

*Е. В. Чефранов¹, д-р техн. наук Е. Ю. Федоренко¹,
канд. техн. наук Р. В. Кривобок¹, д-р техн. наук Г. В. Лисачук¹,
канд. техн. наук И. А. Гусарова²*

*(¹НТУ «Харьковский политехнический институт»,
г. Харьков, Украина;*

²ГП «КБ «Южное» им. М. К. Янгеля», г. Днепр, Украина)

Влияние способа получения радиопрозрачной керамики на основе системы $\text{SrO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ на ее свойства

Введение

Радиопрозрачные материалы — это диэлектрики, которые отражают не более 1 % электромагнитного потока. Радиопрозрачность обеспечивается малыми диэлектрическими потерями материала ($\text{tg}\delta = 10^{-2} + 10^{-4}$, $\epsilon < 10$) и низким значением коэффициента отражения радиоволн. К радиопрозрачным материалам выдвигается комплекс требований, определяющих стабильность их диэлектрических свойств при длительной эксплуатации в диапазоне рабочих температур ($\sim 1200^\circ\text{C}$), в т. ч. при воздействии ионизирующих излучений в условиях сверхвысокого вакуума [1]. Создание радиопрозрачных материалов с комплексом высоких эксплуатационных характеристик и разработка технологических параметров изготовления деталей различных форм и размеров является насущной необходимостью современной промышленности.

Основной характеристикой материалов, применяемых для изготовления защиты антенного оборудования радиоуправляемых систем, является радиопрозрачность, которая обусловлена постоянством заданных электрофизических характеристик при температуре службы. Для эффективной и длительной эксплуатации такой защиты необходимы высокая жаростойкость и термостойкость материала, низкая теплопроводность, износостойкость и устойчивость к окислению [2]. При разработке керамических материалов со специальными свойствами необходимо учитывать свойства и морфологические особенности соединений, которые составляют основу фазового состава керамики. Из широкого спектра силикатов и алюмосиликатов проведена сравнительная характеристика соединений, перспективных для

синтеза керамических материалов, удовлетворяющих вышеуказанным требованиям (табл. 1) [3]. Все рассмотренные соединения характеризуются повышенной температурой плавления (свыше 1200 °С) и высокой твердостью по Моосу, что позволяет предполагать жаростойкость материалов на их основе, а также повышенную износостойкость при воздействии дождевой, снеговой или пылевой нагрузки. Сравнительный анализ их некоторых физико-механических, теплофизических и электрофизических свойств позволяет сделать вывод, что получение радиопрозрачных керамических материалов (РПК) целесообразно осуществлять путем направленного синтеза виллемита, цельзиана, сподумена, кордиерита или стронциевого анортита, обладающих комплексом необходимых характеристик. Следует отметить, что при разработке керамики для изготовления деталей летательных аппаратов важным фактором, определяющим выбор соединений как основной фазы РПК, является сравнительно невысокая плотность, позволяющая уменьшить вес изделий. К таким фазам можно отнести цельзиан, сподумен и кордиерит.

Таблица 1

Характеристика соединений, обладающих комплексом свойств, необходимых для синтеза радиопрозрачной керамики

Название соединения	Формула соединения	ТКЛР, $\alpha \cdot 10^6$, 1/град	Кажущаяся плотность, г/см ³	Температура плавления, °С	Твердость по Моосу	Диэлектрическая проницаемость, ϵ	Тангенс угла диэлектрических потерь, $\text{tg}\delta$
Мулит	$\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$	6,2	3,00—3,10	1810	6,0	7,0	0,0005—0,001
Виллемит	Zn_2SiO_4	3,2	3,90—4,10	1512	5,0—6,0	5,5	—
Сподумен	$\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$	0,9	3,10—3,20	1432	6,5—7,0	8,5—9,0	0,0150—0,0200
Кордиерит	$\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$	2,6	2,55—2,75	1365	6,0—6,5	4,0—7,0	—
Анортит	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	6,1	2,72—2,75	1307	6,0—6,5	6,0—7,0	0,0002—0,0003
Славсонит	$\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	6,5	3,27	1765	6,0—6,5	6,0—7,0	0,0011—0,0050
Цельзиан	$\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	2,7	3,10—3,40	1740	6,0—6,5	6,5—7,0	0,0001—0,0002

