



Лисачук Г.В.



Кривобок Р.В.



Захаров А.В.



Федоренко Е.Ю.



Питак Я.Н.

**Лисачук Г.В., доктор техн. наук, профессор,
Кривобок Р.В., кандидат техн. наук, старший научный сотрудник,
Захаров А.В., аспирант,
Федоренко Е.Ю., доктор техн. наук, профессор,
Питак Я.Н., доктор техн. наук, профессор,
Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», г. Харьков, Украина**

ПРОГНОЗНАЯ ОЦЕНКА ФАЗОВОГО СОСТАВА И СВОЙСТВ РАДИОПРОЗРАЧНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

В статье приведены результаты исследований, направленные на установление перспективных составов керамических радиопрозрачных материалов в трехкомпонентной системе $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ с пониженным значением диэлектрической проницаемости. Теоретическими исследованиями установлены температура ликвидуса, количество расплава и состав твердой фазы продуктов обжига модельных композиций при термообработке в интервале температур 1523-1723 К. Определено влияние сопутствующих кристаллических фаз на диэлектрические свойства исследуемых составов радиопрозрачной керамики.

Введение

В настоящее время радиопрозрачные материалы, изготавливаемые из керамических материалов, нашли широкое применение во многих направлениях: космические летательные аппараты, военная техника и т.д. Создание керамических радиопрозрачных материалов неразрывно связано с научными разработками в области физической химии силикатов и физических законов. Следует отметить, что перед материаловедами в области создания радиопрозрачных материалов стоят следующие задачи: получение керамических радиопрозрачных материалов, отвечающих ГОСТу 20419-83, получение изделий обладающих высокой надежностью при длительном использовании в трудных условиях, обеспечение требований экономической целесообразности и т.д.

Известно, что заданные свойства радиопрозрачной керамики, обеспечиваются за счет наличия в материале определенной кристаллической фазы. Поэтому нами были проведены исследования направленные на установление новых составов керамических радиопрозрачных материалов с пониженным значением диэлектрической проницаемости.

Наибольший интерес с точки зрения создания радиопрозрачных керамических материалов представляет трехкомпонентная система $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (см. рис. 1), в которой существует следующие трехкомпонентные соединения: стронциевый полевой шпат (анортит) $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ($\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), геленит – $2\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ($\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) и $6\text{SrO} \cdot 9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ($\text{Sr}_6\text{Al}_{18}\text{Si}_2\text{O}_{37}$). Наилучшими диэлектрическими и физико-механическими свойствами (имеет высокую температуру плавления, пониженный коэффициент термического расширения, низкое значение диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь в широком температурном и частотном диапазоне радиоволн) обладает стронциевый полевой шпат $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$.

Экспериментальная часть

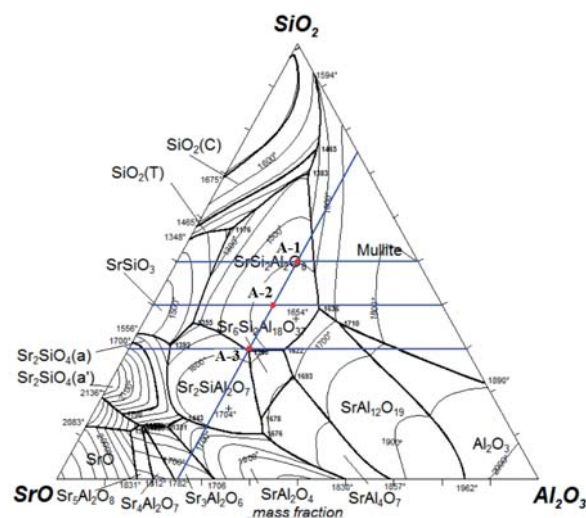


Рис. 1. Диаграмма состояния трехкомпонентной системы $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ по Адаршу Шукле

Предварительно нами были получены составы стронциевого полевого шпата стехиометрического состава [1, 2]. С целью расширения диапазона известных составов радиопрозрачной керамики в трехкомпонентной системе $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ нами были выбраны составы А-1, А-2 и А-3, фигуративные точки нанесены на рисунке 1. Химический состав модельных композиций приведен в таблице 1.

Необходимо отметить, что фигуративные точки модельных смесей А-1, А-2 и А-3 нами были выбраны в поле первичной кристаллизации стронциевого полевого шпата, что предполагает наличие сложных фазовых переходов и получения нескольких фаз в продуктах кристаллизации. Для исследуемых оксидных композиций в трехкомпонентной системе SrO-Al₂O₃-SiO₂, нами были построены диаграммы плавления (см. Рисунок 2).

По диаграммам плавления, приведенным на рисунке 2, 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 проведенных графо-аналитических исследований приведена в таблице 2.

