

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

Теоретичні і технологічні принципи отримання радіопрозорих керамічних матеріалів у системі $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

Вступ

Розвиток космічного та авіабудування визначається значною мірою наявністю матеріалів зі спеціальними властивостями. Зокрема для захисту радіотехнічного обладнання, яке забезпечує надійний зв'язок та управління літальним апаратом (ЛА), використовують антенні обтічники, які виготовляють з радіопрозорих матеріалів [1–3]. Ці матеріали забезпечують проходження електромагнітної хвилі радіочастотного діапазону та відбивають не більше 1 % електромагнітного потоку [3]. Радіопрозорість забезпечується малими діелектричними втратами матеріалу ($\text{tg}\delta = 10^{-2} \div 10^{-5}$, $\epsilon < 10$) і низьким значенням коефіцієнта відбиття радіохвиль. До радіопрозорих матеріалів висувається комплекс вимог щодо стабільності їх діелектричних властивостей у діапазоні робочих температур, який останнім часом зріс до 2000 °С, вогнетривкості, термостійкості, ерозійної стійкості, а також стабільності в умовах тривалої експлуатації при впливі іонізуючих випромінювань і надвисокого вакууму. Додатковою вимогою, яку можна виділити, є зменшення наявності дефектів структури (пори, нещільності, тріщини, включення), які значно погіршують абляційні та діелектричні характеристики.

Враховуючи, що в ряді випадків вони мають виконувати функцію радіопрозорих елементів конструкцій ЛА, коло матеріалів, прийнятних за електрофізичними властивостями, значно обмежується додатковими вимогами до механічної міцності та теплового розширення. Тому найбільш перспективним радіопрозорим матеріалом є кераміка, радіопрозора в широкому частотному діапазоні радіочастот, яка характеризується високою вогнетривкістю, термостійкістю та механічною міцністю. На сьогодні вже створені радіопрозорі матеріали на основі

кварцової, високоглиноземистої, мулітової кераміки і цельзіанової кераміки, а також безкисневих сполук — нітридів силіцію та бору. Втім усі вони, окрім переваг, мають також певні недоліки (табл. 1).

На сьогодні відомі також спроби створення високотемпературних радіопрозорих керамічних матеріалів для ракетної та космічної техніки на основі сполук трикомпонентної системи $\text{SrO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$. Істотний інтерес, що проявляється до стронцієвої кераміки як до матеріалу, перспективного для використання при виготовленні обтічників ЛА, обумовлений комплексом властивостей, найважливішими з яких є: стабільність діелектричної проникності в широкому температурному інтервалі і частотному діапазоні електромагнітних хвиль, малі діелектричні втрати, висока температура плавлення, низький ТКЛР. Перспектива використання кераміки на основі стронцієвого анортиту підтверджується роботами П. Д. Саркісова (Росія), Темли, Зайковски, Сонга (США), Вішмана та ін.

Таблиця 1

Переваги та недоліки радіопрозорих керамічних матеріалів

Вид кераміки	Переваги	Недоліки
Кварцова кераміка	Висока термостійкість, стабільність діелектричних характеристик за температури до 1000 °С	Висока температура плавлення, невелика механічна міцність, верхня границя робочих температур 1000 °С
Високоглиноземиста кераміка	Висока міцність, стійкість до впливу агресивних середовищ	Висока температура спікання (~1700 °С), недостатня термостійкість (до 200 °С)
Кераміка на основі нітриду силіцію	Високі діелектричні властивості за температури до 1500 °С, термостійкість, стійкість до окиснення	Складна та енергоємна технологія виготовлення (температура спікання вище 1800 °С)
Кераміка на основі нітриду бору	Високі діелектричні характеристики за температури до 2000 °С	
Кераміка на основі цельзіану та стронцієвого анортиту	Найкращі діелектричні характеристики в широкому частотному діапазоні в області температур до 1400 °С, висока термостійкість	—

Вищевикладене свідчить про те, що створення радіопрозорих матеріалів є актуальною проблемою не тільки в Україні, але й в усьому світі. Виходячи з вищенаведеного, розробка нових складів радіопрозорих керамічних матеріалів з комплексом високих експлуатаційних властивостей є нагальною потребою сучасної авіакосмічної промисловості України.

