

*Д-р техн. наук О. Ю. Федоренко¹, д-р техн. наук Г. В. Лісачук¹,
М. С. Приткіна¹, канд. техн. наук Р. В. Кривобок¹,
канд. техн. наук І. О. Гусарова²
(¹НТУ «Харківський політехнічний інститут»,
м. Харків, Україна;
²ДП «КБ “Південне” ім. М. К. Янгеля», м. Дніпро, Україна)*

Технічна кераміка із заданими електрофізичними властивостями на основі системи $ZnO-SrO-Al_2O_3-SiO_2$

Вступ

Для захисту антенного обладнання радіокерованої техніки використовують радіопрозорі матеріали (РПМ), які, по суті, є конструкційними діелектриками з одношаровою або багатшаровою структурою, здатні пропускати електромагнітні хвилі радіочастотного діапазону без істотних втрат та викривлень (відбиття радіохвиль не повинно перевищувати $\sim 1\%$). Сьогодні як РПМ використовують композиційні матеріали (склопластик, склотекстоліт, алюмофосфорні керамопласти), а також плавлений кварц, ситали сподуменового, стронцій-анортитового і цельзіанового складу та кераміку на основі Al_2O_3 , ZrO_2 , BeO , BN , Si_3N_4 , $SiAlON$ [1—3]. Останнім часом увагу дослідників привертає радіопрозора кераміка (РПК) стронцій-анортитового, цельзіанового, кордієритового та сподуменового складу, що пояснюється унікальним комплексом діелектричних характеристик та фізико-механічних властивостей відповідних фаз [4—6].

Перевагою керамічних та склокристалічних РПМ є можливість виготовлення деталей з високою точністю розмірів, а також стабільність електрофізичних властивостей при зміні температур [7]. Так, при нагріванні в температурному інтервалі $20-1200^\circ C$ тангенс кута діелектричних втрат ($tg\delta$) змінюється не більш ніж на $\pm 20\%$, а різниця показників діелектричної проникності (ϵ) не перевищує $\pm 1\%$. Втім основним недоліком РПМ (наприклад ситалів сподуменового або евкриптитового складу) є обмеження температури їх експлуатації до $1100^\circ C$ [3, 8]. Більш високою температурою служби характеризуються оксидна і нітридна РПК. Втім суттєвим недоліком керамік на основі нітридів силіцію, алюмінію та бору, а також оксинітридної ке-

раміки на основі α/β -SiAlON є схильність до окиснення за високих температур, що спричиняє деградацію матеріалу. Слід зазначити, що абсолютна більшість радіопрозорих керамічних матеріалів є монофазними, кожен з яких має свої вади (табл. 1). Натомість кераміка на основі двох або більше фаз має більше переваг порівняно з монофазною. Поліфазні керамічні матеріали не лише надають радіопрозорості виробам з них завдяки відповідності їх діелектричних властивостей спеціальним вимогам ($\epsilon < 10$; $\text{tg}\delta = 10^{-2} \div 10^{-4}$), а й здатні забезпечити елементам захисту антенного обладнання високу міцність, жаростійкість, термічну та абразивну стійкість, що є необхідним при їх використанні в умовах впливу різких коливань температури, дощого та снігового навантаження, пилових потоків, а також електромагнітного, теплового та радіаційного випромінювання. Втім підбір структурно-фазових складових поліфазної радіопрозорої кераміки вимагає наукового обґрунтування з урахуванням теплофізичних, фізико-механічних та електрофізичних властивостей фаз, їх співіснування та температурної стабільності, а також технічних можливостей синтезу.

