

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Баглай Володимир Юрійович

УДК 666.651

ДИСЕРТАЦІЯ

**КОМПОЗИЦІЙНІ КЕРАМІЧНІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ МАСКУВАННЯ
ВІЙСЬКОВИХ ОБ'ЄКТІВ**

Спеціальність 161 – Хімічні технології та інженерія
Галузь знань 16 – Хімічна та біоінженерія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.



В.Ю.Баглай

Наукові керівники:

Лісачук Георгій Вікторович
доктор технічних наук, професор

Щукіна Людмила Павлівна
кандидат технічних наук, доцент

Харків – 2025

АНОТАЦІЯ

Баглай В.Ю. Композиційні керамічні матеріали для маскуванню військових об'єктів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії (PhD) за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія». – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харків, 2025.

Дисертаційна робота присвячена вирішенню актуальної науково-технічної задачі, пов'язаної з розробленням технологічних параметрів отримання радіопоглинаючої композиційної кераміки з необхідними фізико-механічними та електродинамічними властивостями.

Метою дисертаційної роботи є розроблення технологічних параметрів отримання радіопоглинаючої композиційної кераміки з необхідними фізико-механічними та електродинамічними властивостями для маскуванню спеціальних об'єктів.

Об'єкт дослідження – фізико-хімічні та технологічні процеси отримання радіопоглинаючих композиційних матеріалів з різними видами керамічних матриць і наповнювачів.

Предмет дослідження – фізико-механічні, електрофізичні та електродинамічні характеристики радіопоглинаючих композитів у взаємозв'язку з їх складом, структурою матеріалів і технологічними параметрами отримання.

У вступі обґрунтована актуальність теми дисертації та показаний зв'язок роботи з науковими темами та напрямками досліджень кафедри; сформульовані мета і задачі дослідження; надана характеристика сировини, методик теоретичних та експериментальних досліджень, обладнання; наводиться наукова новизна результатів та їх практичне значення. Зазначений особистий внесок здобувача у публікаціях в співавторстві, надана інформація про апробацію наукових результатів, наведені відомості про структуру та обсяг дисертації.

В першому розділі проаналізовані існуючі технології отримання різних

видів сучасних матеріалів для захисту від електромагнітного випромінювання різних діапазонів частот, визначені їх переваги і недоліки. Наведена характеристика композиційних захисних матеріалів з різними видами матриць і наповнювачі, зокрема керамоматричних матеріалів і композитів на основі склокристалічних матриць. Розглянуті технологічні принципи отримання композиційних керамічних матеріалів із захисними властивостями та обрані перспективні напрямки удосконалення складів і властивостей матеріалів такого типу з радіопоглинаючими властивостями.

У другому розділі подана інформація про використані в дослідженні сировинні матеріали, а також методики виготовлення зразків для проведення лабораторних досліджень. Надана характеристика методів, методик і обладнання для проведення теоретичних та експериментальних досліджень.

Вивчення структури і фазового складу керамічних матеріалів проведено з використанням методів рентгенофазового і електронно-мікроскопічного дослідження. Визначення фізико-механічних, діелектричних та електродинамічних властивостей композиційної кераміки проводилось з використанням методик відповідно до діючих в Україні нормативних документів, а також загальноприйнятих в даній галузі знань методик.

У третьому розділі проведено теоретичне обґрунтування базових оксидних систем для створення діелектричних керамічних матриць та наповнювачів радіопоглинаючих матеріалів заданого складу. Вивчений субсолідусний стан систем $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ і $\text{SrO-BaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ як основи синтезу матриць і наповнювачів заданого фазового складу (славсоніт, титанати стронцію і барію). На основі аналізу потрійних підсистем побудована теоретична діаграма стану системи $\text{SrO-BaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$, досліджений переріз $\text{BaTiO}_3\text{-SrTiO}_3\text{-SiO}_2$ з визначенням довжин коннод, топологічного графу взаємозв'язку елементарних трикутників, їх площ і ступеня асиметрії. Надано характеристику фаз даного перерізу, імовірність їх існування і визначена область складів для синтезу цільових фаз титанатів барію та стронцію для отримання радіопоглинаючій кераміці з підвищеною температурною стабільністю.

Четвертий розділ присвячений експериментальним дослідженням з отримання композиційних радіопоглинаючих матеріалів різного типу з регульованими значеннями діелектричної проникності, а саме на основі системи $\text{BaO-SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$, двофазних керамічних матеріалів на основі барій-стронцієвого титанату і матеріалів градієнтного типу з використанням розроблених композитів як функціональних шарів.

Наведені результати дослідження композиційної кераміки на основі славсоніту і титанату стронцію з діелектричною проникністю в межах 20...60, встановлені технологічні параметри отримання даних матеріалів за двостадійною технологією. Представлені результати робіт по отриманню керамічних матеріалів зі славсонітовою матрицею і титанатом барію з діелектричною проникністю в межах 15...46, наведені раціональні склади і технологічні параметри стадій синтезу цільових фаз і кінцевого випалу напівфабрикатів; поданий аналіз взаємозв'язку фазового складу і властивостей матеріалів.

Представлені результати розроблення двофазних керамічних матеріалів на основі титанатів стронцію і барію, склади яких відносяться до перерізу $\text{BaTiO}_3\text{-SrTiO}_3\text{-SiO}_2$. Наведено обґрунтування складів вихідних композицій, результати досліджень фазового складу, фізико-технічних, діелектричних та електродинамічних властивостей матеріалів, які використовуються як функціональні шари градієнтних радіопоглинаючих композицій.

Опрацьовані технологічні параметри отримання радіопоглинаючої двошарової і тришарової композиційної керамічної плитки з використанням карбиду кремнію і титанату стронцію як електропровідної та сегнетоелектричної добавки відповідно. Наведені результати вивчення фізико-механічних властивостей композиційної плитки, коефіцієнтів передачі, відбиття і поглинання електромагнітної хвилі за частот 20 і 40 ГГц.

У висновках наведені основні результати дисертаційної роботи по вирішенню задач дослідження.

За результатами дослідження отримано такі наукові результати:

Теоретично обґрунтована та експериментально підтверджена можливість отримання радіопоглинаючих композиційних матеріалів із заданими електродинамічними властивостями і підвищеною температурною стабільністю з використанням керамічних матриць і сегнетоелектриків різного типу, призначених для застосування в якості самостійних матеріалів універсального призначення та функціональних шарів градієнтних композицій як складових частин пасивних систем маскування. При цьому вперше:

- на основі аналізу потрібних підсистем побудована теоретична діаграма стану системи $\text{SrO-BaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$, досліджені фазові співвідношення в перерізі $\text{BaTiO}_3\text{-SrTiO}_3\text{-SiO}_2$, визначені співіснуючі фази, надана їх геометро-топологічна характеристика, що дозволило обґрунтувати область складів для синтезу цільових фаз при отриманні діелектричних керамічних матриць і сегнетоелектричних керамічних наповнювачів;

- встановлені закономірності формування фазового складу і властивостей двофазної кераміки на основі титанату барію-стронцію з регульованими значеннями діелектричної проникності в межах 21,3–72,5, хвильового опору 44,5–81,6 Ом, коефіцієнтів відбиття та згасання електромагнітної хвилі в межах від -2 до -3,8 дБ і 52–141 Нп/м відповідно, що дозволило рекомендувати матеріали для використання як функціональних шарів радіопоглинаючих матеріалів градієнтного профілю;

- експериментально підтверджена можливість використання композиційної керамічної плитки класу В_п з карбідом кремнію в першому шарі і титанату стронцію у другому шарі з показником ослаблення потужності хвилі 76–78 % (40 ГГц) як ефективної складової пасивної системи захисту спеціальних об'єктів при її універсальному застосуванні як всередині, так і ззовні приміщення.

Практичне значення одержаних результатів полягає у встановленні рецептурно-технологічних параметрів отримання композиційних керамічних матеріалів заданого фазового складу і властивостей, які задовольняють вимогам до радіопоглинаючих матеріалів в широкому частотному діапазоні для

використання в системі пасивного захисту спеціальних об'єктів, та характеризуються такими властивостями:

- композиційна кераміка зі співвідношенням «славсонітова матриця— SrTiO_3 -наповнювач» від 1:9 до 4:1 і регульованими значеннями діелектричної проникності в межах $\varepsilon = 20\text{--}60$ з водопоглинанням 0,5–4,1 % (1350 °C) і 0,5–1,4 (1400 °C), відкритою пористістю 2–11,8 % (1350 °C) і 2–4 (1400 °C) за частоти 1 кГц;

- композиційна кераміка зі співвідношенням «славсонітова матриця— BaTiO_3 -наповнювач» від 1:1 до 9:1 і регульованими значеннями діелектричної проникності в межах $\varepsilon = 14,7\text{--}44,5$ з водопоглинанням 6,5–7,5 % (1300 °C) і 2,0–6,0 (1350 °C), відкритою пористістю 14,8–18,6 % (1300 °C) і 9,7–15,0 (1350 °C) за частоти 1 кГц;

- кераміка на основі BaTiO_3 і SrTiO_3 , отримувана за температур випалу 1250 °C–1350 °C, з високими (62,0–72,5) та середніми (21,3–45,8) значеннями діелектричної проникності за частоти 0,1 ГГц та хвильовим опором на рівні 44,5–47,7 Ом і 55,7–81,6 Ом відповідно, коефіцієнтами відбиття радіохвилі на рівні – 2 дБ і від -2,6 до - 3,8 дБ, коефіцієнтами затухання хвилі на рівні 123–141 Нп/м і 52,0–90,3 Нп/м для її використання як функціонального шару градієнтної радіопоглинаючої композиції;

- композиційна радіопоглинаюча керамічна плитка з температурою швидкісного випалу 1100 °C, водопоглинанням ~ 7 % і межею міцності при згині ~18 МПа, яка відповідає класу облицювальних плиток $\text{В}_{\text{цп}}$, має показник ослаблення потужності хвилі 76–78 % за частоти 40 ГГц і може служити ефективним засобом системи пасивного маскування спеціальних об'єктів.

Результати дисертації впроваджені у навчальний процес кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей Національного технічного університету «ХПІ», використані при підготовці бакалаврів і магістрів, а також при виконанні держбюджетної науково-дослідної роботи кафедри.

Ключові слова: керамічні матеріали, електромагнітне випромінювання, композити, твердофазні реакції, триангуляція, геометро-топологічні

характеристики, кристалізація фаз, структура, водопоглинання, міцність, електродинамічні властивості, показник поглинання хвилі, рівняння регресії, технологія.

Список публікацій здобувача

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати:

1. Кривобок Р.В., Пітак Я.М., Лісачук Г.В., Волощук В.В., Кудій М.О., Баглай В.Ю. Спряжені реакції в багатокомпонентній системі $\text{SrO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. *Питання хімії та хімічної технології*. 2024. № 5. С. 138-145. (Scopus (A), Україна)

2. Lisachuk G.V., Bahlai V.Yu. Technology for the manufacture of composite radio-absorbing ceramics. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ»*. Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. 2025. № 1(13). С. 74-79. (Б).

3. Лісачук Г.В., Баглай В.Ю. До питання до створення композиційних керамічних матеріалів. *Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля*. № 4 (290). 2025. С. 57-62. (Б).

Опубліковані праці апробаційного характеру:

4. Баглай В.Ю., Лісачук Г.В., Кривобок Р.В., Каламурза О.Г., Рудніченко С.В., Молочко С.М.. Композиційні керамічні матеріали для маскування військових об'єктів. *XV Міжнародна науково-практична конференція магістрантів та аспірантів: тез. доп.* (Харків, 01–03 грудня 2021 р.). Харків: НТУ «ХПІ». 2021. С. 357 – 358.

5. Baglay V.Y., Lisachuk G.V., Kryvobok R.V., Gdovin P.O. Compositional ceramic materials for masking military objects. *Chemistry, physics and technology of surface: Abstract Book of participants of Ukrainian Conference with International Participation* (Kyiv, 19-20 October 2022). 2022. P. 28.

6. Лісачук Г.В., Пітак Я.М., Кривобок Р.В., Майстат М.С., Волощук В.В., Сарай В.В., Кривобок А.В., Баглай В.Ю. Технологія отримання двошарової радіопоглинаючої керамічної плитки. *Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: тез. доп. XXXI Міжнар. наук.-прак. конф. MicroCAD-2023*. (Харків, 17–20 травня 2023 р.). Харків: НТУ «ХПІ». 2023. С. 578.

7. Гайко А.В., Лісачук Г.В., Кривобок Р.В., Лебедєв В.В., Волощук В.В., Сарай В.В., Кривобок А.В., Баглай В.Ю. Дослідження радіопоглинальних керамо-полімерних композиційних матеріалів. *Теоретичні та практичні дослідження молодих вчених: матеріали XVII Міжнар. наук.-прак. конф. магістрантів та аспірантів*. (Харків, 28–30 листопада 2023 р.). Харків: НТУ «ХПІ». 2023. С. 439.

8. Sarai V.V., Lisachuk G.V., Kryvobok R.V., Voloshchuk V.V., Baglai V.Yu., Maistat M.S., Kryvobok A.V. Study of morphological features of electrically conductive composite carbide-silicon ceramics. *Nanotechnology and nanomaterials: Abstract Book of participants of the International research and practice conference (NANO-2023)*. (Bukovel, 16–19 August 2023). Kyiv: LLC APF POLYGRAPH SERVICE. 2023. P.414.

9. Баглай В.Ю., Кривобок Р.В., Захаров А.В., Волощук В.В., Рищенко О.С., Кривобок А.В. Технологія отримання нікель-цинкового фериту з високою діелектричною проникністю. *Теоретичні та практичні дослідження молодих вчених: матеріали XVIII Міжнар. наук.-прак. конф. магістрантів та аспірантів*. (Харків, 19–22 листопада 2024 р.). Харків : НТУ «ХПІ». 2024. С. 647-648.

10. Лісачук Г.В., Кривобок Р.В., Федоренко О.Ю., Волощук В.В., Баглай В.Ю., Загородній В.В., Кривобок А.В., Рищенко О.С. Вивчення технологічних аспектів отримання керамополімерних матеріалів на основі титанату стронцію. *Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: тез. доп. XXXII Міжнар. наук.-практ. конф. MicroCAD-2024*. (Харків, 22–25 травня 2024 р.). Харків: НТУ «ХПІ». С. 604.

11. Bahlai V.Y., Lisachuk G.V., Krivobok R.V., Voloshchuk V.V. Preparation of composite materials with radio-absorbing properties. *Chemistry, Physics and Technology of Surface: book of abstracts of Ukrainian Conference with International Participation*. (Kyiv, 29-30 May 2024). 2024. P. 88.

12. Kryvobok R.V., Zakharov A.V., Voloshchuk V.V., Baglai V.Yu., Sarai V.V., Permyakov K.V., Humenny I.I. Technology for producing electrically conductive ceramic multilayer tile. *Інформаційні технології: наука, техніка, технологія,*

освіта, здоров'я: тез. доп. XXXIII Міжнар. наук.-практ. конф. MicroCAD-2025, (Харків, 14-17 травня 2025 р.) Харків: НТУ «ХПІ». 2025. С. 682.

13. Kryvobok R.V., Zakharov A.V., Voloshchuk V.V., Bahlai V.Yu., Humennyi I.I. Study of the effect of strontium titanate concentration on electrodynamic characteristics in composite ceramics. *Chemistry, Physics and Technology of Surface: Book of abstracts of Ukrainian Conference with International Participation*. (Kyiv, 28-29 May 2025) Kyiv: Academician of NAS of Ukraine. 2025. С. 101.

Наукові праці, які додатково відображають результати дисертації

14. Лісачук Г. В., Кривобок Р. В., Волощук В.В., Сарай В.В., Баглай В.Ю. Технологічні особливості отримання радіопоглинаючої кераміки. *Механіка та машинобудування*, 2023. № 1. С. 143-149 (ДСК) інв. № 686.

15. Кривобок Р.В., Лісачук Г.В., Волощук В.В., Захаров Р.В., Кривобок А.В., Баглай В.Ю. Композиційні радіопоглинаючі матеріали на основі феромагнітних сполук: монографія. Одеса: Видавничий дім «Гельветика», 2025. С.104.

ABSTRACT

Bahlai V.Yu. Composite ceramic materials for masking military facilities. Qualification scientific work as a manuscript.

Thesis for the degree of Doctor of Philosophy (PhD) in specialty 161 «Chemical Technology and Engineering». – National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Kharkiv, 2025.

The dissertation is devoted to solving an urgent scientific and technical problem related to the development of technological parameters for obtaining radio-absorbing composite ceramics with the necessary physical, mechanical and electrodynamic property.

The aim of the dissertation is to develop technological parameters for obtaining radio-absorbing composite ceramics with the necessary physical, mechanical and electrodynamic properties for camouflaging special objects.

The object of research is the physical, chemical and technological processes of obtaining radio-absorbing composite materials with various types of ceramic matrices and fillers.

The subject of the research is the physical, mechanical, electrophysical, and electrodynamic characteristics of radio-absorbing composites in relation to their composition, material structure, and technological parameters of production.

The introduction substantiates the relevance of the dissertation topic and shows the connection between the work and the scientific topics and research areas of the department; formulates the aim and objectives of the research; provides a description of the raw materials, theoretical and experimental research methods, and equipment; and presents the scientific novelty of the results and their practical significance. The applicant's personal contribution to co-authored publications is noted, information on the testing of scientific results is provided, and details on the structure and scope of the dissertation are given.

The first section analyses existing technologies for producing various types of modern materials for protection against electromagnetic radiation in different

frequency ranges, identifying their advantages and disadvantages. The characteristics of composite protective materials with different types of matrices and fillers are given, in particular, ceramic matrix materials and composites based on glass crystal matrices. The technological principles of obtaining composite ceramic materials with protective properties are considered, and promising directions for improving the compositions and properties of such materials with radio-absorbing properties are selected.

The second section provides information on the raw materials used in the study, as well as the methods used to prepare samples for laboratory testing. It describes the methods, techniques and equipment used to conduct theoretical and experimental research.

The structure and phase composition of ceramic materials were studied using X-ray phase analysis and electron microscopy. The physical, mechanical, dielectric and electrodynamic properties of composite ceramics were determined using methods in accordance with the regulatory documents in force in Ukraine, as well as methods generally accepted in this field of knowledge.

The third chapter provides a theoretical justification of basic oxide systems for creating dielectric ceramic matrices and fillers for radio-absorbing materials of a given composition. The subsolid state of the $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ and $\text{SrO-BaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ systems was studied as the basis for the synthesis of matrices and fillers of a given phase composition (slawsonite, strontium and barium titanates). Based on the analysis of triple subsystems, a theoretical diagram of the state of the $\text{SrO-BaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ system was constructed, and the $\text{BaTiO}_3\text{-SrTiO}_3\text{-SiO}_2$ cross-section was studied with the determination of the lengths of the edges, the topological graph of the interconnection of elementary triangles, their areas and the degree of asymmetry. The phases of this cross-section are characterised, the probability of their existence is determined, and the composition range for the synthesis of target phases of barium and strontium titanates is determined to obtain radio-absorbing ceramics with increased temperature stability.

The fourth section is devoted to experimental studies on obtaining composite radio-absorbing materials of various types with adjustable dielectric constants, namely based on the $\text{BaO-SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ system, two-phase ceramic materials based on barium strontium titanate, and gradient-type materials using the developed composites as functional layers.

The results of research on composite ceramics based on slavsonite and strontium titanate with dielectric permeability in the range of 20...60 are presented, and the technological parameters for obtaining these materials using a two-stage technology are established. The results of work on obtaining ceramic materials with a slavsonite matrix and barium titanate with a dielectric permeability in the range of 15...46 are presented, rational compositions and technological parameters of the stages of synthesis of target phases and final firing of semi-finished products are given; an analysis of the relationship between the phase composition and properties of materials is presented.

The results of the development of two-phase ceramic materials based on strontium and barium titanates, whose compositions belong to the $\text{BaTiO}_3\text{-SrTiO}_3\text{-SiO}_2$ cross-section, are presented. The rationale for the compositions of the initial compositions is given, as well as the results of studies of the phase composition, physical, technical, dielectric and electrodynamic properties of materials used as functional layers of gradient radio-absorbing compositions.

The technological parameters for obtaining radio-absorbing two-layer and three-layer composite ceramic tiles using silicon carbide and strontium titanate as electrically conductive and ferroelectric additives, respectively, have been developed. The results of studying the physical and mechanical properties of composite tiles, transmission, reflection and absorption coefficients of electromagnetic waves at frequencies of 20 and 40 GHz are presented.

The conclusions present the main results of the dissertation work on solving the research problems.

The study yielded the following scientific results:

Theoretically substantiated and experimentally confirmed possibility of

obtaining radio-absorbing composite materials with specified electrodynamic properties and increased temperature stability using ceramic matrices and ferroelectrics of various types, intended for use as independent materials for universal purposes and functional layers of gradient compositions as components of passive camouflage systems.

For the first time, based on the analysis of triple subsystems, a theoretical diagram of the $\text{SrO-BaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ system state was constructed, phase relationships in the $\text{BaTiO}_3\text{-SrTiO}_3\text{-SiO}_2$ cross-section were investigated, coexisting phases were determined, and their geometric-topological characteristics were provided, which made it possible to substantiate the composition range for the synthesis of target phases in obtaining dielectric ceramic matrices and ferroelectric ceramic fillers.

For the first time, the patterns of phase composition and properties formation of two-phase ceramics based on barium strontium titanate with adjustable dielectric permittivity values in the range of 21,3–72,5, wave impedance 44,5–81,6 Ohm, reflection and attenuation coefficients of electromagnetic waves in the range from -2 to -3.8 dB and 52–141 Np/m, respectively, which made it possible to recommend materials for use as functional layers of radio-absorbing materials with a gradient profile.

For the first time, the possibility of using composite ceramic tiles of class B_{IIb} with silicon carbide in the first layer and strontium titanate in the second layer with a wave power attenuation index of 76–78 % (40 GHz) as an effective component of a passive protection system for special objects in its universal application both inside and outside the premises.

The practical significance of the obtained results lies in establishing the recipe and technological parameters for obtaining composite ceramic materials with a given phase composition and properties that meet the requirements for radio-absorbing materials in a wide frequency range for use in passive protection systems for special objects, and are characterised by the following properties:

- composite ceramics with a ratio of «slavsonite matrix– SrTiO_3 filler» from 1:9 to 4:1 and adjustable dielectric permeability values within $\varepsilon = 20\text{--}60$ with water absorption of 0,5–4,1 % (1350 °C) and 0,5–1,4 (1400 °C), open porosity of 2,0–11,8% (1350 °C) and 2–4 (1400 °C) at a frequency of 1 kHz;

- composite ceramics with a ratio of «slavsonite matrix– BaTiO_3 filler» from 1:1 to 9:1 and dielectric adjustable permeability values within the range of $\varepsilon = 14,7\text{--}44,5$ with water absorption of 6,5–7,5 % (1300 °C) and 2,0–6,0 (1350 °C), open porosity of 14,8–18,6% (1300 °C) and 9,7–15,0 (1350 °C) at a frequency of 1 kHz;

- ceramics based on BaTiO_3 and SrTiO_3 , obtained at firing temperatures of 1250 °C–1350 °C, with high (62,0–72,5) and medium (21,3–45,8) dielectric permittivity values at a frequency of 0.1 GHz and wave impedance at 44,5–47,7 Ohm and 55,7–81,6 Ohm, respectively, radio wave reflection coefficients of – 2 dB and from -2,6 to – 3,8 dB, wave attenuation coefficients of 123–141 Np/m and 52,0–90,3 Np/m for its use as a functional layer of a gradient radio-absorbing composition;

- composite radio-absorbing ceramic tiles with a rapid firing temperature of 1100 °C, water absorption of ~ 7% and a flexural strength of ~18 MPa, which corresponds to class B_{IIB} facing tiles, has a wave power attenuation index of 76–78% at a frequency of 40 GHz and can serve as an effective means of passive camouflage for special objects.

The results of the dissertation have been implemented in the educational process of the Department of Ceramics, Refractories, Glass and Enamels Technology at the National Technical University «KhPI», used in the training of bachelors and masters, as well as in the implementation of state budget research work of the department.

Key words: ceramic materials, electromagnetic radiation, composites, solid-state reactions, triangulation, geometric and topological characteristics, phase crystallization, structure, water absorption, strength, electrodynamic properties, wave absorption index, regression equation, technology.

List of applicant's publications

Scientific works in which the main scientific results are published:

1. Kryvobok R.V., Pitak Ya.M., Lisachuk H.V., Voloshchuk V.V., Kudii M.O., Bahlai V.Yu. Spriazheni reaktsii v bahatokomponentnii systemi $\text{SrO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. *Pytannia khimii ta khimichnoi tekhnolohii*. 2024. № 5. S. 138-145. (Scopus (A), Ukraina).
2. Lisachuk G.V., Bahlai V.Yu. Technology for the manufacture of composite radio-absorbing ceramics. *Visnyk Natsionalnoho tekhnichnoho universytetu «KhPI»*. *Seriia: Khimiia, khimichna tekhnolohiia ta ekolohiia*. 2025. № 1(13). S. 74-79. (B).
3. Lisachuk H.V., Bahlai V.Yu. Do pytannia do stvorennia kompozytsiinykh keramichnykh materialiv. *Visnyk Skhidnoukrainskoho natsionalnoho universytetu imeni Volodymyra Dalia*. № 4 (290). 2025. S. 57-62. (B).

Published works of an approbatory nature:

4. Bahlai V.Yu., Lisachuk H.V., Kryvobok R.V., Kalamurza O.H., Rudnichenko S.V., Molochko S.M.. Kompozytsiini keramichni materialy dlia maskuvannia viiskovykh obiektiv. *XV Mizhnarodna naukovo-praktychna konferentsiya mahistrantiv ta aspirantiv: tez. dop.* (Kharkiv, 01–03 hrudnia 2021 r.). Kharkiv: NTU «KhPI». 2021. S. 357 – 358.
5. Baglay V.Y., Lisachuk G.V., Kryvobok R.V., Gdovin P.O. Compositional ceramic materials for masking military objects. *Chemistry, physics and technology of surface: Abstract Book of participants of Ukrainian Conference with International Participation* (Kyiv, 19-20 October 2022). 2022. P. 28.
6. Lisachuk H.V., Pitak Ya.M., Kryvobok R.V., Maistat M.S., Voloshchuk V.V., Sarai V.V., Kryvobok A.V., Bahlai V.Iu. Tekhnolohiia otrymannia dvosharovoi radiopohlynaiuchoi keramichnoi plytky. *Informatsiini tekhnolohii: nauka, tekhnika, tekhnolohiia, osvita, zdorovia: tez. dop.* XXXI Mizhnar. nauk.-prak. konf. MicroCAD-2023. (Kharkiv, 17–20 travnia 2023 r.). Kharkiv: NTU «KhPI». 2023. S. 578.
7. Haiko A.V., Lisachuk H.V., Kryvobok R.V., Lebediev V.V., Voloshchuk V.V., Sarai V.V., Kryvobok A.V., Bahlai V.Iu. Doslidzhennia radiopohlynalnykh keramopolimernykh kompozytsiinykh materialiv. *Teoretychni ta praktychni doslidzhennia*

molodykh vchenykh: materialy XVII Mizhnar. nauk.-prak. konf. mahistrantiv ta aspirantiv. (Kharkiv, 28–30 lystopada 2023 r.). Kharkiv: NTU «KhPI». 2023. S. 439.

8. Sarai V.V., Lisachuk G.V., Kryvobok R.V., Voloshchuk V.V., Baglai V.Yu., Maistat M.S., Kryvobok A.V. Study of morphological features of electrically conductive composite carbide-silicon ceramics. *Nanotechnology and nanomaterials: Abstract Book of participants of the International research and practice conference (NANO-2023)*. (Bukovel, 16–19 August 2023). Kyiv: LLC APF POLYGRAPH SERVICE. 2023. P. 414.

9. Bahlai V.Yu., Kryvobok R.V., Zakharov A.V., Voloshchuk V.V., Ryshchenko O.S., Kryvobok A.V. Tekhnolohiia otrymannia nikel-tsynkovoho ferytu z vysokoju dielektrychnoiu pronyknistiu. *Teoretychni ta praktychni doslidzhennia molodykh vchenykh*: materialy XVIII Mizhnar. nauk.-prak. konf. mahistrantiv ta aspirantiv. (Kharkiv, 19–22 lystopada 2024 r.). Kharkiv: NTU «KhPI». 2024. S. 647–648.

10. Lisachuk H.V., Kryvobok R.V., Fedorenko O.Iu., Voloshchuk V.V., Bahlai V.Yu., Zahorodnii V.V., Kryvobok A.V., Ryshchenko O.S. Vyvchennia tekhnolohichnykh aspektiv otrymannia keramopolimernykh materialiv na osnovi tytanatu strontsiu. *Informatsiini tekhnolohii: nauka, tekhnika, tekhnolohiia, osvita, zdorovia: tez. dop. XXXII Mizhnar. nauk.-prakt. konf. MicroCAD-2024*. (Kharkiv, 22–25 travnia 2024 r.). Kharkiv: NTU «KhPI». S. 604.

11. Bahlai V.Y., Lisachuk G.V., Krivobok R.V., Voloshchuk V.V. Preparation of composite materials with radio-absorbing properties. *Chemistry, Physics and Technology of Surface: book of abstracts of Ukrainian Conference with International Participation*. (Kyiv, 29–30 May 2024). 2024. P. 88.

12. Kryvobok R.V., Zakharov A.V., Voloshchuk V.V., Baglai V.Yu., Sarai V.V., Permyakov K.V., Humenny I.I. Technology for producing electrically conductive ceramic multilayer tile. *Informatsiini tekhnolohii: nauka, tekhnika, tekhnolohiia, osvita, zdorovia: tez. dop. XXXIII Mizhnar. nauk.-prakt. konf. MicroCAD-2025*, (Kharkiv, 14–17 travnia 2025 r.) Kharkiv: NTU «KhPI». 2025. S. 682.

13. Kryvobok R.V., Zakharov A.V., Voloshchuk V.V., Bahlai V.Yu., Humennyi I.I. Study of the effect of strontium titanate concentration on

electrodynamic characteristics in composite ceramics. *Chemistry, Physics and Technology of Surface: Book of abstracts of Ukrainian Conference with International Participation*. (Kyiv, 28-29 May 2025) Kyiv: Academician of NAS of Ukraine. 2025. S. 101.

Scientific works that additionally reflect the results of the dissertation:

14. Lisachuk H. V., Kryvobok R. V., Voloshchuk V.V., Sarai V.V., Bahlai V.Yu. Tekhnologichni osoblyvosti otrymannia radiopohlynaiuchoi keramiky. *Mekhanika ta mashynobuduvannia*, 2023. № 1. S. 143-149 (DSK) inv. № 686.

15. Kryvobok R.V., Lisachuk H.V., Voloshchuk V.V., Zakharov R.V., Kryvobok A.V., Bahlai V.Iu. Kompozytsiini radiopohlynaiuchi materialy na osnovi feromahnitnykh spoluk: monohrafiia. Odesa: Vydavnychy dim «Helvetyka», 2025. S.104.