Теоретичні та експериментальні дослідження

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 в жорстких умовах експлуатації, обумовлює актуальність обраного напрямку досліджень.

Відомо, що керамічні матеріали на основі стронцієвого анортиту характеризуються низькими значеннями діелектричної проникності і тангенса кута діелектричних втрат у широкому температурному інтервалі і частотному діапазоні електромагнітних хвиль, а також високою вогнетривкістю та термостійкістю [1; 4]. Тому для отримання радіопрозорих керамічних матеріалів перспективним напрямом є синтез стронцій-анортитової кераміки на основі системи $\text{SrO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$.

Трикомпонентна система $\text{SrO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ вивчалась Діром, Старжевським, Готвальдом, Фолькером, Шуклою та ін. [5—7]. Відомо існування в цій системі трьох трикомпонентних сполук: алюмосилікату літію складу $\text{Sr}_6\text{Al}_{18}\text{Si}_2\text{O}_{37}$, геленіту ($\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) і стронцієвого анортиту, або славсоніту ($\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), основні властивості якого наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Властивості стронцієвого анортиту (славсоніту)

Діелектрична проникність ϵ	Діелектричні втрати $\text{tg}\delta \cdot 10^{-4}$, при 1 МГц	Температура плавлення $T_{\text{пл}}$, °С	Щільність $\rho \cdot 10^{-3}$, кг/м ³	ТКЛР $\alpha \cdot 10^{-6}$, К ⁻¹	Модуль Юнга, Е, ГПа
6,2—6,8	11—50	1654°С	3,08	0,48	120

З метою зниження температури синтезу радіопрозоної кераміки в системі $\text{SrO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ крім стехіометричного складу славсоніту (точка «0») розглядали також модельні оксидні суміші, які належать елементарним трикутникам: «кварц—славсоніт—метасилікат стронцію» — точка «5» та «кварц—славсоніт—муліт» — точка «2» та знаходяться в полі первинної кристалізації стронцієвого анортиту (рис. 1).

На попередньому етапі досліджень [10] за діаграмами плавлення модельних композицій визначено температури початку та повного їх плавлення, а також розраховано теоретичний фазовий склад продуктів випалу в інтервалі температур 1523—1723 К (табл. 3).

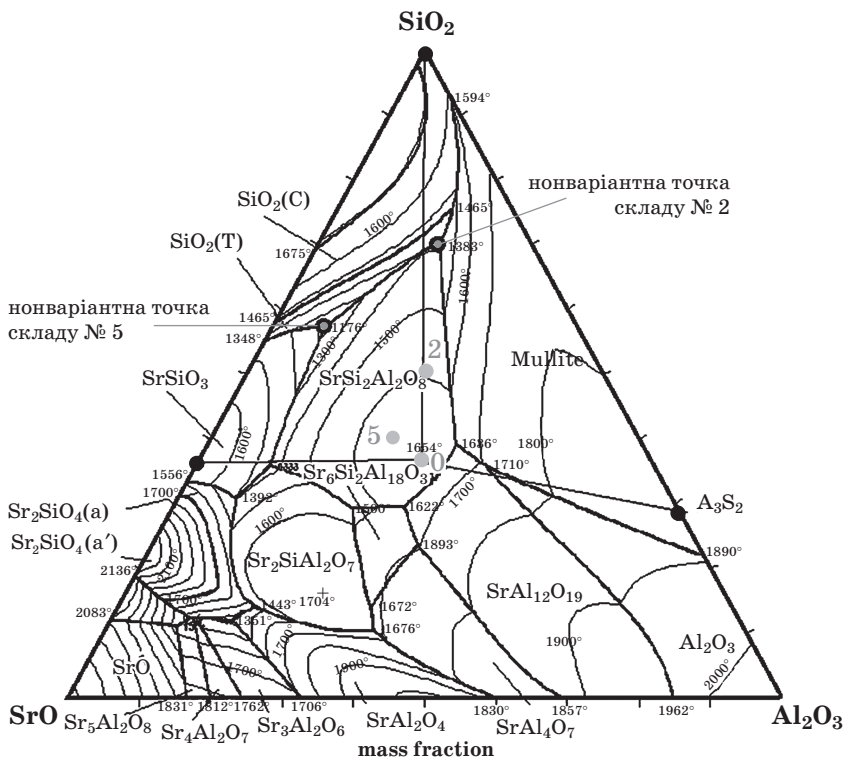


Рис. 1. Фігуративні точки модельних композицій на діаграмі стану системи SrO—Al₂O₃—SiO₂ (за А. Шукле)