Весьма перспективными являются керамические материалы на основе системы $\text{SrO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, которые сочетают диэлектрические свойства с высокими механическими характеристиками, повышенной термостойкостью (более 1200°C) при относительно невысокой кажущейся плотности (до 3 г/см^3) [1, 2]. Анализ литературных данных показал, что для синтеза РПК перспективными являются фазы цельзиана ($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), славсонита ($\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) и их твердых растворов [4—5]. Материалы, полученные на их основе [6], демонстрируют относительную стабильность диэлектрической проницаемости в интервале рабочих температур до 1200°C (рис. 1).

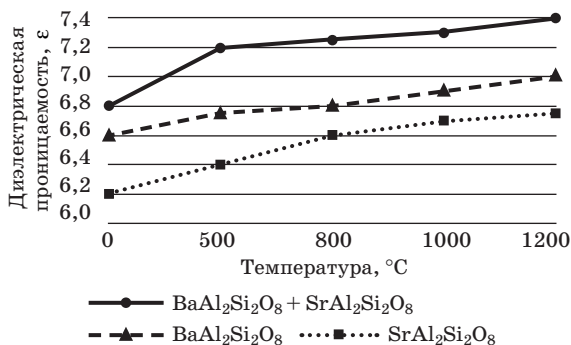


Рис. 1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости керамик различного состава при частоте 35 ГГц

Влияние структуры на физико-механические свойства монофазной РПК преимущественно связывается с дисперсностью кристаллической фазы: прочность материала уменьшается с увеличением размеров зерен. Вместе с тем диэлектрические свойства связаны преимущественно с гомогенностью монофазного материала, а в случае полифазной керамики и композиционных материалов — с равномерностью распределения дисперсной кристаллической фазы в стекломатрице, что обеспечивает постоянство свойств по объему материала [7]. Таким образом, наиболее значимым фактором при изготовлении РПК является однородность материала, которая требует тщательного перемешивания составляющих сырьевой композиции. Анализ литературы показал, что максимальные показатели прочности, констант упругости при прочих равных условиях присущи плотноспеченным материалам [1]. В то же время при постоянных показателях пористости высокие механические свойства материалов наблюдаются для непрерывных твердофазных структур со сферическими пораами [8]. Однако, несмотря на большое количество исследований, направленных на установление зависимости физико-механических и электрофизических свойств керамики от их структуры, на сегодня не существует единого мнения

о характере влияния пористости (типа и размеров пор) на прочность и радиопрозрачность материалов.

Целью настоящей работы является исследование влияния способа изготовления (одностадийный или двухстадийный) на свойства РПК цельзиан-славсонитового состава на основе системы $\text{SrO—BaO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$.

Экспериментальная часть

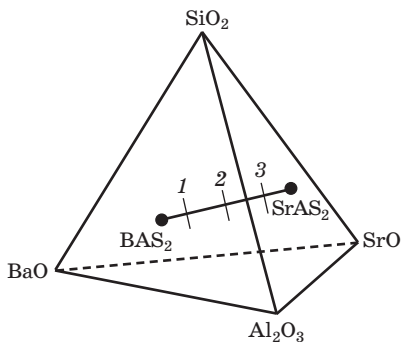


Рис. 2. Фигуративные точки модельных оксидных композиций на диаграмме системы $\text{BaO—SrO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$

Для получения радиопрозрачной керамики цельзиан-славсонитового состава использована базовая система $\text{BaO—SrO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$. Фигуративные точки модельных оксидных композиций 1, 2 и 3 представлены на рис. 2. Заложенное соотношение фаз $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 : \text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ в этих композициях составляет 1:3; 1:1 и 3:1 соответственно.

