

*Д-р техн. наук Г. В. Лісачук, канд. техн. наук Р. В. Кривобок,
д-р техн. наук О. Ю. Федоренко, А. В. Захаров, Є. В. Чефранов,
М. С. Приткіна, В. І. Ревуцький
(НТУ «Харківський політехнічний інститут»,
м. Харків, Україна)*

Особливості синтезу радіопрозраї кераміки із заданими радіофізичними властивостями

Вступ

Одним із найважливіших елементів конструкції літального апарату, який значною мірою визначає аеродинамічні характеристики і точність наведення на ціль, є головний антенний обтічник. Для виготовлення антенних обтічників літальних апаратів застосовуються радіопрозорі матеріали, які є діелектриками, що залишають майже незмінною амплітуду і фазу електромагнітних хвиль радіочастотного діапазону та відбивають не більше 1 % електромагнітного потоку [1].

Характерною особливістю розвитку авіаційної та ракетної техніки є постійне збільшення швидкостей польоту і маневреності літальних апаратів. Це призводить до зростання аеродинамічних навантажень тиску на агрегати ЛА і збільшення температур на їх поверхні, що висуває низку специфічних вимог до матеріалів, з яких виготовляються обтічники. Однією з найважливіших задач при проектуванні радіопрозорих обтічників є вибір матеріалів, які задовольняють ряду жорстких вимог щодо сталості радіотехнічних характеристик у всьому діапазоні температур експлуатації, стійкості до теплового удару, ерозійної стійкості до дії пилу і газів при польотах на гіперзвукових швидкостях, низької теплопровідності і теплоємності, високої міцності та відносно низької щільності (як фактор зниження маси) [2].

Існуючі радіопрозорі матеріали поділяються на органічні (пластмаси та керамопласти) та неорганічні (кераміка, ситали та скломатеріали). Серед неорганічних радіопрозорих матеріалів слід виділити матеріали на основі оксидів силіцію, алюмінію, берилію, цирконію та нітридів. Характеристика радіопрозраї кераміки, що випускається промисловістю [3—6], представлена в табл. 1. Порівняльний аналіз основних властивостей керамічних матеріалів, які визначають їх функціональність

і надійність, показав, що електрофізичні властивості, які обумовлюють їх радіопрозорість, майже не відрізняються, на відміну від характеристик теплофізичних властивостей та міцності. Найбільш перспективними є керамічні та склокристалічні матеріали, які характеризуються заданими електрофізичними характеристиками ($\epsilon = 1 \div 10$; $\text{tg}\delta \leq 0,01$), високими механічними властивостями та термостійкістю (понад 1000°C) при відносно низькій щільності (до 3 г/см^3).

Таблиця 1

Властивості радіопрозорої кераміки промислового виробництва

Показники	Основний компонент					
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	BeO	Si ₃ N ₄	SiAlON	BN
Щільність, ρ , кг/м ³	1900—2100	3800—3960	3000—3100	1800—2500	2200—2300	1900—2000
Міцність при згині, $\sigma_{\text{зг}}$, МПа	35—70	300—400	110—280	50—200	530—550	119—125
ТКЛР, $\alpha \cdot 10^7$, К ⁻¹	4—7	85—110	82—103	30—31	20—22	52—56
Термостійкість (тріщиностійкість при охолодженні), °С	1100	1000	1000	1050	1075	1025
Теплопровідність, Вт/(м·К)	0,5—1,6	20—80	222	6	—	19
Діелектрична проникність, ϵ (при частоті 10^{10} Гц)	3,3—3,6	8,2—9,6	6,5	4—6	4,9	4,4
Тангенс кута діелектричних втрат $\text{tg}\delta$ (при частоті 10^{10} Гц)	< 0,001	< 0,001	0,0004	0,005	0,002	0,0001

Необхідність створення нових радіопрозорих матеріалів з комплексом високих фізико-механічних, теплофізичних і електрофізичних властивостей, які забезпечують максимальне пропускання хвиль радіодіапазону та надійну роботу конструктивних елементів літальних апаратів у жорстких умовах експлуатації, обумовлює актуальність обраного напрямку досліджень.