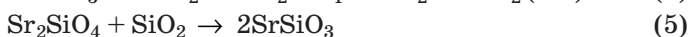
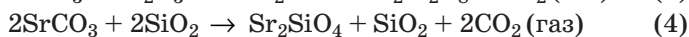
Таблиця 3

Характеристика плавкості та фазового складу матеріалів модельних композицій

Шифр складу	Температура початку плавлення, К	Температура ліквіду-су, К	Температура випалу, К	Кількість розплав-ву, %	Кількість твердої фази, %	Склад твердої фази, %			
						SrAS	SrS	A ₃ S ₂	SiO ₂
«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
«5»	1449	1993	1523	24,5	75,5	73,0	2,5	0	0
			1623	36	64	64,0	0	0	0
			1723	49,5	50,5	50,5	0	0	0

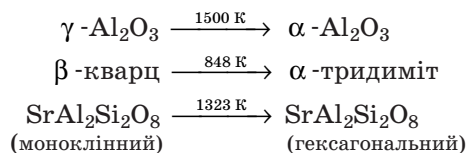
На основі результатів теоретичних досліджень встановлено, що для отримання радіопрозорої кераміки зі зниженою температурою випалу (1523 К) і заданими радіофізичними властивостями ($\epsilon = 6,5 \div 7$; $\text{tg}\delta = 10^{-3} \div 10^{-5}$) доцільним є використання композиції «5» наступного хімічного складу, мас. %: SiO_2 — 40, SrO — 35, Al_2O_3 — 25, для формування в матеріалі стронцієвого анортиту в кількості $\sim 73\%$ та склофази $\sim 24\%$, що забезпечить максимальний рівень спікання матеріалу.

Враховуючи відомості щодо можливого твердофазового синтезу стронцієвого анортиту через проміжні сполуки — ортосилікату (Sr_2SiO_4) та метасилікату (SrSiO_3) стронцію, подальші дослідження були спрямовані в напрямку термодинамічного аналізу реакцій утворення стронцієвого анортиту за участі оксиду стронцію або карбонату стронцію, з оксидів та з карбонату стронцію і з усіх чистих оксидів. З метою встановлення порядку фазоутворення при випалі керамічних мас на основі модельних композицій здійснено термодинамічний розрахунок наступних реакцій:



В основу здійсненого термодинамічного аналізу реакцій був покладений принцип розрахунку з урахуванням складу сировинної суміші [11], який полягає в тому, що для всіх реакцій у лівій частині рівняння знаходиться певна кількість вихідних речовин і результати розрахунків енергії Гіббсу можна співставляти. У даному випадку за вихідну кількість речовин приймали кількість молей компонентів, що містяться у складі сировинної композиції. Тому розрахункове значення ΔG_T^0 реакцій утворення сполук відноситься до певної їх кількості, яка припустимо утворюється. Вихідні дані для термодинамічних розрахунків подано в табл. 4.

Розрахунок імовірності утворення стронцієвого анортиту здійснювали з урахуванням поліморфних перетворень фаз:



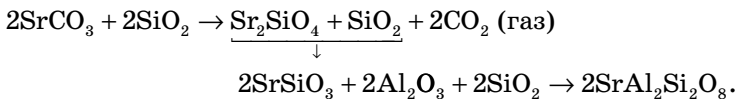
Вихідні термодинамічні константи сполук

Сполука	$-\Delta H_{298}^0$, кДж/ моль	$-\Delta G_{298}^0$, кДж/ моль	S_{298}^0 , Дж/ моль/К	$C_p = f(T)$, Дж/моль/К			Інтервал темпера- тур, К	Дже- рело
				a	$b \cdot 10^3$	$-c \cdot 10^{-5}$		
SrAl ₂ Si ₂ O ₈	4235,79	—	199,12	244,22	58,66	—	298—1323	[8]
				274,97	48,99	—	1323—1927	[9]
β-SiO ₂	911,07	856,67	42,09	46,94	34,31	11,30	298—848	[9]
α-SiO ₂	910,44	856,05	41,84	60,29	8,17	—	848—2000	[9]
γ-Al ₂ O ₃	1637,98	1542,12	52,54	106,68	17,79	25,5	298—1500	[9;10]
α-Al ₂ O ₃	1670,63	1577,28	51,00	114,82	12,81	35,45	298—1800	[9;10]
CO ₂	393,51	394,38	213,94	44,14	9,04	8,54	298—2500	[9]
SrO	590,64	581,02	54,42	51,65	4,69	7,56	298—1270	[10]
SrCO ₃	1218,96	1138,17	97,11	86,66	35,83	14,22	298—1197	[10]
SrSiO ₃	1632,92	1568,24	94,19	112,02	19,21	30,31	298—1270	[10]
Sr ₂ SiO ₄	2303,26	2228,58	150,7	154,04	28,05	31,48	—	[10]

Для наведених реакцій встановлені рівняння залежності енергії Гіббса від температури та розраховані значення ΔG_T^0 в інтервалі температур від 573 до 1973 К. Отримані залежності (рис. 2) характеризують імовірність перебігу реакції в температурному інтервалі 1073—1973 К, за умови від’ємних значень ΔG_T^0 .

Отримані дані свідчать про те, що початок розкладання карбонату стронцію є імовірним з 1400 К (реакція 1), хоча за даними роботи [11] в присутності глинозему та кварцу ця реакція імовірна вже за 1100 К.

Як видно з поданих даних, утворення стронцієвого анортиту можливо як з оксидів (SrO, Al₂O₃ і SiO₂) (реакція 2), так і за участі карбонату стронцію (реакція 3). При цьому ймовірним також є утворення SrAl₂Si₂O₈ з проміжних сполук, за реакціями 3—5, які відбуваються, імовірно, у наступній послідовності:



З підвищенням температури до 1400 К за абсолютним значенням переважає реакція синтезу SrAl₂Si₂O₈ з карбонату стронцію, глинозему та кварцу (реакція 3). Таким чином, тер-

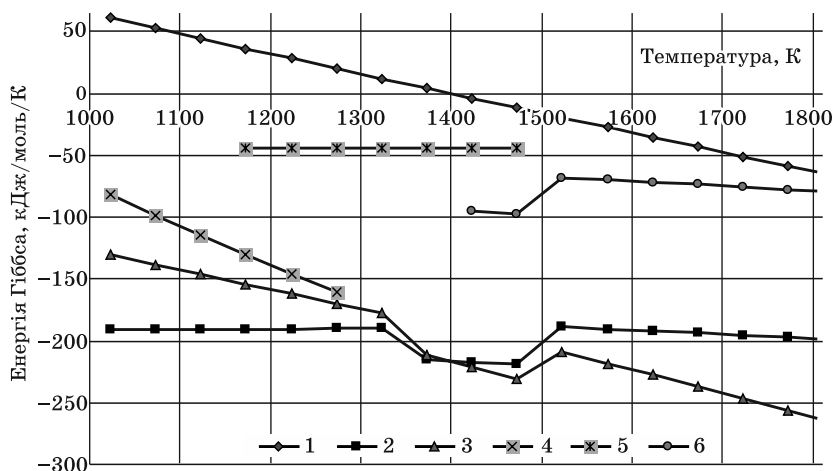


Рис. 2. Залежності $\Delta G_T^0 = f(T)$ для розглянутих реакцій фазоутворення в системі $\text{SrO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

модинамічний аналіз підтверджує ймовірність протікання всіх розглянутих реакцій, втім остаточне встановлення механізму утворення стронцієвого анортиту в модельних сумішах вимагає експериментальних досліджень фазового складу продуктів їх випалу.

Враховуючи поставлену мету низькотемпературного синтезу $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ для отримання радіопрозорої стронцієвої кераміки, в подальшому з використанням природних і технічних матеріалів (кварцового піску, технічного глинозему та карбонату стронцію) виготовляли лабораторні зразки шляхом напівсухого пресування сумішей, хімічний склад яких відповідав дослідним модельним композиціям. Суміші подрібнювали до повного проходження крізь сито № 0063. З метою інтенсифікації утворення стронцієвого анортиту в умовах низькотемпературного синтезу, досліджували вплив мінералізаторів на характеристики спікання та фазовий склад матеріалів. Як мінералізатори використовували оксиди Li_2O , Cr_2O_3 , SnO_2 в кількості 1, 2 та 3 мас. % (понад 100 % на суху речовину). Ці добавки, на нашу думку, мають сприяти не тільки утворенню основної сполуки ($\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), а й прискоренню ущільнення кераміки за рахунок інтенсифікації спікання. Рівномірний розподіл мінералізаторів забезпечували шляхом триразового пропускання крізь сито № 0063. Після додавання до порошку розчину декстрину, як тимчасової зв'язки, зразки у вигляді циліндрів діаметром 25 та висотою