Как следует из таблицы 2, интересующие нас фаза стронциевого аортита может быть получена в исследуемой трехкомпонентной системе на основе всех трех составов, однако они формируются одновременно с другими сопутствующими фазами (SrS, Sr₂AS, A₃S₂), кроме состава А-2 с температурой термообработки выше 1623 К и состава А-1 с температурой термообработки выше 1723 К.

Зависимость изменения количества продуктов термообработки исследуемых модельных композиций от температуры обжига представлена на рисунке 3.

Как видно из рисунка 3 количество расплава при термообработке композиции А-2 будет постепенно увеличиваться с повышением температуры обжига и достиг-

нет при максимальной температуре 1723 К значение 49,5 %, а для композиций А-1 и А-3 расплав появляется только при температуре обжига 1723 К в количестве 68,5 % для состава А-1 и 45 % для состава А-3. Эти данные позволяют предположить, что для получения радиопрозрачной керамики с пониженной температурой обжига – 1523 К и низкими значениями диэлектрической проницаемости (за счет содержания максимального значения SAS – 74 % в твердой фазе) предпочтительно использовать состав А-2.

Известно, что диэлектрические потери в керамике зависят от характера и количественного соотношения кристаллической и стекловидной фазы. Газовая фаза в керамике вызывает повышение диэлектрических потерь при высоких напряженностях поля вследствие развития ионизации (в данной статье влияние газовой фазы на диэлектрические свойства керамики мы не рассматривали). На основе проведенных предварительных расчетов нами был рассчитан химический состав стекловидной фазы, который образуется при термообработке исследуемых составов в интервале температур 1523-1723 К (см. таблица 3.) и рассчитаны его диэлектрические свойства (см. таблица 4) с использованием математических методов предложенных Н. М. Бобковой и В. И. Голеусом [3, 4].

Зная диэлектрическую проницаемость стеклофазы и диэлектрическую проницаемость кристаллической фазы для расчета диэлектрической проницаемости радиопрозрачных керамических материалов составов

Таблица 1.

Химический состав модельных композиций

Шифр состава	Содержание оксидов в масс. %		
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SrO
A-1	50	25	25
A-2	40	25	35
A-3	30	25	45

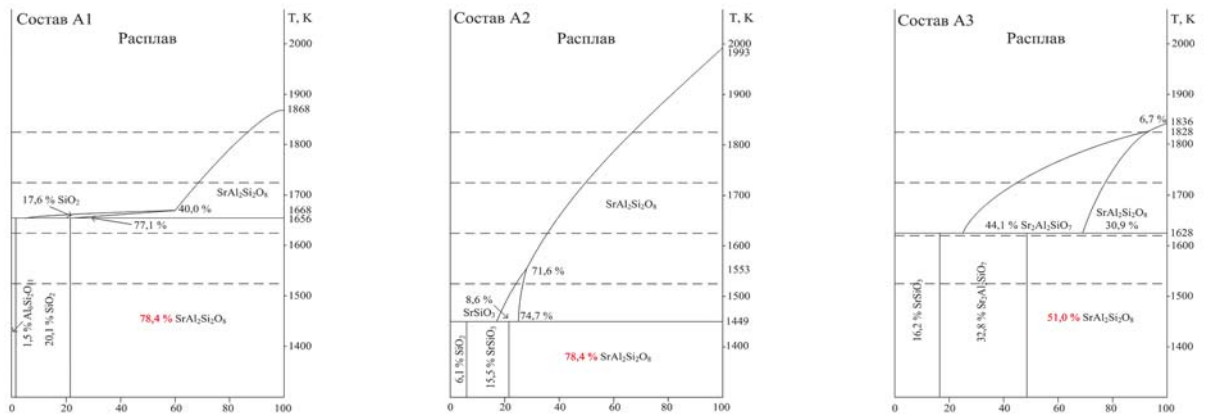


Рис. 2. Диаграммы плавления составов А-1, А-2 и А-3 в системе SrO-Al₂O₃-SiO₂

Таблица 2.