Таблиця 1

Властивості монофазних радіопрозорих керамічних матеріалів різного складу [1—4]

Показники	Основний компонент					
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	BeO	Si ₃ N ₄	SiAlON	BN
Промислова марка матеріалу	Corning 7941 (США)	AL-300 (США)	—	Ceralloy 147-01EXP	AMO (США)	—
Уявна щільність, кг/м ³	1900—2100	3800—3960	3000	1800—2500	2200	1900—2000
Межа міцності при згинанні, МПа	35—70	300—400	110—280	100—200	532	119
ТКЛР, $\alpha \cdot 10^7$, К ⁻¹	4—7	85—110	82—103	31	20	56
Теплопровідність, Вт/(м·К)	0,5—1,6	20—80	222	6	—	19
Діелектрична проникність, ϵ (при $f = 10^{10}$ Гц)	3,3—3,6	8,2—9,6	6,5	4—6	4,9	4,4
Тангенс кута діелектричних втрат (при $f = 10^{10}$ Гц)	<0,001	<0,001	0,0004	0,002—0,005	0,002	0,0001

З урахуванням вищевикладеного метою роботи є отримання поліфазної РПК на основі системи ZnO—SrO—Al₂O₃—SiO₂

в умовах низькотемпературного синтезу ($\sim 1200^\circ\text{C}$) та дослідження структури і властивостей матеріалів.

Експериментальна частина

Вибір модельних оксидних композицій у системі $\text{ZnO—SrO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ проводили з урахуванням стехіометричного співвідношення оксидів у складі фаз вілеміту (Zn_2SiO_4) та славсоніту ($\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$). У складі модельних композицій співвідношення вказаних фаз змінювали як 3 : 1, 1 : 1 та 1 : 3. Для синтезу кераміки, що одночасно містить фази вілеміту і славсоніту, використовували наступні матеріали: глинозем технічний Г-00, кварцовий пісок Вишневецького родовища Харківської обл., цинкові білила та вуглекислий стронцій марки «ХЧ». Глинозем і кварцовий пісок подрібнювали в планетарному млині до повного проходження крізь сито № 0063. Після ретельного перемішування технологічні суміші зволожували 15%-вим розчином декстрину. Формування зразків з розмірами $20 \times 20 \times 20$ мм здійснювали напівсухим пресуванням під тиском 20 МПа на лабораторному гідравлічному пресі. Після сушки до залишкової вологості 1 % зразки випалювали в муфельній печі з витримкою 1 год за температури 1200°C . Для лабораторних зразків згідно з ДСТУ ISO 5017:2014 досліджували водопоглинання, уявну щільність та визначали діелектричну проникність і тангенс кута діелектричних втрат за ГОСТ 22372—77, а також межу міцності на згин за ДСТУ Б В.2.7-118-2002.

Якісний фазовий склад отриманих матеріалів визначали на рентгенівському дифрактометрі ДРОН 3М (CuK_α -випромінювання, нікелевий фільтр). Дослідження мікроструктури кераміки проводили з використанням скануючого мікроскопу JSM-6390LV (Jeol) в режимі вторинних електронів. Сканування поверхні сколів зразків дозволило виявити дефектні ділянки кераміки та більш об'єктивно оцінити структурну досконалість матеріалу.

Результати експерименту та їх обговорення

Як відомо, експлуатаційні властивості функціональних керамічних матеріалів обумовлені, в першу чергу, складом та співвідношенням кристалічних фаз, їх дисперсністю та ступенем однорідності структури, яка визначається рівномірністю розподілу фаз у матеріалі. Порівняльний аналіз діелектричних

характеристик кристалічних фаз (табл. 2), що відрізняються високою температурою плавлення, твердістю та надають керамічним матеріалам високої жаростійкості, механічної міцності, стійкості до спрацьовування і термічного удару, свідчить про перспективність використання комбінації фаз вілеміту та славсоніту для отримання РПК.