5 мм пресували на лабораторному пресі за 25 Н/мм^2 та випалювали в муфельній печі за $1250, 1350$ та $1450 \text{ }^\circ\text{C}$ з витримкою за максимальної температури 1 год.

Для випалених зразків визначали характеристики спікання та основні електрофізичні властивості. Аналіз отриманих даних свідчить про те, що матеріал, отриманий на основі стехіометричного складу славсоніту (точка «О» на рис. 1), в дослідному температурному інтервалі характеризується низьким рівнем спікання: при збільшенні температури випалу з 1250 до $1450 \text{ }^\circ\text{C}$ водопоглинання зменшується від 44 до 42% , а уявна щільність зростає від 1580 до 1820 кг/м^3 . Найбільш ефективно з точки зору ущільнення матеріалу діє добавка Li_2O , причому максимальний рівень спікання (нульове водопоглинання) досягається при вмісті добавки $3 \text{ мас. } \%$ (понад 100%) за температури $1350 \text{ }^\circ\text{C}$.

Матеріал, отриманий на основі композиції, що належить елементарному трикутнику «кварц—славсоніт—муліт» (точка «2» на рис. 1), досягає максимального рівня без добавок за $1450 \text{ }^\circ\text{C}$. При введенні Li_2O або Cr_2O_3 в кількості $1 \text{ мас. } \%$ (понад 100%) спостерігається зниження температури, необхідної для забезпечення нульового водопоглинання матеріалів, до $1350 \text{ }^\circ\text{C}$, а при збільшенні Li_2O в кількості $2 \text{ мас. } \%$ максимальний рівень спікання досягається вже за $1250 \text{ }^\circ\text{C}$.

Матеріали, отримані на основі композиції, що належить елементарному трикутнику «кварц—славсоніт—метасилікат стронцію» (точка «5» на рис. 1), набувають максимального рівня спікання вже за $1350 \text{ }^\circ\text{C}$ навіть за відсутності добавок мінералізаторів. Введення Li_2O в кількості $1 \text{ мас. } \%$ (понад 100%) забезпечує отримання матеріалів з нульовим водопоглинанням за $1250 \text{ }^\circ\text{C}$. Таку ж дію демонструє добавка Cr_2O_3 , але за $1350 \text{ }^\circ\text{C}$. Збільшення кількості цих добавок викликає високотемпературну деформацію зразків внаслідок надмірного утворення склофази.

На рис. 3 подано температурні залежності водопоглинання та уявної щільності матеріалів, отриманих з сировинної суміші, яка відповідає складу модельної композиції «5». Як видно з поданих даних, добавки Li_2O та Cr_2O_3 інтенсифікують процес спікання кераміки, але не чинять позитивного впливу на щільність отриманих матеріалів: із збільшенням їх кількості та температури випалу показники уявної щільності дещо знижуються, причому більш помітним такий вплив є для Cr_2O_3 . У той же час, використання добавки SnO_2 дозволяє підвищити щільність матеріалів з 2560 до 2840 кг/м^3 при збільшенні кількості добавки до $2 \text{ мас. } \%$ та підвищенні температури випалу матеріалів

до 1350 °С. Цей факт непрямо свідчить про позитивний вплив SnO₂ на інтенсивність низькотемпературного синтезу славсоніту, що є позитивним технологічним фактором для отримання стронцієвої кераміки при зниженій температурі випалу.