Теоретичні та експериментальні дослідження

Як основу для синтезу радіопрозорої кераміки слід розглядати сполуки, синтез яких у керамічному матеріалі дозволить забезпечити заданий комплекс експлуатаційних та радіофізичних характеристик. У табл. 2 представлено відомості щодо властивостей сполук, синтез яких здатний забезпечити задані радіо-

фізичні характеристики. Як видно з наданих даних, з-поміж зазначених сполук необхідним комплексом діелектричних, теплофізичних і механічних властивостей володіють цельзіан і сподумен. Так, цельзіан характеризується високою температурою плавлення, низьким ТКЛР, незначними діелектричними втратами, що забезпечить цельзіановій кераміці високу жаростійкість, термостійкість та радіопрозорість. Сподумен також має досить високу температуру плавлення, низький ТКЛР та задовільні діелектричні характеристики, що дозволяє припустити отримання на його основі радіопрозорого матеріалу з високою жаростійкістю, термостійкістю. Щільна упаковка кристалічних ґраток цих сполук, а також висока температура їх плавлення дозволяють очікувати відносну стабільність діелектричних властивостей у широкому температурному інтервалі. Тому метою даної роботи стало дослідження особливостей синтезу матеріалів із заданими радіофізичними характеристиками на основі цельзіанової та сподуменової кераміки.

Таблиця 2

Характеристика сполук, що складають основу кераміки зі спеціальними властивостями (за даними літературних джерел [3—6])

Сполука	ТКЛР, $\alpha \cdot 10^6$, 1/град	Щільність, г/см ³	Температура плавлення, °С	Діелектрична проникність, ϵ	Діелектричні втрати, $\text{tg}\delta \cdot 10^{-4}$ *	Твердість за Моосом
Мулїт $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$	6,2	3,00—3,10	1810—1830	7,0	5—10	6,0
Вілемїт Zn_2SiO_4	3,2	3,90—4,10	1512	5,5	—	5,0—6,0
Ганїт ZnAl_2O_4	6,5	3,59—4,91	1950	7,5—8,0	4—6	7,5—8,0
Сподумен $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$	0,9	3,10—3,20	1432	8,5—9,0	150—200	6,5—7,0
Евкрїптит LiAlSiO_4	-8,6	2,67	848	8,5—9,0	150—200	6,5
Петалїт $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$	0,3	2,39—2,46	680	8,5—9,0	150—200	6,0—6,5
Кордіерит $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$	2,6	2,55—2,75	1365	4,0—7,0	—	6,0—6,5
Анортит $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	6,1	2,72—2,75	1307	6,0—7,0	2—3	6,0—6,5
Цельзіан $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	2,7	3,10—3,40	1740	6,5—7,0	1—2	6,0—6,5

* За частоти 1 МГц та 20 °С.

Основою для синтезу цельзіанової і сподуменової кераміки є трикомпонентні системи $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ та $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ відповідно. Теоретичні дослідження, спрямовані на визначення порядку фазоутворення в сировинних сумішах, здійснювали із залученням термодинамічного аналізу реакцій з урахуванням складу сировинної суміші [7], що дозволяє співставляти результати розрахунків енергії Гіббса для різних сировинних композицій. Як базові оксидні композиції обрані такі, що відповідають стехіометричному складу цельзіану та сподумену. У рамках теоретичних досліджень розглядалась можливість синтезу цельзіану та сподумену при використанні у складі сировинних композицій сировини природного і технічного походження. Розрахунок імовірності утворення сполук здійснювався в інтервалі температур 800—2000 К з урахуванням поліморфних перетворень кварцу та глинозему. Аналіз результатів теоретичних досліджень свідчить про те, що в дослідному температурному інтервалі зберігається висока ймовірність протікання реакцій, що супроводжують руйнування ґратки каолініту та подальше розкладання метакаолініту на оксиди алюмінію та силіцію. Натомість реакція розкладання карбонату барію є імовірною лише за температури вище 1700 К. Продукти цих реакцій, імовірно, є складовими при утворенні цельзіану. Встановлено, що найбільш імовірним є утворення цельзіану через фазу метакаолініту. Дані авторів [9] та результати власних термодинамічних розрахунків свідчать про те, що найбільш імовірним шляхом формування фази β -сподумену є взаємодія карбонату літію з оксидами алюмінію та силіцію, які утворюються при розкладанні глинистої складової мас.