Таблиця 2

Властивості сполук,
що забезпечують функціональність радіопрозорої кераміки [9]

Назва сполуки	Формула сполуки	ТКЛР, $\alpha \cdot 10^6$ 1/град	Температура плавлення, °С	Твердість за шкалою Мооса	Діелектрична проникність, ϵ	Діелектричні втрати, $\text{tg}\delta \cdot 10^{-4}$
Вілеміт	Zn_2SiO_4	3,2	1512	5,0—6,0	5,5—6,0	—
Сподумен	$\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$	0,9	1432	6,5—7,0	8,5—9,0	150,0—200,0
Славсоніт	$\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	6,5	1765	6,0—6,5	6,0—7,0	11,0—50,0
Цельзіан	$\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	2,7	1740	6,0—6,5	6,5—7,0	1,0—2,0
Муліт	$\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$	6,2	1810	6,0—6,5	7,0—7,5	5,0—10,0
Корунд	Al_2O_3	2,65	2050	9,0	6,0—6,5	2,0—5,0
Кордіерит	$\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$	2,6	1464	7,0—7,5	4,0—7,0	5,0—8,0
Нітрид силіцію	Si_3N_4	3,1	1900	9,0—9,5	6,3—7,1	53,0—97,0
Оксинітрид алюмінію-силіцію	β -SiALON	3,3	2140	9,0	7,0—8,0	30,0—45,0

У цьому сенсі привертає увагу система $\text{ZnO—SrO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ як основа для синтезу РПК, що одночасно містить фази славсоніту та вілеміту. Відомості щодо субсолідусного стану цієї системи обмежені даними щодо діаграм стану її складових підсистем $\text{ZnO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ [10] та $\text{Sr—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ [11, 12], що є недостатнім для науково обґрунтованого проектування складу кераміки, основними фазами якої є вілеміт та славсоніт. Тому для вивчення впливу співвідношення фаз Zn_2SiO_4 і $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ на властивості керамічних матеріалів, отриманих на основі композицій базової оксидної системи, склад мас, як зазначено вище, обирали таким чином, щоб забезпечити синтез вказаних сполук у співвідношенні 3:1, 1:1 та 1:3 (відповідно зразки М-1, М-2, М-3).

Рентгенофазовий аналіз отриманих керамічних матеріалів показав, що вони суттєво відрізняються за вмістом кристалічних новоутворень (табл. 3), що позначається на їх властивостях.

Якісний фазовий склад зразків кераміки, випалених за 1200 °С

Шифр зразка	Кристалічні фази		
	основні	підпорядковані	супутні
М-1	Zn_2SiO_4	$SrAl_2Si_2O_8$	ZnO
М-2	$Zn_2SiO_4, SrAl_2Si_2O_8$	—	—
М-3	$SrAl_2Si_2O_8$	Zn_2SiO_4	$ZnAl_2O_4$

Дослідження мікроструктури зразків дозволили визначити, що отримані керамічні матеріали мають порувату структуру: наявні ізометричні пори із середнім розміром 10—15 мкм. SEM-знімки дозволяють оцінити морфологічні особливості окремих фазових складових (рис. 1, б, в). Для прикладу на рис. 1 представлено мікроструктуру зразка М-2.

Так, моноклінний славсоніт утворює призматичні кристали з переважним розміром до 30 мкм, які характеризуються шаруватою структурою; відстань між шарами, які орієнтовані вздовж основної кристалографічної вісі, становить від 0,1 до 0,25 мкм (рис. 1, б). Кристали тригонального вілеміту мають короткопризматичну форму, а їх розміри не перевищують 5 мкм (рис. 1, в). Порівняльний аналіз фазового складу матеріалів у взаємозв'язку з хімічним складом модельних композицій вказує на той факт, що в межах розглянутих концентрацій оксидів, які обумовлюють утворення славсоніту та вілеміту, оксид стронцію повністю витрачається на формування славсонітової фази. При зниженій кількості цинквмісної складової в масі М-3 спостерігається утворення супутньої фази ганіту. У той же час надмірне збільшення кількості у складі маси М-1 оксиду цинку, який визначає синтез вілемітової фази, спричиняє появу супутньої фази цинкіту (ZnO) у складі продуктів їх випалу.

Дані щодо фазового складу та особливостей мікроструктури отриманих матеріалів дозволяють пояснити їх властивості. На рис. 2 представлено водопоглинання, уявну щільність (рис. 2, а) та діелектричні властивості (рис. 2, б) зразків кераміки, випалених за 1200 °С.