ЗМІСТ

Вступ	4
1 Сучасні наукові досягнення в галузі створення матеріалів для захисту різних об'єктів від електромагнітного випромінювання.....	12
1.1 Огляд складів і технологій отримання сучасних матеріалів для захисту від дії електромагнітного випромінювання	12
1.2 Композиційні захисні матеріали з керамічною і склокристалічною матрицею.....	17
1.3 Технологічні принципи отримання керамічних композиційних матеріалів із захисними властивостями щодо електромагнітного випромінювання. Вимоги до матриць і наповнювачів	21
1.4 Висновки за розділом	28
2 Характеристика сировинних матеріалів, методик експериментальних досліджень та апаратури.....	31
2.1 Характеристика сировинних матеріалів і технологія виготовлення зразків	31
2.2 Методики теоретичних досліджень.....	32
2.3 Методики проведення експериментальних досліджень та апаратура	33
3 Теоретичне обґрунтування базових оксидних композицій для створення керамічних матриць та наповнювачів радіопоглинаючих матеріалів	40
3.1 Вивчення субсолідусного стану системи $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$	40
3.2 Дослідження фазових співвідношень в системі $\text{SrO}-\text{BaO}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$	45
3.3 Висновки за розділом	55
4 Експериментальні дослідження з отримання радіопоглинаючих композиційних керамічних матеріалів із заданими електродинамічними характеристиками	57
4.1 Створення композиційних матеріалів на основі кераміки в системі $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ з регульованими значеннями діелектричної	

проникності	57
4.2 Створення керамічних композиційних матеріалів на основі системи BaO–SrO–Al ₂ O ₃ –TiO ₂ –SiO ₂	67
4.3 Розроблення двофазних керамічних матеріалів на основі титанатів стронцію і барію	80
4.3.1 Обґрунтування складів вихідних композицій для отримання керамічних матеріалів	80
4.3.2 Дослідження властивостей керамічних матеріалів	83
4.3.3 Дослідження фазового складу керамічних матеріалів	86
4.3.4 Дослідження можливості використання розроблених матеріалів у градієнтних радіопоглинаючих композиціях	90
4.4 Опрацювання технологічних параметрів отримання композиційної керамічної плитки з використанням розроблених матеріалів як функціонального шару	97
4.5 Висновки за розділом	111
Висновки	113
Список використаних джерел	115
Додаток А Список публікацій здобувача за темою дисертації	128
Додаток Б Акт впровадження результатів дисертації при виконанні держбюджетної науково-дослідної роботи.....	131
Додаток В Довідка про впровадження матеріалів дисертації у навчальний процес кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей.....	132

ВСТУП

Актуальність теми дослідження. У сучасних умовах ведення бойових дій особливу актуальність набуває приховування військових об'єктів від оптико-електронних засобів розвідки. Військові аналітики відзначають, що кількість новітніх зразків оптико-електронних засобів розвідки, що постачаються на озброєння армій провідних країн світу щорічно збільшується, при цьому суттєво покращуються їх тактико-технічні характеристики. Досить успішно протидіяти оптико-електронним засобам супротивника можна шляхом застосування пасивних і активних способів та засобів приховування військових об'єктів. Пасивні способи і засоби приховування та імітації добре відомі, докладно описані в багатьох джерелах і широко застосовуються в збройних силах розвинутих країн світу. В основному це використання різнотипних по конструкції і складу матеріалів, що деформують та зменшують сигнатуру об'єкта; емалі і лаки для фарбування техніки; піноутворюючі і пористі матеріали, що наносяться на поверхню об'єктів. Крім того, широко представлені різні розсіюючі та відбиваючі покриття і матеріали, що складаються, як правило, з декількох шарів.

Наведені матеріали достатньо масивні, дефіцитні, дорогі та піддаються атмосферним коливанням. Уникнути перелічених вад допоможе розробка нових видів функціональних захисних матеріалів, а саме композиційних керамічних матеріалів, виконаних з неорганічних речовин, які матимуть високі фізико-механічні, експлуатаційні властивості та матимуть тривалий термін експлуатації. Можливість повністю поглинати електромагнітне випромінювання – одне з ключових завдань електродинаміки. Вважають, що для цього потрібне явище деструктивної інтерференції і, як наслідок, використання антивідбивних покриттів, підкладок або інших структур. Вимога інтерференції необов'язкова, і повне поглинання може бути досягнуто у більш простих системах.

Композитні керамічні матеріали для маскування військових об'єктів повинні задовольняти наступним основним вимогам: мати мультиспектральну

функціональність, допустимі межі ваги, широкий температурний діапазон експлуатації та універсальність застосування на різних військових об'єктах.

Перспективним напрямком створення таких захисних матеріалів є отримання матеріалів композиційного типу, що передбачає введення в діелектричну матрицю наповнювачів, які мають електропровідні, сегнетоелектричні або магнітні властивості з широким частотним діапазоном поглинання, довговічністю та стійкістю до температурних коливань.

Тому розробка нових композиційних керамічних матеріалів з радіопоглинаючими властивостями, що забезпечують ефективне маскування від оптико-електронних засобів розвідки, є актуальною задачею сучасного матеріалознавства, зокрема для спеціальних застосувань.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дослідження виконані відповідно до плану науково-дослідних робіт кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП» в рамках науково-дослідної держбюджетної теми: «Новітні керамополімерні композиційні матеріали для радіолокаційного і тепловізійного маскування об'єктів військової техніки різного призначення» (№ ДР 0124U000673), в якій здобувач був виконавцем окремих етапів робіт.

Мета і задачі дослідження. Метою дисертаційної роботи є розроблення технологічних параметрів отримання радіопоглинаючої композиційної кераміки з необхідними фізико-механічними та електродинамічними властивостями для радіолокаційного маскування спеціальних об'єктів.

Для досягнення поставленої мети поставлені наступні задачі:

- обґрунтувати вибір базових оксидних систем і цільових кристалічних фаз для створення керамічних матриць та наповнювачів радіопоглинаючих матеріалів;
- вивчити фазові рівноваги у базових оксидних системах, визначити області складів вихідних композицій для формування матриць і наповнювачів заданого складу;
- дослідити процеси фазоутворення в керамічних матеріалах та їхній

взаємозв'язок з фізико-механічними та електромагнітними характеристиками отриманих композитів;

- вивчити доцільність формування багатошарових радіопоглинаючих композицій із застосуванням розроблених матеріалів;

- підготувати рекомендації з отримання радіопоглинаючих керамічних матеріалів і практичної реалізації результатів роботи.

Об'єкт дослідження – фізико-хімічні та технологічні процеси отримання радіопоглинаючих композиційних матеріалів з різними видами керамічних матриць і наповнювачів.

Предмет дослідження – фізико-механічні, електрофізичні та електродинамічні характеристики радіопоглинаючих композитів у взаємозв'язку з їх складом, структурою матеріалів і технологічними параметрами отримання.

Методи дослідження. В теоретичній частині роботи були використані методи фізико-хімічного і термодинамічного аналізу багатокомпонентних систем, які включали: розрахунки енергії Гіббса обмінних реакцій та її залежності від температури, розрахунки довжин коннод, площ елементарних політопів, ступеня їх асиметрії, імовірності існування фаз в системах, а також побудову топологічного графу. Фазовий склад керамічних зразків визначали методом рентгенофазового аналізу (дифрактометр ДРОН-3М), мікроструктуру досліджували методом електронної мікроскопії (скануючий мікроскоп Phenom Pro). Фізико-механічні, електрофізичні, електродинамічні властивості керамічних матеріалів визначали згідно з діючими ДСТУ та технічними стандартами ISO. При реалізації експерименту використаний метод повного факторного експерименту, статистична обробка його результатів проведена за допомогою прикладної програми в середовищі Microsoft Excel.

Дослідження проведені з використанням обладнання кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП», ПАТ «УкрНДІВ ім. А. С. Бережного», кафедри квантової радіофізики Київського національного університету імені Тараса Шевченка.

Наукова новизна отриманих результатів. Теоретично обґрунтована та експериментально підтверджена можливість отримання радіопоглинаючих композиційних матеріалів із заданими електродинамічними властивостями і підвищеною температурною стабільністю з використанням керамічних матриць і сегнетоелектриків різного типу, призначених для застосування в якості самостійних матеріалів універсального призначення та функціональних шарів градієнтних композицій як складових частин пасивних систем маскування.

Вперше на основі аналізу потрійних підсистем побудована теоретична діаграма стану системи $\text{SrO}-\text{BaO}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$, досліджені фазові співвідношення в перерізі $\text{BaTiO}_3-\text{SrTiO}_3-\text{SiO}_2$, визначені співіснуючі фази, надана їх геометро-топологічна характеристика, що дозволило обґрунтувати область складів для синтезу цільових фаз при отриманні діелектричних керамічних матриць і сегнетоелектричних керамічних наповнювачів.

Вперше встановлені закономірності формування фазового складу і властивостей двофазної кераміки на основі титанату барію-стронцію з регульованими значеннями діелектричної проникності в межах 21,3–72,5, хвильового опору 44,5–81,6 Ом, коефіцієнтів відбиття та затухання електромагнітної хвилі в межах від -2 до -3,8 дБ і 52–141 Нп/м відповідно, що дозволило рекомендувати матеріали для використання як функціональних шарів радіопоглинаючих матеріалів градієнтного профілю.

Вперше експериментально підтверджена можливість використання композиційної керамічної плитки класу $\text{В}_{\text{ПВ}}$ з карбідом кремнію в першому шарі і титанату стронцію у другому шарі з показником ослаблення потужності хвилі 76–78 % (40 ГГц) як ефективної складової пасивної системи захисту спеціальних об'єктів при її універсальному застосуванні як всередині, так і ззовні приміщення.

Практична значимість отриманих результатів полягає у встановленні рецептурно-технологічних параметрів отримання композиційних керамічних матеріалів заданого фазового складу і властивостей, які задовольняють вимогам до радіопоглинаючих матеріалів в широкому частотному діапазоні для

використання в системі пасивного захисту спеціальних об'єктів, та характеризуються такими властивостями:

- композиційна кераміка зі співвідношенням «славсонітова матриця – SrTiO_3 -наповнювач» від 1:9 до 4:1 і регульованими значеннями діелектричної проникності в межах $\varepsilon = 20\text{--}60$ з водопоглинанням 0,5–4,1 % (1350 °C) і 0,5–1,4 (1400 °C), відкритою пористістю 2–11,8 % (1350 °C) і 2–4 (1400 °C) за частоти 1 кГц;

- композиційна кераміка зі співвідношенням «славсонітова матриця – BaTiO_3 -наповнювач» від 1:1 до 9:1 і регульованими значеннями діелектричної проникності в межах $\varepsilon = 14,7\text{--}44,5$ з водопоглинанням 6,5–7,5 % (1300 °C) і 2,0–6,0 (1350 °C), відкритою пористістю 14,8–18,6 % (1300 °C) і 9,7–15,0 (1350 °C) за частоти 1 кГц;

- кераміка на основі BaTiO_3 і SrTiO_3 , отримувана за температур випалу 1250–1350 °C, з високими (62,0–72,5) та середніми (21,3–45,8) значеннями діелектричної проникності за частоти 0,1 ГГц та хвильовим опором на рівні 44,5–47,7 Ом і 55,7–81,6 Ом відповідно, коефіцієнтами відбиття радіохвилі на рівні –2 дБ і від –2,6 до –3,8 дБ, коефіцієнтами згасання хвилі на рівні 123–141 Нп/м і 52,0–90,3 Нп/м для її використання як функціонального шару градієнтної радіопоглинаючої композиції;

- композиційна радіопоглинаюча керамічна плитка з температурою швидкісного випалу 1100 °C, водопоглинанням ~ 7 % і межею міцності при згині ~ 18 МПа, яка відповідає класу облицювальних плиток В_п, має показник ослаблення потужності хвилі 76–78 % за частоти 40 ГГц і може служити ефективним засобом системи пасивного маскування спеціальних об'єктів.

Результати дисертації впроваджені у навчальний процес кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей Національного технічного університету «ХПІ», використані при підготовці бакалаврів і магістрів, а також при виконанні держбюджетної науково-дослідної роботи кафедри. (Додатки Б, В).

Авторський внесок здобувача. Результати дисертації отримані

здобувачем особисто та у співавторстві опубліковані у таких наукових працях (Додаток А):

1) фахові видання України:

[1] – здобувачу належать розрахунки термодинамічної вірогідності перебігу хімічних реакцій в системі $\text{SrO-BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Співавторами: Кривобоком Р.В. здійснено методичний супровід дослідження та узагальнення отриманих результатів; Пітаку Я.М. належить геометро-топологічний аналіз ділянок системи; Лісачуком Г.В. проведена тетраедрація ділянок системи; Волощук В.В. розроблені програми для автоматизації розрахунків; Кудій М.О. брала участь у редагуванні та оформленні статті.

[2] – здобувачу належить реалізація експерименту, обробка аналіз, та інтерпритація даних. Співавтором Лісачуком Г.В. проведений аналіз сучасних технологій виготовлення радіопоглинаючої кераміки, розробка робочої гіпотези дослідження, участь у написанні статті.

[3] – здобувачу належить розроблення плану експериментальних досліджень, проведення експерименту, аналіз результатів та формулювання висновків. Співавтором Лісачуком Г.В. здійснено загальне наукове керівництво дослідженнями, участь в інтерпретації експериментальних результатів.

2) опубліковані праці апробаційного характеру:

[4] – здобувачу належить обґрунтування виду захисного матеріалу і вимог до його властивостей;

[5] – здобувачем запропоновані рецептурно-технологічні параметри отримання композитів спеціального призначення;

[6] – здобувачем проаналізовано вплив складу композиції на електрофізичні властивості матеріалу;

[7] – здобувач брав участь у проведенні експерименту з використання комплексних неорганічних наповнювачів в органічній матриці;

[8] – здобувач виконував роботи з мікроскопічного дослідження структури композиційної кераміки з електропровідною добавкою;

[9] – здобувачем проведений синтез феритів різних складів;

[10] – здобувачем проаналізовані властивості матеріалів з використанням титанату стронцію як наповнювача органічної матриці у взаємозв'язку з їх складом;

[11] – здобувачу належить встановлення оптимальних температур випалу оксидних композицій для отримання манган-цинкового фериту;

[12] – здобувачем проведений експеримент з отримання тришарової радіопоглинаючої композиції та дослідження властивостей матеріалів;

[13] – здобувачем досліджений вплив кількості сегнетоелектричної добавки титанату стронцію на електродинамічні характеристики композиційної кераміки;

3) інші публікації:

[14] – здобувачу належить дослідження електродинамічних характеристик електропровідної композиційної кераміки, призначеної для маскування об'єктів військового призначення.

[15] – здобувачем проведений аналітичний огляд джерел технічної інформації з питань технологій і властивостей феритів як добавок для радіопоглинаючих матеріалів; досліджені діелектричні властивості матеріалів з використанням нікель-цинкових феритів.

Апробація матеріалів дисертації. Основні положення дисертаційної роботи представлені та обговорені на: XV Міжнародній науково-практичній конференції магістрантів та аспірантів (Харків, 2021р.); Ukrainian Conference with International Participation «Chemistry, physics and technology of surface» (Київ, 2022); XXXI, XXXII і XXXIII міжнародній науково-практичній конференції MicroCAD «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: тези доповідей» (м. Харків, 2023, 2024, 2025 pp.); XVII Міжнародній науково-практичній конференції магістрантів та аспірантів «Теоретичні та практичні дослідження молодих вчених» (м. Харків, 2023 p.); International research and practice conference (NANO-2023) «Nanotechnology and nanomaterials» (Буковель, 2023); XVIII Міжнародній науково-практичній конференції магістрантів та аспірантів «Теоретичні та практичні дослідження

молодих вчених» (м. Харків, 2024 р.); Ukrainian Conference with International Participation «Chemistry, Physics and Technology of Surface» (Київ, 2024, 2025).

Публікації. Основні положення і результати дисертаційних досліджень, які виносяться на захист, опубліковані у 15 наукових працях, з них: 3 статті – у наукових періодичних фахових виданнях України категорій «А» і «Б», 10 матеріалів апробаційного характеру, 1 стаття і 1 монографія, які додатково відображають результати дисертації.

Структура і обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається з анотації двома мовами, вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків. Загальний обсяг роботи становить 132 сторінки, серед них: 52 рисунки по тексту, 8 рисунків на 7 окремих сторінках, 32 таблиці по тексту, 3 таблиці на 2 окремих сторінках, списку використаних джерел з 117 найменувань на 13 сторінках та 3 додатки на 5 сторінках.

РОЗДІЛ 1

СУЧАСНІ НАУКОВІ ДОСЯГНЕННЯ В ГАЛУЗІ СТВОРЕННЯ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ЗАХИСТУ РІЗНИХ ОБ'ЄКТІВ ВІД ЕЛЕКТРОМАГНІТНОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ

1.1 Огляд складів і технологій отримання сучасних матеріалів для захисту від дії електромагнітного випромінювання

Створення нових матеріалів з новими електрофізичними властивостями в значній мірі визначає науково-технічний прогрес в космічній, аерокосмічній, електронній техніці та радіoeлектроніці. На сьогодні для зазначених галузей все більше знаходять застосування спеціальні матеріали, призначені для поглинання або пропускання електромагнітного випромінювання радіочастотного діапазону, які відповідно мають визначення «радіопоглинаючі» та «радіопрозорі». Найбільш перспективним напрямком створення таких матеріалів є неорганічні матеріали, які характеризуються однорідністю і сталістю технічних властивостей в широкому інтервалі температур та діапазоні радіочастот електромагнітного випромінювання. Створенню спеціальних матеріалів для захисту від ЕМВ присвячені роботи вчених різних країн, серед яких слід особливо виділити США, Японію, Німеччину, КНР, а також Україну. Під терміном «захист» в даній роботі мається на увазі як поглинання, так і відбивання енергії електромагнітної хвилі.

Огляд літературних джерел показав, що всі матеріали і покриття, що захищають від дії ЕМВ (екранують його), поділяються на три основні види: ті, що здатні відбивати випромінювання; ті, що поглинають ЕМВ, і комбіновані [1, 2]. Для оцінки ефективності екрануючого матеріалу застосовують параметр, відомий як ефективність екранування (або екранне затухання). Він характеризує ступінь ослаблення електричної або магнітної складової електромагнітного поля і визначається як відношення діючих

значень напруженості поля в певній точці простору без екрану та з ним. Екранне затухання вимірюється в децибелах (дБ) та оскільки його значення може бути досить великим, зручніше використовувати його логарифмічне представлення [1–3].

Радіопоглинаючі матеріали діляться на такі види:

- діелектричні, основним недоліком яких є велика товщина і мала смуга частот узгодження;
- магнітні, перевагою яких є їх мала товщина і широкий діапазон частот;
- сегнетоелектричні, недолік яких полягає в тому, що вони мають вузьку смугу частот узгодження [1].

Під поглинанням електромагнітної енергії мається на увазі електричні і магнітні втрати в матеріалі при релаксації, коли енергія, передана системі, розподіляється між коливаннями власних атомів, амплітуди яких досягають певних значень, що відповідають термодинамічній рівновазі. Швидкість зменшення амплітуди коливань атомів, що виникають під дією зовнішніх факторів, визначає процеси релаксації. Саме ці процеси забезпечують безперервне зменшення енергії від первинних коливань, що виникають в матеріалі та забезпечують безперервне поглинання матеріалом енергії зовнішніх сил [4].

Традиційно для захисту від дії ЕМВ застосовуються провідники електричного струму (метали та їх сплави: алюміній, залізо, латунь, мідь та ін.) [5], наприклад, у вигляді металевих сіток [6], напівпровідники (кремній, германій, карбіди) [7] і феромагнетики (ферити) [8]. При цьому максимальний захист від дії ЕМВ забезпечують суцільні метали, а найбільш економічним їх видом є металеві сітки. Але у порівнянні з суцільними металами ефективність захисту металевими сітками знижується більш ніж на 30 дБ в області високих частот. Використання металів, їх сплавів і феромагнетиків в чистому вигляді для захисту приміщень від негативного впливу ЕМВ недоцільно внаслідок їх масивності, складності в експлуатації та

дорожнечі [1].

Одним з напрямків створення матеріалів і покриттів, що захищають від дії ЕМВ, є використання провідників, напівпровідників і феромагнітних матеріалів у вигляді добавок при отриманні композиційних матеріалів [9–11]. Необхідно відзначити, що покриття по кераміці захисної дії можна також отримувати за методом спрямованої кристалізації [12]. Часто композиційні матеріали створюються на основі органічної матриці, наприклад, на основі полістиролу та електропровідної добавки карбонільного нікелю [13]. Зниження питомого об'ємного електричного опору композиції до $2,8 \cdot 10^{-5}$ Ом·м дозволяє отримувати покриття, що знижують дію ЕМВ до 60 дБ. Авторами роботи [14] отримане лакофарбове покриття зі скляними мікросферами, що ослабляють ЕМВ в частотному діапазоні 0,15 – 1000 МГц в межах від 4 до 20 дБ за рахунок створення на їх поверхні шару нікелю та їх вмісту в матриці (табл. 1.1).

Таблиця 1.1 – Шихтовий склад і властивості лакофарбового матеріалу

Зразок	Вміст, мас. %		Коефіцієнт послаблення ЕМВ, дБ
	лак АС-528	нікельовані мікросфери	
1	98	2	–
2	95	5	4–8
3	90	10	6–10
4	80	20	12–20

Найбільш тонкі і широкосмугові захисні покриття створені з використанням магнітних матеріалів, зазвичай феритових [15, 16]. Вони являють собою суміш порошку фериту з матеріалом-діелектриком, яка у вигляді пасти або фарби наноситься на функціональну поверхню. Для підвищення дієвого частотного діапазону вводять кілька марок магнітних матеріалів [17, 18]. Як магнітні матеріали застосовують ферити різних складів [19, 20], порошки карбонільного заліза і нікелю, а матрицею в них служать клеї, фарби, смоли [18, 21]. У більшості випадків синтез феритів здійснюють з використанням наступних способів: з механічної суміші

оксидів або карбонатів; термічним розкладом твердої суміші солей; синтез з гідроксидів [22]. Але існують і інші технології, наприклад, отримання феритів співосадженням солей або гідроксидів. Технологія, що передбачає термічний розклад солей відповідних металів до оксидів є більш складною. А найбільш багатостадійною є технологія співосадження солей або гідроксидів з подальшим їх розкладом до оксидів. Основними перевагами методів розкладу солей і спільного осадження гідроксидів є такі: можливість отримання гомогенних сумішей, які не потребують ретельного розмелювання і перемішування; забезпечення заданих фізико-хімічних і структурних характеристик матеріалів. Загальними недоліками цих двох методів є: необхідність переробляти велику кількість сировини, з якої корисно використовують лише третину, виділення під час розкладу відходів, які забруднюють атмосферу та воду [23].

Огляд сучасних розробок в області створення радіопоглинаючих композитів дозволив визначити їх переваги і недоліки (табл. 1.2) [24–27]. Найбільш перспективним для отримання композиційних радіо-поглинаючих матеріалів найбільш є застосування феритових наповнювачів, оскільки такий композит має значні магнітні втрати та високі значення уявної частини магнітної проникності, що забезпечує кращу узгодженість поглинаючих шарів з вільним простором [28–32]. Провідне місце на світовому ринку радіопоглинаючих композитів займають японські виробники (фірма TDK Corporation). Ця фірма випускає широку номенклатуру матеріалів на основі органічних (полістирол, пінополіетилен) та неорганічних матриць з використанням порошків вуглецю, феритів, ферошпінелей, гексаферитів, карбонільного заліза, а також феритових пластин. Вироби з матеріалами градієнтного типу мають форму зрізаних пірамід та відрізняються високим рівнем поглинання ЕМВ (23–30 дБ) в широкому діапазоні частот (70 МГц – 110 ГГц) завдяки електричним і магнітним втратам за рахунок комбінування вуглецевого і феритового наповнювачів.

Для створення широкодіапазонних композиційних радіопоглинальних

Таблиця 1.2 – Характеристика радіопоглинаючих композитів

Ідея, покладена в основу розробки	Переваги	Недоліки
збільшення уявної частини діелектричної проникності	збільшення діелектричних втрат	- ефективність матеріалів лише на певних частотах; - залежність коефіцієнта поглинання від товщини шару
узгодження хвильових опорів матеріалів із середовищем поширення електромагнітної хвилі	плавна зміна електричних характеристик вздовж поширення хвилі (вглиб матеріалу)	- складність виготовлення багатошарових матеріалів градієнтного типу; - необхідність використання виробів з товщиною, близькою до довжини хвилі; - складність зниження відбиття матеріалом в області частот до 1 ГГц в разі обмежень на габарити виробу
інтерференція відбиттів від різних шарів багатошарових матеріалів	хвильовий опір зменшується вздовж поширення хвилі (вглиб матеріалу), що дозволяє уникнути небажаних відбиттів	- відсутність математичної моделі, яка адекватно описує процеси релаксації електромагнітної енергії залежно від параметрів мікроструктури; - складність цілісного опису процесів релаксації в полікристалічному матеріалі
збільшення уявної частини магнітної проникності	збільшення магнітних втрат матеріалом	- відсутність математичних моделей, які задовільно описують поглинання ЕМВ залежно від особливостей мікроструктури матеріалу та параметрів прикладеного електромагнітного поля; - низька точність емпіричних моделей (помилка до 50 %)

матеріалів і покриттів автори роботи [33, 34] пропонують використовувати модифіковані феритові наповнювачі разом з іншими добавками або без них. Відомості щодо розробок в цьому напрямку представлені в роботах [35–41]. Однак, слід звернути увагу, що однією з проблем використання магнітних матеріалів є те, що в діапазоні надвисоких частот магнітна проникність феритів знижується з сотень тисяч до одиниць. Тому для створення

матеріалів, що ефективно захищають в такому діапазоні частот, необхідно використовувати ферити, які мають невеликі значення магнітної проникності на низьких частотах. Слід також зазначити, що основними недоліками композиційних матеріалів, які отримують на основі діелектричних матриць органічного походження, є: горючість, токсичність, крихкість, низький рівень механічних властивостей та ін. [1, 42].

1.2 Композиційні захисні матеріали з керамічною і склокристалічною матрицею

Вибір матричного матеріалу обумовлений заданими функціональними параметрами композиційного радіопоглинального матеріалу або покриття (комплекс радіотехнічних властивостей), а також конструктивними особливостями виробів та експлуатаційними вимогами до них.

Одним із видів керамічних матеріалів, що ослабляють дію ЕМВ, є матеріали з використанням сегнетоелектриків (наприклад, титанатів барію і стронцію) і сегнетомагнетиків (наприклад, $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$), які ефективно поглинають ЕМВ за мінімальної товщини. До їх недоліків слід віднести складність синтезу і високу вартість. Саме з-за цієї причини напрямок створення сегнетоелектричних і сегнетомагнітних матеріалів для захисту від ЕМВ в науково-технічній літературі розглянутий не дуже широко. Оскільки смуга частот узгодження сегнетоелектриків невелика, тому їх на практиці не використовують, а додають в невеликій кількості в композиційні матеріали або використовують в складі багат шарових покриттів [1]. Для радіопоглинаючих матеріалів такого типу необхідно, щоб вони мали високі значення діелектричної проникності ε і тангенса кута діелектричних втрат $\text{tg} \delta$, межі змінювання яких показані на рис. 1.1 на прикладі BaTiO_3 . Замість сполуки $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$, яка хоча і має значні характеристики поглинання за кімнатної температури, але містить дорогий метал реній, розробляються дешевші сполуки типу BiMnO_3 , BiCrO_3 , що мають структуру перовскіту [43].

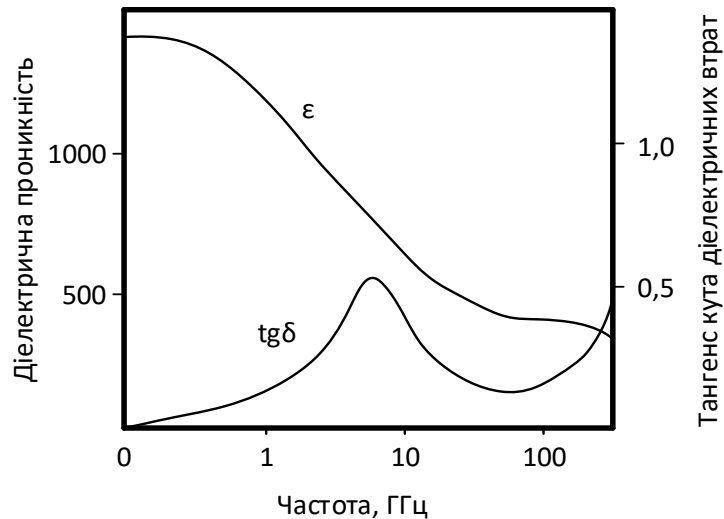


Рисунок 1.1 – Частотна залежність діелектричної проникності і тангенса кута діелектричних втрат титанату барію за кімнатної температури

При створенні керамоматричних матеріалів для захисту від ЕМВ як добавки в основному застосовують метали та їх сплави, напівпровідники, ферити та ін. [44–46]. Важливо, що добавки, застосовувані для створення матеріалів та покриттів, що захищають від дії ЕМВ, в основному є нестабільними при термообробці (вигоряють, вступають в реакції з утворенням нових продуктів), що є неприпустимим фактором при створенні керамічних композиційних матеріалів. Тому вибір добавки, яка зберігає свої електромагнітні властивості і залишається інертною до діелектричній матриці при термообробці за високих температур, є однією з проблем при створенні композиційних керамічних матеріалів.

За даними авторів [47] як конструкційний матеріал, що захищає від дії ЕМВ, створена цегла «Моріон», яка містить електропровідну добавку—шунгіт. Така цегла забезпечує ослаблення електромагнітної енергії в діапазоні частот понад 100 МГц на рівні не менше 100 дБ, але детально описаної технології виробництва і фізико-механічних характеристик даного матеріалу автори не наводять, а інформацію засекречують.

В роботі [48] розроблені електропровідні бетони (Бетель-м), що характеризуються захисними властивостями від дії електромагнітного випромінювання (табл. 1.3). Це досягається тим, що до складу в'язучих матеріалів

вводяться різні електропровідні добавки (металеві шлами, графіт та ін.) [49].

Таблиця 1.3 – Радіопоглинаючі властивості бетону

Товщина екрану, мм	Структура бетону	Середня густина, кг/м ³	Коефіцієнт поглинання, дБ	
			$\lambda = 3$ см	$\lambda = 10$ см
30	варіотропна	1180	7,3	13,5
30	варіотропна	1306	6,7	12,5
30	коміркова	1130	9,5	9,5

Одним з напрямків отримання керамічних матеріалів, що захищають від дії ЕМВ, є використання скловидних полив з нанесеними на них оксидно-металевими плівками. По суті це технічне рішення є аналогічним використанню таких плівок на спеціальних будівельних стеклах [50]. На рис. 1.2 наведені дані щодо ослаблення ЕМВ оксидно-металевими плівками, нанесеними на скло, в діапазоні частот від 0,1 до 100 МГц на рівні 10-45 дБ.

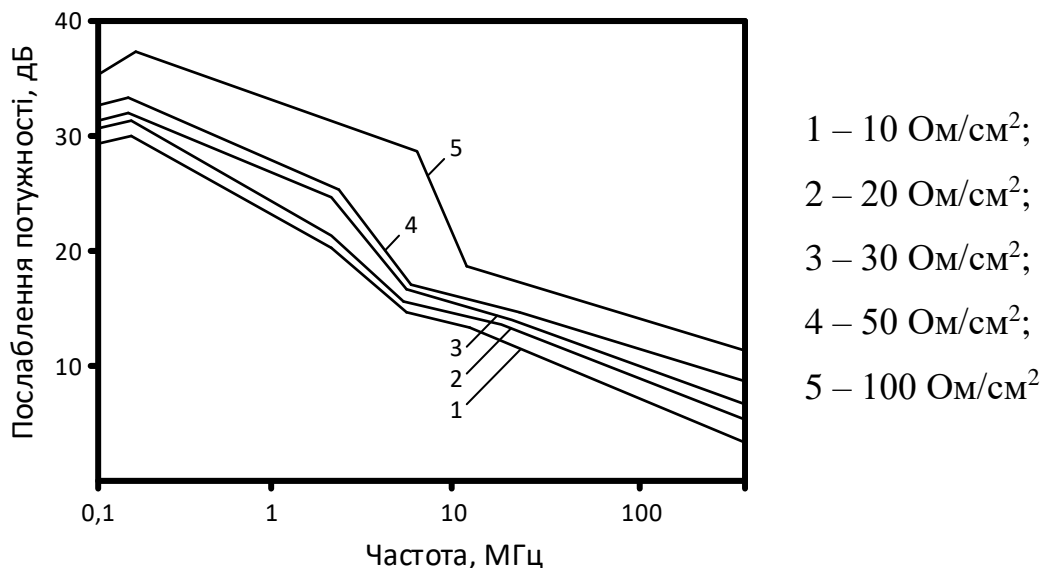


Рисунок 1.2 – Послаблення потужності радіохвиль стеклами з плівковими покриттями на основі SnO₂ з різними поверхневим питомим опором

Основним недоліком таких плівок є їх мала стійкість до стирання та експлуатаційного впливу. Однак, вже є дані про те, що можна підвищити мікротвердість оксидно-металевих покриттів [51], внаслідок чого ці покриття

можуть знайти своє застосування для створення керамічних матеріалів із захисними властивостями, наприклад, таких як лицювальна кераміка.