Як вихідні матеріали використовували природну сировину (вогнетривку каолініто-гідролюдисту глину марки «Екстра» АТЗТ «Веско», глуховецький каолін сухого збагачення та кварцовий пісок Новоселівського родовища), а також технічні продукти (глинозем, карбонати літію та барію та аморфний кремнезем). Хімічний склад матеріалів наведено в табл. 3.

Для досліджень обрані 4 модельні маси на основі природної сировини (ПЦ-1, ПС-1) і технічних сировинних матеріалів (ТЦ-2, ТС-2), хімічний склад яких відповідає стехіометричному складу цельзіану та сподумену відповідно. Склад дослідних сировинних композицій подано в табл. 4.

У лабораторних умовах сировинні матеріали подрібнювали сухим способом у кульових лабораторних млинах до повного проходження крізь сито № 0063. Враховуючи відмінності у влас-

Таблиця 3

Хімічний склад сировинних матеріалів

Компоненти	Вміст компонентів, мас. %											
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	BaO	K ₂ O	Na ₂ O	Li ₂ O	NaSiF ₆	в.п.п.
Каолін глуховецький	47,46	37,80	—	0,41	0,62	0,42	—	0,34			—	12,95
Глина «Веско-Екстра»	54,52	30,84	1,35	—	0,45	0,54	—	1,9	0,44	—	—	9,98
Вуглекислий барій	—	—	—	—	—	—	77,70	—			—	22,3
Вуглекислий літій										40,44		59,56
Аморфний кремнезем	94,00	4,50	—	—	—	—	—	—			1,50	—
Глинозем технічний	0,25	97,67	0,04	—	—	—	—	0,50			—	1,54

Таблиця 4

Шихтовий склад модельних мас

Сировинні матеріали	Вміст компонентів, мас. %			
	ПЦ-1	ТЦ-2	ПС-1	ТС-2
Глина «Веско-Екстра»	—	—	71,01	—
Каолін глуховецький СЗ	55,37	—	—	—
Технічний глинозем	1,42	24,31	12,86	57,42,
Кварцовий пісок	—	—	—	24,77
Карбонат літію	—	—	15,97	17,80
Карбонат барію	43,21	45,95	—	—
Аморфний кремнезем	—	29,74	—	—

тивостях вихідної сировини модельних мас, для формування зразків використовували як пластичну, так і непластичну технологію. Шихти ПЦ-1, ПС-1, отримані з використанням природної сировини, зволожували до 20 % до отримання пластичної маси, з якої пластичним формуванням виготовляли зразки у вигляді

циліндрів діаметром 50 і висотою 5 мм. Для формування зразків з шихт ТЦ-2 і ТС-2, які не містять пластичної складової, використовували тимчасову зв'язку (розчин декстрину). Зразки у формі кубів з ребром 30 мм отримували методом напівсухого пресування на лабораторному пресі під тиском 100 МПа. Відформовані напівфабрикати висушували в сушильній шафі до залишкової вологості 1 %, випалювали в лабораторній індукційній печі з витримкою 5 год за максимальної температури та охолоджували разом із піччю. Температура випалу мас (1350 і 1550 °С для цельзіанових і 1200 і 1250 °С для сподуменових) обрана згідно з відомостями щодо особливостей технології цельзіанової та сподуменової керамік. Випалені матеріали піддавали механічній обробці на шліфувальному станку для виготовлення зразків, які використовували при визначенні електрофізичних властивостей отриманих матеріалів.