Як видно з поданих даних, при зміні вмісту фазоутворюючих оксидів, зокрема варіюванні заданого співвідношення фаз $Zn_2SiO_4 : SrAl_2Si_2O_8$ від 1 : 3 до 1 : 1, відбувається зниження уявної щільності зразків кераміки та збільшення їх водопоглинання, що свідчить про зростання поруватості. Це обумовлює низьку механічну міцність матеріалу: міцність на згин відповідно зни-

жується від 14,04 до 11,17 МПа. Натомість спостерігається поліпшення діелектричних характеристик кераміки, зокрема відбувається суттєве зниження діелектричної проникності (на $\sim 70\%$) та зменшення діелектричних втрат (на $\sim 60\%$). Цей факт пояснюється відсутністю у фазовому складі зразка М-2 супутніх фаз цинкїту та ганіту, які мають більш високу діелектричну проникність (8,5 та 7,0 відповідно), ніж вілеміт та славсоніт (5,5 та 6,4 відповідно).

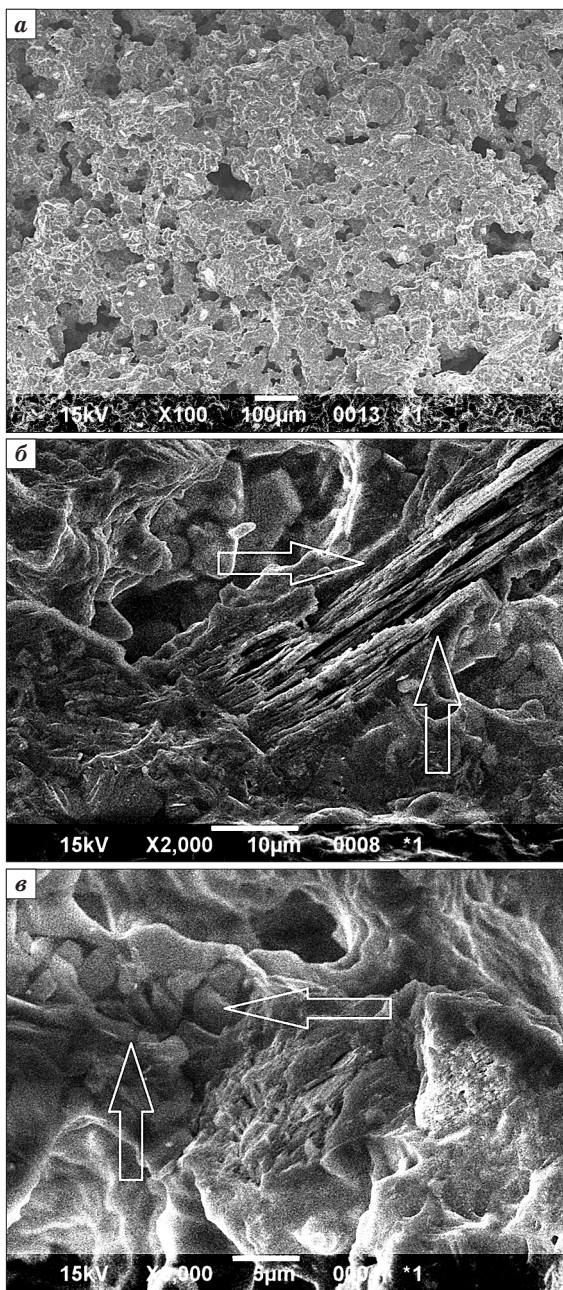


Рис. 1. SEM-знімки зразка кераміки М-2 при різному збільшенні: мікроструктура матеріалу, $\times 100$ (а); кристал славсоніту, $\times 2000$ (б); скупчення кристалів вілеміту; $\times 5000$ (в)