Обобщенная информация результатов проведенных графо-аналитических исследований

Шифр состава	Температура начала плавления, К	Температура ликвидуса, К	Температура обжига, К	Количество расплава, %	Количество твердой фазы, %	Состав твердой фазы, %				
						SAS	SrS	Sr ₂ AS	A ₃ S ₂	SiO ₂
A-1	1656	1868	1523	0	100	78,4	0	0	1,5	20,1
			1623	0	100	78,4	0	0	1,5	20,1
			1723	68,5	31,5	31,5	0	0	0	0
A-2	1449	1993	1523	24,5	75,5	73	2,5	0	0	0
			1623	36	64	64	0	0	0	0
			1723	49,5	50,5	50,5	0	0	0	0
A-3	1628	1836	1523	0	100	51,0	16,2	32,8	0	0
			1623	0	100	51,0	16,2	32,8	0	0
			1723	45	55	23	0	22	0	0

КЕРАМИКА

серии А-1, А-2 и А-3 использовали формулу Лихтенеккера («Логарифмический закон смешения»):

$$\lg \epsilon_c = y_1 \cdot \lg \epsilon_1 + y_2 \cdot \lg \epsilon_2$$

где, y_1 и y_2 – объемное содержание кристаллической и стеклофазы; ϵ_1, ϵ_2 – диэлектрическая проницаемость кристаллической и стеклофазы [5]. Диэлектрические свойства исследуемых составов радиопрозрачной керамики приведены в таблице 5.

Известно, что керамические радиопрозрачные материалы – неметаллические материалы, которые обеспечивают прохождение электромагнитной волны радиочастотного диапазона. Радиопрозрачность керамических материалов обеспечивается малыми диэлектрическими потерями в интервале рабочих температур ($\epsilon < 10$) и низким значением коэффициента отражения радиоволн. Исходя из вышеприведенных требований исследуемые составы масс А-1, А-2 и А-3 (см. таблицу 5) в температурном интервале термообработки 1523-1723 К могут применяться для создания радиопрозрачных керамических материалов.

Выводы

На основе проведенных исследований в трехкомпонентной системе SrO-Al₂O₃-SiO₂ нами установлены перспективные составы керамических радиопрозрачных материалов при следующем содержании компонентов SiO₂ 30-40 масс.%, Al₂O₃ – 25 масс. %, SrO – 25-45 масс. % с пониженным значением диэлектрической проницаемости $\epsilon = 6,13-8,86$. Теоретическими исследованиями установлены температура ликвидуса, количество расплава и состав твердой фазы продуктов обжига модельных композиций при термообработке в интервале температур 1523-1723 К. Дальнейшие исследования направлены на практическую проверку проведенных теоретических расчетов.



Рис. 3. Температурная зависимость фазового состава продуктов термообработки модельных композиций А-1, А-2 и А-3

Таблица 3.

Химический состав стеклофазы

Шифр состава	Температура обжига, К	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	SrO
А1	1523	-	-	-	-	-	-
	1623	-	-	-	-	-	-
	1723	56,23	22,17	0,12	0,03	0,09	21,36
А2	1523	54,57	12,57	0,13	0,07	0,33	32,33
	1623	48,90	16,39	0,09	0,04	0,22	34,36
	1723	45,62	20,47	0,06	0,03	0,16	33,66
А3	1523	-	-	-	-	-	-
	1623	-	-	-	-	-	-
	1723	32,65	21,58	0,10	0,02	0,12	45,53

Таблица 4.

Таблица 5.

Диэлектрические свойства стеклофазы модельных композиций

Шифр состава	Температура обжига, К	ϵ , 10 ГГц
А-1	1523	-
	1623	-
	1723	8,67
А-2	1523	9,36
	1623	9,83
	1723	10,02
А-3	1523	-
	1623	-
	1723	11,71

Диэлектрические свойства керамики

Шифр состава	Температура обжига, К	ϵ , 10 ГГц
А-1	1523	-
	1623	6,13
	1723	8,01
А-2	1523	7,24
	1623	7,62
	1723	8,09
А-3	1523	- *
	1623	- *
	1723	8,86

* – отсутствуют исходные данные для расчета.

Литература:

- Перспективные радиопрозрачные керамические материалы для ракетной и космической техники / Г.В. Лисачук, Р.В. Кривобок, А.В. Захаров, Е.Ю. Федоренко, Ю.Д. Трусова // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 28 (1071). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 72 – 79. – Бібліогр.: назв. – ISSN 2079-0821.
- Lisachuk G. V. Prospects for creation of ceramic radiotransparent materials / Krivobok R. V., Zakharov A. V., Fedorenko E. Y. // 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.

- Бобкова Н.М. и др. Сборник задач по физической химии силикатов и тугоплавких соединений. Учебное пособие для вузов / Н.М. Бобкова, Л.М. Силич, Н.М. Терещенко. – Мн.: Университетское. – 1990. – 175 с.

- Голеус В.И. Технология силикатов: Расчет диэлектрических свойств боросиликатных стекол / В.И. Голеус, Т.Ф. Шульга // Вопросы химии и химической технологии. – Д.: ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», 2010. – № 1. – С. 149–153.

- Богородицкий Н.П., Пасынков В.В. Материалы в радиоэлектронике. – М-Л.: Государственное энергетическое издательство, 1961. – 352 с.