Результати та їх обговорення

Фазовий склад синтезованих матеріалів визначали за допомогою методу рентгенофазового аналізу із застосуванням дифрактометру ДРОН-3М при стандартних умовах його роботи. Вимірювання та розрахунок діелектричних характеристик синтезованих матеріалів здійснювали за ГОСТ 6433.4—71 [8]. Фізико-механічні властивості (щільність, водопоглинання та міцність на стиск) визначали за стандартними методиками. Фазовий склад отриманих після випалу матеріалів визначали з використанням якісного рентгенофазового аналізу (рис. 1 та 2).

Аналіз отриманих даних дозволяє констатувати, що у складі продуктів випалу маси ПЦ-1 ідентифіковані моноклінний цельзіан β -BaO·Al₂O₃·SiO₂: $d = 0,7800; 0,3950; 0,3902; 0,2966; 0,2645; 0,2600; 0,263$ нм та гексагональний цельзіан α -BaO·Al₂O₃·SiO₂: $d = 0,652; 0,461; 0,3796; 0,3619; 0,3547; 0,3468; 0,3347; 0,3261; 0,3023; 0,2915; 0,2771; 0,2583; 0,2554; 0,2504; 0,2422; 0,233; 0,2255$ нм. У складі продуктів випалу маси ТЦ-2 ідентифіковані ті ж самі фази: β -BaO·Al₂O₃·SiO₂ ($d = 0,577; 0,5066; 0,457; 0,337; 0,242; 0,226; 0,220$ нм); α -BaO·Al₂O₃·SiO₂ ($d = 0,65; 0,3902; 0,376; 0,3589; 0,348; 0,3273; 0,3261; 0,298; 0,291; 0,275; 0,258; 0,255; 0,242; 0,221; 0,214$ нм). Отримані дані свідчать про те, що більш повно перехід поліморфний β -цельзіан \rightarrow α -цельзіан відбувається при випалі маси ПЦ-1, що пов'язано, на наш погляд, із наявністю домішок у природній сировині, які, напевно, відіграють роль мінералізаторів