Висновки

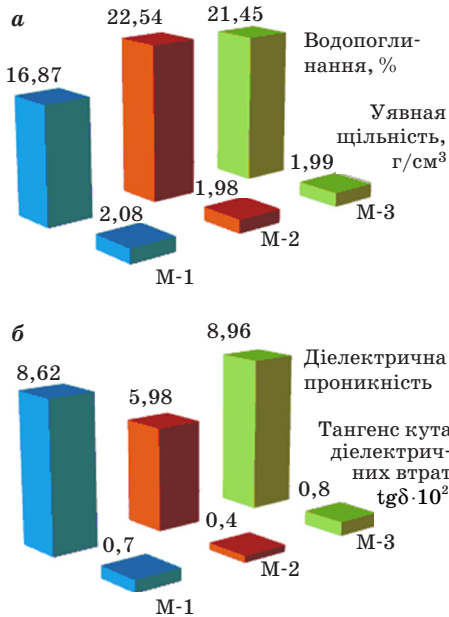


Рис. 2. Властивості отриманих керамічних матеріалів: водопоглинання та уявна щільність (а); діелектрична проникність та тангенс кута діелектричних втрат (б)

Проведені дослідження підтвердили можливість отримання керамічного матеріалу вілеміт-славсонітового складу, який за рівнем електрофізичних характеристик задовольняє вимоги до РПМ ($\epsilon < 10$; $\text{tg}\delta = 10^{-2} \div 10^{-4}$). Для попередження утворення супутніх фаз (ганіту, цинкіту), які погіршують діелектричні властивості кераміки, при проектуванні складів мас необхідно збереження такого співвідношення основних фазоутворюючих оксидів, яке відповідає умові $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 : \text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 = 1 : 1$ з урахуванням стехіометрії вілеміту та славсоніту. Недоліком отриманих матеріалів є порівняно не-

висока механічна міцність, що обумовлено їх поруватістю та морфологічними особливостями (шаруватістю) славсонітової фази. Отримання щільноспеченої кераміки вілеміт-славсонітового складу надасть можливість експлуатувати радіопрозорі керамічні матеріали в умовах підвищеної вологості та тривалого контакту з водним середовищем, що сприятиме розширенню галузі їх використання. Для синтезу такої кераміки за температури до 1200°C необхідним є використання інтенсифікаторів спікання, що вимагає додаткового дослідження їх впливу на діелектричні характеристики матеріалу.

Бібліографічний список

1. Перспективные высокотемпературные композиционные материалы и покрытия для авиационной техники / С. С. Солнцев, Д. В. Гращенков, С. А. Евдокимов // *Стекло и керамика*. 2014. № 1. С. 25–29.
2. Керамические радиопрозрачные материалы: вчера, сегодня, завтра / Е. И. Суздальцев // *Новые огнеупоры*. 2014. № 10. С. 5–18.

3. Радиопрозрачные стеклокерамические материалы / Н. Е. Уварова, Ю. Е. Ананьева, Е. Г. Волокина и др. // *Успехи в химии и хим. технологии*. 2007. Том XXI, № 7. С. 96—97.

4. Ceramic radiotransparent materials on the basis of BaO—Al₂O₃—SiO₂ and SrO—Al₂O₃—SiO₂ systems / G. V. Lisachuk, G. V. Krivobok, E. Yu. Fedorenko, A. V. Zakharov // *Ėpitöanyag — Journal of Silicate Based and Composite Materials*. 2015. Vol. 67, iss. 1. p. 20—23.

5. Теоретичні і технологічні принципи отримання радіопрозорих керамічних матеріалів у системі SrO—Al₂O₃—SiO₂ / А. В. Захаров, Р. В. Кривобок, Г. В. Лісачук, О. Ю. Федоренко, О. С. Рябінін, М. С. Приткіна // *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»*. Х. : ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», 2015. № 115. С. 162—168.

6. ZnAl₂O₄—TiO₂—SrAl₂Si₂O₈ low-permittivity microwave dielectric ceramics / Xiao-Chuan Wang, Wen Lei // *Ceramic International*. 2013. no. 39. P. 1707—1710.

7. *Керамические и композиционные материалы в авиационной технике* / С. В. Михеев, Г. Б. Строганов, А. Г. Ромашин. М. : Альтекс, 2002. 275 с.

8. Радиопрозрачные обтекатели из новых стеклокристаллических материалов для летательных аппаратов / М. Ю. Русин, А. С. Хамищев // *Авиац. пром-сть*. 2004. № 4. С. 10—14.