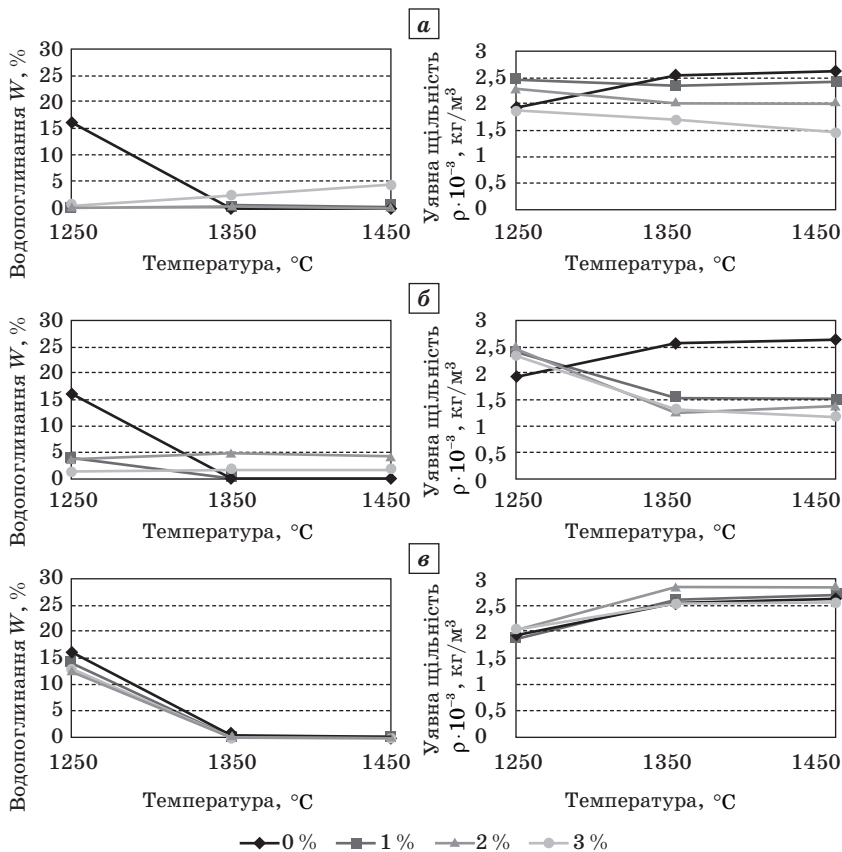


Рис. 3. Вплив добавок мінералізаторів на властивості матеріалів, отриманих на основі модельної суміші «5»: а — Li₂O; б — Cr₂O₃; в — SnO₂

З використанням РФА визначений фазовий склад матеріалу, отриманого за 1350 °С на основі модельної суміші «5» з використанням 2 мас. % SnO₂ (понад 100 %). Рентгенограма, подана на рис. 4, ілюструє наявність рефлексів лише славсоніту та певної кількості склофази (область гало). Відсутність рефлексів фазоутворюючих сполук свідчить про повноту утворення стронцієвого анортиту.

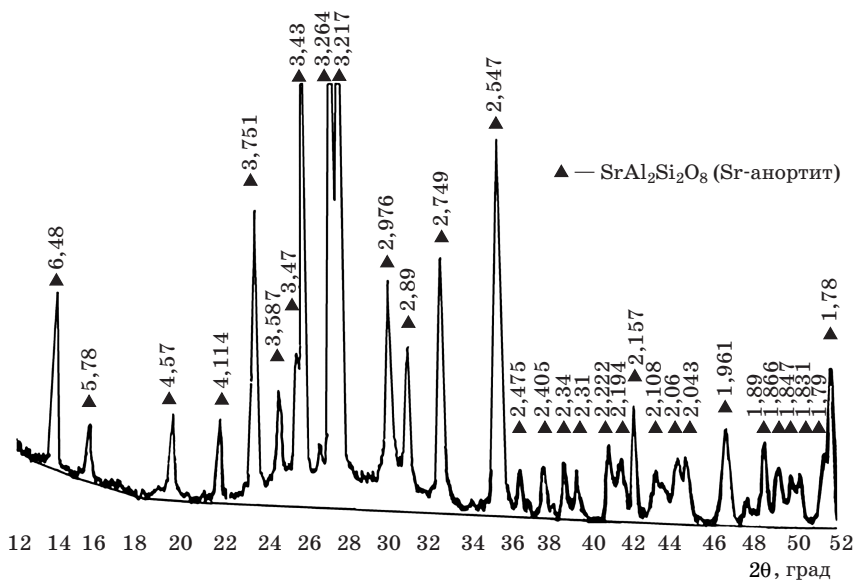


Рис. 4. Рентгендифрактограма зразка, отриманого за 1350 °С з модельної суміші «5» при додаванні 2 мас. % SnO₂ (понад 100 %)

