	1623					
									1723					
							1523							
A-0C							Cr ₂ O ₃	1623						
								1723						
								1523						
A-0S							SnO ₂	1623						
								1723						
								1523						
A-2							49,92	25,2	0,09	0,02	0,06	24,71	-	1523
A-2L														Li ₂ O
	1723													
	1523													
A-2C	Cr ₂ O ₃	1623												
		1723												
		1523												
A-2S	SnO ₂	1623												
		1723												
		1523												
A-5	41,20	25,93	0,03	0,06	0,08	32,70							-	1523
A-5L														Li ₂ O
							1723							
							1523							
A-5C							Cr ₂ O ₃	1623						
								1723						
								1523						
A-5S							SnO ₂	1623						
								1723						
								1523						

По диаграммам плавления, приведенным на рис. 3, определены температуры ликвидуса, количество расплава и состав твердой фазы продуктов обжига, который, вероятно, может получиться при термообработке исследуемых составов масс в интервале температур 1523-1723 К. Обобщенная информация графоаналитических исследований приведена в табл. 2.

Как следует из табл. 2, интересующая нас фаза SAS может быть получена в исследуемой трехкомпонентной системе на основе всех составов и при низких температурах обжига (1523 К), однако она формируется в небольшом количестве одновременно с другими сопутствующими фазами (SrS, SiO₂, A₃S₂), что может влиять на свойства конечного продукта.

Таблица 2

Обобщенная информация графоаналитических исследований

Шифр состава	Температура начала плавления, К	Температура ликвидуса, К	Температура обжига, К	Количество расплава, %	Количество твердой фазы, %	Состав твердой фазы, %			
						SAS	SrS	A ₃ S ₂	SiO ₂
A-2	1656	1868	1523	0	100	78,4	0	1,5	20,1
			1623	0	100	78,4	0	1,5	20,1
			1723	68,5	31,5	31,5	0	0	0
A-5	1449	1993	1523	24,5	75,5	73	2,5	0	0
			1623	36	64	64	0	0	0
			1723	49,5	50,5	50,5	0	0	0

Приготовление образцов проводили по следующей технологии. Сырьевые компо-

ненты измельчали в фарфоровой мельнице до остатка 4-6% на сите с 10000 отв./см². Прессования образцов проводили на гидравлическом прессе П-125 при удельном давлении 20 МПа. Отпрессованные образцы сушили в сушильном шкафу при температуре 110 °С в течение 3 ч. Обжиг образцов проводили в лабораторной печи Naberterm. Температура обжига составляла 1523-1723 К, выдержка при максимальной температуре – 1 ч.

Оценку процесса спекания исследуемых керамических масс проводили по наличию открытой пористости П, %, значению водопоглощения W, %, и кажущейся плотности ρ_k , кг/м³. Исследуемые свойства образцов приведены в табл. 3.

Сопоставительный анализ изменения водопоглощения, открытой пористости и кажущейся плотности исследуемых составов от температуры обжига (табл. 3) показал, что практически все исследуемые минерализаторы влияют на процесс уплотнения керамики составов серии А-0, А-2 и А-5 при исследуемых температурах обжига.

Таблица 3

Свойства исследуемых образцов

Шифр состава	Свойства			Температура обжига, К
	W, %	П, %	$\rho_k \cdot 10^{-3}$, кг/м ³	
А-0	27,85	44,04	1,58	1523
	26,09	42,40	1,63	1623
	23,05	41,98	1,82	1723
А-0L	8,5	19,74	2,32	1523
	0	0	2,75	1623
	0,35	0,84	2,51	1723
А-0С	26,23	45,25	1,72	1523
	22,08	40,07	1,82	1623
	17,04	33,59	1,97	1723
А-0S	27,09	43,62	1,61	1523
	26,74	44,55	1,67	1623
	22,44	40,40	1,8	1723
А-2	20,18	40,51	2,03	1523
	4,85	11,93	2,47	1623
	0,12	0,34	2,5	1723
А-2L	0,14	0,37	2,54	1523
	0,18	0,38	2,27	1623
	0,21	0,44	2,17	1723
А-2С	13,34	28,28	2,12	1523
	4,98	10,10	2,03	1623
	2,51	6,70	2,40	1723
А-2S	19,15	35,52	1,86	1523
	1,91	5,19	2,72	1623
	0,89	2,10	2,79	1723
А-5	15,97	31,06	1,95	1523
	0,16	0,22	2,56	1623
	0	0	2,63	1723
А-5L	0,17	0,39	2,3	1523
	0,34	0,71	2,06	1623
	0,81	1,2	1,95	1723
А-5С	3,72	9,31	2,47	1523
	4,99	6,42	1,29	1623
	2,27	3,40	1,87	1723
А-5S	12,82	26,08	2,04	1523
	0	0	2,84	1623
	0	0	2,90	1723