Для исследований использовали кварцевый песок Вишневецкого месторождения (Харьковская обл.), технический глинозем (Г-00), а также реактивы марки «ХЧ» (карбонат стронция и карбонат бария). Сырьевые материалы предварительно измельчали в планетарных мельницах до полного прохождения через сито № 0063. Составы сырьевых композиций представлены в табл. 2.

Таблица 2

Шихтовой состав модельных масс

Сырьевые материалы	Содержание компонентов (мас. %) в составе масс с различным соотношением фаз «цельзиан : славсонит» (Ц : С)		
	1 (Ц : С = 1 : 3)	2 (Ц : С = 1 : 1)	3 (Ц : С = 3 : 1)
Кварцевый песок	31,51	30,58	29,65
Глинозем Г-00	26,78	25,99	25,20
Карбонат стронция	30,00	20,00	10,00
Карбонат бария	11,72	23,44	35,15

Образцы готовили двумя способами — одно- и двухстадийным. Одностадийный способ включает дозирование и усредне-

ние измельченных сырьевых материалов, обеспечивающих синтез фаз цельзиана и славсонита в соотношениях 1:3; 1:1; 3:1, полусухое прессование образцов размерами $35 \times 70 \times 10$ мм под давлением 20 МПа, их сушку при температуре 105°C до остаточной влажности 1 % и обжиг в муфельной печи с выдержкой 1 ч при температуре 1450°C . Двухстадийный способ включает предварительный обжиг при температуре 1440°C двух брикетированных смесей, одна из которых соответствует стехиометрическому составу цельзиана, вторая — славсонита, измельчение продуктов обжига в планетарной мельнице до полного прохождения через сито № 0063, смешивание в указанных выше соотношениях, полусухое прессование образцов с теми же размерами на гидравлическом прессе под давлением 20 МПа и обжиг в муфельной печи с выдержкой 1 ч при температуре 1410°C . Свойства обожженных образцов (водопоглощение W , открытую пористость P_o , кажущуюся плотность $\rho_{\text{каж}}$) определяли по ГОСТ 2409—95, а электрофизические свойства (диэлектрическую проницаемость ϵ и тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$) — по ГОСТ 22372—77 [9].

Результаты и их обсуждение

Свойства образцов, полученных одно- и двухстадийным способами, представлены в табл. 3 и на рис. 3. Исследования качественного фазового состава керамических материалов, представленные в работе [10], показали, что при термообработке в указанных условиях происходит образование твердых растворов цельзиана и славсонита, состав которых меняется от $\text{Ba}_{0,25}\text{Sr}_{0,5}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ до $\text{Ba}_{0,75}\text{Sr}_{0,5}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Кроме того, присутствует остаточный SiO_2 и промежуточные фазы SrAl_2O_3 и $\text{BaSrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$.

Таблица 3

Свойства образцов, полученных разными способами

Наименование свойств	Показатели свойств образцов					
	Одностадийный способ			Двухстадийный способ		
	O1	O2	O3	Д1	Д2	Д3
Водопоглощение W , %	17,32	25,63	25,2	2,72	3,94	3,97
Общая усадка L , %	3,74	1,66	2,11	6,66	6,25	6,66
Открытая пористость $P_{\text{откр}}$, %	35,90	37,62	40,75	10,33	11,95	11,52
Кажущаяся плотность $\rho_{\text{каж}}$, кг/м^3	1880	1622	1582	3180	3033	2901