Дослідженнями електрофізичних властивостей цього матеріалу встановлено, що за рівнем діелектричної проникності ($\epsilon = 6,29$) та діелектричних втрат ($\text{tg}\delta = 38 \cdot 10^{-4}$) стронцієва кераміка, отримана при зниженій на 200 °С температурі випалу, відповідає вимогам до радіопрозорих матеріалів. Подальші дослідження спрямовані на визначення діелектричних властивостей розроблених матеріалів в частотному діапазоні 5—30 ГГц та визначення температурної межі стабільності їх діелектричних характеристик.

Висновки

У результаті досліджень доведено можливість низькотемпературного синтезу стронцієвого анортиту (славсоніту) як єдиної кристалічної фази радіопрозорої кераміки із заданими діелектричними характеристиками при використанні композиції, що належить первинному полю кристалізації славсоніту та знаходяться в межах елементарного трикутника «кварц—славсоніт—метасилікат стронцію» системи SrO—Al₂O₃—SiO₂. Встановлено позитивну дію малих добавок Li₂O і Cr₂O₃ на спікання розроб-

лених матеріалів та корисний вплив SnO_2 на їх фазовий склад. На основі аналізу температурних залежностей характеристик спікання та фазового складу продуктів випалу модельних мас, що містять різну кількість добавок, встановлено оптимальний склад і температуру випалу радіопрозорої славсонітової кераміки.

Бібліографічний список

1. Современные достижения в области создания высокотемпературных радиопрозрачных материалов / П. Д. Саркисов, Д. В. Гращенков, Л. А. Орлова [и др.] // Техника и технология силикатов. — 2009. — № 1. — С. 2—10.
2. *Михеев С. В.* Керамические и композиционные материалы в авиационной технике / С. В. Михеев, Г. Б. Строганов, А. Г. Ромашин. — М. : Альтакс, 2002. — 275 с.
3. Радиопрозрачные обтекатели летательных аппаратов. Проектирование, конструкционные материалы, технология производства, испытания : учеб. пособие / [Ромашин А. Г., Гайдачук В. Е., Карпов Я. С., Русин М. Ю.]. — Х. : Нац. аэрокосм. ун-т «ХАИ», 2003. — 239 с.
4. Перспективные радиопрозрачные керамические материалы для ракетной и космической техники / Г. В. Лисачук, Р. В. Кривобок, А. В. Захаров [и др.] // Вісник НТУ «ХП». — 2014. — № 28 (1071). — С. 72—79.
5. Диаграммы состояния силикатных систем : справочник / В. П. Барзаковский, А. И. Бойкова, Н. Н. Курцева [и др.]. — Л. : Наука, 1972. — Вып. 3. Тройные системы. — 448 с.
6. *Лазаренко Е. К.* Курс минералогии / Е. К. Лазаренко. — М. : Выш. шк., 1971. — 606 с.
7. *Shukla A.* Development of a critically evaluated thermodynamic database for the systems containing alkaline-earth oxides / A. Shukla. — Montreal, 2012. — 349 p.
8. Прогнозная оценка фазового состава и свойств радиопрозрачной керамики на основе системы $\text{SrO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ / Г. В. Лисачук, Р. В. Кривобок, А. В. Захаров [и др.] // Строительные материалы и изделия. — 2015. — № 1 (88). — С. 20—22.
9. *Бабушкин В. И.* Термодинамика силикатов / В. И. Бабушкин, О. П. Мчедлов-Петросян, Г. М. Матвеев. — М. : Стройиздат, 1986. — 408 с.
10. *Бобкова Н. М.* Сборник задач по физической химии силикатов и тугоплавких соединений : учеб. пособие для вузов / Н. М. Бобкова, Л. М. Силич, Н. М. Терещенко. — Мн. : Университетское, 1990. — 175 с.
11. Технология электрокерамики / Г. Н. Масленникова, Ф. Я. Харитонов, Н. С. Костюков [и др.] ; под. ред. Г. Н. Масленниковой. — М. : Энергия, 1974. — 224 с.

Рецензент канд. техн. наук Мішньова Ю. Є.