Таким образом, оценивая влияние минерализаторов спекания по комплексу показателей, необходимо отметить, что наилучшей добавкой, снижающей водопоглощение и открытую пористость и одновременно увеличивающей кажущуюся плотность, является Li_2O и SnO_2 для составов А-0L и А-5S соответственно (в табл. 3 выделено полужирным шрифтом) при пониженной темпе-

ратуре обжига 1623 К. Что касается составов серии А-2, то для них ни одна из добавок не выполнила своей роли.

Для составов А-0L и А-5S были изучены диэлектрическая проницаемость ϵ и тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ при частоте 10 кГц. Свойства исследуемых образцов приведены в табл. 4.

Таблица 4

Диэлектрические свойства образцов

Шифр состава	Свойства	
	ϵ	$\text{tg}\delta \cdot 10^{-4}$
А-0L	7,6	63
А-5S	8,8	78

Известно, что радиопрозрачность керамических материалов обеспечивается малыми диэлектрическими потерями в интервале рабочих температур $\epsilon < 10$ и $\text{tg}\delta = 10^{-2}-10^{-5}$. Исходя из вышеприведенных требований исследуемые составы масс А-0L и А-5S (табл. 4) могут применяться для создания радиопрозрачных керамических материалов.

В результате установлено, что введение 2% минерализующих добавок Li_2O и SnO_2 сверх 100% способствует снижению водопоглощения W , открытой пористости Π и увеличению кажущейся плотности $\rho_k \cdot 10^{-3}$ до 2,75 и 2,84 кг/м³ для составов А-0L и А-5S соответственно. Это достигается при более низких температурах обжига (1623 К), чем без добавок.

Установлено, что по низким значениям диэлектрических свойств для состава А-0L ($\epsilon - 7,6$, $\text{tg}\delta \cdot 10^{-4} - 63$) и А-5S ($\epsilon - 8,8$, $\text{tg}\delta \cdot 10^{-4} - 78$) можно прогнозировать получение эффективного радиопрозрачного керамического материала.

Дальнейшие исследования направлены на изучение диэлектрических свойств составов керамических материалов А-0L и А-5S в СВЧ-диапазоне.

Список использованной литературы

1. Pat. 5 642 868 US. Ceramics materials / Tamly I.G., Naught D.A. – June 1997.

2. Orlova L.A. High-temperature resistant glass-ceramics based on Sr-anorthite and tialite phases / L.A. Orlova, N.V. Popovicha, N.E. Uvarova, A. Palearia, P.D. Sarkisova // Ceramics International. – № 38 [8]. – 2012. – P. 6629–6634.

3. Sung Y.M., Kim S. Sintering and crystallization of off-stoichiometric $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ glasses // J. of Materials Science. – № 35. – 2000. – P. 4293-4299.

4. Lisachuk G.V. Prospects for creation of ceramic rediotransparent materials / G.V. Lisachuk, R.V. Krivobok, A.V. Zakharov, E.Y. Fedorenko // Abstract book Summer school and international research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO 2014). 23–30 August 2014. – Yaremche, Lviv. 2014. – P. 205–206.

5. Лисачук Г.В. Перспективные радиопрозрачные керамические материалы для ракетной и космической техники / Г.В. Лисачук, Р.В. Кривобок, А.В. Захаров, Е.Ю. Федоренко, Ю.Д. Трусова // Вісн. НТУ "ХПІ". Сер. Хімія, хімічна технологія та екологія. – 2014. – № 28 (1071). – С. 72–79. – Бібліогр.: назв. – ISSN 2079-0821.

6. Song Chen, De-Gui Zhu, Xu-Sheng Cai. Low-Temperature Densification Sintering and Properties of Monoclinic- $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ Ceramics // Metallurgical and Materials Transactions Vol. 45, Issue 9. – 2014. – P. 3995–4001.

Статья поступила 17.11.2015