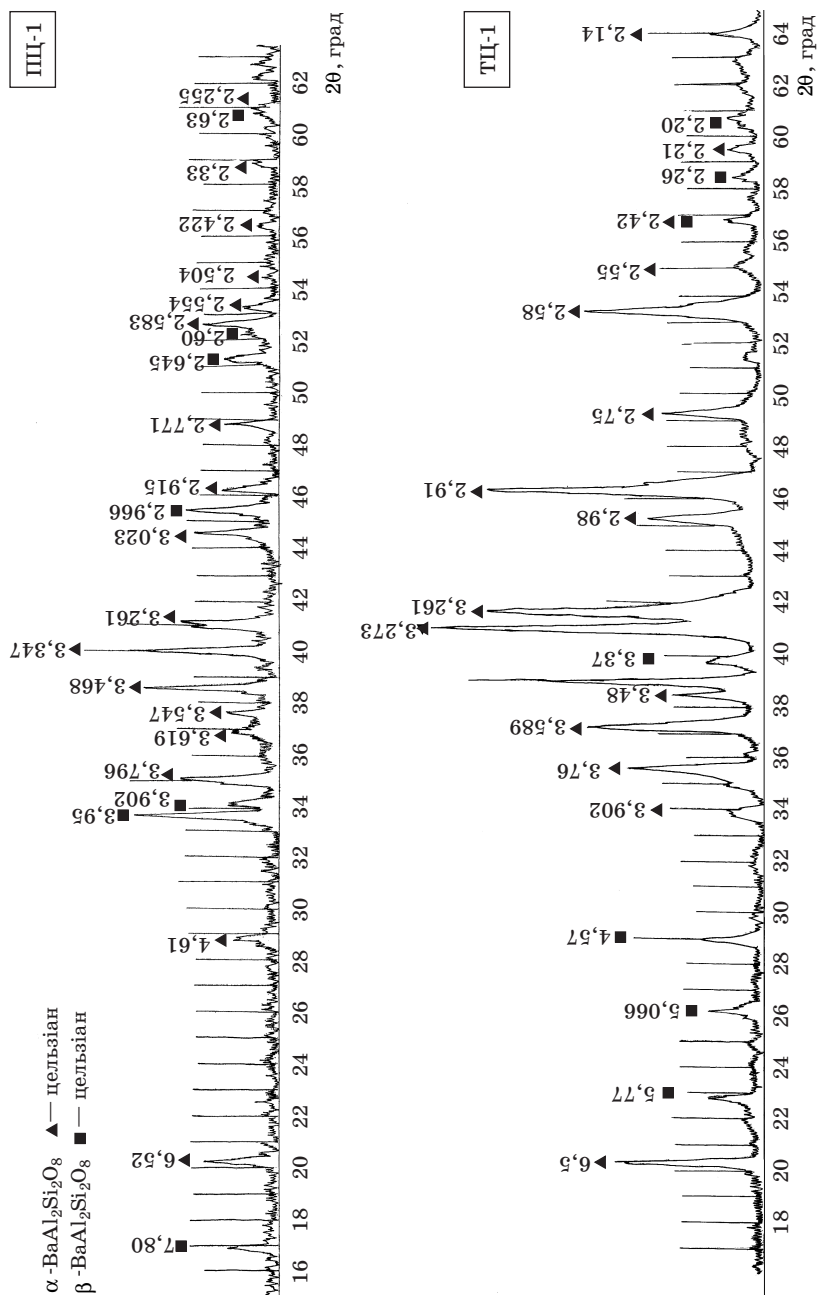


Рис. 1. Рентген-дифрактограми синтезованої церійованої кераміки