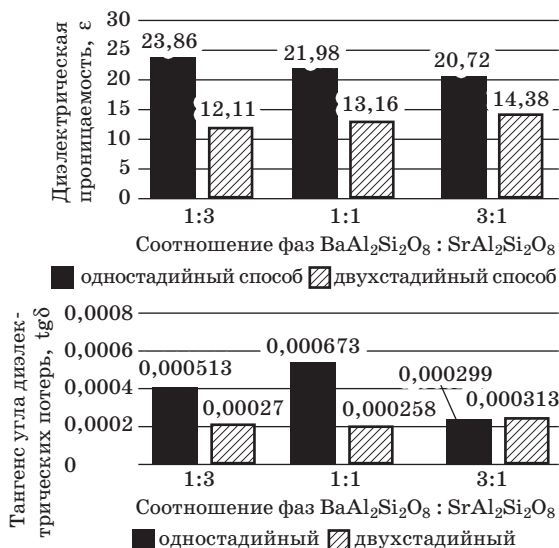


Рис. 3. Диэлектрические характеристики образцов керамики

По-видимому, этим объясняются повышенные значения диэлектрической проницаемости полученных керамических материалов в сравнении с аналогичными показателями славсонита и цельзиана.

Анализ полученных свойств показал, что при использовании двухстадийного способа получения наблюдается интенсивное уплотнение керамики, о чем свидетельствуют показатели водопоглощения, открытой пористости и усадки образцов, а также увеличение кажущейся плотности материалов. Это может быть связано как с увеличением степени спекания материала и снижением его пористости при повторном обжиге, так и с уменьшением содержания промежуточных фаз (силикатов стронция и бария), которые предшествуют появлению твердого раствора цельзиана и славсонита и содержатся в цельзиан-славсонитовой керамике (BaO—SrO—Al₂O₃—SiO₂), полученной одностадийным способом [11]. Двухстадийный способ изготовления РПК позволяет получить материал с улучшенными диэлектрическими характеристиками. Учитывая, что тяжелые ионы Sr²⁺ и Ba²⁺ образуют плотную упаковку в кристаллической решетке анортитов [12], которые практически не изменяют электрофизические характеристики при нагреве до 1000 °С, можно предположить, что синтез твердых растворов цельзиан-славсонитового состава обеспечит снижение диэлектрических потерь и высокотемпературную стабильность диэлектрических характеристик разработанных материалов.

В связи с вышеизложенным необходимым представляется продолжение работ в направлении повышения степени спекания РПК, полученной двухстадийным способом с использованием малых добавок, интенсифицирующих спекание керамики и обе-

спечивающих термическую стабильность твердых растворов $\text{BaO—SrO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$.

Заключение

В результате проведенных исследований установлено, что использование одностадийного способа для синтеза РПК не позволяет получить материалы с высокой степенью спекания ($W = 17,32 \div 25,63 \%$, $\rho_{\text{каж}} = 1582 \div 1880 \text{ кг/м}^3$). Как следствие, диэлектрическая проницаемость полученных материалов ($\epsilon = 20,72 \div 23,86$) не удовлетворяет заданным требованиям ($\epsilon < 10$). Использование двухстадийного способа позволяет существенно повысить степень спекания материалов того же состава ($W = 2,72 \div 3,97 \%$, $\rho_{\text{каж}} = 2901 \div 3180 \text{ кг/м}^3$), снизить их диэлектрическую проницаемость ($\epsilon = 12,11 \div 14,38$) и тангенс угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta = 0,000258 \div 0,000313$), что, вероятно, связано с уплотнением материала при повторном обжиге.

Выведено предположение, что синтез термически стабильных твердых растворов целезиан-славсонитового состава будет способствовать повышению устойчивости диэлектрических характеристик при эксплуатации обтекателей в условиях высоких температурных нагрузок и, в конечном счете, обеспечит надежное использование антенного оборудования систем радиоуправления и связи при эксплуатации техники.

В дальнейшем для получения плотноспеченных радиопрозрачных керамических материалов с заданными диэлектрическими характеристиками необходима модификация оксидных композиций системы $\text{BaO—SrO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ с использованием малых добавок, обеспечивающих интенсивное спекание керамики и формирование твердых растворов целезиана и славсонита.