В галузі захисних матеріалів від дії ЕМВ розробляється напрямок отриманні так званих градієнтних матеріалів, які являють собою композиції з узгодженими між собою електрофізичними властивостями.

Авторами [52] створений широкосмуговий поглинач таким чином: на металеву поверхню, що відбиває ЕМВ, наноситься прошарок діелектрика з низькою ε , потім прошарок фериту (наприклад, Ni–Zn з магнітною проникністю $\mu_1 = 2500$), потім знову прошарок діелектрика товщиною 15 мм з малою ε , а потім магнітний прошарок з низькою μ (Mn – Zn – ферит з $\mu_2 = 10,5$). При цьому повинно дотримуватися таке співвідношення між μ_1 та μ_2 : $\mu_1 \geq 25 \mu_2$. Отриманий поглинач забезпечує високе поглинання ЕМВ (23дБ) в діапазоні 3–300 МГц.

Розробки [53–55] представляють собою поглинач для УКВ-НВЧ – діапазону, який містить провідну плівку, прошарок магнітного матеріалу (суміш феритового порошку з його вмістом більше 70 мас.% та гуму) товщиною 3-50 мм та тканини із металевих ниток. Авторами [56] запропоновані тонкі плівки гексафериту барію, отримані на зольних центрах золь-гель способом з використанням $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ та лимонної кислоти. Встановлено, що покриття гексафериту барію були гладкими та суцільними, вони обумовлюють магнітну проникність керамічних часток. Низька густина центральних золь-гель структур з таким покриттям може бути використана при створенні матеріалів, поглинаючих мікрохвильове випромінювання.

В роботі [52] наведені дані щодо поглинача електромагнітних хвиль, в якому з метою управління смугою частот поглинання взяти два прошарки феритів різних складів (Ni – Zn та Mn – Zn) різної товщини. Центр частоти поглинання зміщується залежно від співвідношення компонентів поглинача в діапазоні 50÷1400 МГц.

В роботі [57] наводяться результати розробки електромагнітного

поглинача, в якому в якості матриці виступає звичайний ферит (наприклад, Ni – Zn – ферит), а між його зерен знаходиться склофаза, яка складається зі шпінелі CuO – Fe₂O₃ (вміст CuO – 40÷60 мол.%). Авторами роботи [58] були досліджені комплексні діелектрична та магнітна проникності композиційного гексафериту (КГФ) Co₂Y-типу (Ba₂Cu_xCo_{2-x}Fe₁₂O₂₂, x=0,1) в діапазоні частот 2÷18 ГГц, отриманого звичайним керамічним способом. Показано, що композиційний гексаферит має високу магнітну проникність та низьку діелектричну проникність, які можна регулювати шляхом додавання CuO та розмірами часток. Величина втрат на відбиття показала, що композиційний матеріал має НВЧ-поглинаючі властивості на високому рівні. Мінімальна величина втрат на відбиття склала <-30 дБ. Отриманий НВЧ-поглинаючий матеріал з шириною смуги загасання 5 дБ (10 дБ) на частоті 10 ГГц (8 ГГц).

У патенті [59] розглянутий композиційний радіопоглинаючий матеріал, який складається з хаотично або упорядковано розповсюджених у зв'язці «лусок» в кількості 0,1÷10 об. %. Кожна луска уявляє собою прошарки, що чередуються, з феромагнітного металу (зокрема, сплаву Ni-Fe) товщиною менше товщини скін-прошарку та ізолюючого діелектрика (SiO, SiO₂, MgK₂, поліаміди) товщиною 5÷100 нм. Значне поглинання електромагнітної хвилі реалізується за рахунок значної уявної складової магнітної проникності композиту (при 5 об. % наповнювача та частоті 150 МГц $\mu'' = 1,47$). При необхідному узгодженні та товщині 0,1÷10 мм радіопоглинаючий матеріал працює в діапазоні частот 5÷6000 МГц. Матеріал може поглинати хвилі великих потужностей та використовуватися для НВЧ-нагріву.

1.3 Технологічні принципи отримання керамічних композиційних матеріалів із захисними властивостями щодо електромагнітного випромінювання. Вимоги до матриць і наповнювачів

Електропровідні і магнітні керамічні композиційні матеріали, що представляють собою механічну суміш дрібнодисперсного порошку

провідника, напівпровідника або феромагнетику з діелектричної матрицею, мають цінні властивості: здатність проводити електричний струм, мають магнітні властивості, можливість варіювання (в певних межах) електричними або магнітними властивостями шляхом зміни складу, а також, що суттєво, мають порівняно просту технологією їх отримання [1, 11].

Діелектрична матриця не бере участі в наданні композиції електропровідності або магнітних властивостей, вона в значній мірі обумовлює її експлуатаційні характеристики, вимоги до яких регламентуються відповідною нормативно-технічною документацією. Фіксує структуру композиту, діелектрична матриця забезпечує сталість його експлуатаційних властивостей.

У разі створення композиту з електропровідним наповнювачем, діелектрична матриця повинна мати високі діелектричні характеристики, що необхідно для якомога більшого зниження вкладу діелектричної матриці в загальну провідність композитів. Якщо провідність діелектричної матриці менше провідності електропровідної добавки, а їх частинки утворюють безперервні ланцюги, то електричні властивості композиції наближаються до властивостей провідної добавки. Виникнення безперервних електропровідних ланцюгів відбувається за деякої критичної концентрації електропровідної добавки в композиції. В цьому випадку виникає помітна провідність, яка далі зростає зі збільшенням концентрації електропровідної добавки. Добавка, заміщаючи частину об'єму діелектричної матриці, сприяє утворенню структури провідних ланцюгів [60].

Як діелектричну основу при створенні захисних матеріалів широко застосовують органічні матеріали, неорганічні використовують менше (табл. 1.4). Композиції, що містять органічні зв'язки, відрізняються нескладною технологією отримання, але порівняно легко піддаються впливу вологи і підвищеної температури. Граничні робочі температури їх становлять не вище 150 °С. При використанні неорганічних матриць можуть бути досягнуті більші значення електроопору, високі термостійкість, теплопровід-

ність і вологостійкість, але верхня межа досяжних значень електричних і магнітних характеристик сильно знижується.

Таблиця 1.4 – Властивості діелектричних матриць

Матриця	Питомий об'ємний електроопір, Ом·м (20 °C)	Стійкість до горіння	ТКЛР, К ⁻¹
лак	$(1-10) \cdot 10^{12}$	горить	—
компаунд	10^8-10^{14}		$(30-65) \cdot 10^{-6}$
клей	10^9-10^{13}		—
каучук	10^7-10^{13}		—
скло	10^9-10^{17}	не горить	$(5,8-150) \cdot 10^{-7}$
ситал	$10^{10}-10^{11}$		$(1,2-120) \cdot 10^{-7}$
електроізоляційна кераміка	$10^{10}-10^{17}$		$(10-150) \cdot 10^{-7}$
бетон	10^9-10^{11}		—

Як для будь-якого композиційного матеріалу, надважливим фактором, який разом з діелектричною матрицею, визначатиме властивості композиту, є фізичні характеристики дисперсної фази (наповнювача). В табл. 1.5–1.7 наведені дані щодо цих властивостей для електропровідних, магнітних і сегнетоелектричних наповнювачів.

Згідно з даними авторів робіт [11, 42] їх придатність для створення композитів, визначається відповідністю наступним вимогам:

- низьке значення питомого електричного опору і високе значення магнітної та діелектричної проникностей;
- наявність електричної провідності електронного характеру;
- електрична провідність має мати мінімальну залежність від температури;
- механічна міцність;
- мала залежність питомого опору і магнітної та діелектричної проникностей від частоти в широкому частотному діапазоні;

Таблиця 1.5 – Властивості електропровідних добавок

Добавка	Формула	Електричний опір, Ом·м	ТКЛР, К ⁻¹	Т _{пл} , °С	Стійкість до окиснення
кокс пековий електродний	C	$(5,6 - 6) \cdot 10^3$	$(7,2 - 8,1) \cdot 10^{-6}$	3850	-
технічний вуглець		$3 \cdot 10^{-3} - 0,5$			
сажа		$1 \cdot 10^{-2} - 4 \cdot 10^2$			
графіт		$8 \cdot 10^{-6}$			
залізо карбонільне	Fe	10^{-5}	$11,6 \cdot 10^{-6}$	1535	-
карбід кремнію	SiC	10^3	$(5-7) \cdot 10^{-6}$	2700	-
кремній	Si	$2 \cdot 10^3$	—	1417	-
алюміній	Al	$2,8 \cdot 10^{-8}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	657	-
залізо	Fe	$9,8 \cdot 10^{-8}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	1535	-
мідь	Cu	$1,72 \cdot 10^{-8}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	1083	-
нікель	Ni	$7,3 \cdot 10^{-8}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	1455	-
оксид заліза (III)	Fe ₂ O ₃	$10^3 - 10^6$	—	1457	+
оксид міді (II)	CuO	10^3	$3 \cdot 10^{-6}$	1026	+

Таблиця 1.6 – Властивості магнітних добавок

Назва добавки	Формула	Електричний опір, Ом·м	Магнітна проникність,	Т _{пл} , °С
залізо карбонільне	Fe	$0,1 \cdot 10^{-6}$	2100 – 3300	1535
магнетит	Fe ₃ O ₄	10^{-4}	70	1538
залізонікелевий сплав	FeNi	$(1,6 - 9) \cdot 10^{-7}$	100 – 300000	—
манган-цинковий ферит	тв. розчин (Mn,Zn)O·Fe ₂ O ₃	0,01 – 20	500 – 5000	—
нікель-цинковий ферит	тв. розчин (Ni, Zn)O·Fe ₂ O ₃	$10 - 10^8$	6 – 2400	
магнієвий ферит	MgO·Fe ₂ O ₃	$10^4 - 7 \cdot 10^8$	8 – 80	—
нікелевий ферит	Ni·Fe ₂ O ₄	$20 - 7,8 \cdot 10^7$	12 – 140	—
кобальтовий ферит	CoFe ₂ O ₄	$10^{-1} - 10^5$	1,1	1575
цинковий ферит	ZnFe ₂ O ₄		— (> 1)	1300
мідний ферит	CuFe ₂ O ₄		90	1280

Таблиця 1.7 – Властивості сегнетоелектричних добавок

Сполука	Тип структури	ϵ_r (20 °C та 1 МГц)	$\text{tg } \delta$ (20 °C, 10^6 Гц)	Температура Кюрі, °C	Температура спікання, °C
SrTiO_3	перовскіт	250	$3 \cdot 10^{-4}$	100	1600
BaZrO_3	перовскіт	38	—	—	1800
MgTiO_3	ільменіт	14	$3 \cdot 10^{-4}$	—	1460
Mg_2TiO_4	шпінель	14	$3 \cdot 10^{-4}$	—	1460

- стійкість до окислення і вигорання, а також фазових переходів при термообробці;
- температурний коефіцієнт лінійного розширення повинен перебувати в межах $(1,0 - 8,0) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$;
- інертність по відношенню до діелектричної матриці при термообробці;
- висока температура плавлення.

Електропровідних і магнітних добавок, які б одночасно володіли низькими значеннями питомого електричного опору або високими значеннями магнітної проникності, а також високою температурою плавлення, стійкістю до окислення, інертністю по відношенню до діелектричній матриці існує мало. Тому є проблема вибору вихідних добавок, що відповідають усьому комплексу необхідних вимог.

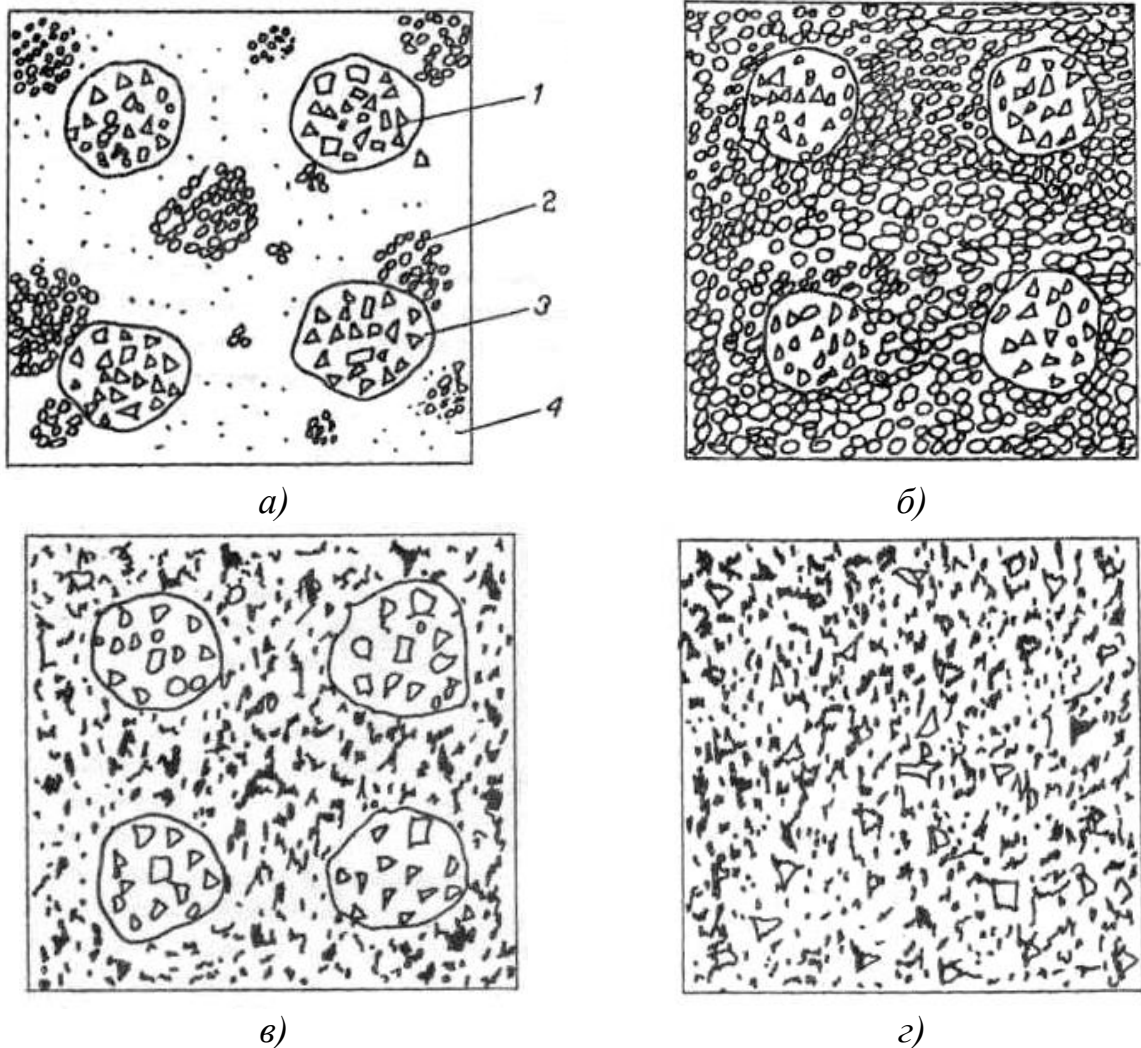
Якщо зосередитись на композиційних матеріалах з неорганічних матрицями, зокрема керамічними, то до них також існує ряд вимог. Основною вимогою є низькі значення питомого опору і високі значення магнітної проникності в якомога більшому діапазоні радіочастот. Згідно з авторами [47, 61] керамічні матеріали, що захищають від дії ЕМВ в діапазоні радіочастот, повинні відповідати таким вимогам:

- мати високі поглинаючі або відбиваючі властивості в широкому частотному діапазоні;
- бути легкими і тонкими;

- бути міцними (межа міцності при стиску, необхідна для витримування власної ваги, забезпечує безпеку при впливі легких ударів);
- мати структурну стабільність, а отже й стабільні теплофізичні, радіофізичні властивості матеріалу, що визначає його працездатність, надійність і довговічність протягом тривалого часу;
- бути дешевим в експлуатації;
- зберігати стійкість до впливу низьких і високих температур;
- не взаємодіяти з маслами, газами і т.п.;
- характеризуватися низькою гігроскопічністю;
- бути вогнестійкими;
- вихідні матеріали для отримання матеріалу повинні бути недефіцитними і доступними;
- застосування матеріалу не повинно погіршувати санітарно-гігієнічні умови, в яких він використовується.

Весь складний комплекс зазначених вимог повинен поєднуватися з високою технологічністю складу і процесу виготовлення матеріалу, а сам матеріал повинен мати низьку собівартість.

Технологічні особливості отримання керамічних композиційних матеріалів з електропровідними, магнітними та іншими наповнювачами в цілому узгоджуються з технологіями композиційних матеріалів з керамічними матрицями [62]. Найбільш відповідальним етапом в технології їх приготування є перемішування сировинних компонентів, оскільки саме від цієї стадії залежить однорідність суміші та електромагнітні характеристики готових матеріалів [63, 64]. При гомогенізації сировинних сумішей можуть відбуватися такі явища, як порушення однорідності суміші, руйнування діелектричної матриці та добавки, налипання дрібнодисперсної добавки на великі частки діелектричної матриці тощо (рис. 1.3). Коментуючи рис. 1.3, слід зазначити, що стан *a)* характеризує крайній ступінь неоднорідності матеріалу, коли добавка розподілена в об'ємі нерівномірно і утворює окремі скупчення. Частинки діелектричної матриці при цьому існують, як правило, у



1—частинки діелектричної матриці, 2 – скупчення гранул добавки,
3 – елементарна частинка діелектричної матриці;
4— елементарна частинка добавки

Рисунок 1.3 – Характерні стани сировинної композиції

вигляді агрегатів. Стан б) відображає більш рівномірний розподіл добавки в об'ємі матеріалу, хоча при цьому як діелектрична матриця, так і добавка існують ще у вигляді агрегатів. Стан в) показує, що великі агрегати добавки майже повністю зруйнувалися, а діелектрична матриця існує в агрегованому стані. Найвищий ступінь однорідності композиції характеризує стан г), коли в об'ємі сировинної композиції рівномірно розподілені частки діелектричної матриці та добавки. Необхідно відзначити, що зазначені стани в чистому вигляді ніколи не існують, і в процесі перемішування для кожного конкретного випадку можна говорити лише про перевагу того чи іншого

стану. При перемішуванні складових компонентів композиції може відбуватися також налипання тонкодисперсних частинок добавки на більші частки діелектричної матриці, що значно змінює як механічні, так і електромагнітні властивості матеріалу або покриття.

1.4 Висновки за розділом

Огляд літературних даних показав, що в даний час актуальною задачею є захист технічних об'єктів від електромагнітного випромінювання, негативний вплив якого може привести до поламки або навіть незворотної втрати відповідального обладнання теле- і радіостанцій, супутникового і стільникового зв'язку, електронних систем військового обладнання тощо, які працюють на радіочастотах.

Аналіз існуючих матеріалів і покриттів, що захищають від дії електромагнітного випромінювання, показав, що ефективними в цій області є провідники і напівпровідники електричного струму, феромагнетики та сегнетоелектрики. Однак їх використання в чистому вигляді для захисту об'єктів і приміщень недоцільно з багатьох причин і в першу чергу за причини масивності матеріалів, їх дорожнечі, дефіцитності вихідних компонентів, а також складності експлуатації. Тому перспективним напрямком створення матеріалів і покриттів, що захищають від дії електромагнітного випромінювання, є отримання матеріалів композиційного типу, що передбачає введення в діелектричну матрицю наповнювачів, які мають електропровідні, сегнетоелектричні або магнітні властивості.

На сьогодні в більшому ступені необхідні матеріали, які мають захисні властивості від дії електромагнітного випромінювання саме радіочастотного діапазону. З одного боку, такі матеріали мають бути відносно недорогими, а з іншого боку – мають бути стійкими в експлуатації та характеризуватися стабільними радіофізичними характеристиками. Таким вимогам відповідають композиційні матеріали на основі керамічних

матриць.

Відносно нескладним матеріалом серед різних видів керамічних, з точки зору технології виготовлення, є облицювальна кераміка. Цей вид кераміки отримують за відносно невисоких температур випалу (950–1050 °C) за швидкісними режимами (30–60 хв). Така кераміка може бути використана як діелектрична матриця для композиційного матеріалу, який отримуватимуть за енергоекономічною технологією. Композиційні матеріали на основі означеної матриці можуть розглядатися як конструкційний матеріал для захисту спеціальних приміщень від дії ЕМВ. Іншим видом кераміки, яка може бути використана для цілей захисту об'єктів від ЕМВ радіочастотного діапазону, є технічна кераміка на основі алюмосилікатів стронцію та барію (або їх твердих розчинів), умови синтезу якої достатньо повно вивчені та опубліковані [65, 66].

Ослаблення електромагнітної енергії в керамоматричних композитах відбувається за рахунок добавок, які надають усій композиції певних електропровідних, магнітних та сегнетоелектричних властивостей. Літературний огляд показав, що в ряду таких добавок знаходиться дуже велика кількість речовин, які потенційно можуть бути використані для цілей захисту від ЕМВ (табл. 1.5–1.7). Але для облицювальної або технічної кераміки, яка проходить термічну обробку в інтервалі температур 950–1400 °C (середньостатистично і узагальнено), використання окремих видів добавок може бути обмеженим. Так, традиційні електропровідні і магнітні добавки при термічній обробці можуть окислюватися, вигоряти, вступати в реакції з діелектричною матрицею з утворенням нових продуктів, що є неприпустимим при створенні електропровідних і магнітних композиційних керамічних матеріалів.

З урахуванням вищевикладеного дослідження даної дисертаційної роботи будуть спрямовані на отримання радіопоглинаючих композиційних матеріалів з керамічними матрицями на основі облицювальної та технічної кераміки з добавками стійких до високих температур та окислення

сегнетоелектричних речовин, вивчення фізико-механічних, електрофізичних та експлуатаційних характеристик композитів у взаємозв'язку з їх складом, структурою матеріалів і технологічними параметрами отримання. Такі дослідження забезпечать подальший розвиток технологій отримання керамоматричних композитів для захисту від електромагнітного випромінювання, розширення їх номенклатури для використання як конструкційних матеріалів для захисту приміщень спеціального призначення, а також матеріалів для елементів захисту електронного обладнання критичної інфраструктури.

РОЗДІЛ 2

ХАРАКТЕРИСТИКА СИРОВИННИХ МАТЕРІАЛІВ, МЕТОДИК ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА АПАРАТУРИ

2.1 Характеристика сировинних матеріалів і технологія виготовлення зразків

При проведенні досліджень для отримання композиційної кераміки різних складів були використані технічні та природні сировинні матеріали, наведені в табл. 2.1.

Таблиця 2.1 – Хімічний склад сировинних матеріалів

Компоненти	Вміст компонентів, мас. %							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	SrO	TiO ₂	в.п.п.
кварцовий пісок вишневецький	99,35	0,421	0,06	0,039	—	—	—	0,13
глинозем Г-00	0,03	98,7	0,02	—	0,25	—	—	1,0
карбонат стронцію	—	—	—	—	—	70,2	—	29,8
титанові білила	—	0,01	—	—	—	—	99,9	—
глина андріївська «Прима»	58,7	25,5	2,05	0,50	Na ₂ O+ K ₂ O 2,65	-	MgO 0,6	10,0
гранітні відсівки кременчуцькі	71,58	15,05	2,35	1,42	Na ₂ O+ K ₂ O 8,12	-	MgO 0,73	0,75
крейда кременецька	1,19	0,22	0,09	54,2	-	-	MgO 0,56	43,74
карбонат барію	-	-	-	-	-	77,7	-	22,3

Як електропровідну добавку також використовували карбід кремнію технічний. У складі керамічної маси для виробництва облицювальної плитки був використаний плитковий біл, запозичений в лабораторії підприємства ПрАТ «Харківський плитковий завод».

Приготування зразків композиційних керамічних матеріалів різних фазових складів мало свої подібності та відмінності. Подібність полягала в тому, що при отриманні матеріалів на основі славсоніту та SrTiO_3 або BaTiO_3 , а також двофазних матеріалів на основі комплексу цих фаз було використано двостадійну технологію. Для перших матеріалів така технологія передбачала окремий синтез славсоніту і наповнювачів, а для інших матеріалів – попередній випал сировинних композицій і остаточний випал за відповідно менших і більших температур.

Приготування зразків композиційної плитки відрізнялося тим, що як функціональні добавки (наповнювачі діелектричної матриці) були використані технічні продукти у вигляді карбіду кремнію і титанату стронцію в певних кількостях. Ці наповнювачі додавалися до прес-порошку, який був отриманий в лабораторних умовах з маси, склад якої відповідав плитці «монопороза», що виготовляється на підприємстві ПрАТ «Харківський плитковий завод». Випал напівфабрикатів відбувався в один етап за заданих температур.

Для всіх дослідних матеріалів консолідацію порошків здійснювали напівсухим пресуванням з використанням органічних зв'язок (КМЦ або декстрин). Для пресування використовували тонкі порошки з розміром часток, що забезпечують проходження крізь сито № 0063. Технологічні параметри отримання композиційних керамічних матеріалів у лабораторних умовах докладно описані у відповідних підрозділах дисертації.

2.2 Методики теоретичних досліджень

Дослідження фазових співвідношень в оксидних системах, що є основою створення керамічних матриць і наповнювачів, проводили з використанням сучасних методів аналізу багатокомпонентних систем (фізико-хімічного і термодинамічного). Термодинамічний аналіз передбачав визначення енергії Гіббса обмінних реакцій в системах для встановлення коннод між співіснуючими фазами. Розрахунок енергії Гіббса реакцій ΔG

здійснювали з урахуванням зміни температур їх перебігу і теплоємності речовин-реактантів. Для розрахунку $\Delta G = f(t)$ була використана методика, докладно описана авторами [67]. Для автоматизації розрахунків було використане авторське програмне забезпечення «Thermodynamics» (рис. 2.1.) [68]. Програмні розрахунки базуються на використанні найбільш поширених баз даних термодинамічних констант, які вбудовані в оболонку програми і можуть доповнюватися користувачем. Розрахунки враховують поліморфні перетворення SiO_2 і Al_2O_3 , здійснюються в температурному інтервалі, що задається користувачем. Інтерфейс програми наведений на рис. 2.1.

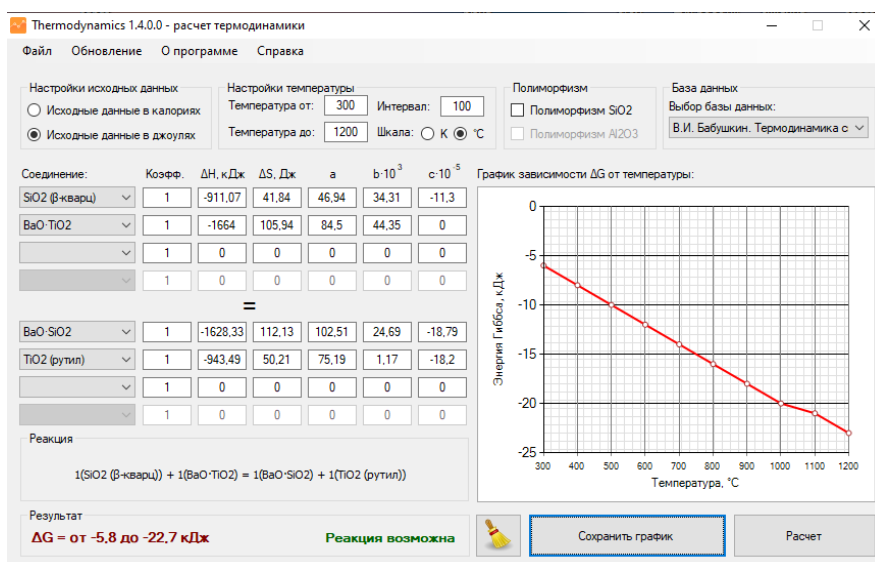


Рисунок 2.1 – Інтерфейс розробленої програми Thermodynamics

Фізико-хімічний аналіз раніше не досліджених систем включав побудову топологічного графу, визначення довжин коннод між співіснуючими фазами, відносних площ елементарних політопів, ступеня їх асиметрії, імовірності існування фаз в системах, а також розрахунок евтектичних температур в підсистемах за методом Шредера–Ле Шательє. Методичне супроводження означених розрахунків наведено авторами [67].

2.3 Методики проведення експериментальних досліджень та апаратура

При проведенні досліджень були використані методи визначення фізико-технічних, електрофізичних та електромагнітних властивостей

матеріалів відповідно до діючих стандартів та загальноприйнятих в даній галузі знань методик.

2.3.1 Визначення показників водопоглинання, уявної густини і відкритої пористості здійснювали за методиками, наведеними в ДСТУ Б В.2.7-283:2011 «Плитки керамічні. Методи випробувань». Насичення зразків водою відбувалося вакуумним методом з їх наступним гідростатичним зважуванням. Такий метод забезпечує отримання результатів із точністю до 3 % (за кімнатної температури). За результат приймали середнє значення трьох паралельних випробувань.

2.3.2 Для визначення діелектричної проникності й тангенсу кута діелектричних втрат застосовували RLC-вимірювач імітансу Е7-8 (рис. 2.2). Для вимірювання використовували зразки діаметром 25 мм і висотою 3 мм.



Рисунок 2.2 – Цифровий вимірювач Е7-8CLR для визначення діелектричних характеристик матеріалів

Відносну діелектричну проникність визначали за формулою:

$$\varepsilon = \frac{C_x}{C_0}, \quad (2.1)$$

де C_x – виміряне значення зразку, пФ;

C_0 – міжелектродна ємність у вакуумі, пФ,

$$C_0 = 0,0695 \frac{(d + B \cdot g)^2}{t}, \quad (2.2)$$

де B – поправочний коефіцієнт (визначається за графіком).

Тангенс кута діелектричних втрат розраховується за формулою:

$$tg\delta = \frac{C_1}{C_x}(tg\delta_1 - tg\delta_2), \quad (2.3)$$

де $tg\delta_1$ – тангенс кута діелектричних втрат конденсатора з зразком;
 $tg\delta_2$ – тангенс кута діелектричних втрат конденсатора без зразку;
 C_1 – повна ємність конденсатора з зразком, пФ;
 C_x – ємність конденсатора, пФ, розрахована за формулою:

$$C_x = 0,0695 \frac{d^2}{t'}, \quad (2.4)$$

де t' – відстань між пластинами конденсатора (без зразку), см.

2.3.3 Коефіцієнт затухання електромагнітної хвилі в діелектрику визначають за формулою, яка враховує комплексну діелектричну проникність матеріалу [69]. Для гармонічної хвилі у середовищі з діелектричними втратами ця формула має вигляд:

$$\alpha = \omega \sqrt{\frac{\mu \varepsilon'}{2}} \left[\sqrt{1 + \left(\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \right)^2} - 1 \right]^{1/2}, \quad (2.5)$$

де α – коефіцієнт затухання, Нп/м;

ω – кругова частота ($2\pi f$), рад/с;

μ – магнітна проникність матеріалу (для немагнітних матеріалів $\mu = \mu_0$);

ε' , ε'' – дійсна та уявна частина діелектричної проникності, яка пов'язана з втратами: $\varepsilon'' = \varepsilon' \cdot tg\delta$.

Якщо діелектричні втрати дуже малі ($tg\delta \ll 1$), то можна скористатися спрощеною формулою:

$$\alpha = \frac{\omega \mu \varepsilon'}{2} tg\delta \quad (2.6)$$

Магнітна проникність немагнітних матеріалів (Гн/м), таких як більшість керамічних матеріалів, дуже близька до магнітної проникності вакууму μ_0 і становить:

$$\mu \approx \mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}.$$

Такі матеріали практично не змінюють магнітне поле, що проходить крізь них.