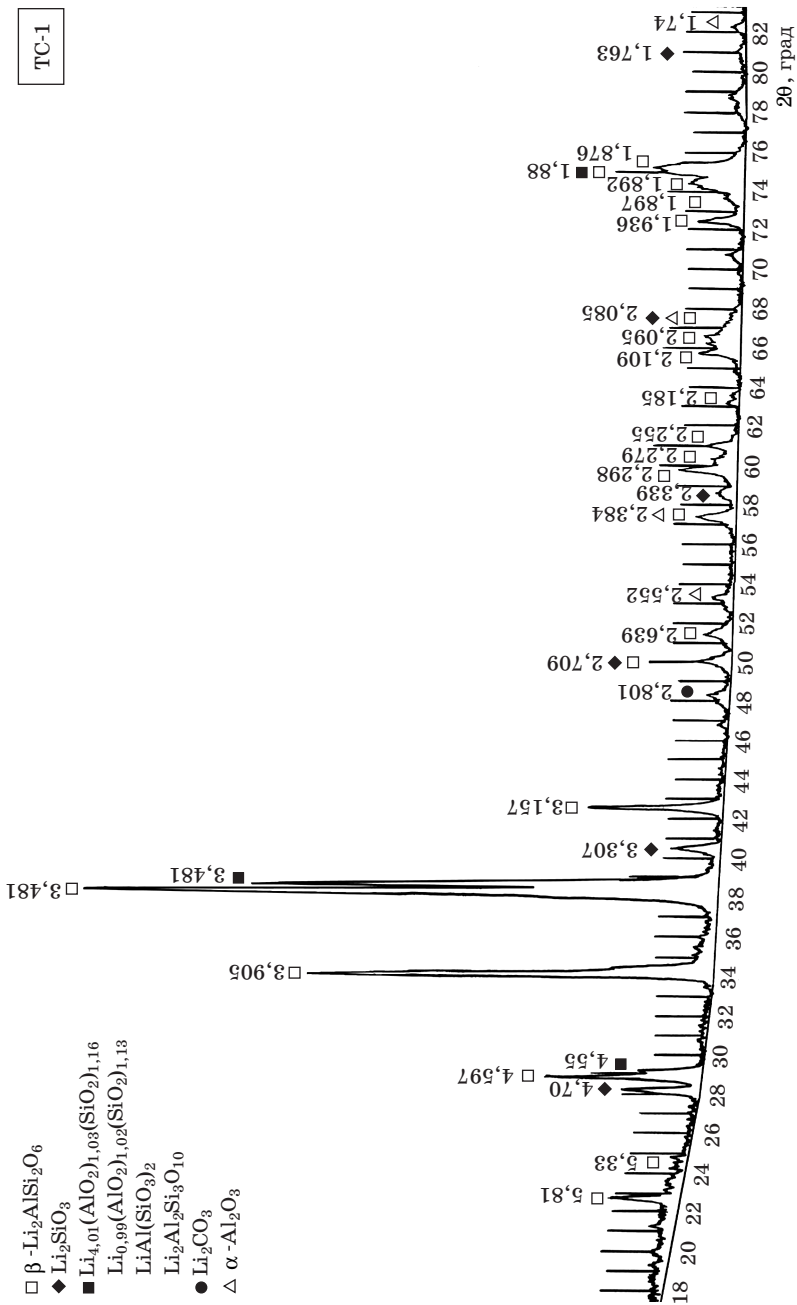
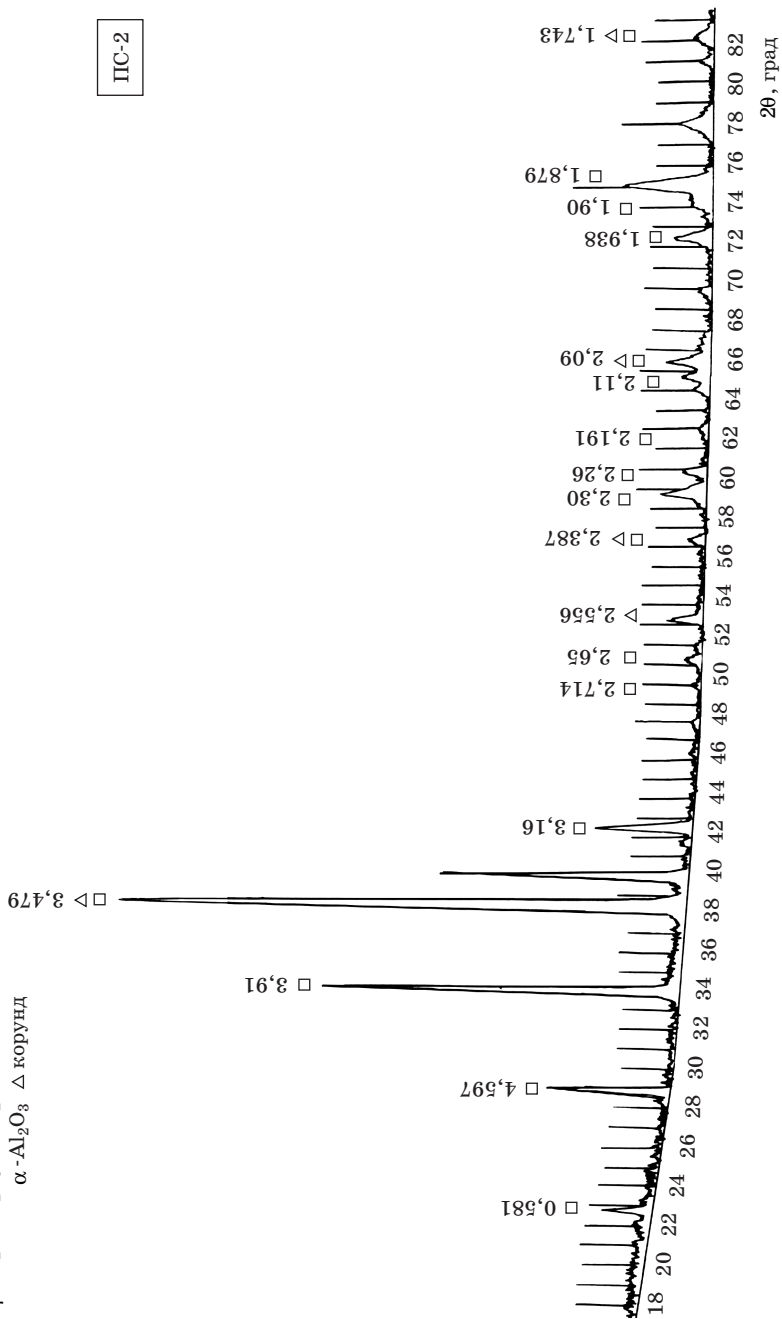