Библиографический список

1. Керамические радиопрозрачные материалы: вчера, сегодня, завтра / Е. И. Суздальцев // *Новые огнеупоры*. 2014. № 10. С. 5—18.
2. *Керамические и композиционные материалы в авиационной технике* / С. В. Михеев, Г. Б. Строганов, А. Г. Ромашин. М. : Альтекс, 2002. 275 с.
3. Inorganic Material Database AtomWork. National Institute for Materials Science (NIMS). URL: <http://crystdb.nims.go.jp> (дата звергання : 20.01.2017).
4. Low-temperature densification sintering and properties of monoclinic $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ceramics / Chen Song // *Metallurgical and Materials Transactions*. 2014. Vol. 45, iss. 9. P. 3995—4001.
5. Development of radiotransparent ceramic based on composition of the system $\text{BaO—SrO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ / Е. V. Chefranov, G. V. Lisachuk, R. V. Krivobok,

A. V. Zakharov // *Electronic Materials and Applications 2017 (EMA-2017)*, January 18—20, 2017, Orlando, Florida : abstract book. Orlando: The American Ceramic Society, 2017. p. 27.

6. Pat. 5642868 USA. Int. Cl. B64C 1/10; U.S. Cl. 244/121. Ceramic material / Inna G. Talmy, Deborah A. Haught. The United States of America. Appl: 1990-05-02, no. 518604; publ: 1997-07-01. 8 p.

7. Процессы керамического производства / У. Д. Кингери ; пер. с англ. А. М. Черепанова. М. : Изд-во иностранной литературы, 1960. 415 с.

8. 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 «ХАИ», 2003. 239 с.

9. ГОСТ 22372—77. *Материалы диэлектрические. Методы определения диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь в диапазоне частот от 100 до $5 \cdot 10^6$ Гц*. Введен 1978-01-01. М. : Гос. комитет СССР по стандартам. 19 с.

10. Разработка радиопрозрачной керамики на основе композиции системы BaO—SrO—Al₂O₃—SiO₂ / Г. В. Лисачук, Р. В. Кривобок, А. В. Захаров, Е. В. Чефранов // Вісник НТУ «ХП». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. Х. : НТУ «ХП», 2016. № 22 (1194). С. 112—116.

11. Solid-state synthesis of ceramics in the BaO—SrO—Al₂O₃—SiO₂ system / Yen-Pei Fu, Chin-Chung Chang, Cheng-Hsiung Lin, Tsung-Shune Chin // *Ceramic International*. 2004. Т. 30, вып 1. p. 41—45.

12. Современное состояние вопроса в области технологии и производства ситаллов на основе алюмосиликатных систем. Стеклообразование, кристаллизация и формообразование при получении стронций-анортитовых и целезиановых ситаллов / П. Д. Саркисов, Л. А. Орлова, Н. В. Попович, Н. Е. Щеголева, Ю. Е. Лебедева, Д. В. Градченков // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2011. № 8. С. 17—24.

References (transliterated)

1. Suzdal'tsev Ye. I. Keramicheskiye radioprozrachnyye materialy: vchera, segodnya, zavtra [Ceramic radio-transparent materials: yesterday, today, tomorrow]. *Novyye ognepory* [New refractories], 2014, no. 10, pp. 5—18 (in Russian).

2. Mikheyev S. V., Stroganov G. B., Romashin A. G. *Keramicheskiye i kompozitsionnyye materialy v aviatsionnoy tekhnike* [Ceramic and composite materials in aircraft engineering]. Moscow: Al'teks Publ., 2002. 275 p. (in Russian).

3. Inorganic Material Database AtomWork. National Institute for Materials Science (NIMS). URL: <http://crystdb.nims.go.jp> (accessed 20.03.2017).

4. Song Chen. Low-temperature densification sintering and properties of monoclinic-SrAl₂Si₂O₈ ceramics. *Metallurgical and Materials Transactions*. 2014, vol. 45, iss. 9, pp. 3995—4001.