2.3.4 Визначення коефіцієнту відбиття електромагнітної хвилі RL (дБ) здійснювали за формулою (2.7) для немагнітних матеріалів, до яких відносяться керамічні:

$$RL = 20 \lg \left[\frac{\sqrt{\varepsilon_r - 1}}{\sqrt{\varepsilon_r + 1}} \right], \quad (2.7)$$

де ε_r – відносна діелектрична проникність.

2.3.5 Хвильовий опір керамічного матеріалу Z розраховували через його електромагнітні властивості за такою формулою [70]:

$$Z = Z_0 \sqrt{\frac{\mu}{\varepsilon}}, \quad (2.8)$$

де Z_0 – хвильовий опір повітря ($Z_0 = 120\pi$ Ом);

μ – відносна магнітна проникність (для кераміки $\mu \approx 1$);

ε – відносна діелектрична проникність.

2.3.6 Для визначення параметрів взаємодії електромагнітного випромінювання зі зразками кераміки була використана модернізована стандартна апаратура – вимірювач коефіцієнту стоячої хвилі та ослаблення у складі генераторного блоку Р2-65 з індикатором Я2Р-67 (рис. 2.3). При вимірюваннях визначали коефіцієнт передачі хвилі.



1,3 – напрямлені відгалужувачі, 2 – хвилевід із зразком;

4 – узгоджене навантаження.

Рисунок 2.3 – Блок-схема експериментальної установки для визначення коефіцієнту передачі електромагнітної хвилі

Дослідження проводили в діапазоні частот 20 – 40 ГГц на керамічних зразках з товщиною 2,4 мм, товщина мала забезпечувати повне перекриття перерізу хвилеводу. Використовували стандартні прямокутні хвилеводи перерізом 7,2 x 3,4 мм.

При проходженні хвилі через матеріал взаємодія випромінювання з ним визначається величиною передачі S_{21} , відбиття S_{11} та поглинання S_A [65]:

$$S_{21} = S_{11} + S_A + S_{MR}, \quad (2.9)$$

де S_{MR} – величина багатократного відбиття.

Величина відбиття S_{11} , що визначається в дБ, дорівнює:

$$S_{11} = 20 \lg \left| \frac{VSWR - 1}{VSWR + 1} \right| \quad (2.10)$$

де $VSWR$ – коефіцієнт стоячої хвилі по напрузі.

Величина поглинання S_A розраховується в дБ та дорівнює:

$$S_A = 20 \lg e^{d/\delta}, \quad \delta = (\sqrt{\pi f \mu \sigma})^{-1}, \quad (2.11)$$

де d – товщина зразка,

f – частота випромінювання,

μ – магнітна проникність зразка,

σ – провідність зразка.

Типові значення багатократного відбиття в композитах S_{MR} із застосованими концентраціями наповнювача, що має велику провідність, незначні і можуть ігноруватися.

2.3.7 Межу міцності при згині зразків визначали на лабораторному пресі МП-100 методом три точкового прикладення навантаження. Використовувались зразки у формі паралелепіпедів, при вимірюваннях фіксувалось значення навантаження в момент руйнування зразка. Далі за цим значенням визначалася межа міцності при згині зразків:

$$\sigma = \frac{3Pl}{2bh^2}, \quad 2.12$$

де P – руйнівна сила, Н;

l – відстань між опорними призмами, мм;

b – ширина дослідного зразка, мм;

h – товщина дослідного зразка, мм.

2.3.8 Дослідження мікроструктури керамічних матеріалів проводили методом растрової електронної мікроскопії з використанням скануючого електронного мікроскопу *Phenom Pro* (рис. 2.4). Для мінімізації ефектів підзарядки дослідження проводили в режимі вторинних електронів за напруги 10 кВ і малих струмах пучка. Використовували зразки діаметром 25 мм та висотою 3 мм.



Рисунок 2.4 – Настільний мікроскоп Phenom Pro

2.3.9 Фазовий склад дослідних зразків визначали методом рентгенофазового аналізу (РФА) із застосуванням дифрактометру ДРОН-3М (рис. 2.5) з $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванням та нікелевим фільтром. Ідентифікацію кристалічних фаз в матеріалах проводили з використанням картотеки ASTM (США) [71].

2.3.10 При аналізі взаємозв'язку «склад–властивості» матеріалів застосовували метод кореляційного аналізу з використанням коефіцієнту

парної кореляції як показника, що дозволяє оцінити силу зв'язку між випадковими величинами [72].



Рисунок 2.5 – Дифрактометр ДРОН-3М

2.3.11 При опрацюванні технологічних параметрів отримання композиційної плитки був використаний метод повного факторного експерименту [73]. Для обробки даних такого експерименту застосовувався метод регресійного аналізу, реалізований у вигляд прикладної програми для середовища Excel.

РОЗДІЛ 3

ТЕОРЕТИЧНЕ ОБГРУНТУВАННЯ БАЗОВИХ ОКСИДНИХ КОМПОЗИЦІЙ ДЛЯ СТВОРЕННЯ КЕРАМІЧНИХ МАТРИЦЬ ТА НАПОВНЮВАЧІВ РАДІОПОГЛИНАЮЧИХ МАТЕРІАЛІВ

3.1 Вивчення субсолідусного стану системи $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$

Для створення радіопоглинаючих керамічних матеріалів із заданими електрофізичними характеристиками та комплексом експлуатаційних характеристик, стабільних в широких діапазонах радіочастот та робочих температур, перспективними є композиції на основі системи $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$, як такі, що містять кристалічні фази з необхідними значеннями діелектричних характеристик і високими температурами плавлення.

В дану систему входять чотири потрійні системи $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ та $\text{SrO}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$, які досліджені різними авторами. Нижче наведений аналіз їх будови стосовно до задач даного дослідження.

3.1.1 Система $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Ця система вивчена в достатньому ступені завдяки її широкому використанні в матеріалознавстві і зокрема для створення радіопрозорих керамічних матеріалів. На рис. 3.1. наведена діаграма стану системи за Шуклою А. [74, 75], а також елементарні трикутники.

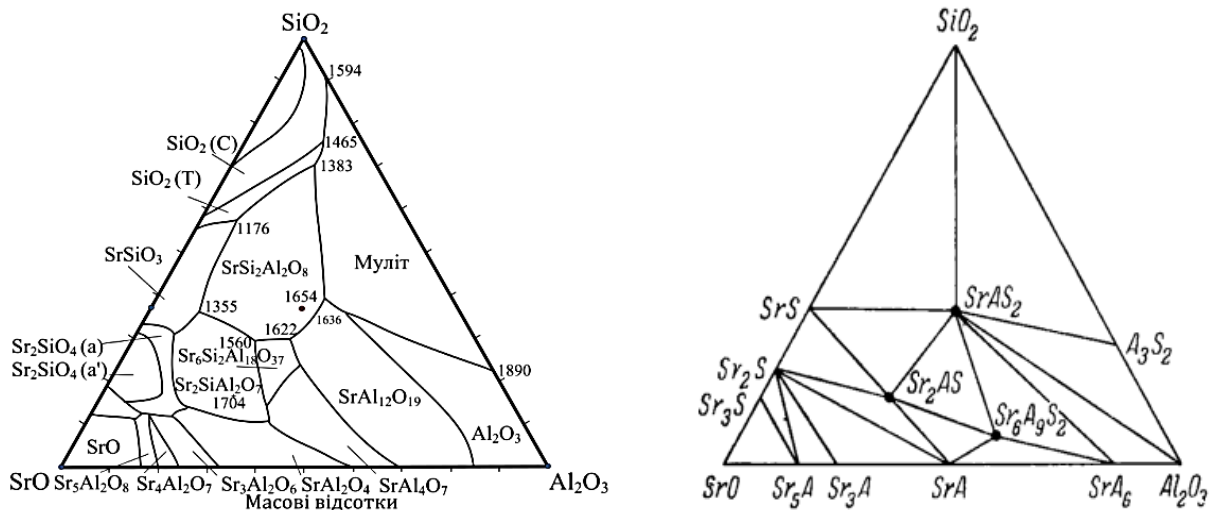


Рисунок 3.1 – Фазові рівноваги в системі $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

В системі існують три потрібні сполуки: $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, $2\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ та $6\text{SrO} \cdot 9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ і цілий ряд подвійних сполук (силікати та алюмінати). Найбільше за площею поле кристалізації має $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (стронцієвий анортит або славсоніт), серед подвійних сполук – $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (муліт). Обидві фази мають високі температури плавлення (1825–1850 °С для муліту) і 1654 °С для славсоніту, але температури їх синтезу є високими. Так, згідно з даними авторів роботи [76] синтез славсоніту проходить за температури 1300 °С. Твердих розчинів в системі не знайдено. Положення елементарних трикутників системи ($t = 1350$ °С) вказує на те, що серед усіх потрібних фаз з найбільшою кількістю інших сполук співіснує славсоніт (7 фаз). Це приводить до висновку, що для створення кераміки з цільовою фазою славсоніту обов'язковим є дотримання стехіометричного співвідношення фазоутворюючих оксидів.

3.1.2 Система $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$. Дана система досліджувалася для створення на її основі матеріалів для переробки ядерних відходів. Положення елементарних трикутників в даній системі наведено на рис. 3.2 [77].

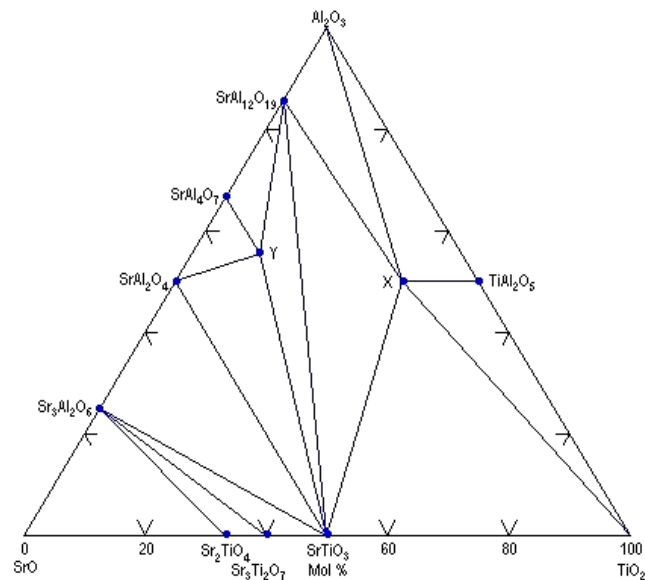


Рисунок 3.2 – Фазові рівноваги в системі $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$

Як видно з діаграми системи $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$, в ній було знайдено дві потрібні сполуки: одна з них складу Y співіснує з алюмінатами стронцію і титанатом стронцію, інша (складу X) – з титанатом стронцію, чистими

оксидами і тіалітом ($\text{TiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ або TiAl_2O_5). Твердих розчинів в системі не виявлено. Практичне значення для технології керамічних матеріалів мають такі сполуки, як титанат стронцію SrTiO_3 (сегнетоелектрик або сегнетоелектричний наповнювач у композиційних матеріалах) і тіаліт – як кристалічна фаза високої хімічної стійкості, що має навіть від’ємний коефіцієнт теплового розширення ($-1,9 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$) [78].

3.1.3 Система $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--SiO}_2$. Система вивчалась Агамаві та Уайтом (висококремнеземна частина), а потім уточнювалась Галаховим Ф.Я. у високоглиноземній частині [77]. На рис. 3.3. представлена повна діаграма стану системи з уточненою інформацією.

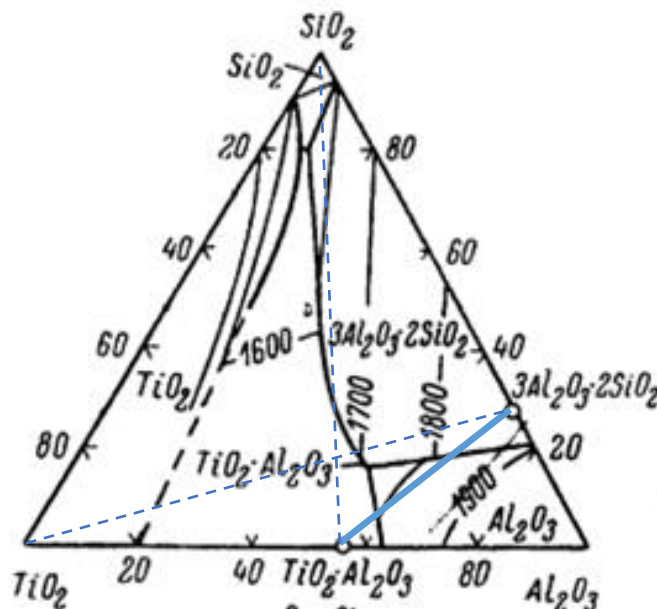
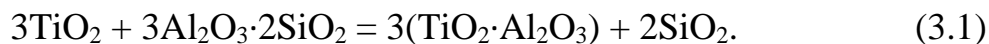


Рисунок 3.3 – Діаграма стану системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--SiO}_2$

Інваріантна точка має хімічний склад (мас. %): TiO_2 – 32, Al_2O_3 – 52, SiO_2 – 16 і температуру плавлення 1710°C . Композиція цього складу, будучи загальною для полів корунду, муліту та титанату алюмінію ($\text{TiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), носить реакційний характер, так як лежить поза полем фазового трикутника названих трьох сполук.

При розбивці системи на елементарні трикутники конкуруючими коннодами є $\text{TiO}_2\text{--}3\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}2\text{SiO}_2$ і $\text{TiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ (рис. 3.3). За допомогою термодинамічних розрахунків з використанням термодинамічних констант

реактантів, запозичених в роботі [79], була проаналізована така обмінна реакція:



Розрахунки показали неможливість утворення продуктів реакції ($\Delta G_p = 150,6 \dots 155,5$ кДж/моль в інтервалі температур 573–1773 К), а отже й правомірність проведення конноди між рутилом TiO_2 і мулітом $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Це є уточненням триангуляції системи, проведеної авторами [79], які зазначали про можливість існування конноди $\text{TiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$. З урахуванням цих даних система розбивається на елементарні трикутники так, як показано на рис. 3.4.

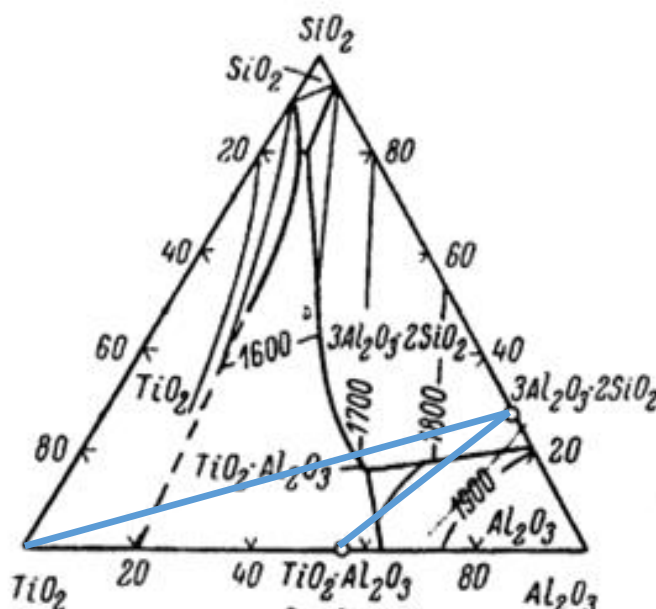


Рисунок 3.4 – Діаграма стану системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--SiO}_2$

3.1.4 Система $\text{SrO--TiO}_2\text{--SiO}_2$. Дана система вивчена науковцями харківської школи фізичної хімії силікатів і пропонувалася для створення на її основі як радіопрозорих, так і радіопоглинаючих керамічних матеріалів. Результати досліджень цієї системи графо-аналітичним методом з термодинамічним аналізом можливих обмінних реакцій представлені в роботах [80, 81]. На рис. 3.5 наведена триангуляція даної системи, яка показує розбивку на 10 елементарних трикутників за температури вище 1000 К. Автори визначили, що фазами з високою імовірністю існування є

такі: TiO_2 ($\omega = 0,188$), SiO_2 ($\omega = 0,211$), SrS ($\omega = 0,124$), SrTS ($\omega = 0,280$) і SrT ($\omega = 0,081$).

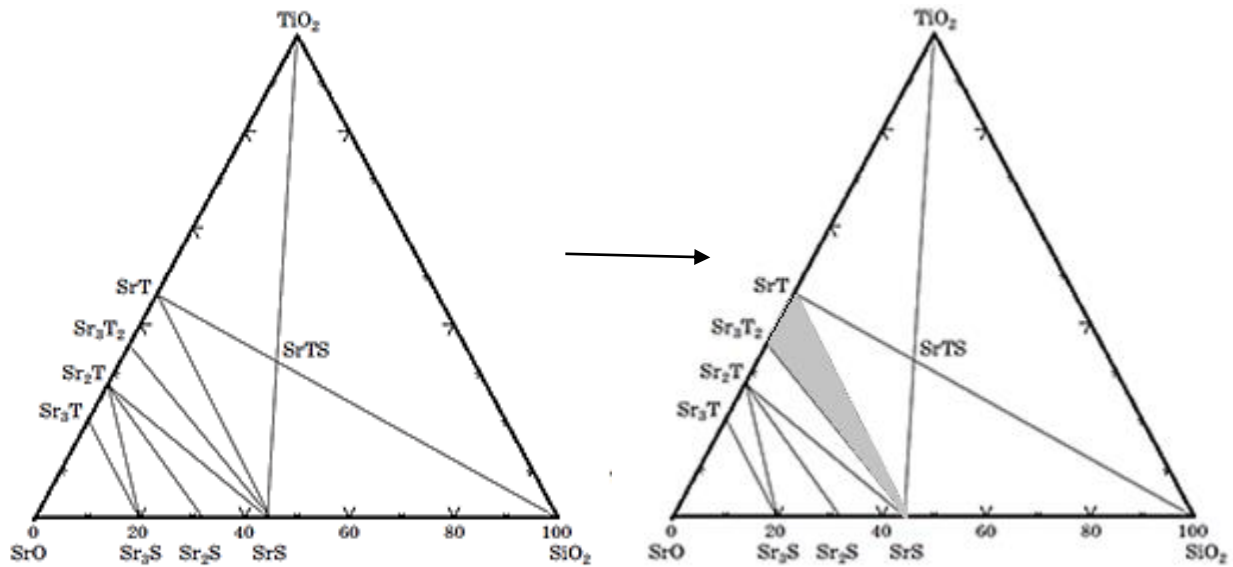


Рисунок 3.5 – Елементарні трикутники системи $\text{SrO-TiO}_2\text{-SiO}_2$

Ці фази належать до трикутників, сумарна площа існування яких є максимальною. Визначено, що для технології технічної кераміки перспективним є переріз системи $\text{SrTiO}_3\text{-Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7\text{-SrSiO}_3$.

3.1.5 Система $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$. Наведені вище дані з триангуляції потрібних систем використовувалися для побудови чотирьох граней системи $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ (рис. 3.6) з отриманням так званої теоретичної діаграми.

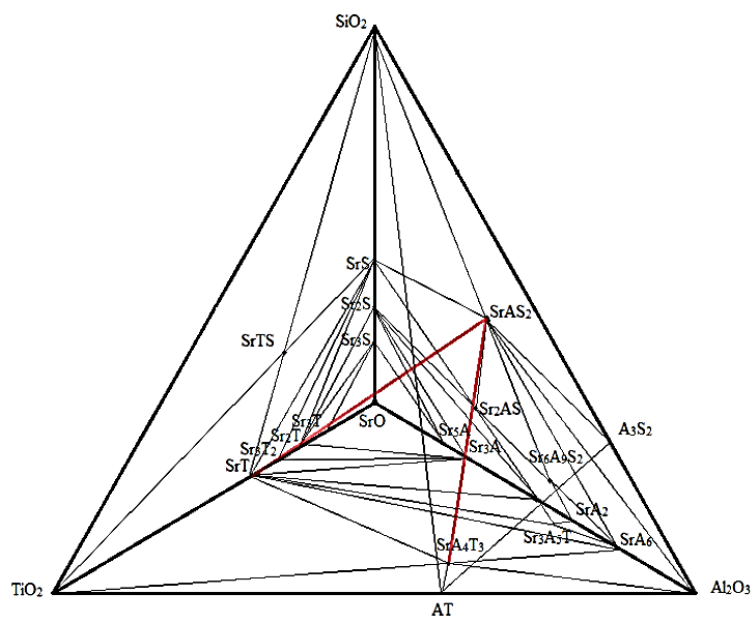


Рисунок 3.6 – Розбивка системи $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$

В системі встановлені дві внутрішні коноди $\text{SrTiO}_3\text{--SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ та $\text{SrAl}_8\text{Ti}_3\text{O}_{19}$ – $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Як можна побачити з рис. 3.6, титанат стронцію, як одна з основних фаз радіопрозорих і радіопоглинаючих керамічних матеріалів, в даній системі може співіснувати з такими кристалічними фазами, як SiO_2 і TiO_2 , цілим рядом алюмінатів і силікатів стронцію, а також потрійними сполуками SrA_4T_3 і славсонітом Sr_2AS . З огляду на позитивні результати експериментальних досліджень щодо створення славсонітової кераміки як радіопрозорого матеріалу [66], доцільним є вивчення коноди $\text{SrTiO}_3\text{--SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Сполуки цієї коноди характеризуються суттєво відмінними значеннями діелектричної проникності ($\epsilon \approx 165$ для SrTiO_3 та $\epsilon \approx 4,0\text{--}6,0$ для славсоніту), що відкриває можливість формування композиційних матеріалів із керованими діелектричними властивостями. Такі композиції становлять інтерес для розробки радіопоглинаючої кераміки із заданими електрофізичними характеристиками.

3.2 Дослідження фазових співвідношень в системі $\text{SrO--BaO--TiO}_2\text{--SiO}_2$

Дана система представляє інтерес з точки зору створення на її основі високотемпературної двофазної кераміки складу $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{TiO}_3$. Зроблене припущення, що створення таких композицій дозволить підвищити діелектричну проникність матеріалів за рахунок значно більшої ϵ фази титанату барію BaTiO_3 ($\epsilon = 1000$ за температури 20°C). Система $\text{SrO--BaO--TiO}_2\text{--SiO}_2$ включає чотири трикомпонентних підсистеми: SrO--BaO--TiO_2 , SrO--BaO--SiO_2 , $\text{BaO--TiO}_2\text{--SiO}_2$ і $\text{SrO--TiO}_2\text{--SiO}_2$.

Огляд системи $\text{SrO--TiO}_2\text{--SiO}_2$ наведений в підрозділі 3.1, де зазначено, що для технології технічної кераміки перспективними композиціями є ті, що належать перерізу $\text{SrTiO}_3\text{--Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7\text{--SrSiO}_3$.

Повна субсолідусна будова трикомпонентної системи SrO--BaO--TiO_2 як основи для отримання нових сегнетоелектричних матеріалів досліджена теоретично та експериментально науковцями НТУ «ХПІ», дані щодо неї

наведені в монографії [82]. Фазові співвідношення в цій системі за температур до 1380 °С наведені на рис. 3.7.

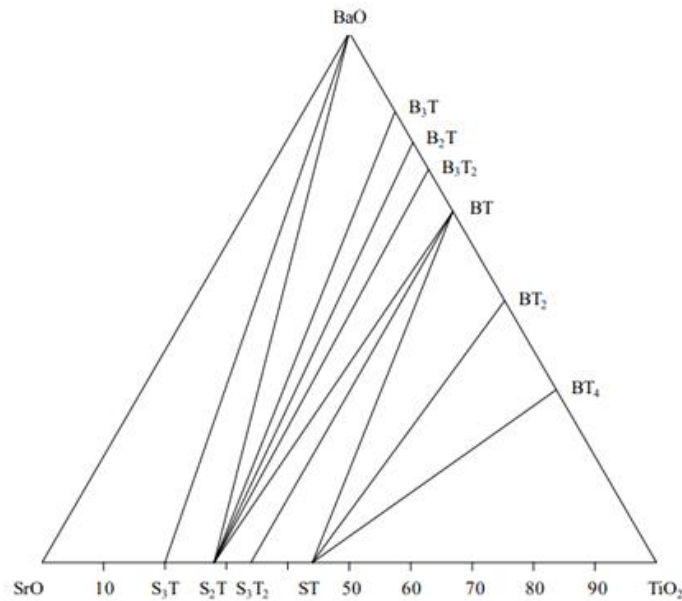


Рисунок 3.7 – Триангуляція системи SrO–BaO–TiO₂ (t = 1380 °C)

Автори [9] зазначають, що найбільшу вірогідність існування в даній системі мають фази: SrTiO₃ ($\omega = 0,1452$), BaO ($\omega = 0,1239$) і Sr₂TiO₄ ($\omega = 0,1215$), які за рахунок співіснування з найбільшою кількістю інших фаз мають значну область стабільності в цій системі. Титанат барію має $\omega = 0,0861$ та існує в чотирьох трикутниках із 11-ти встановлених в системі. Після повного геометро-топологічного аналізу системи SrO–BaO–TiO₂ для отримання на її основі матеріалів із заданими сегнетоелектричними властивостями рекомендована область, обмежена сполуками BaTiO₃, SrTiO₃ та Sr₂TiO₄. Цей перетин містить елементарні трикутники з найбільшою ймовірністю існування в системі, що зумовлює стабільність сполук, які належать цим трикутникам.

Важливо також зазначити, що між BaTiO₃ і SrTiO₃ можливе утворення твердих розчинів різних складів Ba_xSr_{1-x}TiO₃. Так, за результатами досліджень зі створення керамічних накопичувачів енергії, зокрема релаксорів-сегнетоелектриків з майже лінійною петлею гістерезису і високою діелектричною проникністю, авторами роботи [83] розроблений барій-стронцієвий титанат

складу $\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{TiO}_3$. Є також відомості і про матеріали з фазовим складом $\text{Ba}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{TiO}_3$ для їх використання з тією самою метою [84].

Фазові співвідношення в системі $\text{SrO}-\text{BaO}-\text{SiO}_2$ вивчені авторами роботи [85] і наведені на рис. 3.8. Як видно з рисунку, в системі стабільно існують дві фази силікатів стронцію, було встановлено утворення сполуки $3\text{SrO}\cdot\text{SiO}_2$, яка є нестійкою нижче 1280°C . В системі утворюється цілий ряд силікатів барію, які співіснують із силікатами стронцію.

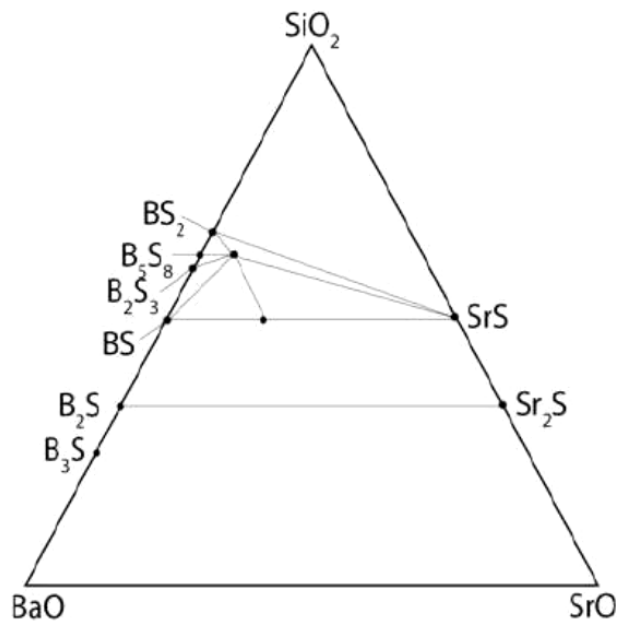


Рисунок 3.8 – Елементарні трикутники системи $\text{SrO}-\text{BaO}-\text{SiO}_2$

Як встановили Brisi C. та Appendino P. [86] при дослідженні розрізу системи $3\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2-3\text{SrO}\cdot\text{SiO}_2$ за температури 1500°C відбувається утворення безперервного твердого розчину між цими сполуками. Також встановлені потрібні сполуки $\text{SrO}\cdot\text{BaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ і $\text{SrO}\cdot 2\text{BaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ та існування між ними твердих розчинів.

Даних щодо фазових рівноваг в системі $\text{BaO}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ в літературі нами не виявлено. Є дані стосовно розрізу $\text{BaTiO}_3-\text{SiO}_2$, який і цікавить нас в роботі (рис. 3.9) [87]. В системі виявлені три силікотитанати барію різного ступеню насиченості кремнеземом: BaTiSiO_5 , $\text{BaTiSi}_2\text{O}_7$, $\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$.

Систематизація усіх наведених літературних даних щодо будови

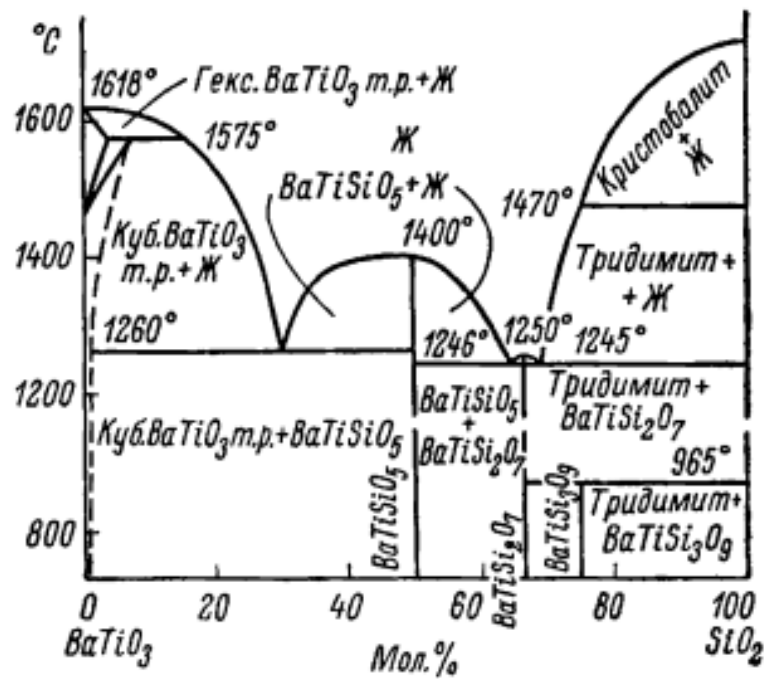


Рисунок 3.9— Діаграма стану системи $\text{BaTiO}_3 - \text{SiO}_2$

розглянутих потрійних систем та їх фазових співвідношень дозволила побудувати теоретичну діаграму стану чотирикомпонентної системи $\text{SrO}-\text{BaO}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ (рис. 3.10).

Виходячи із задач дослідження, при створенні двофазної кераміки на основі титанатів стронцію і барію, склади оксидних композицій мають знаходитися в перерізі системи $\text{BaTiO}_3-\text{SrTiO}_3-\text{SiO}_2$. В цьому перерізі геометрично можна встановити існування конноди $\text{SrTS}-\text{BTS}_3$, а усі інші 6 коннод конкурують між собою, як це можна побачити з рис. 3.11.

Для визначення пар співіснуючих фаз був проведений термодинамічний аналіз обмінних реакцій, протікання яких можливе в розрізі $\text{BaTiO}_3-\text{SrTiO}_3-\text{SiO}_2$. Для окремих сполук значення вихідних термодинамічних констант були отримані розрахунковим шляхом: ентальпія визначалася за методикою Тараненкової В.В., ентропія — за методикою Яцимирського та Вуда і Фрейзера [66]. Результати термодинамічних розрахунків реакцій № 1–6 наведені в табл. 3.1.