Рис. 2. Рентген-дифрактограми синтезованої сподуменової кераміки

β - $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ □ сподумен
 α - Al_2O_3 △ корунд



Закінчення рис. 2

та прискорюють поліморфні перетворення. Із підвищенням температури випалу інтенсивність рефлексів гексагонального целезіану зростає при одночасному зменшенні рефлексів моноклінної модифікації цієї фази.

Як видно з рис. 2, склад продуктів випалу мас ПС-1 та ТС-2 суттєво відрізняється. Так, у складі зразків ПС-1, випалених за 1200 і 1250 °С, ідентифікований тетрагональний сподумен (β - $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$): $d = 0,581; 0,4597; 0,391; 0,3479; 0,316; 0,2714; 0,265; 0,2387; 0,230; 0,226; 0,2191; 0,2111; 0,209; 0,1938; 0,190; 0,1879; 0,1743$ нм та корунд (α - Al_2O_3): $d = 0,3479; 0,2556; 0,2387; 0,209; 0,1743$ нм, який скоріше за все є результатом тонкого подрібнення матеріалу в корундовій ступці при підготовці до аналізу. Натомість у складі продуктів випалу маси ТС-2, отриманих за 1200 °С, як основна фаза ідентифікований тетрагональний сподумен (β - $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$): $d = 0,581; 0,533; 0,4597; 0,3905; 0,3481; 0,3157; 0,2709; 0,2639; 0,2384; 0,2298; 0,2279; 0,2255; 0,2185; 0,2109; 0,2095; 0,2085; 0,1936; 0,1897; 0,1892; 0,188; 0,1876$ нм, але також наявні рефлексии алюмосилікатів літію ($d = 0,455; 0,3481; 0,188$ нм). За даними картотеки *ASTM* [9] близькі рефлексии мають одразу кілька сполук, що відрізняються дещо різним співвідношенням Li_2O , Al_2O_3 та SiO_2 , а саме: $\text{Li}_{1,01}(\text{AlO}_2)_{1,03}(\text{SiO}_2)_{1,16}$: $d = 0,3488; 0,4545; 0,1893$ нм; $\text{Li}_{0,99}(\text{AlO}_2)_{1,02}(\text{SiO}_2)_{1,13}$: $d = 0,3494; 0,4554; 0,1894$ нм; $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$: $d = 0,348; 0,452; 0,1887$ нм; $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$: $d = 0,3492; 0,4576; 0,1891$ нм. Тому точна ідентифікація фази, представленої вищевказаними рефлексиими, є ускладненою. Втім, слід зауважити, що зафіксовані на рентгенограмі зразків рефлексии фаз $\text{Li}_{1,01}(\text{AlO}_2)_{1,03}(\text{SiO}_2)_{1,16}$, $\text{Li}_{0,99}(\text{AlO}_2)_{1,02}(\text{SiO}_2)_{1,13}$, $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$, $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$ свідчать про незавершеність процесів синтезу сподумену, оскільки за даними авторів [10, 11] ці фази є проміжними сполуками, що беруть участь в утворенні сподумену. Із збільшенням температури випалу до 1250 °С інтенсивність зазначених рефлексиив значно зменшується, що свідчить про більш високу завершеність процесу формування сподумену.

Для отриманих матеріалів визначали уявну щільність, ступінь спікання за показниками водопоглинання та пористості, а також діелектричну проникність, як основну характеристику, що визначає функціональність радіопрозорі кераміки (табл. 5).