5. Chefranov E. V., Lisachuk G. V., Krivobok R. V., Zakharov A. V. Development of radiotransparent ceramic based on composition of the system BaO—SrO—Al₂O₃—SiO₂. *Electronic Materials and Applications 2017 (EMA-2017)*, Jan. 18—20, 2017, Orlando, Florida. Abstract book. Orlando: The American Ceramic Society, 2017, p. 27.

6. The United States of America. Ceramic material. Inventors: Inna G. Talmy, Deborah A. Haught. Appl: 1990-05-02, no. 518604; publ: 1997-07-01. IPC B64C 1/10; U.S. Cl. 244/121. Patent USA, no. 5642868.

7. Kingery W. D. *Ceramic Fabrication Processes*. Cambridge: Technology Press of Massachusetts Institute of Technology, 1958. 235 p. (Rus. ed.: Kingery W. D. *Protsessy keramicheskogo proizvodstva*. Moscow: Izd-vo inostrannoy literatury Publ., 1960. 415 p.).

8. Romashin A. G., Gaydachuk V. E., Karpov Ya. S., Rusin M. Yu. *Radio-prozrachnyye obtekateli letatel'nykh apparatov. Proyektirovaniye, konstruksionnyye materialy, tekhnologiya proizvodstva, ispytaniya. Uchebnoye posobiye* [Radio-transparent fairings of flying machines. Design, construction materials, production technology, testing. A manual]. Kharkov: Nats. Aerokosm. Un-t "KhAI" [National Aerospace University "Kharkov Aviation Institute"], 2003. 239 p. (in Russian).

9. GOST 22372—77. *Materialy dielektricheskkiye. Metody opredeleniya dielektricheskoy pronitsayemosti i tangensa ugla dielektricheskikh poter' v diapazone chastot ot 100 do $5 \cdot 10^6$ Gts* [Dielectric materials. Methods of determination of permittivity and powerfactor with in a frequency range of 100 to $5 \cdot 10^6$ Hz]. Moscow: Gos. komitet SSSR po standartam Publ., 1978. 19 p. (in Russian).

10. Lisachuk G. V., Krivobok R. V., Zakharov A. V., Chefranov E. V. *Razrabotka radioprozrachnoy keramiki na osnove kompozitsii sistemy BaO—SrO—Al₂O₃—SiO₂* [Development of radiotransparent ceramic based on the composition of the system BaO—SrO—Al₂O₃—SiO₂]. *Visnyk NTU "KhPI". Seriya: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ekolohiya* [Bull. National Technical University "KhPI". Ser.: Chemistry, Chemical Technology and Ecology]. Kharkov: NTU "KhPI", 2016, no. 22 (1194), pp. 112—116 (in Russian).

11. Yen-Pei Fu, Chin-Chung Chang, Cheng-Hsiung Lin, Tsung-Shune Chin. Solid-state synthesis of ceramics in the BaO—SrO—Al₂O₃—SiO₂ system. *Ceramic International*. 2004, vol. 30, iss. 1, pp. 41—45.

12. Sarkisov P. D., Orlova L. A., Popovich N. V., Shehegoleva N. E., Lebedeva Yu. E., Grashchenkov D. V. *Sovremennoye sostoyaniye voprosa v oblasti tekhnologii i proizvodstva sitallov na osnove alyumosilikatnykh sistem. Stekloobrazovaniye, kristallizatsiya i formoobrazovaniye pri poluchenii strontsiy-anortitovykh i tsel'zianovykh sitallov* [The current state of the matter in the field of technology and production of glass-based aluminosilicate systems. Glass Formation, Crystallization and Formation in the Preparation of Strontium-Anorthite and Celcine Sital Stains]. *Vse materialy. Entsiklopedicheskyy spravochnik* [All materials. Encyclopedic Guide]. 2011, no. 8, pp. 17—24 (in Russian).