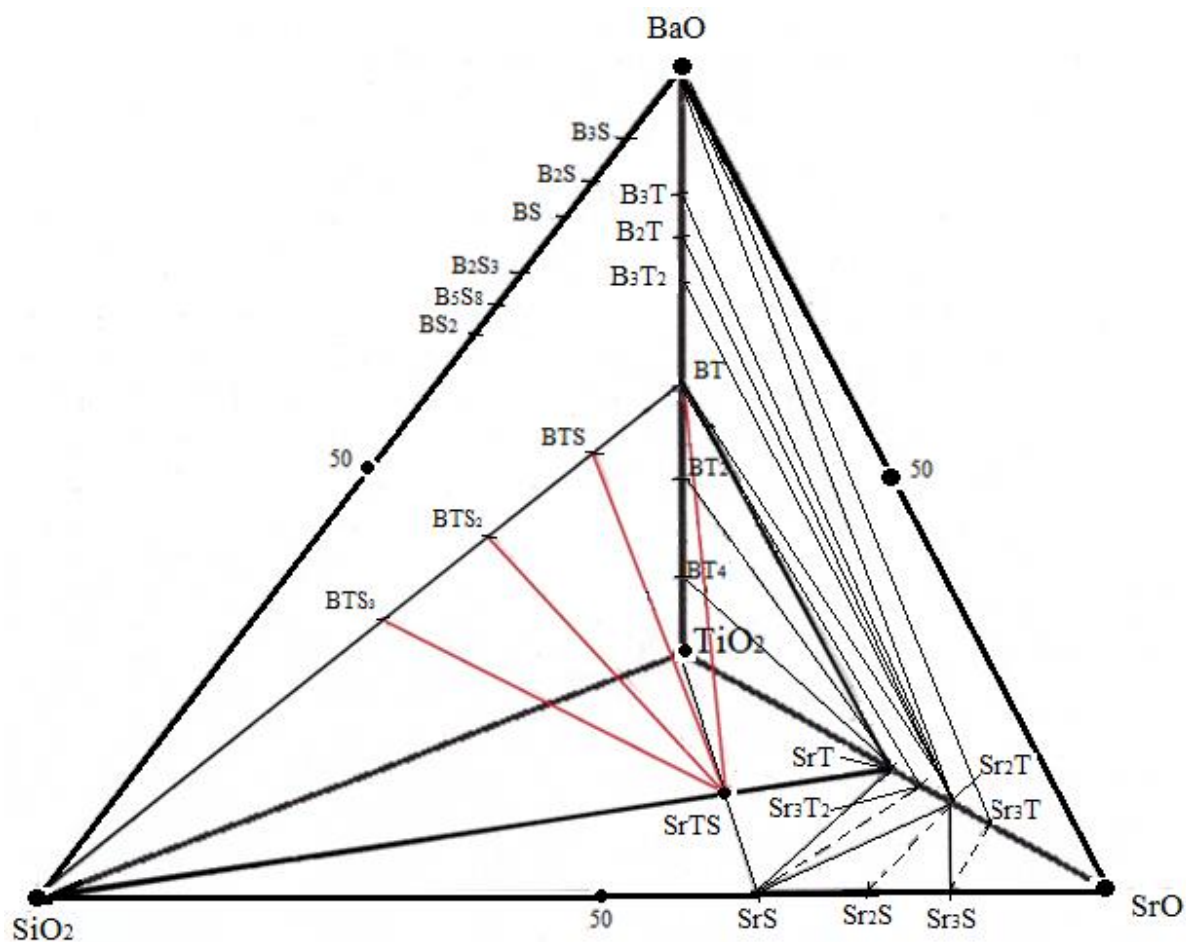


Рисунок 3.10 – Діаграма стану системи $\text{SrO-BaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$

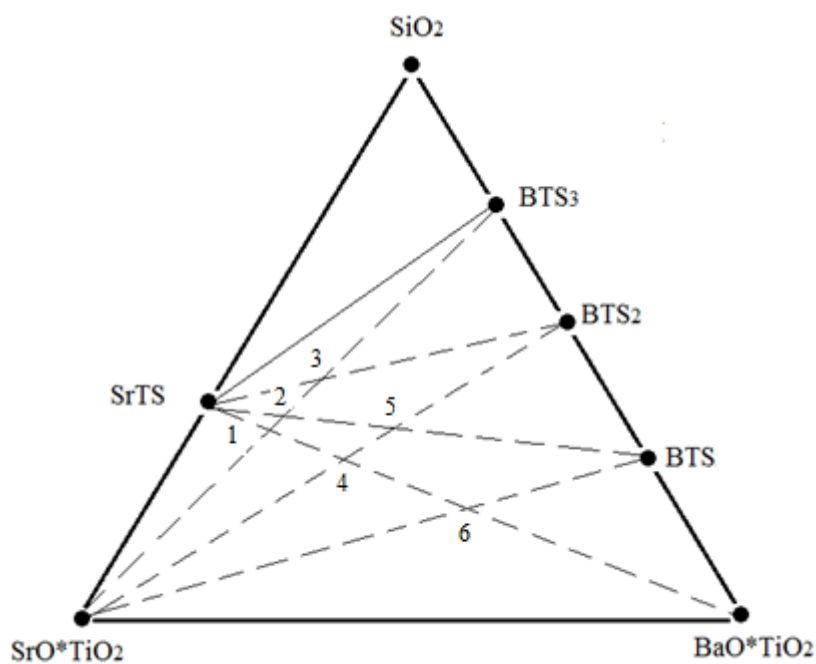


Рисунок 3.11 – Розріз $\text{BaTiO}_3\text{-SrTiO}_3\text{-SiO}_2$ діаграми стану системи $\text{SrO-BaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$

Таблиця 3.1 – Зміна вільної енергії Гіббса для реакцій

№ реакції	Реакції	ΔG_f , кДж/моль		
		300 К	1000 К	1500 К
1	$3\text{SrTiO}_3 + \text{BaTiSi}_3\text{O}_9 = 3\text{SrTiSiO}_5 + \text{BaTiO}_3$	-45,32	-146,75	-219,2
2	$2\text{SrTiO}_3 + \text{BaTiSi}_3\text{O}_9 = 2\text{SrTiSiO}_5 + \text{BaTiSiO}_5$	-0,42	-34,09	-58,41
3	$\text{SrTiO}_3 + \text{BaTiSi}_3\text{O}_9 = \text{SrTiSiO}_5 + \text{BaTiSi}_2\text{O}_7$	0,25	-16,88	-28,96
4	$2\text{SrTiO}_3 + \text{BaTiSi}_2\text{O}_7 = 2\text{SrTiSiO}_5 + \text{BaTiO}_3$	-45,36	-129,88	-190,26
5	$\text{SrTiO}_3 + \text{BaTiSi}_2\text{O}_7 = \text{SrTiSiO}_5 + \text{BaTiSiO}_5$	-0,77	-17,22	-29,47
6	$\text{SrTiO}_3 + \text{BaTiSiO}_5 = \text{SrTiSiO}_5 + \text{BaTiO}_3$	-45,28	-112,66	-160,79

Аналіз даних табл. 3.1 дозволяє зробити висновок про можливість перебігу усіх шести реакцій, причому вірогідність таких взаємодій зростає зі збільшенням температури. У свою чергу, це свідчить про можливість співіснування продуктів реакцій, а отже і можливість проведення коннод між ними в перерізі системи. В кінцевому варіанті фазові співвідношення в перерізі $\text{BaTiO}_3\text{--SrTiO}_3\text{--SiO}_2$ наведені на рис. 3.12.

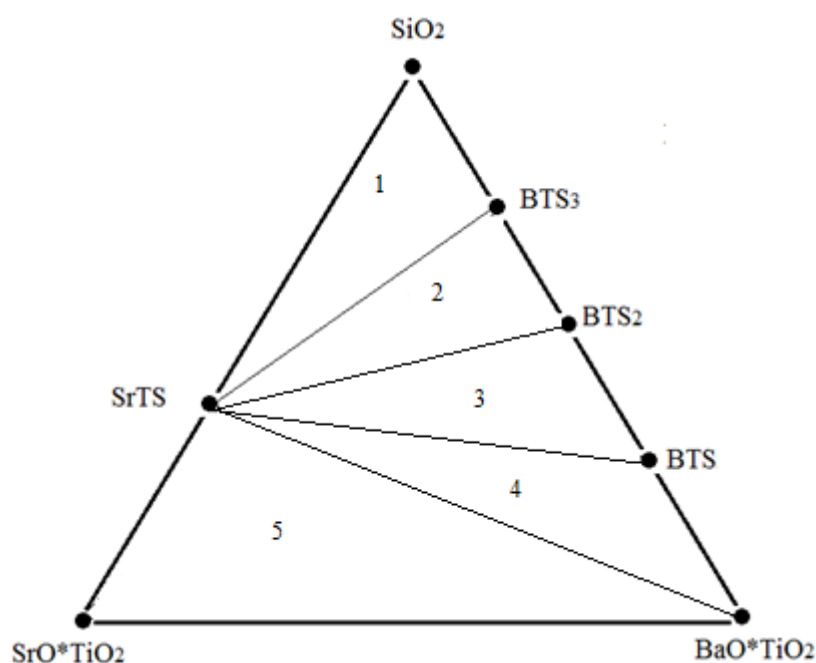


Рисунок 3.12 – Фазові співвідношення в розрізі $\text{BaTiO}_3\text{--SrTiO}_3\text{--SiO}_2$ системи $\text{SrO--BaO--TiO}_2\text{--SiO}_2$

Виходячи зі встановлених співіснуючих фаз, топологічний граф взаємозв'язку елементарних трикутників буде мати такий вигляд:



Рисунок 3.13– Топологічний граф взаємозв'язку елементарних трикутників в перерізі $\text{BaTiO}_3\text{--SrTiO}_3\text{--SiO}_2$

Далі для дослідного розрізу системи $\text{SrO--BaO--TiO}_2\text{--SiO}_2$ були визначені довжини коннод L_i за методикою, докладно описаною в розділі 2. Для цього, виходячи з розбивки псевдосистеми $\text{BaTiO}_3\text{--SrTiO}_3\text{--SiO}_2$ (рис. 3.12), були визначені координати фаз, що являють собою масові концентрації компонентів фаз в цій системі (табл. 3.2).

Таблиця 3.2 – Координати фаз дослідного перерізу $\text{BaTiO}_3\text{--SrTiO}_3\text{--SiO}_2$

Фаза	Масова концентрація компонентів, %		
	$\text{BaO} \cdot \text{TiO}_2$	$\text{SrO} \cdot \text{TiO}_2$	SiO_2
BT ($\text{BaO} \cdot \text{TiO}_2$)	100	-	-
SrT ($\text{SrO} \cdot \text{TiO}_2$)	-	100	-
SiO_2	-	-	100
SrTS ($\text{SrO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$)	-	70,0	30,0
BTS ₃ ($\text{BaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot 3\text{SiO}_2$)	57,2	-	42,8
BTS ₂ ($\text{BaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot 2\text{SiO}_2$)	65,7	-	34,3
BTS ($\text{BaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$)	79,5	-	20,5

За результатами розрахунків отримані значення довжин коннод між сполуками псевдосистеми $\text{BaTiO}_3\text{--SrTiO}_3\text{--SiO}_2$, які наведені в табл. 3.3.

Таблиця 3.3 – Довжини коннод в розрізі $\text{BaTiO}_3\text{--SrTiO}_3\text{--SiO}_2$

Коннода	Довжина конноди, ‰
$\text{SiO}_2\text{--SrTS}$	700,0
$\text{SiO}_2\text{-- BTS}_3$	572,0
SrTS-- BTS_3	646,0
$\text{BTS}_3\text{-- BTS}_2$	85,0
SrTS-- BTS_2	679,5
$\text{BTS}_2\text{-- BTS}$	138,0
SrTS-- BTS	752,0
BTS-- BT	205,0
SrTS-- BT	888,8
SrTS-- ST	300,0
SrT-- BT	1000,0

З використанням даних табл. 3.2 були обчислені відносні площі п'яти елементарних трикутників розрізу $\text{BaTiO}_3\text{--SrTiO}_3\text{--SiO}_2$. Результати обчислень наведені в табл. 3.4. Там же наведені дані стосовно ступеня асиметрії трикутників. На основі розрахованих площ трикутників були визначені сумарні площі, в яких може бути наявна конкретна фаза дослідного перерізу та імовірність їх існування фаз в долях одиниці (табл. 3.5).

Для прогнозої оцінки робочих температур експлуатації матеріалів, які відносяться до розрізу $\text{BaTiO}_3\text{--SrTiO}_3\text{--SiO}_2$, були проведені розрахунки температур бінарних евтектик за методом Епштейна-Хауленда [66]. Виключення становили композиції фаз, які належать ребру трикутника SrT--SiO_2 за причини відсутності надійних даних про температуру плавлення

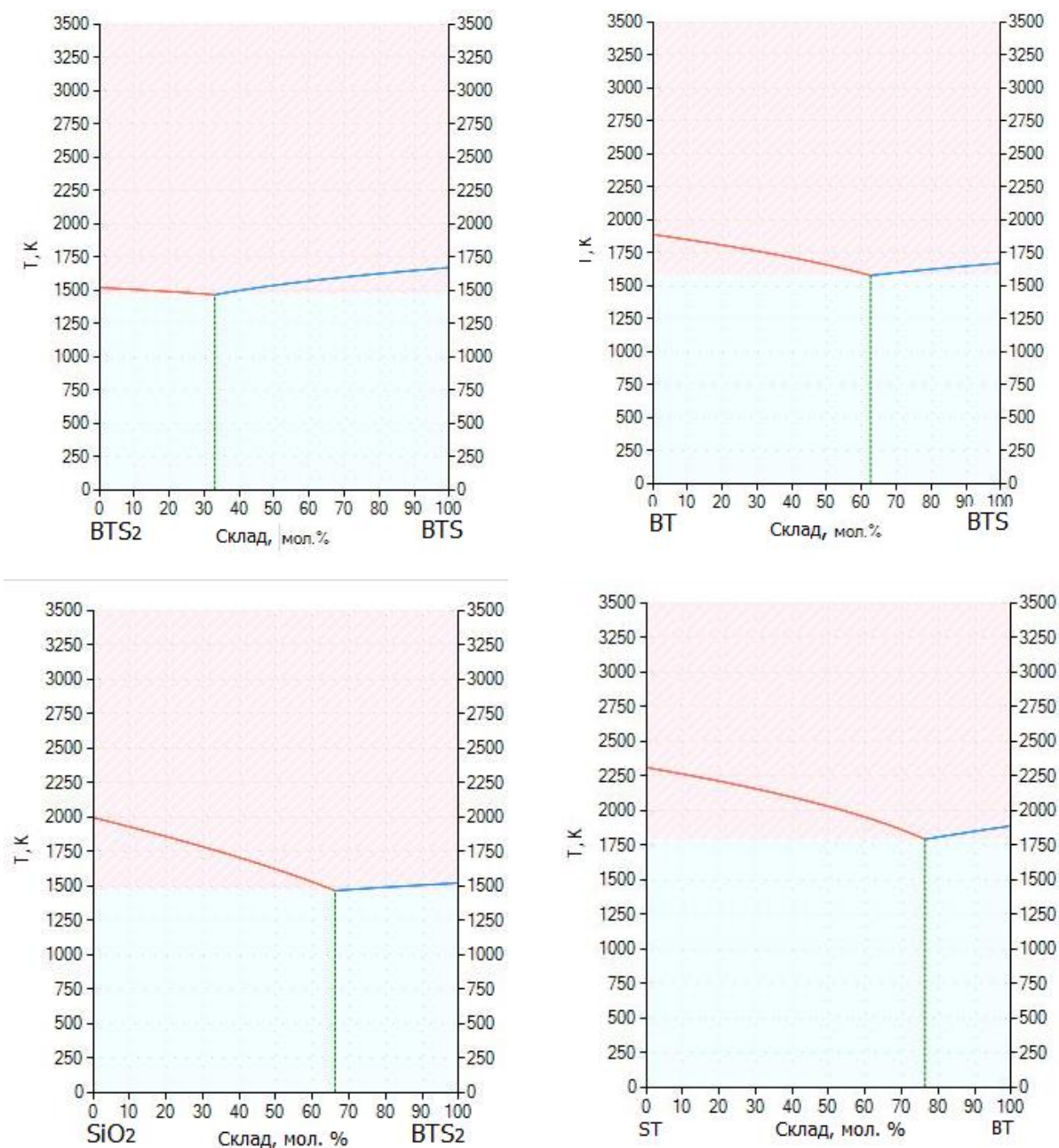
Таблиця 3.4 – Характеристика елементарних трикутників розрізу $\text{BaTiO}_3\text{--SrTiO}_3\text{--SiO}_2$

Елементарний трикутник	Площа, ‰	Ступінь асиметрії
$\text{SrTS--SiO}_2\text{--BTS}_3$	400,4	1,223
$\text{SrTS--BTS}_3\text{--BTS}_2$	59,0	7,990
$\text{SrTS--BTS}_2\text{--BTS}$	96,6	5,440
SrTS--BTS--BT	143,5	4,330
SrTS--BT--ST	300,0	3,330

Таблиця 3.5 – Характеристика фаз розрізу $\text{BaTiO}_3\text{--SrTiO}_3\text{--SiO}_2$

Фаза	Сумарна відносна площа, в якій може існувати фаза, ‰	Імовірність існування, долі одиниці
$\text{BT (BaO} \cdot \text{TiO}_2\text{)}$	444	0,148
$\text{SrT (SrO} \cdot \text{TiO}_2\text{)}$	300	0,100
SiO_2	400	0,133
$\text{SrTS (SrO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2\text{)}$	1000	0,333
$\text{BTS}_3 (\text{BaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot 3\text{SiO}_2\text{)}$	460	0,153
$\text{BTS}_2 (\text{BaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot 2\text{SiO}_2\text{)}$	156	0,052
$\text{BTS (BaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2\text{)}$	240,0	0,080

силікотитанату стронцію SrTS. За тієї ж причини неможливо розрахувати і потрібні евтектики в елементарних трикутниках розрізу, оскільки фаза SrTS присутня в кожному з них. Окрім цього, як свідчать літературні дані, сполука BTS_3 є нестійкою і за температури $1050\text{ }^\circ\text{C}$ (за іншими даними $965\text{ }^\circ\text{C}$) розкладається на BTS_2 і SiO_2 (інконгруентне плавлення). Результати розрахунків для усіх інших бінарних композицій наведені на рис. 3.14.



BTS_2 – $\text{BaTiSi}_2\text{O}_7$, BTS – BaTiSiO_5 , BT – BaTiO_3 , ST – SrTiO_3 .

Рисунок 3.14 – Температури і склади евтектик в бінарних системах розрізу BaTiO_3 – SrTiO_3 – SiO_2

З рис. 3.14 можна побачити, що в цілому евтектичні температури є відносно невисокими, за виключенням евтектики між титанатами. За шкалою Цельсія температури евтектик становлять: $\text{BTS}_2 - \text{BTS}$ (1196 °C), $\text{BT} - \text{BTS}$ (1307 °C), $\text{BTS}_2 - \text{SiO}_2$ (1195 °C), $\text{BT} - \text{ST}$ (1477 °C). Вочевидь, що композиції титанатів є більш тугоплавкими, що цінно з точки зору збільшених температур експлуатації матеріалів на їх основі.

3.3 Висновки за розділом

На основі аналізу фазових співвідношень у системі $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ та її потрійних підсистем обґрунтована доцільність використання конноди $\text{SrTiO}_3-\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ як базової для створення складів радіопоглинаючих композиційних матеріалів із керованими діелектричними властивостями.

У результаті теоретичного вивчення потрійних систем $\text{SrO}-\text{BaO}-\text{TiO}_2$, $\text{SrO}-\text{BaO}-\text{SiO}_2$, $\text{BaO}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ та $\text{SrO}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ побудовано модельну діаграму стану чотирикомпонентної системи $\text{SrO}-\text{BaO}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$. Визначена перспективність перерізу $\text{BaTiO}_3-\text{SrTiO}_3-\text{SiO}_2$ для розробки двофазної радіопоглинаючої кераміки на основі титанатів барію та стронцію. Проведені термодинамічний і геометро-топологічний аналізи цього перерізу, розраховані довжини коннод, побудований топологічний граф, визначені площі та ступені асиметрії елементарних трикутників, а також оцінено відносну ймовірність існування фаз у межах перерізу. Сукупність отриманих результатів дала змогу здійснити триангуляцію перерізу $\text{BaTiO}_3-\text{SrTiO}_3-\text{SiO}_2$ та отримати нові дані щодо можливих фазових співвідношень в його субсолідусній частині.

Визначено, що найвищу ймовірність існування в межах перерізу $\text{BaTiO}_3-\text{SrTiO}_3-\text{SiO}_2$ мають фази SrTiSiO_5 , BaTiO_3 , SiO_2 та SrTiO_3 , у порядку зменшення цієї ймовірності. Встановлено, що елементарний трикутник, який включає титанати барію та стронцію ($\text{SrTS}-\text{BT}-\text{ST}$), має ступінь асиметрії 3,33, що є меншим за аналогічний показник для трикутника $\text{SrTS}-\text{BTS}-\text{BT}$

($\omega = 4,33$), що свідчить про більшу технологічну придатність складів на основі першого трикутника. Найвищу температуру евтектики серед досліджених бінарних композицій демонструє система BT–ST (1477 °C), тоді як для інших композицій ці значення на 170–270 °C нижчі.

Узагальнення отриманих результатів дозволило зробити висновок, що для створення радіопоглинаючої композиційної кераміки з підвищеною температурною стабільністю доцільно обирати початкові склади в межах перерізу BaTiO₃–SrTiO₃–SiO₂, зокрема в межах елементарного трикутника SrTS–BT–ST поблизу конноди BT–ST. Такий підхід забезпечує можливість одночасного синтезу фаз титанатів барію та стронцію або твердих розчинів Ba_xSr_{1-x}TiO₃, підвищення робочих температур матеріалів і досягнення заданих значень діелектричної проникності шляхом варіювання складів у межах зазначеного перерізу.

РОЗДІЛ 4

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ З ОТРИМАННЯ РАДІОПОГЛИНАЮЧИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ КЕРАМІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ ІЗ ЗАДАНИМИ ЕЛЕКТРОДИНАМІЧНИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

4.1 Створення композиційних матеріалів на основі кераміки в системі $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ з регульованими значеннями діелектричної проникності

Як показав літературний огляд, в керамоматричних композитах дисперсною фазою можуть служити різні види кераміки, але переважно – її технічні різновиди. З точки зору радіотехнічних матеріалів представляє інтерес алюмосилікатна кераміка на основі цельзіану ($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), що використовується для отримання, наприклад, каркасів котушок індуктивності. Властивості цельзіанової кераміки для отримання радіопрозорих матеріалів, зокрема електрофізичні, хімічні, теплофізичні, а також технологічні особливості виготовлення досліджені різними авторами в достатньому для практичного використання ступені [88–95]. Так само для радіопрозорих матеріалів досліджена кераміка на основі славсоніту ($\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) [96–97].

На даному етапі роботи була поставлена мета отримати композиційну кераміку з регульованими значеннями діелектричної проникності з використанням матриці славсоніту, але для радіопоглинаючих матеріалів. Зважаючи на відносно невисокі значення діелектричної проникності славсоніту ($\varepsilon = 6,2\text{--}6,8$, за іншими даними $\varepsilon = 4,0\text{--}6,0$ [98]), недостатні для радіопоглинаючих матеріалів, як наповнювач буде використовуватися титанат стронцію SrTiO_3 з прийнятними для цих цілей діелектричними властивостями ($\varepsilon = 165$).

Фізико-хімічною основою отримання таких матеріалів є оксидна

система $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$, теоретичне вивчення якої було здійснено та описано вище (розділ 3). При цьому наголошувалось, що між $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ і SrTiO_3 в цій системі встановлена конода з довжиною 492 і температурою евтектики 1879 К. Ця конода свідчить про співіснування означених кристалічних фаз і відсутність взаємодії між ними, що, у свою чергу, вказує на можливість отримання високотемпературних композитів в широкому діапазоні складів з регульованими значеннями ε .

В основу розроблення складів композиційних матеріалів був покладений принцип взаємозаміни компонентів, а отже вміст титанату стронцію і славсоніту і змінювався в межах від 10 до 90 мас. % з кроком 10 мас. %.

Для прогнозової оцінки діелектричної проникності композитів був здійснений розрахунок цієї властивості за формулою Ліхтенеккера [99]:

$$\lg \varepsilon_c = y_1 \cdot \lg \varepsilon_1 + y_2 \lg \varepsilon_2$$

де y_1, y_2 – об'ємний вміст різних кристалічних фаз, %;

$\varepsilon_1, \varepsilon_2$ – діелектрична проникність кристалічних фаз.

Для SrTiO_3 було прийнято значення $\varepsilon = 165$, для $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ – 6,5. При розрахунках перевід вмісту компонентів в об. % здійснювали з урахуванням їх густини (SrTiO_3 має густину 5130 кг/м^3 , $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ – 3080 кг/м^3). Дані щодо діелектричної проникності композицій наведені в табл. 4.1. З наведеної таблиці видно, що матеріал може мати максимальне значення діелектричної проникності не більше 100, тому на основі даних композицій є можливість отримати радіопоглинаючі матеріали з мінімальним віддзеркаленням радіохвиль.

Для отримання шихт було використано технічну та природну сировину, опис якої поданий в розділі 2. Шихтовий склад сумішей для синтезу кристалічних фаз розраховувався, виходячи зі стехіометричних співвідношень оксидів у формулі сполуки. Для отримання матеріалів була застосована двостадійна технологія, оскільки в шихтах був використаний SrCO_3 , а тому

напівфабрикат мав високу вогневу усадку. Сировинні матеріали подрібнювали сухим способом в кульових лабораторних млинах до повного проходження крізь сито № 0063.

Таблиця 4.1 – Розрахункові значення діелектричної проникності композицій «титанат стронцію–славсоніт»

Шифр складу	Компоненти				ε композиту
	SrTiO ₃		SrAl ₂ Si ₂ O ₈		
	мас. %	об. %	мас. %	об. %	
TS1	10	6,25	90	93,75	7,96
TS2	20	13,05	80	86,95	9,91
TS3	30	20,47	70	79,53	12,60
TS4	40	28,58	60	71,42	16,38
TS5	50	37,52	50	62,48	21,87
TS6	60	47,38	40	52,62	30,09
TS7	70	58,35	30	41,65	42,90
TS8	80	70,60	20	29,40	63,76
TS9	90	84,38	10	15,62	99,57

Зразки оформлювали методом напівсухого пресування з питомим тиском 20 МПа з використанням розчину декстрину. На першому етапі висушені зразки випалювали за температури 1350 °С з витримкою протягом години. Далі отримані напівфабрикати подрібнювали, зважували у заданих співвідношеннях (табл. 4.1), а суміші змішували в планетарному млині (залишок на ситі № 0063 ≤ 1,5 %). Вигляд шихт представлений на рис. 4.1. Формування зразків композитів проводилося за такого самого тиску, що й формування напівфабрикатів, як зв'язку був використаний 25-й % розчин карбоксилметилцелюлози (КМЦ). Випал зразків композитів був проведений за температур 1350, 1400 та 1450 °С. Випалені зразки піддавали механічній обробці для визначення електрофізичних властивостей керамічних

матеріалів.

Для радіопоглинаючої композиційної кераміки, як і для будь-якого керамічного матеріалу, властивостями, за якими опосередковано можливо оцінити ступінь його спікання та ущільнення, є водопоглинання, відкрита поруватість та уявна густина.

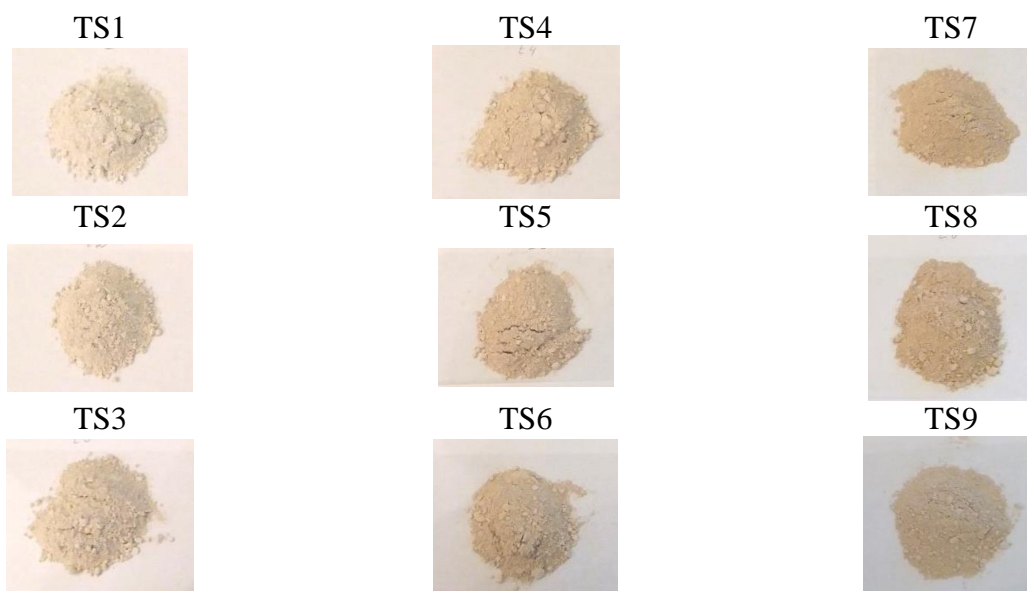


Рисунок 4.1 – Шихтові композиції на основі титанату стронцію та славсоніту

На рис. 4.2– 4.4 наведені дані щодо цих властивостей для зразків, отриманих за температур 1350 та 1400 °С, тому що високотемпературні зразки (1450 °С) мали ознаки деформації, а окремі з них (зразки TS2, TS3 та TS4) повністю зруйнувалися (розтіклися по підкладинці). Це цілком передбачувано, оскільки температура і співвідношення синтезованих кристалічних фаз в цих зразках наближуються до евтектики між $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ і SrTiO_3 .

З рис. 4.2–4.4 можна побачити, що різка зміна водопоглинання від складу до складу спостерігається для тих композицій, що містять більшу кількість славсоніту (склади TS1–TS4). Найбільш вірогідним поясненням цьому є якраз наближеність цих складів до евтектичних, що сприяє утворенню розплаву та кращому ущільненню матеріалів. Хоча це спостерігається для обох температур, все ж таки цей ефект більш помітний за температури 1400 °С.