Аналіз отриманих даних свідчить про можливість виготовлення матеріалів з необхідними електрофізичними властивостями на основі сподуменової (у системі $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$) та целезіанової (у системі $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$) керамік. Опти-

Властивості отриманих матеріалів

Властивості	ПЦ-1		ТЦ-2		ПС-1		ТС-2	
	1350	1550	1350	1550	1200	1250	1200	1250
Температура випалу, °С	1350	1550	1350	1550	1200	1250	1200	1250
Уявна щільність, г/см ³	2,50	2,92	2,33	2,97	2,61	2,91	1,315	2,60
Водопоглинання, %	10,01	0,12	15,3	0,64	1,82	0,34	15,8	4,4
Пористість %	25,5	0,40	35,6	1,95	4,75	1,08	20,77	11,5
Діелектрична проникність	23,38	11,54	12,13	9,67	18,07	16,5	26,31	11,2

мальними властивостями з точки зору радіопрозорості характеризується цельзіанова кераміка, виготовлена з технічних продуктів за температури випалу 1550 °С. Можна припустити, що зі збільшенням часу витримки сподуменової кераміки за 1250 °С у результаті ущільнення та більш високої завершеності процесів формування сподумену отримана кераміка задовольнятиме вимоги до радіопрозорих матеріалів.

Висновки

Проведено дослідження, в результаті яких встановлено, що для забезпечення заданого рівня діелектричних характеристик цельзіанової та сподуменової керамік необхідним є використання технічної сировини, вільної від домішок, а також випал виробів за температури, що сприяє максимальному ущільненню матеріалу та формуванню його монофазного складу.

Бібліографічний список

1. Радиопрозрачные обтекатели летательных аппаратов. Проектирование, конструкционные материалы, технология производства, испытания: учеб. пособие / [А. Г. Ромашин, В. Е. Гайдачук, Я. С. Карпов, М. Ю. Русин]. — Х. : Нац. аэрокосм. ун-т «Харьк. авиац. ин-т», 2003. — 238 с.
2. *Матренин С. В.* Техническая керамика: учеб. пособие / С. В. Матренин, А. И. Слосман. — Томск : Изд-во ТПУ, 2004. — 75 с.
3. *Уварова Н. Е.* Радиопрозрачные стеклокерамические материалы / Н. Е. Уварова, Ю. Е. Ананьева, Е. Г. Волокина [и др.] // Успехи в химии и хим. технологии. — М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2007. — Т. 21, № 7. — С. 96—97.
4. *Шнейдерман Я. А.* Новые материалы антенных обтекателей самолетов, ракет и космических летательных аппаратов / Я. А. Шнейдерман // Зарубежная радиоэлектроника. — 1971. — № 2. — С. 79—111.
5. Керамика для машиностроения / [Гаршин А. П., Гропянов В. М., Зайцев Г. П., Семенов С. С.]. — М. : Научтехлитиздат, 2003. — 384 с.

6. *Mailadil T. S. Dielectric Materials For Wireless Communication / T. S. Mailadil — Trivandrum, India: National Institute for Interdisciplinary Science & Technology (NIIST), 2008 — 688 с.*

7. *Бабушкин В. И. Термодинамика силикатов / В. И. Бабушкин, Г. М. Матеев, О. П. Мчедлов-Петросян. — М. : Госстройиздат, 1962. — 266 с.*

8. *Материалы керамические электротехнические. Методы испытаний: ГОСТ 24409—80. — [Действует с 1982-01-01]. — М. : Государственный стандарт СССР, 1982. — 30 с. — (Межгосударственный стандарт).*

9. *American society for testing materials: Diffraction Data Cards and Alphabetical and Grouped Numeral Index for X-Ray Diffraction Data. — Philadelphia, 1997. — 880 p.*

10. *Щукина Л. П. Термодинамическое определение наиболее вероятного маршрута высокотемпературного образования β -сподумена в литий-глинозем-силикатной смеси / Л. П. Щукина, Н. В. Трусов, Ю. Д. Трусова // Журнал прикладной химии. — 2004. — Т. 75, № 12. — С. 1955—1958.*

11. *Бобкова Н. М. Бесщелочные ситаллы и стеклокристаллические материалы / Н. М. Бобкова, Л. М. Силич. — Минск : Навука і тэхніка, 1992. — 278 с.*

Рецензент к. т. н. Бабкіна Л. О.