9. Inorganic Material Database AtomWork. National Institute for Materials Science (NIMS). URL: <http://crystdb.nims.go.jp> (дата звертання : 20.01.2017).

10. A reinvestigation of phase equilibria in the system Al₂O₃—SiO₂—ZnO / R. Hansson, B. Zhao, P. C. Hayes, E. Jak // *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2005. Vol. 36, iss. 2. p. 187—193.

11. Subsolidus equilibriums for the ternary system SrO—Al₂O₃—SiO₂ / P. S. Dear // *Bulletin of Virginia Polytechnic Institute*. 1957. Vol. 50, no. 11. p. 12.

12. Development of a critically evaluated thermodynamic database for the systems containing alkaline-earth oxides : Ph.D. Thesis / Adarch Shukla. Montreal, Canada : University in Montreal, 2012. 350 p.

References (transliterated)

1. Solntsev S. S., Grashchenkov D. V., Yevdokimov S. A. Perspektivnyye vysokotemperaturnyye kompozitsionnyye materialy i pokrytiya dlya aviatsionnoy tekhniki [Perspective high-temperature composite materials and coatings for aircraft engineering]. *Steklo i keramika* [Glass and ceramics], 2014, no. 1, pp. 25—29 (in Russian).

2. 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).

3. N. E. Uvarova, Yu. E. Anan'yeva, E. G. Bolokina et al. Radioprozrachnyye steklokeramicheskiye materialy [Radio-transparent glass-ceramic materials]. *Uspekhi v khimii i khim. tekhnologii* [Successes in Chemistry and Chemical Technology], 2007, vol. 21, no. 7, pp. 96—97 (in Russian).

4. Lisachuk G. V., Krivobok G. V., Fedorenko E. Yu., Zakharov A. V. Ceramic radiotransparent materials on the basis of BaO—Al₂O₃—SiO₂ and SrO—Al₂O₃—SiO₂ systems. *Ėpitöanyag — Journal of Silicate Based and Composite Materials*, 2015, vol. 67, iss. 1, pp. 20—23.

5. Zakharov A. V., Krivobok R. V., Lisachuk G. V., Fedorenko A. Yu., Ryabinin A. S., Prytkina M. S. Teoretychni i tekhnolohichni pryntsy py otrymannya radioprozorykh keramichnykh materialiv u systemi [Theoretical and technological principles of production of radio-ceramic materials in the SrO—Al₂O₃—SiO₂]. *Zh. nauk. pr. PAT "UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO"* [Coll. Sci. Papers of PJSC "THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY"]. Kharkov: PAT "UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO" Publ., 2015, no. 115, pp. 162—168 (in Ukrainian).

6. Xiao-Chuan Wang, Wen Lei. ZnAl₂O₄—TiO₂—SrAl₂Si₂O₈ low-permittivity microwave dielectric ceramics. *Ceramic International*, 2013, no. 39, pp. 1707—1710.

7. 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).

8. Rusin M. Yu., Khamishchev A. S. Radioprozrachnyye obtekateli iz novykh steklokristallicheskikh materialov dlya letatel'nykh apparatov [Radio-translucent fairings from new glass-crystalline materials for aircraft]. *Aviats. prom-st'* [Aviation industry], 2004, no. 4, pp. 10—14 (in Russian).

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

10. Hansson R., Zhao B., Hayes p. C., Jak E. A reinvestigation of phase equilibria in the system Al₂O₃—SiO₂—ZnO. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2005, vol. 36, iss. 2, pp. 187—193.

11. Dear P. S. Subsolidus equilibriums for the ternary system SrO—Al₂O₃—SiO₂. *Bulletin of Virginia Polytechnic Institute*, 1957, vol. 50, no. 11, pp. 12.

12. Shukla A. Development of a critically evaluated thermodynamic database for the systems containing alkaline-earth oxides: Ph.D. Thesis. Montreal, Canada: University in Montreal, 2012. 350 p.