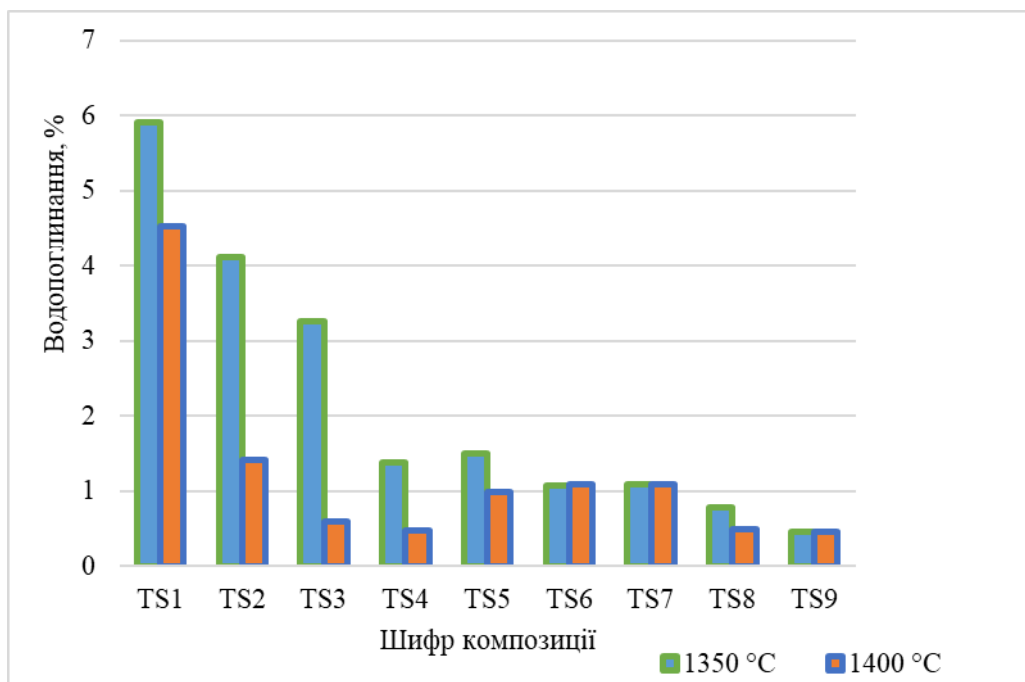


Рисунок 4.2 – Залежність водопоглинання керамічних зразків від температури випалу

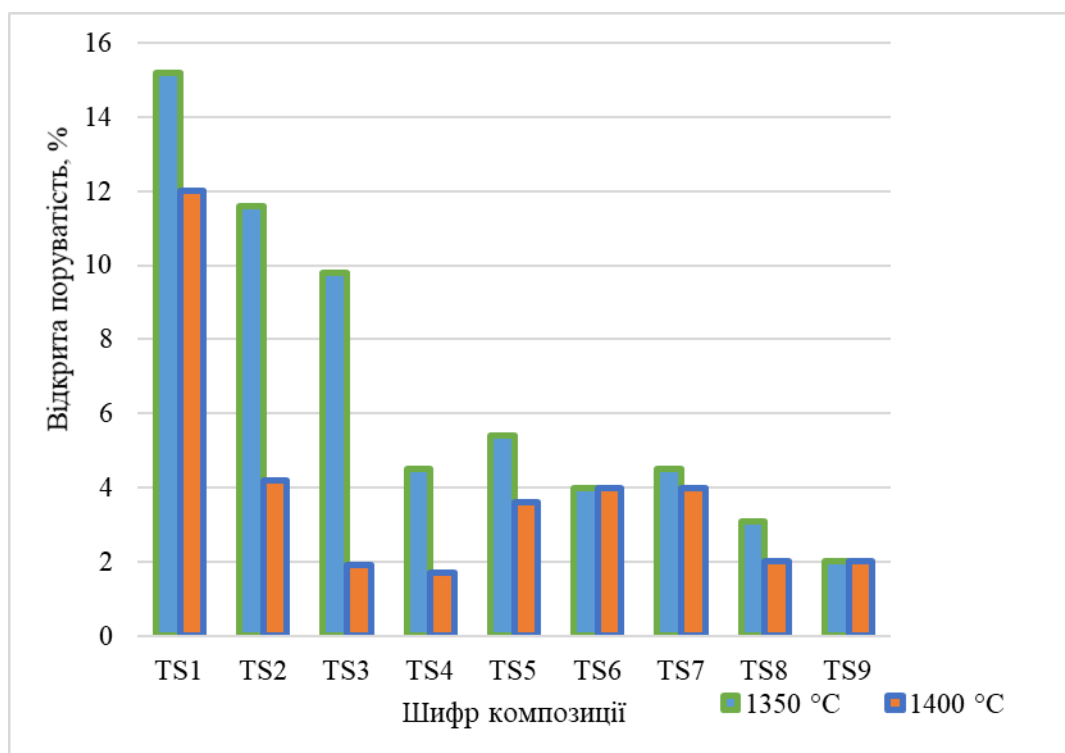


Рисунок 4.3 – Залежність відкритої поруватості керамічних зразків від температури випалу

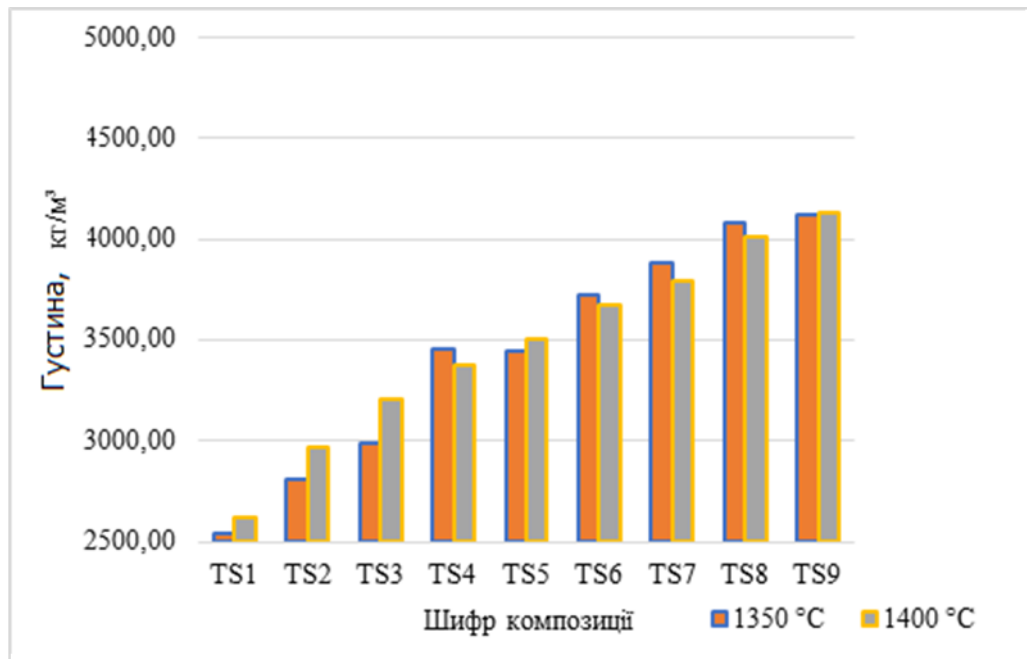


Рисунок 4.4 – Залежність густини керамічних зразків від температури випалу

Щодо уявної густини керамічних зразків, то значення цієї властивості наближаються до теоретичної густини композиційних матеріалів, що проєктуються. В табл. 4.2 представлені значення теоретичної густини композитів (кг/м^3), розраховані за правилом адитивності з урахуванням густини кристалічної фази та її вмісту в композиті.

Таблиця 4.2 – Розрахункові значення теоретичної густини композитів

TS1	TS2	TS3	TS4	TS5	TS6	TS7	TS8	TS9
3285	3490	3695	3900	4105	4310	4515	4720	4925

При порівнянні даних рис. 4.4 і табл. 4.2, можна побачити, що для отриманих матеріалів їх експериментально встановлена густина становить від 80 до 96,3 % від теоретичної, що свідчить про досить повне ущільнення матеріалів. При цьому температура випалу слабо впливає на цю властивість зразків.

Вимірювання значень діелектричної проникності отриманих матеріалів проводили за частоти 1 кГц і порівнювали з розрахованими значеннями. Результати наведені в табл. 4.3. Вплив температури на цю властивість

виявляється статистичним, а вплив складу є закономірним – при збільшенні в складі матеріалів титанату стронцію діелектрична проникність зростає незалежно від температури. Слід звернути увагу, що досягти теоретичних значень ε не вдається, що можна пояснити різними причинами.

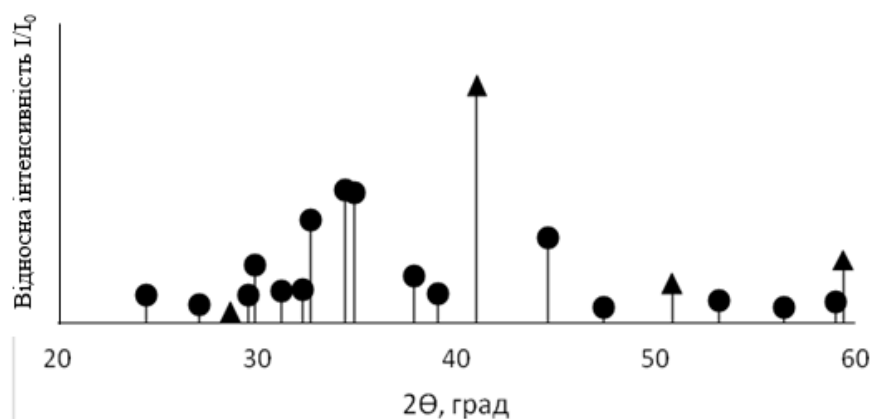
Таблиця 4.3– Діелектрична проникність композиційних матеріалів

Шифр	Температура випалу, °C		Розрахункове значення
	1350	1400	
TS1	37,32	20,63	7,96
TS2	32,66	20,54	9,91
TS3	29,27	22,44	12,60
TS4	29,13	33,76	16,38
TS5	38,11	37,48	21,87
TS6	41,06	49,95	30,09
TS7	50,50	45,38	42,90
TS8	51,29	44,05	63,76
TS9	60,34	50,07	99,57

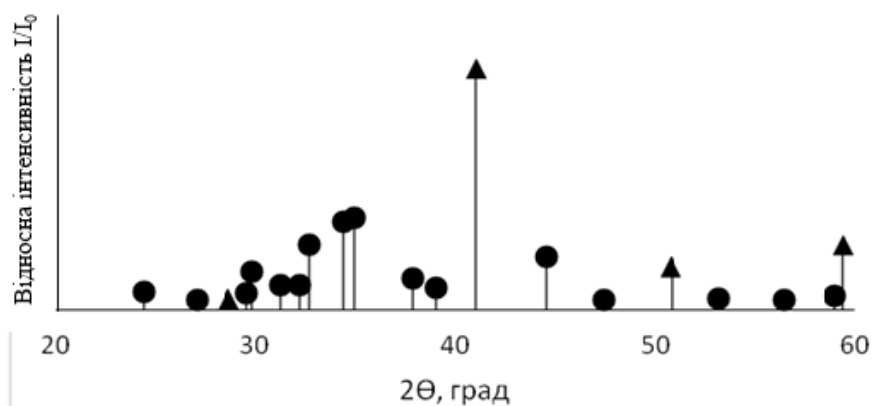
По-перше, відмінністю реально отриманих структур від «теоретичних», які уявляються як ідеальні суміші кристалічних фаз, однорідно розподілених в композиті. Реальні структури можуть містити додаткові кристалічні фази, кристали можуть зростатися гранями, ребрами і таке інше, отже однорідність може бути порушена.

Для окремих зразків були проведені дослідження їх фазового складу. Досліджувалися зразки, випал яких відбувався за температури 1400 °C, як такі, що краще ущільнені. На рис. 4.5 наведені штрих-рентгенограми зразків. Аналізуючи дані рентгенофазового аналізу (РФА), можна побачити, що в матеріалах присутні лише дві кристалічні фази, причому, судячи по відсутності інших супутніх сполук, їх синтез відбувся повністю. Збільшення кількості SrTiO_3 у складі матеріалу приводить до зростання інтенсивності піків даної кристалічної фази на рентгенограмах. Дані РФА узгоджуються з даними теоретичних розрахунків і підтверджують існування конноди між

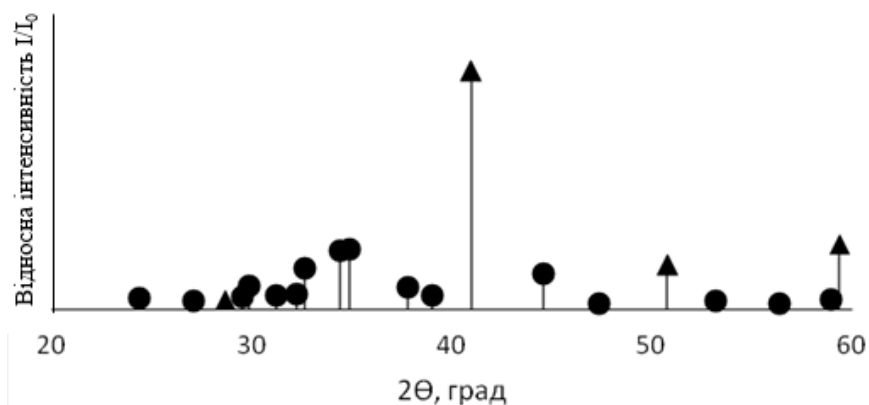
титанатом стронцію та славсонітом.



композиція TS2



композиція TS3



композиція TS4

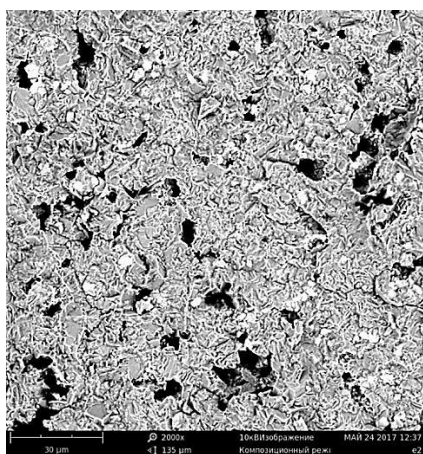
● – стронцієвий анортит, ▲ – титанат стронцію.

Рисунок 4.5 – Штрих-рентгенограми матеріалів ($t = 1400\text{ }^{\circ}\text{C}$)

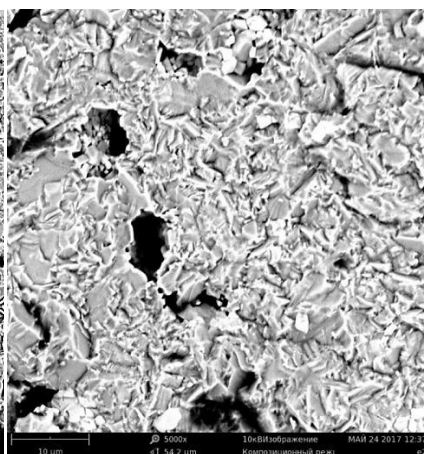
Мікроструктуру зразків досліджували методом растрової електронної мікроскопії. Мікрофотознімки зламу зразків складів TS2, TS5 та TS8 (1400 °C) подані на рис. 4.6. З наведеного рисунку можна побачити, що зразок складу TS2 характеризується найбільш однорідною структурою, чому може сприяти близькість співвідношень його компонентів до евтектики між славсонітом і титанатом стронцію.

В той же час матеріал складу TS2 має найбільшу кількість пор розміром до 10 мкм, що корелює з найвищими, серед трьох досліджених зразків, значеннями водопоглинання та відкритої поруватості. Мікрознімок матеріалу складу TS5 показує, що його структура більш щільна і характеризується наявністю окремих скупчень дрібних кристалів титанату стронцію з максимальним розміром до 3 мкм. Це може бути викликане процесом рекристалізації або недостатнім змішуванням сировинної композиції. Також в структурі спостерігаються незначна кількість закритих пор та поодинокі великі (до 20 мкм) пори, що, ймовірно, утворились на етапі формування. Зразок складу TS8, який характеризується найбільшим вмістом SrTiO_3 , має однорідну дрібнозернисту структуру і містить кристали розміром від 2 до 6 мкм з чітко вираженою формою. Також спостерігається незначна кількість закритих пор округлої форми і розміром до 10 мкм, а також поодиноких пор розміром до 20 мкм.

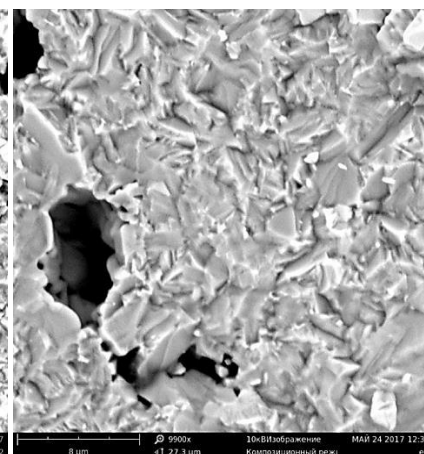
Таким чином, проведені дослідження показали можливість отримання керамічних матеріалів з регульованими значеннями діелектричної проникності на основі композицій «славсоніт–титанат стронцію» за двостадійною технологією з температурою синтезу кристалічних фаз на першому етапі 1350 °C і температурою отримання матеріалу на другому етапі – 1400 °C. Остання температура рекомендується для отримання більш щільних матеріалів і не може бути перевищена за причини високотемпературної деформації зразків, що стосується складів TS2, TS3, TS4. Усі зразки кераміки мають незначну закриту пористість, що негативно впливає на діелектричну проникність композитів, зменшуючи її. Регулювання



×2000

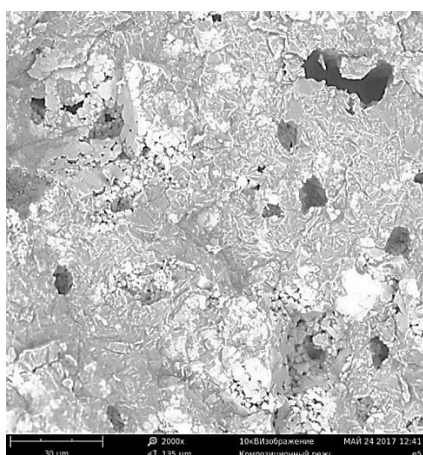


×5000

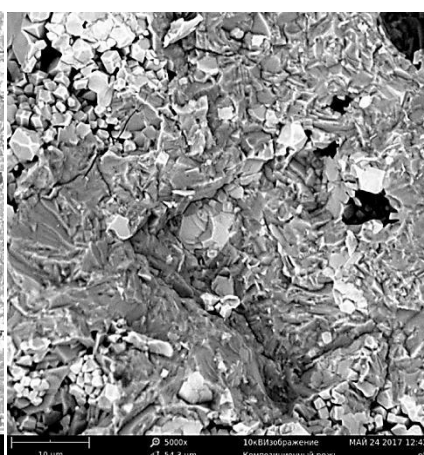


×10000

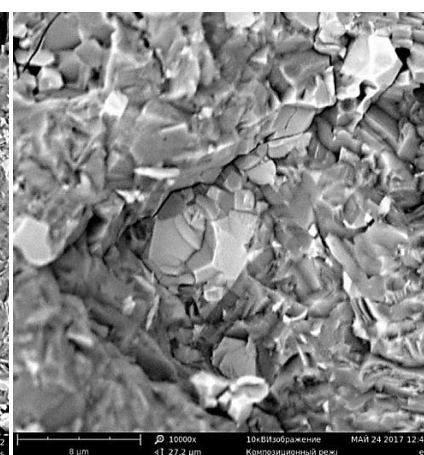
зразок кераміки складу TS2



×2000

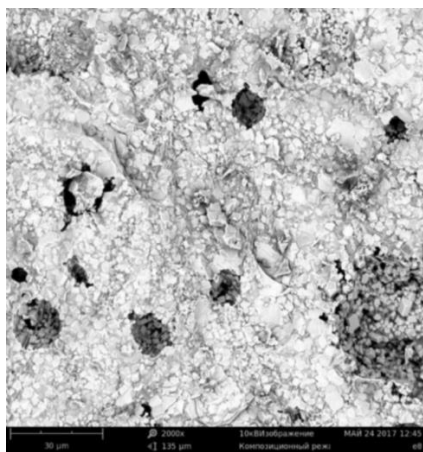


×5000

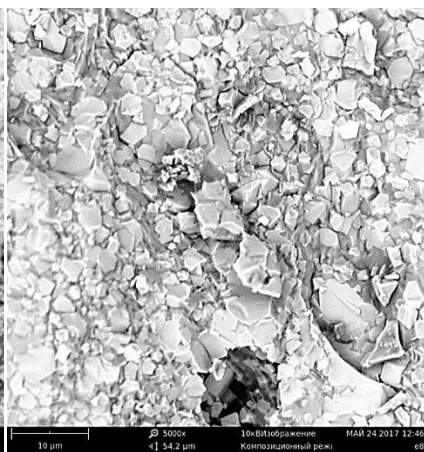


×10000

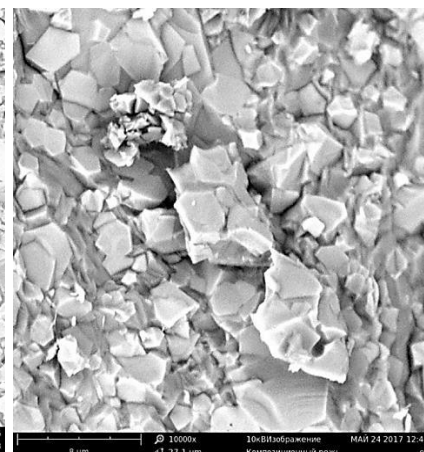
зразок кераміки складу TS5



×2000



×5000



×10000

зразок кераміки складу TS8

Рисунок 4.6 – Мікроструктура керамічних зразків ($t = 1400\text{ }^{\circ}\text{C}$)

діелектричної проникності матеріалів в межах $\varepsilon = 20 \dots 60$ забезпечується комбінуванням славсоніту і титанату стронцію у вихідних композиціях і зміною температури випалу ($1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ або $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$). Для практичного використання не рекомендується склад композиції TS1, який не дає змогу отримати щільний керамічний матеріал з підвищеними значеннями діелектричної проникності за будь яких температур випалу.

4.2 Створення керамічних композиційних матеріалів на основі системи $\text{BaO-SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$

З метою підвищення значень діелектричної проникності дослідних композитів на даному етапі роботи розглядався напрям створення композиційної кераміки на основі діелектричної матриці славсоніту та наповнювача у вигляді титанату барію BaTiO_3 з високим значенням діелектричної проникності $\varepsilon = 1000$ за температури $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Фізико-хімічною основою таких матеріалів служить система $\text{BaO-SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$, на базі якої авторами роботи [100] була теоретично обґрунтована можливість створення радіопоглинаючої кераміки, яка має високу температуру плавлення, характеризується термічною стабільністю і зберігає свої електродинамічні властивості до температури $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Відомо, що BaTiO_3 кристалізується у кубічній сингонії, має кристалічну решітку типу перовскіту і температуру Кюрі $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, а по факту і не одну. Нижче $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ кристалічна решітка стає тетрагональною, і це є першим модифікаційним перетворенням титанату барію, який супроводжується різкою зміною властивостей. При подальшому зниженні температури до $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ відбувається друге поліморфне перетворення BaTiO_3 з переходом решітки від тетрагональної до ромбічної, а за температури $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ ромбічна решітка перетворюється на тригональну. Ці три структури зворотні та сегнетоелектричні. Значення діелектричної проникності для кожної з названих структур знаходяться на високому рівні і становлять: від 2000 до 2500 для тригонального титанату барію, від 3000 до 4500 – для ромбічного,

від 5000 до 7000 – для тетрагонального і від 7500 до 10000 для кубічного титанату барію, стабільного вище 120 °С і до температури 1460 °С. За даними Рейса Д.Є. і Роя Р. після цієї температури кубічний BaTiO_3 переходить в гексагональну модифікацію.

Синтез BaTiO_3 як наповнювача композиційних матеріалів можна проводити різними способами, які скоріше мають відношення до матеріалів для електроніки, а не до радіопоглинаючих матеріалів. Синтез можна проводити, наприклад, гідротермічним способом, золь-гель методом, хімічним синтезом та ін. [101–107]. Ці методи потребують великих енерговитрат та витрат на обладнання. Найперспективнішим способом отримання титанату барію для радіопоглинаючого матеріалу є термічний синтез з різних солей барію та оксиду титану, наприклад, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ і TiO_2 [108], BaCO_3 і TiO_2 [107, 109]. Як і для титанату стронцію, при синтезі BaTiO_3 дуже важливо дотримуватися стехіометричного співвідношення $\text{BaO} : \text{TiO}_2 = 1$, тому що при його порушенні діелектрична проникність продукту синтезу погіршується. Дотримання даного співвідношення також важливо для виключення утворення супутніх титанатів барію, які існують в системі BaO-TiO_2 , таких як ортотитанат Ba_2TiO_4 , дититанат BaTi_2O_5 , трититанат BaTi_3O_7 , тетратитанат BaTi_4O_9 [110].

В технології отримання кераміки на основі титанату барію існує так званий «розмірний ефект», суть якого полягає в суттєвій зміні діелектричних властивостей матеріалу залежно від розмірів зерен титанату. Цей ефект докладно описаний в роботі [111], де показано, що існує екстремальна залежність діелектричних властивостей кераміки на основі титанату барію від розміру зерен, і в субмікронній області розмірів зерен (менше за 1 мкм) діелектрична проникність різко зменшується. За даними авторів «розмірний ефект» у титанаті барію являє собою конкуренцію двох процесів. З одного боку, діелектрична проникність збільшується за рахунок підвищення внутрішніх напружень, пов'язаних як зі зміною доменної структури зерен, так і з дією лапласівських сил поверхневого натягу. З іншого боку,

відбувається збільшення внеску границь зерен, що мають низькі значення діелектричних властивостей. В діапазоні розмірів зерен від 0,4 до 1,2 мкм за умови формування їх досконалих границь діелектрична проникність кераміки сягає 5000 при 70°C і практично не залежить від частоти напруги, яку застосували при вимірюванні. Для підвищення діелектричної проникності кераміки в субмікронній області розмірів зерен необхідно домагатися отримання високої якості границь зерен за рахунок оптимального вибору технології консолідації матеріалу.

Отже, з урахуванням вищезазначених рекомендацій, задачею даного етапу дослідження було отримання композиційної кераміки на основі славсоніту та BaTiO_3 з контрольованим розміром зерна титанату, дослідження діелектричних властивостей матеріалів та їх взаємозв'язку з фазовим складом і структурою.

Для отримання титанату барію і славсоніту, як компонентів керамічного композиційного матеріалу, були використані технічні продукти у вигляді BaCO_3 і TiO_2 (для титанату барію) і SrCO_3 , глинозем і кварцовий пісок (для славсоніту). Шихтовий склад сировинних композицій був визначений, виходячи зі стехіометричних співвідношень сполук, що синтезуються: $\text{BaO} : \text{TiO}_2 = 1$ і $\text{SrO} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1 : 1 : 2$.

Виготовлення керамічних зразків відбувалося за технологічною схемою, наведеною на рис. 4.7. Процес виготовлення зразків є двоетапним – на першому етапі відбувається окремий синтез славсоніту і титанату барію, себто отримання компонентів композиційної кераміки, на другому етапі – отримання власне керамічного матеріалу з різним вмістом матриці та наповнювача. Температура синтезу BaTiO_3 і $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ($\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) становила 1350 °C, тривалість витримки за максимальної температури – одна година. Температури випалу зразків композиційної кераміки становили 1270, 1300, 1350 і 1400 °C, ізотермічна витримка – три години. Означені температури були обрані, враховуючи дані розрахунку евтектичної температури в системі $\text{BaTiO}_3 - \text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (рис. 4.8), які вказують на те, що

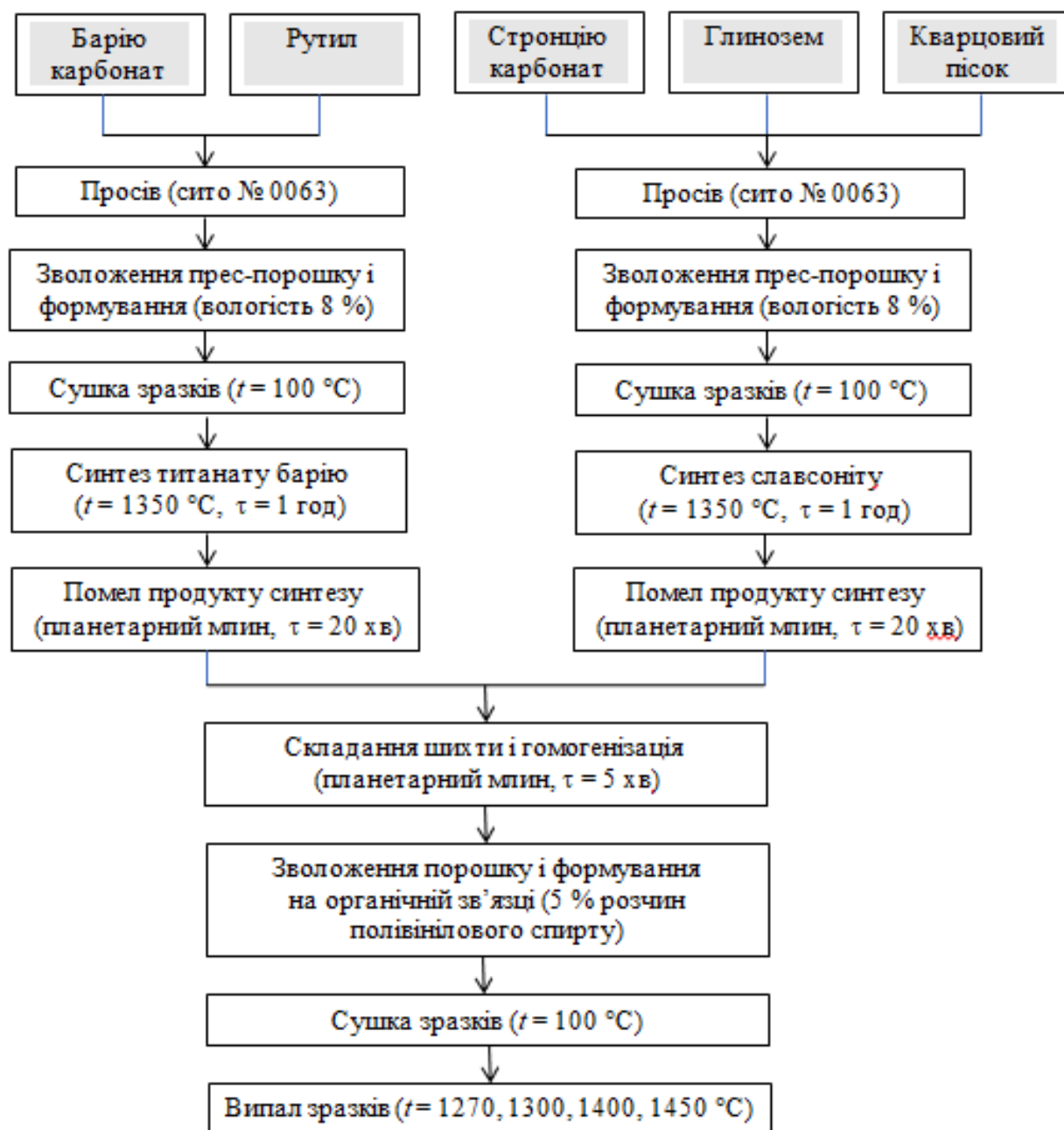


Рисунок 4.7 – Технологічна схема виготовлення зразків радіопроглинаючої кераміки в лабораторних умовах

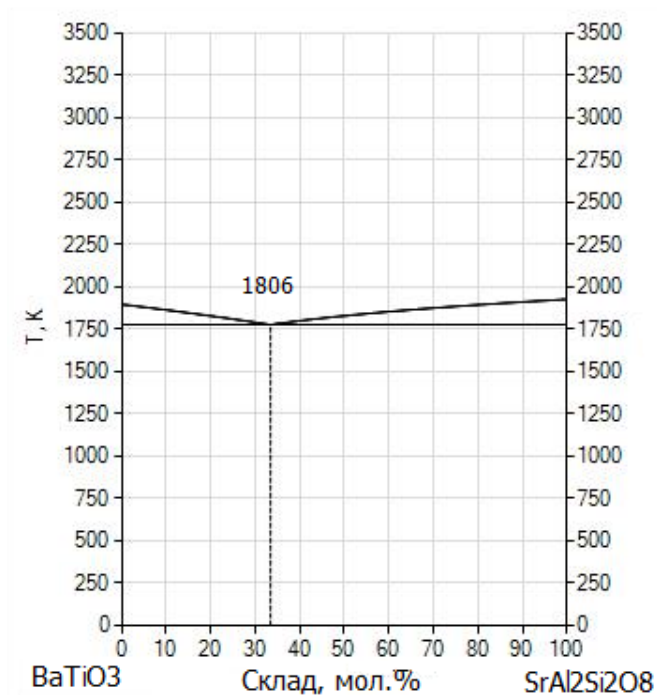


Рисунок 4.8 – Лінії ліквідусу в системі BaTiO_3 – $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$

високотемпературна деформація зразків може відбуватися за термічної обробки близько до температури евтектики 1806 К (1533 °С) при співвідношенні титанату барію і славсоніту в матеріалі 63 мол. % і 37 мол. % відповідно. Шихтовий склад мас для отримання керамічних композитів наведений в табл. 4.4.

Таблиця 4.4 – Шихтовий склад експериментальних мас для отримання композиційної кераміки

Шифр складу	Вміст, мас.%	
	BaTiO_3	$\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$
BT100	100	-
BT1	10	90
BT2	20	80
BT3	30	70
BT5	50	50
BT0	-	100

Після отримання зразків кераміки були виміряні властивості, які наведені в табл. 4.5.

Таблиця 4.5 – Діелектричні та фізичні властивості керамічних зразків

Шифр складу	Температура випалу, °C	Діелектрична проникність	Уявна густина, кг/м ³	Водопоглинання, %	Відкрита пористість, %
BT100	1270	154,80	5110	1,54	7,80
	1300	121,70	5000	0,25	1,25
	1350	259,90	5420	0,60	3,29
BT1	1300	19,62	2390	7,50	17,90
	1350	22,32	2450	6,13	15,05
	1400	18,28	2190	4,52	10,05
BT2	1300	14,69	2410	7,45	17,95
	1350	14,83	2630	4,38	11,54
	1400	20,07	2350	9,24	21,78
BT3	1300	23,20	2660	5,57	14,84
	1350	14,93	2840	3,40	9,65
	1400	22,66	2320	11,01	23,23
BT5	1270	41,80	2840	6,55	18,60
	1300	42,30	4900	2,08	10,14
	1350	44,50	3220	4,46	14,26
BT0	1270	4,30	2230	18,35	41,26
	1350	10,80	2320	5,65	13,08

З даних табл. 4.5 можна побачити, що найбільшими значеннями діелектричної проникності характеризується чистий титанат барію (склад BT100), хоча отримані значення в п'ять і більше разів менші за відомі з літератури ($\epsilon = 1000$ за температури 20 °C). Це непрямо вказує на вплив структурного фактору матеріалу на діелектричну проникність («розмірний ефект» BaTiO₃, якість границь зерен) або на можливу присутність інших

кристалічних фаз з низькими значеннями ε . Найменшими значеннями цієї величини характеризується матеріал складу ВТ0, який не містить титанату, що цілком логічно і узгоджується з літературними даними стосовно діелектричної проникності славсоніту ($\varepsilon = 6,2\text{--}6,8$, за іншими даними $\varepsilon = 4,0\text{--}6,0$ [98]). Комбінації BaTiO_3 з $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ показують значення діелектричної проникності, які змінюються в досить широких межах – від мінімального значення $\varepsilon \approx 15$ до максимального – $\varepsilon \approx 46$.

Вплив температури випалу на діелектричну проникність в цілому можна охарактеризувати як слабкий і нерівномірний, хоча все ж таки простежується тенденція до збільшення ε з підвищенням температури випалу зразків. Майже таким самим виявляється вплив температури й на інші властивості зразків, але з певними особливостями. Можна відзначити навіть аномальний вплив цього фактору на густину, водопоглинання і пористість матеріалів. Так, при збільшенні температури випалу від $1350\text{ }^\circ\text{C}$ до $1400\text{ }^\circ\text{C}$ логічно було б очікувати кращого спікання матеріалів складів ВТ1–ВТ3 та їх ущільнення, але цього не відбувається. Навпаки – густина кераміки знижується, а водопоглинання збільшується. Виходячи з того, що для радіопоглинаючої кераміки необхідно прагнути до високого ступеня спікання матеріалів, їх низької пористості і максимально можливих для даного матеріалу значень діелектричної проникності, температуру випалу $1400\text{ }^\circ\text{C}$ для даної композиційної кераміки слід вважати технологічно недоцільною.

Враховуючи означений вище слабкий вплив температури на досліджені властивості матеріалів, їх слід аналізувати з позицій складу. Такий аналіз дозволяє зробити висновок, що зі збільшенням вмісту титанату барію у складі матеріалу зростають їх густина і діелектрична проникність, при цьому рівень значень водопоглинання і відкритої поруватості лишається мало змінним. Проте, така залежність є статистичною. Кореляційний аналіз залежності діелектричної проникності від вмісту BaTiO_3 в композиційних матеріалах показав наявність позитивної лінійної кореляції з коефіцієнтом парної кореляції $R_{xy} = 0,85$; статистична залежність густини від вмісту

BaTiO_3 також є лінійною і має $R_{xy} = 0,68$, тоді як лінійна кореляція інших властивостей (водопоглинання і відкритої поруватості) з вмістом BaTiO_3 відсутня ($R_{xy} = 0,02$ і $R_{xy} = 0,07$ відповідно). Встановлені закономірності показують, що чим щільнішим є матеріал, тим більше його діелектрична проникність і тим кращого радіопоглинаючого ефекту слід очікувати від такого матеріалу.

Найбільшими значеннями діелектричної проникності і густини, які суттєво відрізняються від усіх інших зразків, характеризуються матеріали складу BT5 із співвідношенням BaTiO_3 до $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 = 1 : 1$. Враховуючи схожість значень ε для матеріалів цього складу, а також максимальну густину і мінімальне водопоглинання для зразку, отриманого за температури 1300°C , саме для нього далі проводилися дослідження фазового складу і мікроструктури. Для порівняння впливу структурно-фазового фактору на властивості зразків досліджували також і зразок складу BT3. На рис. 4.9 і 4.10 наведені результати рентгенофазового аналізу цих зразків.

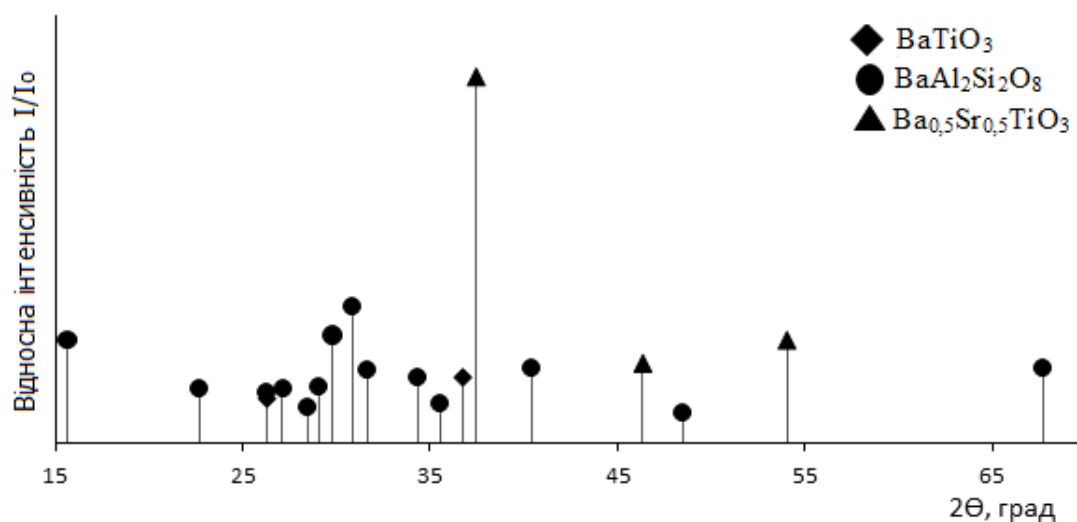


Рисунок 4.9 – Штрих-рентгенограма композиційної кераміки складу BT5 (температура випалу 1300°C)

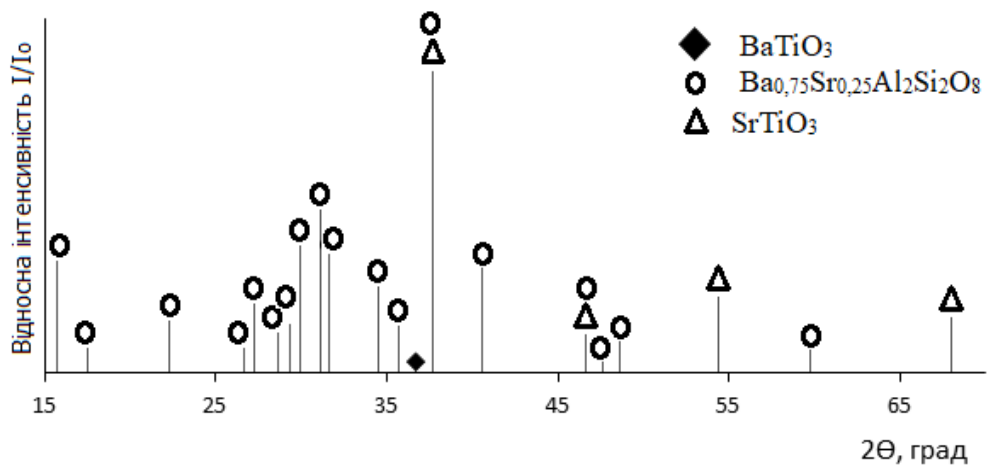


Рисунок 4.10 – Штрих-рентгенограма композиційної кераміки складу BT3
(температура випалу 1300 °C)

Рентгенофазовий аналіз показує, що обидва зразки містять комплекс кристалічних фаз, причому їх якісний склад залежить від шихтового складу композицій. В матеріалі складу BT5, окрім титанату барію, присутня фаза цельзіану $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ і барій-стронцієвого титанату – твердого розчину $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$, про існування якого в системі BaO-SrO-TiO_2 зазначали автори [83] роботи. Примітно, що фаза славсоніту в цьому матеріалі взагалі відсутня, а для титанату барію фіксується лише один рефлекс – і це при вихідній кількості BaTiO_3 в шихті 50 мас. %. Це вказує на те, що титанат барію і славсоніт, тобто наповнювач і матриця, взаємодіють між собою з утворенням нових продуктів. Для оцінки можливості утворення цельзіану при взаємодії наповнювача зі славсонітовою матрицею був проведений термодинамічний аналіз відповідної обмінної реакції, результати якого наведені в табл. 4.6. При розрахунках враховані теплоємності речовин, термодинамічні константи для реактантів запозичені з джерел [112]. Енергія Гіббса реакції підтверджує взаємодію між матрицею і наповнювачем і утворення титанату стронцію та цельзіану. Причому термодинамічна вірогідність утворення даних фаз зростає по мірі збільшення температури. Утворення твердого розчину $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ можна пояснити взаємодією BaTiO_3 зі SrTiO_3 , як одним з продуктів розглянутої реакції.

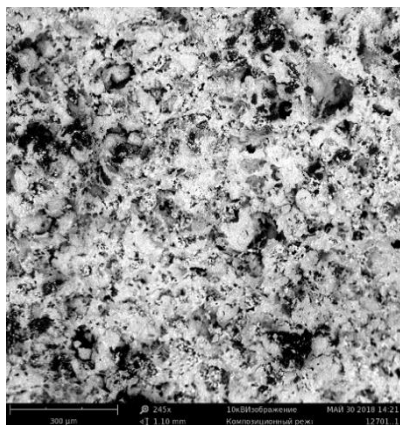
Таблиця 4.6 – Енергія Гіббса реакції взаємодії наповнювача з матрицею

Реакція	Температура, °C	Енергія Гіббса, кДж/моль
$\text{BaTiO}_3 + \text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ $= \text{SrTiO}_3 +$ $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	300	-111,6
	500	-140,3
	700	-171,6
	900	-204,8
	1100	-239,1
	1300	-274,1
	1500	-309,5

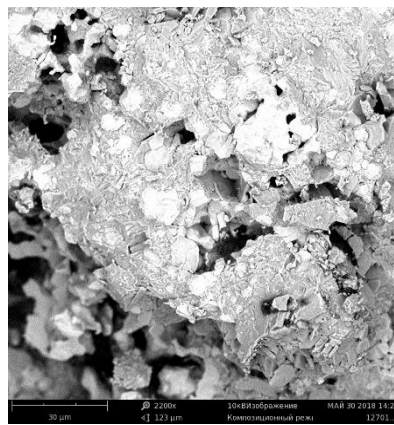
В матеріалі складу BT3 ідентифікується титанат барію, але в меншій кількості, ніж в матеріалі BT5, судячи по висоті рефлексу цієї фази. Також присутній титанат стронцію, як продукт взаємодії матриці і наповнювача, і цельзіан-славсонітовий твердий розчин $\text{Ba}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Загалом такий фазовий склад відповідає механізму фазоутворення, описаному для матеріалу BT5 (тобто через реакцію ч, наведену в табл. 4.6), але більший вміст в шихті BT3 славсоніту (70 мас. %) призводить до збереження славсонітової фази, хоча й у вигляді твердого розчину. А менший вміст в цій шихті BaTiO_3 (30 мас. %) не дає можливості утворитися в матеріалі твердому розчину $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$.

Такий фазовий склад матеріалів BT5 і BT3 пояснює відмінності в значеннях їх діелектричної проникності. У порівнянні з матеріалом BT3 зразок складу BT5 містить більшу кількість BaTiO_3 і додатково барій-стронцієвий титанат $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ – фази, що мають високі значення ϵ , до того ж він містить меншу кількість цельзіану – фази з відносно низькою діелектричною проникністю (менше 6). Звідси і показник діелектричної проникності зразку BT5 становить 42,3, а зразку BT3 – вдвічі менше (23,2).

Дослідження мікроструктури зразків показали, що у зразках матеріалів складу BT5, отриманих за температури випалу 1300 °C, присутні достатньо крупні кристали титанату барію, що дорівнюють в середньому 5 мкм (рис. 4.11), які і визначають діелектричні властивості матеріалу.

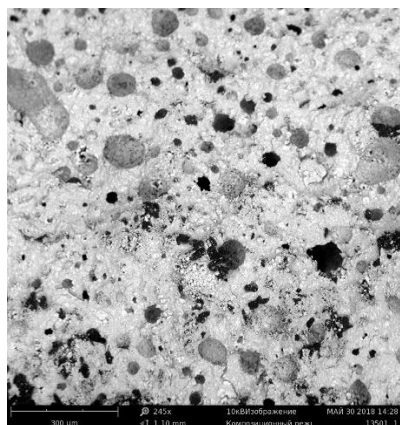


×200

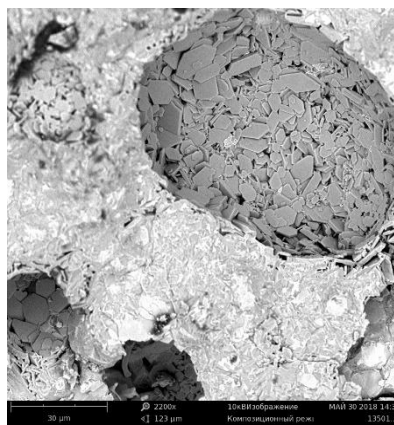


×2000

температура випалу 1300 °C



×200



×2000

температура випалу 1350 °C

Рисунок 4.11 – Мікроструктура керамічних матеріалів складу BT5, отриманих за різних температур випалу

При збільшенні температури випалу до 1350 °C, ідентифікуються кристали BaTiO_3 та інших фаз вже більшого розміру (в середньому 8 мкм), що позитивно відбивається на діелектричній проникності матеріалу, яка збільшується від 42,3 до 44,5. Це є позитивним фактором, адже відомо, що крупні зерна легше поляризуються та довший час зберігають свою поляризацію, що добре впливає на радіопоглинаючі властивості матеріалу.

Але при збільшенні температури випалу також зростає кількість пор та їх розміри (в середньому до 100 мкм), що, навпаки, негативно впливає на діелектричну проникність матеріалу.

При зменшенні вмісту BaTiO_3 в матриці славсоніту (склад ВТЗ) формується аморфізована структура з меншими розмірами кристалів титанату барію, стронцію і цельзіан-славсонітового твердого розчину, встановлених за даними РФА. Розмір кристалів не перевищує 4 мкм. Така аморфізована структура зі збільшенням температури випалу лишається майже незмінною (рис. 4.12) і знижуватиме кількість радіохвильової енергії, яку може абсорбувати радіопоглинаючий матеріал. Рівень діелектричної проникності, що може бути досягнутий для матеріалів складу ВТЗ є невисоким – від 14,93 до 23,20 залежно від температури випалу.

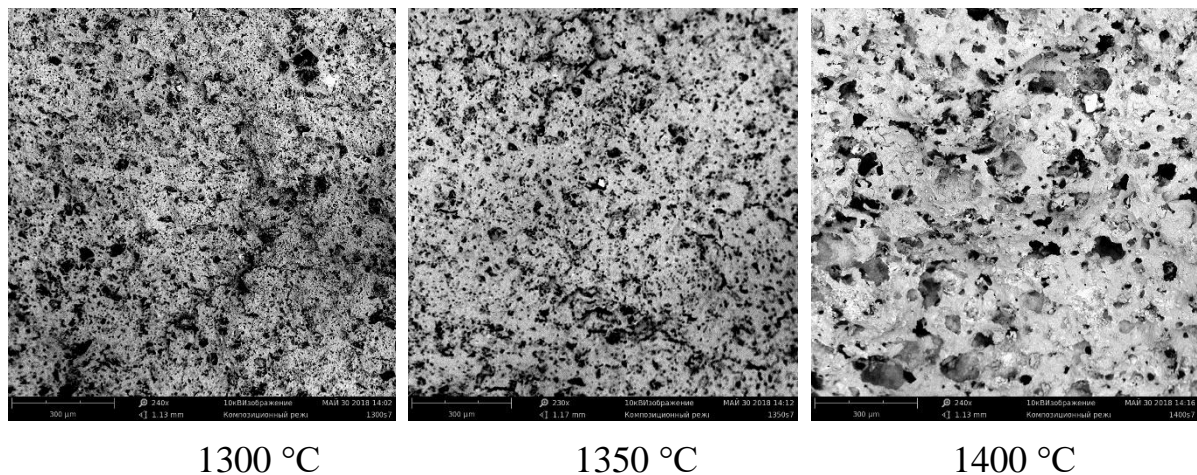


Рисунок 4.12 – Мікроструктура матеріалу складу ВТЗ ($\times 200$)

В результаті проведених експериментів як оптимальна була обрана композиція складу ВТ5, на основі якої можна отримати композиційну кераміку з кращими показниками властивостей. Властивості даного керамічного матеріалу в порівнянні з аналогічними властивостями композиційної кераміки складу ТS5 наведені в табл. 4.7. З даних цієї таблиці можна побачити, що за більшої густини і кращого ступеня спікання, який може бути обумовлений більшою температурою випалу, зразки з титанатом стронцію мають меншу діелектричну проникність.

Таблиця 4.7 – Властивості композиційної кераміки на основі славсонітової матриці з різним наповнювачем

Шифр складу	Наповнювач	Температура випалу, °C	Уявна густина, кг/м ³	Водопоглинання, %	Відкрита пористість, %	Діелектрична проникність ϵ
TS5	SrTiO ₃	1350	3450	1,51	5,40	38,11
BT5	BaTiO ₃	1300	4900	2,08	10,14	42,30

Таким чином, проведені експериментальні дослідження по створенню керамічних композиційних матеріалів на основі системи BaO–SrO–Al₂O₃–TiO₂–SiO₂ дозволили зробити такі висновки. Наповнювач BaTiO₃ не є інертним по відношенню до славсонітової матриці (SrAl₂Si₂O₈) і за досліджених температур випалу активно взаємодіє з нею з утворенням нових фаз, які мають знижені показники діелектричної проникності. Новоутвореннями є такі фази: цельзіан BaAl₂Si₂O₈, твердий розчин славсоніту в цельзіані складу Ba_{0,75}Sr_{0,25}Al₂Si₂O₈, твердий розчин Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO₃ і SrTiO₃, серед яких останні дві фази мають відносно більші показники ϵ у порівнянні з першими двома. Утворення ряду нецільових сполук заважатиме відтворюваності фазового складу і властивостей матеріалів, а також обумовлює невисокі діелектричні властивості отриманих композитів, що негативно впливатиме на поглинання радіохвиль.

Для дослідних композитів важливим фактором впливу на властивості є структурний фактор, зокрема розмір кристалів титанату барію. Із збільшенням цього розміру діелектрична проникність зростає і навпаки. Регулювати розмір кристалів можна температурою випалу, але її збільшення в дослідних межах приводить до посилення поруватості матеріалів, що негативно впливатиме на поглинання радіохвиль. Комплекс вищезазначених факторів зумовлює низку труднощів у процесі синтезу радіопоглинаючих матеріалів на основі титанату барію в матриці славсоніту термічним

методом. Якщо взяти до уваги той факт, що різниця в значеннях діелектричної проникності для матеріалів на основі SrTiO_3 -наповнювача і BaTiO_3 -наповнювача складає лише 10 % при збільшеній поруватості і водопоглинанні останніх матеріалів, то, очевидно, що більш технологічними слід вважати композиційні матеріали на основі SrTiO_3 -наповнювача, як такі, що мають прогнозований фазовий склад і властивості.

Водночас, за умови чіткого дотримання заданих технологічних параметрів одержання композитів із наповнювачем BaTiO_3 , зокрема, шихтового складу і температури випалу, а також при належному контролі їх фазового складу та мікроструктури, такі композиційні матеріали можуть бути використані як один із радіопоглинаючих шарів у градієнтних радіопоглинаючих системах. Крім того, перспективним напрямком подальшого використання отриманих експериментальних результатів є розробка композиційної кераміки в чотирьохкомпонентній системі BaO-SrO-TiO-SiO_2 , де функцію сегнетоелектричних фаз виконуватиме комплекс титанатів (BaTiO_3 і SrTiO_3), що має сприяти поліпшенню електромагнітних характеристик матеріалу.

4.3 Розроблення двофазних керамічних матеріалів на основі титанатів стронцію і барію

4.3.1 Обґрунтування складів вихідних композицій для отримання керамічних матеріалів

Для створення двофазної кераміки на основі сегнетоелектричних сполук BaTiO_3 і SrTiO_3 склади таких матеріалів мають знаходитися в трикутнику $\text{BaTiO}_3\text{-SrTiO}_3\text{-SrTiSiO}_5$. Цей трикутник, як показали дослідження розрізу BT-SrT-SiO_2 (розділ 3), має хоча й не максимальну площу серед усіх трикутників системи, але близьку до максимальної площу (300 %), а також низький ступінь асиметрії. Фази цього трикутника характеризуються високою імовірністю існування в системі (для BaTiO_3

$\omega = 0,147$, для SrTiO_3 $\omega = 0,100$, для SrTiSiO_5 $\omega = 0,333$).

В даній системі були обрані експериментальні склади композицій, фігуративні точки яких показані на рис. 4.13.

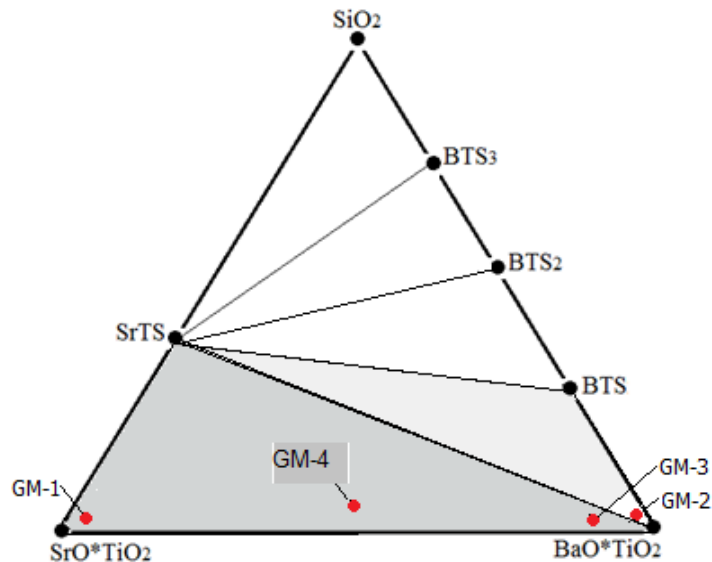


Рисунок 4.13 – Розріз $\text{BaTiO}_3\text{--SrTiO}_3\text{--SiO}_2$ з фігуративними точками експериментальних складів матеріалів

Склади вихідних композицій свідомо були обрані у двох елементарних трикутниках розрізу $\text{BaTiO}_3\text{--SrTiO}_3\text{--SiO}_2$ з метою експериментальної перевірки фазових співвідношень, встановлених в теоретичній частині дисертації (розділ 3). До того ж, ставили за мету дослідити матеріали на основі складів з максимальним вмістом одного з титанатів та за їх однакового співвідношення. Склад вихідних композицій наведений в табл. 4.8.

Таблиця 4.8 – Склад вихідних експериментальних композицій

Шифр складу	Вміст фаз у композиції, %			
	SrTiO_3	SrTiSiO_5	BaTiO_3	BaTiSiO_5
GM-1	90,0	5,0	5,0	-
GM-2	-	5,0	90,0	5,0
GM-3	5,0	5,0	90,0	-
GM-4	45,0	10,0	45,0	-

Для виготовлення керамічних зразків були прийняті сировинні компоненти, наведені в табл. 4.9, хімічний склад мас поданий в табл. 4.10.

Таблиця 4.9 – Шихтовий склад експериментальних мас

Сировина	Вміст сировинних компонентів, мас %			
	GM-1	GM-2	GM-3	GM-4
кварцовий пісок	1,0	1,9	1,0	2,1
карбонат стронцію	61,1	2,7	5,9	34,9
титану діоксид	34,5	28,5	29,1	31,6
карбонат барію	3,4	66,9	64,0	31,4

Таблиця 4.10 – Хімічний склад експериментальних мас (розрахунковий)

Шифр складу	Вміст оксидів, мас. %			
	SiO ₂	TiO ₂	SrO	BaO
GM-1	1,23	42,53	52,95	3,29
GM-2	2,26	33,82	2,12	61,78
GM-3	1,23	34,64	4,94	59,17
GM-4	2,47	38,28	29,66	29,59

Приготування експериментальних зразків відбувалося згідно зі схемою, наведеною на рис. 4.14, докладний опис послідовності операцій наведений в розділі 2. Особливостями приготування зразків було використання в якості зв'язки розчину карбоксилметілцелюлози, двоетапний випал за різних температур, отримання більш тонкого порошку для другого випалу, проведення другого випалу в окислювальному середовищі та витримкою за температури 820 °C протягом 20 хв і за максимальної температури протягом двох годин, а також механічна обробка зразків для визначення електрофізичних властивостей.

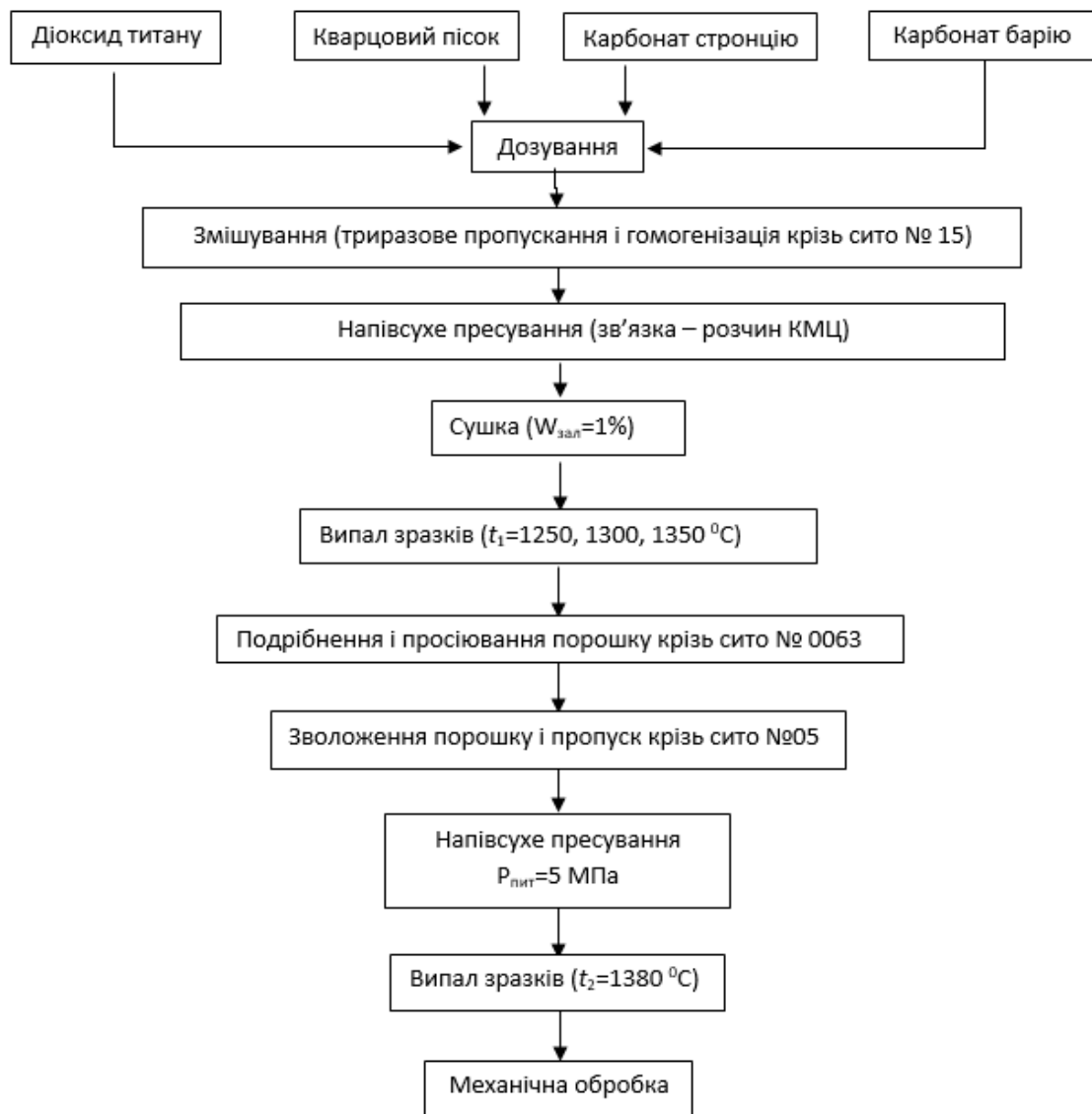


Рисунок 4.14 – Технологічна схема виготовлення лабораторних зразків двофазної кераміки

4.3.2 Дослідження властивостей керамічних матеріалів

Для отриманих керамічних зразків були досліджені їх фізико-технічні властивості (густина, пористість, водопоглинання), а також діелектрична проникність, що визначає можливість їх використання як радіопоглинаючих матеріалів. Результати визначення означених властивостей наведені на рис. 4.15 і табл. 4.11.

Як можна побачити з наведених ілюстрацій, матеріали, отримані за температури першого випалу 1250 °C незалежно від їх складу мають майже

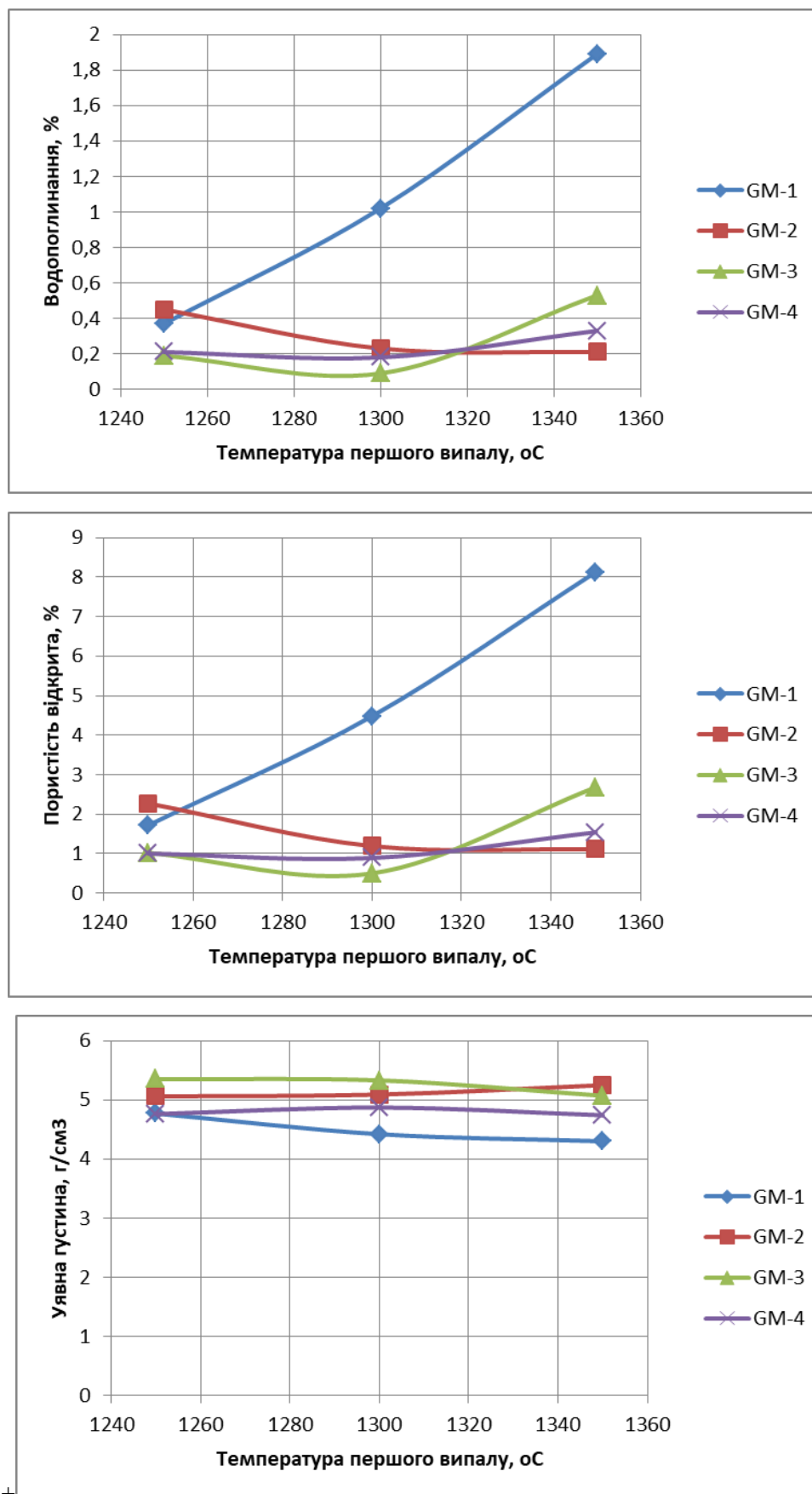


Рисунок 4.15 – Температурні залежності фізико-технічних властивостей керамічних зразків

Таблиця 4.11 – Результати визначення діелектричної проникності зразків

Склад	Температура $t_1, ^\circ\text{C}$	Питома теплоємність зразку C , пФ	Товщина зразку d , мм	Діелектрична проникність, ϵ
GM-1	1250	15,3	2,8	36,90
		15,3	2,7	
GM-2	1250	16,5	2,3	37,65
		17,4	2,6	
GM-3	1250	17,8	2,7	44,95
		18,6	2,6	
GM-4	1250	17,2	1,7	21,30
		12,0	1,8	
GM-1	1300	17,4	1,8	45,70
		31,9	1,8	
GM-2	1300	23,0	2,1	70,35
		84,0	2,2	
GM-3	1300	29,1	2,2	62,40
		29,1	2,0	
GM-4	1300	29,5	2,2	70,55
		31,2	2,1	
GM-1	1350	25,5	2,5	71,50
		25,5	2,7	
GM-2	1350	15,7	2,0	30,35
		15,4	2,5	
GM-3	1350	14,4	2,2	26,40
		14,0	2,3	
GM-4	1350	19,5	2,6	45,80
		17,0	2,8	

однаковий рівень фізико-технічних властивостей: водопоглинання коливається в межах $\approx 0,2 \dots 0,5$ %, відкрита пористість – $1,0 \dots 2,2$ %, уявна густина – $4,7 \dots 5,4$ г/см³. Для матеріалів складів GM-2, GM-3 і GM-4 вплив температури першого випалу на їх властивості є незначним, а для матеріалу складу GM-1 – навпаки – суттєвим. Так, при збільшенні температури випалу на кожні 50 °C водопоглинання цього матеріалу збільшується спочатку в 2,5 рази, а потім в 1,8 разів. Такі самі зміни відбуваються і з відкритою пористістю. Для цього ж матеріалу відбувається і помітне зниження його уявної густини.

Такий самий відмінний характер залежності $\varepsilon = f(t)$ мають матеріали складу GM-1 (табл. 4.11). При збільшенні температури випалу спостерігається поступове збільшення значення діелектричної проникності. Матеріали інших складів ілюструють екстремальні залежності $\varepsilon = f(t)$ з максимумами значень ε за температури випалу 1300 °C.

4.3.3 Дослідження фазового складу керамічних матеріалів

На рис. 4.16–4.19 наведені штрих-рентгенограми зразків, отриманих за граничних температур першого випалу і постійної температури другого випалу (1380 °C).

За результатами рентгенофазових досліджень встановлено, що в матеріалі складу GM-1 формується виключно фаза титанату стронцію SrTiO_3 , як і було спроєктовано згідно з даними табл. 4.8. Фазовий склад матеріалів GM-2 включає дві фази – BaTiO_3 і невідому раніше сполуку $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$, причому, судячи по кількості рентгенівських піків, цієї сполуки в матеріалі стає більше при збільшенні температури випалу. В матеріалах складу GM-3 так само ідентифікується сполука $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$, але в дуже незначній кількості, яка зникає за температури випалу 1350 °C. Основу матеріалу цього складу становить твердий розчин на основі титанату барію складу $\text{Ba}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{TiO}_3$. В матеріалі складу GM-4 фаза $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ утворюється за обох температур випалу, як і твердий розчин складу $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$, що відповідає закладеним

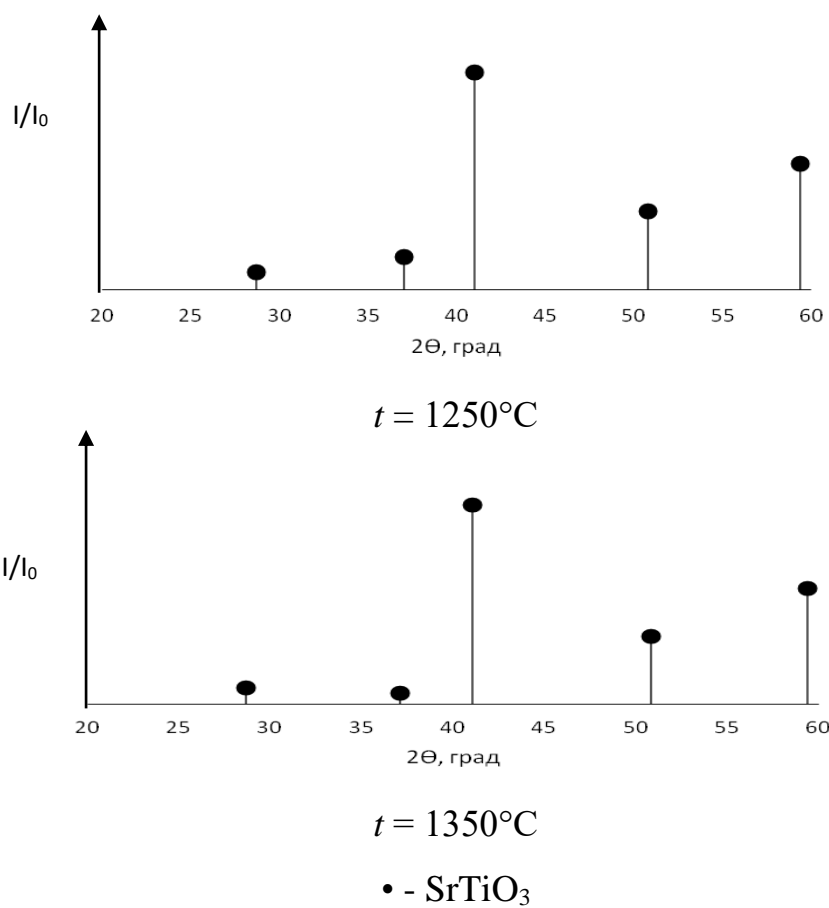


Рисунок 4.16 – Результати рентгенофазового аналізу кераміки GM-1

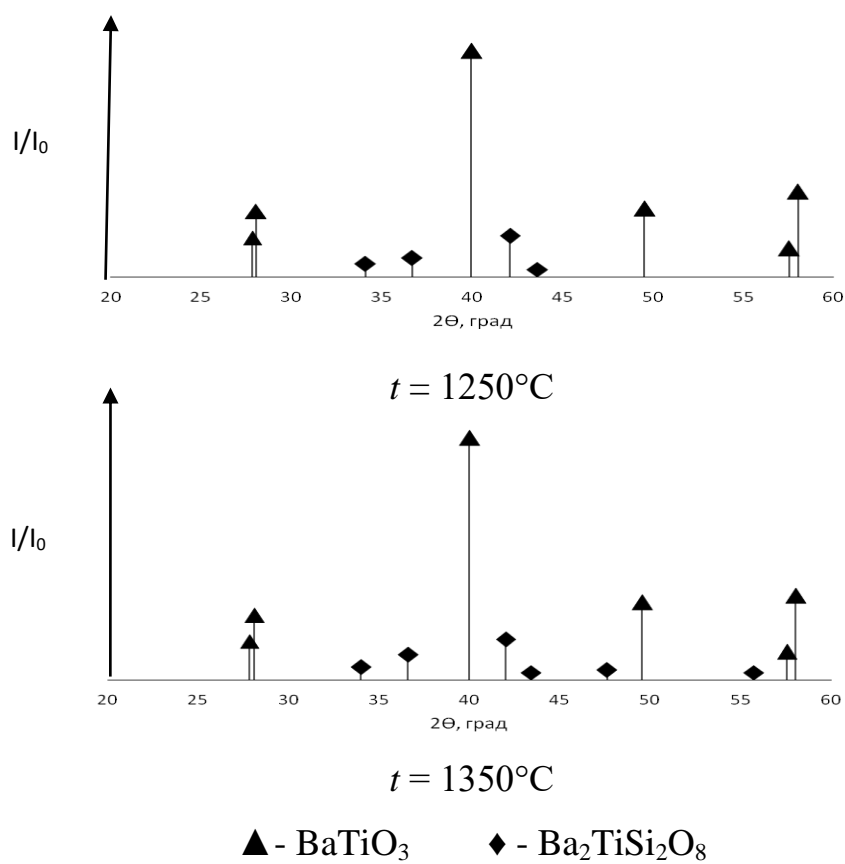


Рисунок 4.17– Результати рентгенофазового аналізу кераміки GM-2

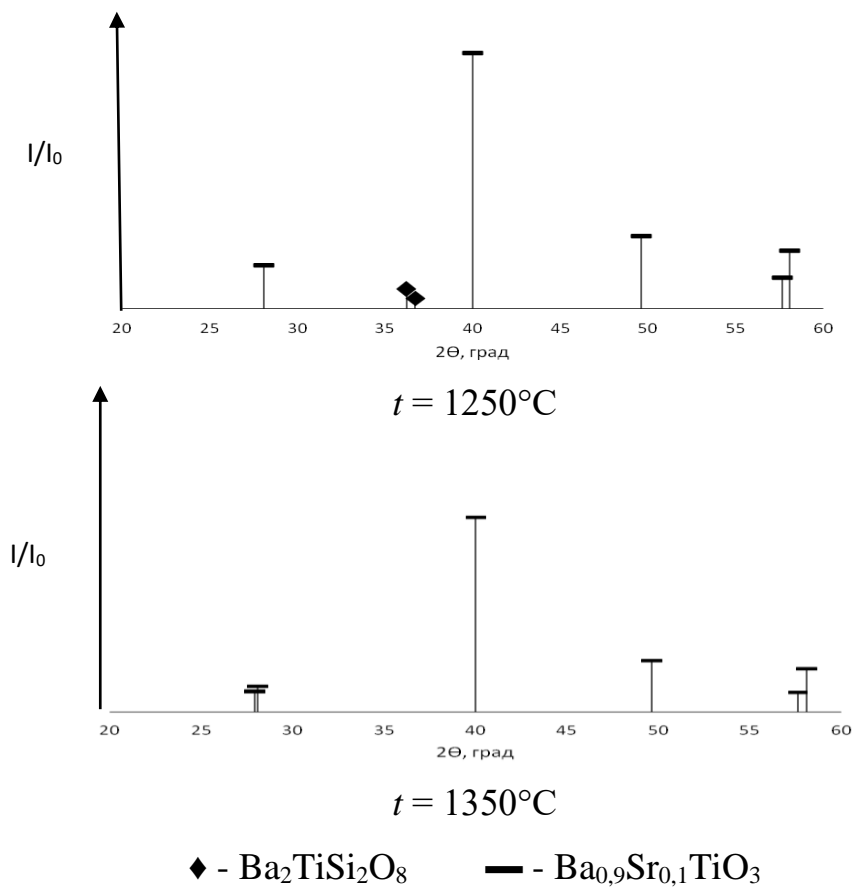


Рисунок 4.18 – Результати рентгенофазового аналізу кераміки GM-3

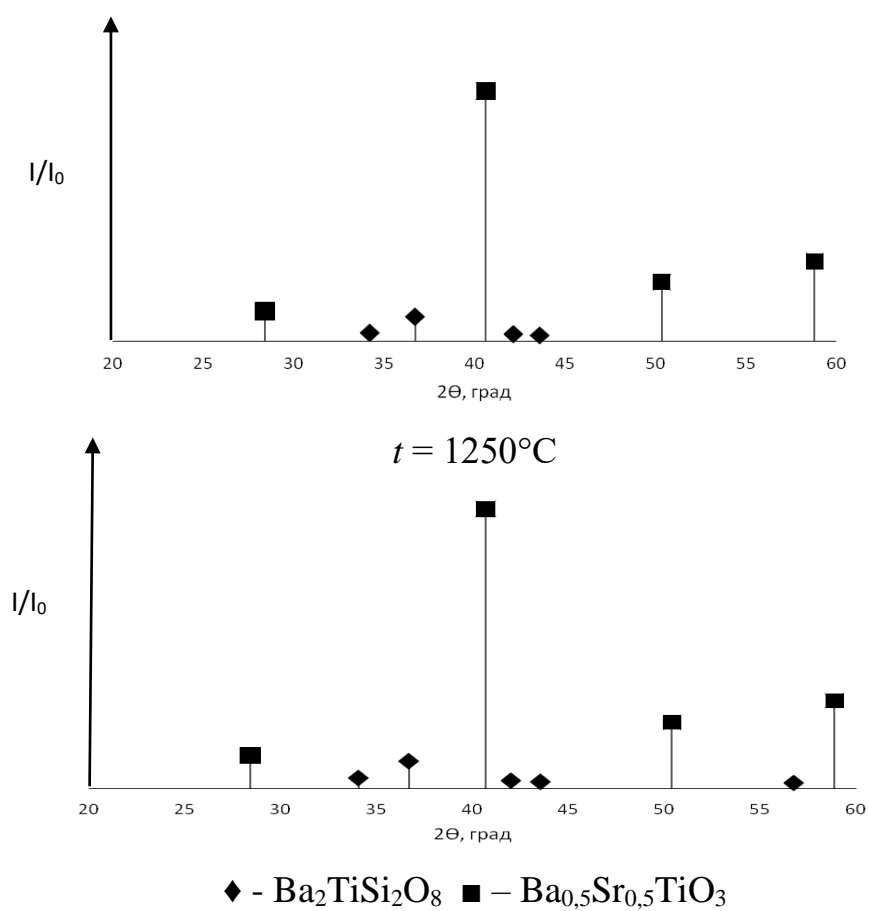


Рисунок 4.19 – Результати рентгенофазового аналізу кераміки GM-4

співвідношенням компонентів у вихідних композиціях (табл. 4.8).

Якщо аналізувати взаємозв'язок фазового складу матеріалів з їх властивостями, зокрема діелектричною проникністю, то можна побачити, що для матеріалу складу GM-1 існує нетиповий зв'язок між пористістю і діелектричною проникністю. Так, загальновідомо, що чим вища пористість, тим нижчою є ефективна діелектрична проникність ϵ' , тому що повітря в порах ($\epsilon' \approx 1$) зменшує середню густину поляризованої речовини. Пористість може зменшити і уявну частину ϵ'' (відповідає втратам енергії електромагнітної хвилі), оскільки зменшується кількість керамічного матеріалу, здатного до дисипації енергії. Але, як наголошують автори [113] особливості структури матеріалу, наприклад, нерівномірний розподіл пор, може сприяти локалізації поля та збільшенню діелектричних втрат. Це може бути поясненням найбільшому значенню $\epsilon = 71,5$ для матеріалу GM-1 (1350 °C) за найбільшої відкритої пористості (8,2 %) і найменшої густини (4,2 г/см³).

Так само нетиповими є залежності діелектричної проникності від пористості і для матеріалів інших складів. Так, при зростанні пористості матеріалів GM-3 і GM-4 (хоча і несуттєвому, рис. 4.15), їх діелектрична проникність змінюється екстремально. Це вказує на вплив структурного фактору на цю властивість матеріалів.

З точки зору отримання максимальних значень діелектричної проникності (на рівні 70) інтерес представляють матеріали складів GM-1, GM-2 і GM-4, причому для останнього матеріалу має бути максимальною і температура випалу (1350 °C). Беручи до уваги економічну сторону технології, оптимальними слід вважати композиції GM-2 і GM-4, на основі яких отримані керамічні матеріали з $\epsilon \approx 70,5$ і меншою температурою першого випалу 1300 °C на основі титанату барію і твердого розчину $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$.

4.3.4 Дослідження можливості використання розроблених матеріалів у градієнтних радіопоглинаючих композиціях

Суттєвою перевагою розроблених матеріалів є можливість регулювання їх діелектричної проникності залежно від температури першого випалу. Так, залежно від цієї температури для матеріалів складу GM-1 діелектрична проникність змінюється в межах 37...72, для зразків GM-2 $\varepsilon = 30...71$, для зразків GM-3 $\varepsilon = 26...63$ і для зразків GM-4 $\varepsilon = 21...71$. Зміна діелектричної проникності в таких досить широких межах дозволяє припустити, що ці матеріали можуть бути використані для багат шарових структур широко смугових радіопоглинаючих композицій.

Градієнтні радіопоглинаючі матеріали характеризуються структурою з кількістю шарів n з поступово змінюваними товщинами та електромагнітними властивостями (діелектрична та магнітна проникність, коефіцієнти поглинання і відбиття хвилі, хвильовий опір). Мета створення таких матеріалів – мінімізувати відбиття та максимально поглинути електромагнітну хвилю. Схематично градієнтний профіль чотиришарової радіопоглинаючої композиції показаний на рис. 4.20 [80].



Рисунок 4.20 – Схема дисипації електромагнітної хвилі в градієнтному радіопоглинаючому матеріалі

Співвідношення значень діелектричної проникності має бути таким: $\varepsilon_1 < \varepsilon_2 < \varepsilon_3 < \varepsilon_n$. Перший шар композиції має бути виготовлений з радіопрозорого матеріалу з низькою діелектричною проникністю і діелектричними втратами для узгодження хвильового опору повітря та

матеріалу. Інші шари виготовляються з діелектриків з відносно високою діелектричною проникністю (сегнетоелектрики, сегнетомагнетики та інші).

Для оцінки можливості використання дослідних матеріалів як функціональних шарів градієнтної радіопоглинаючої композиції необхідно, окрім їх діелектричної проникності, оцінити також і інші електромагнітні характеристики, які мають ключове значення. До них відносяться коефіцієнт затухання і відбиття електромагнітної хвилі, а також хвильовий опір.

Враховуючи, що діелектричні втрати дослідних керамічних матеріалів значно менші за одиницю (0,005), для приблизного розрахунку коефіцієнту затухання α була використана формула (2.6) та експериментально встановлені значення ε матеріалів на частоті 1 кГц (табл. 4.11). В табл. 4.12 наведені результати розрахунків коефіцієнту затухання дослідних матеріалів для діапазону надвисоких радіочастот.

Типові значення коефіцієнта затухання електромагнітної хвилі, згідно з літературними даними, знаходяться в межах: 1–10 Нп/м для слабопоглинаючих матеріалів, 10–100 для середньопоглинаючих (наприклад, полімери з домішками феритів або графіту) і 100–1000 Нп/м і більше для високоефективних радіопоглинаючих матеріалів. Виходячи з цього, можна вважати, що розроблені матеріали в основному поглинатимуть хвилю на середньому рівні і не можуть вважатися високоефективними. Але в той же час в матеріали складів GM-2, GM-3, GM-4 (1300 °C) і матеріал складу GM-1 (1350 °C) мають значення α , що вказують на ефективне поглинання ними хвилі з частотою 0,1 ГГц.

Визначення коефіцієнту відбиття електромагнітної хвилі RL (дБ) здійснювали за формулою (2.7), результати розрахунків наведені в табл. 4.13. Відомо, що для ефективного поглинання енергії хвилі значення коефіцієнту RL має бути менше -10 дБ, що означає, що менше 10 % енергії хвилі буде відбиватися від поверхні матеріалу [115]. Якщо $RL < -20$, то відбиватися буде менше 1 % енергії, що свідчитиме про дуже ефективне поглинання енергії електромагнітної хвилі.

Таблиця 4.12 – Результати розрахунків коефіцієнту затухання дослідних матеріалів

Шифр складу	Температура випалу зразків, °C	Коефіцієнт затухання α за частоти 0,1 ГГц (Нп/м)
GM-1	1250	72,8
GM-2		74,2
GM-3		88,6
GM-4		42,0
GM-1	1300	90,0
GM-2		138,7
GM-3		123,0
GM-4		139,1
GM-1	1350	141,0
GM-2		59,8
GM-3		52,0
GM-4		90,3

З даних табл. 4.13 виходить, що за цим показником при самостійному використанні дослідних керамічних матеріалів вони відбиватимуть більше 10 % енергії хвилі, що відносить їх до матеріалів середньої ефективності. В той же час в ряду значень коефіцієнта відбиття є ті, що випадають із загального ряду і менші за інші. Вони відносяться до матеріалів складів GM-2 і GM-3 з температурою першого випалу 1350 °C і GM-4 (1250 °C).

Результати визначення хвильового опору дослідних матеріалів за формулою (2.8) наведені в табл. 4.14.

Таблиця 4.13 – Коефіцієнти відбиття дослідних матеріалів

Шифр складу	Температура випалу зразків, °C	Коефіцієнт відбиття RL (дБ)
GM-1	1250	-2,90
GM-2		-2,85
GM-3		-2,60
GM-4		-3,82
GM-1	1300	-2,59
GM-2		-2,08
GM-3		-2,20
GM-4		-2,07
GM-1	1350	-2,06
GM-2		-3,18
GM-3		-3,40
GM-4		-2,59

В ідеальному випадку для мінімізації відбиття електромагнітної хвилі необхідно, щоб хвильовий опір наближався до цього показника для повітря ($Z_0 = 377 \text{ Ом}$). Можна побачити (табл. 4.14), що значення Z для розроблених матеріалів знаходяться на значно нижчому рівні (44,56 – 81,64 Ом). Це означає, що певна частина енергії хвилі буде відбиватися від поверхні матеріалу, що також підтверджують і значення коефіцієнтів відбиття (табл. 4.13). Але при використанні матеріалів як шарів градієнтної радіопоглинаючої композиції такий хвильовий опір є цілком прийнятним за умови застосування матеріалів як внутрішніх шарів з узгодженими між собою значеннями Z . Це узгодження передбачає плавний перехід хвильового опору між шарами, що зменшує відбиття хвилі на межах шарів. Якщо між шарами буде різкий стрибок Z , то виникне відбиття хвилі, яке погіршить поглинання. Створений градієнт дозволить хвилі поступово "увійти" в матеріал без сильного відбиття та оптимізувати широкосмугову роботу матеріалу.

Таблиця 4.14 – Хвильовий опір дослідних матеріалів

Шифр складу	Температура випалу зразків, °C	Хвильовий опір Z (Ом)
GM-1	1250	62,03
GM-2		61,41
GM-3		56,20
GM-4		81,64
GM-1	1300	55,74
GM-2		44,92
GM-3		47,70
GM-4		44,86
GM-1	1350	44,56
GM-2		68,40
GM-3		73,33
GM-4		55,68

Сумісний аналіз отриманих електромагнітних властивостей дозволяє зробити висновок, що в принципі усі розроблені матеріали є ефективними з точки поглинання електромагнітних хвиль радіочастотного діапазону, зокрема в області надвисоких частот (0,1 ГГц). Але їх ефективність і функціональне використання будуть різними, враховуючи різний рівень їх електромагнітних властивостей. Ті матеріали, що мають високі значення відносної діелектричної проникності на рівні 62–72,5 (склади GM-1 (1350 °C) і GM-2, GM-3, GM-4 (1300 °C)), будуть ефективно взаємодіяти з електромагнітним полем, поляризуватися і втрачати енергію електромагнітної хвилі краще. Умовно віднесемо їх до матеріалів першої групи. Високі значення ε зменшують хвильовий опір цих матеріалів ($Z = 44,56\text{--}47,7$ Ом), а це означає, що їх не можна використовувати як самостійні матеріали або як зовнішній шар градієнтного матеріалу. Значення коефіцієнту відбиття хвилі для цих матеріалів коливаються в межах від -2,06

до -2,2 дБ, що означає, що енергія хвилі частково відбиватиметься. Якщо прийняти, що коефіцієнт відбиття становитиме -2,13 дБ (середнє арифметичне наведених вище значень), то амплітуда відбитої від матеріалу хвилі становитиме 78 % падаючої хвилі. В енергетичному «еквіваленті» це становить ≈ 61 % - така кількість енергії хвилі відбивається, а 39 % поглинається матеріалом. Це свідчить про те, що такі матеріали хоч і не є ідеальними радіопоглиначами, але є досить ефективними. У багат шаровій структурі їх ефективність може бути ще вищою. Такі висновки підтверджуються також значенням коефіцієнта затухання, які для матеріалів, що розглядаються, знаходяться на рівні 123–141 Нп/м. Цей рівень затухання є високим і означає, що хвиля при проходженні крізь матеріал швидко втрачатиме енергію. Узагальнюючи вищезазначене, можна говорити про те, що матеріали складів GM-1 (1350 °C), GM-2, GM-3, GM-4 (1300 °C), які характеризуються високими значеннями діелектричної проникності і коефіцієнтів затухання хвилі, помірним хвильовим опором і прийнятним рівнем відбиття хвилі, можуть бути використані як радіопоглинаючі внутрішні шари у градієнтній структурі і мають потенціал для широко смугового застосування при оптимізації градієнту хвильового опору.

Друга група дослідних матеріалів – ті, що мають середній рівень діелектричної проникності (21,3–45,8), більший хвильовий опір ($Z = 55,74$ – $81,64$ Ом), менші значення коефіцієнтів затухання ($\alpha = 52,0$ – $90,3$ Нп/м за частоти 0,1 ГГц) і коефіцієнтів відбиття (від -2,59 до -3,82 дБ). До них відносяться матеріали усіх складів, отримані за температури 1250 °C, а також GM-1 (1300 °C), GM-2, GM-3, GM-4 (1350 °C). Наприклад, матеріали з $RL = -2,59$ дБ матимуть амплітуду відбитої хвилі 74 % від падаючої хвилі (55 % енергії хвилі). Ці самі показники для матеріалу з $RL = -3,82$ дБ становитимуть: амплітуда 64,4 % (41,5 % енергії хвилі). Тобто у порівнянні з матеріалами першої групи ці матеріали будуть ефективніше поглинати електромагнітні хвилі. Менші значення коефіцієнтів затухання, які свідчать про меншу швидкість поглинання хвилі, можуть вказувати на доцільність

використання шарів більшої товщини з цих матеріалів. Більший хвильовий опір і менше відбиття електромагнітної хвилі свідчать про краще узгодження з повітрям на вході в матеріал. З таких матеріалів простіше створити градієнтний профіль і можна досягти широкосмугового поглинання при правильному підборі товщини.

Важливим висновком з отриманих результатів є те, що будь-який з розроблених матеріалів може бути використаний як n -й шар у градієнтних радіопоглинаючих композиціях – як окремих, так і у вигляді покриттів. Але, враховуючи економічний аспект технології таких матеріалів, зокрема двоетапний випадок і високі температури синтезу, для практичного використання рекомендуються матеріали першої групи складів GM-2, GM-3, GM-4 (1300 °C) і другої групи складів GM-1, GM-2, GM-3, GM-4 (1250 °C). Для кращого узгодження хвильового опору матеріалів з повітрям і зменшення відбиття хвилі можуть бути рекомендовані окремі матеріали зі складу «високотемпературних» – GM-2 і GM-3 (1350 °C). На рис. 4.21 представлена схема градієнтної радіопоглинаючої композиції, яка являє собою один з варіантів комбінації розроблених матеріалів.

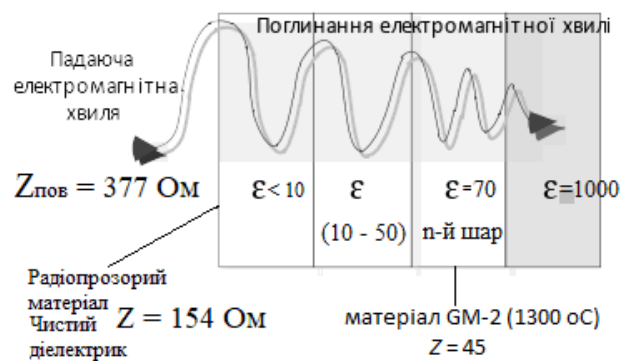


Рисунок 4.21 – Схема градієнтного профілю радіопоглинаючої композиції, запропонованої на основі експериментальних результатів

При правильному профілюванні градієнтної композиції з точки зору узгодження електромагнітних властивостей на основі розроблених складів можна отримати ефективний радіопоглинаючий композиційний матеріал або радіопоглинаюче покриття по кераміці.

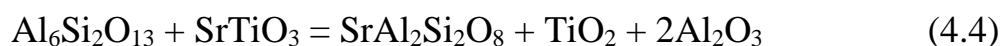
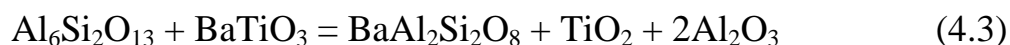
4.4 Опрацювання технологічних параметрів отримання композиційної керамічної плитки з використанням розроблених матеріалів як функціонального шару

З метою покращення захисних властивостей презентованих вище радіопоглинаючих матеріалів і розширення можливостей їх цільового використання на наступному етапі роботи були проведені дослідження щодо застосування матеріалів в якості функціонального шару в n -шаровій композиційній керамічній плитці. Така плитка розглядалася як конструкційний матеріал для захисту спеціальних приміщень від дії ЕМВ. Перевагами керамічної маси для виготовлення облицювальної плитки є те, що матеріал, отримуваний на її основі є типовим діелектриком, що гарно для його використання як діелектричної матриці композиційного матеріалу, а технологія виготовлення плитки є енергоощадною і базується на швидкісному випалі (20 хв) за відносно невисоких температур (не більше 1100 °C).

Важливою умовою при створенні композиційних матеріалів з керамічною матрицею і керамічним наповнювачем є відсутність їх хімічної взаємодії при термічній обробці. Як було встановлено в підрозділі 4.2 при дослідженні кераміки з BaTiO_3 -наповнювачем, останній активно взаємодіє зі славсонітом (матрицею) з утворенням нових фаз зі зниженою діелектричною проникністю. Утворення цілого ряду нецільових сполук ($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, $\text{Ba}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$, SrTiO_3) не дозволяє забезпечити заданий фазовий склад композитів. На відміну від BaTiO_3 -наповнювача, композиційні матеріали з використанням SrTiO_3 мають прогнозований фазовий склад і властивості та на цій підставі були визнані більш технологічними. Але слід мати на увазі, що такі висновки відносилися до матеріалів зі славсонітовою матрицею.

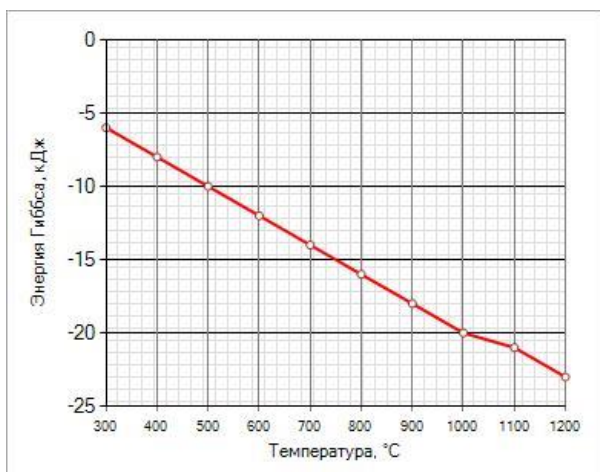
При використанні як матриці кераміки, що формується при випалі типової «плиточної» маси, слід проаналізувати можливість взаємодії

наповнювачів (BaTiO_3 , SrTiO_3) з тими кристалічними фазами, які утворюються при випалі саме такої маси. Виходячи з типового шихтового складу маси для виготовлення плитки [70] і температур випалу на рівні 1000–1100 °С, основними кристалічними фазами керамічного матеріалу плитки можуть бути реліктовий кварц SiO_2 і муліт $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Аналіз можливої взаємодії цих сполук з наповнювачами проводили за допомогою термодинамічних розрахунків відповідних реакцій, наведених нижче:

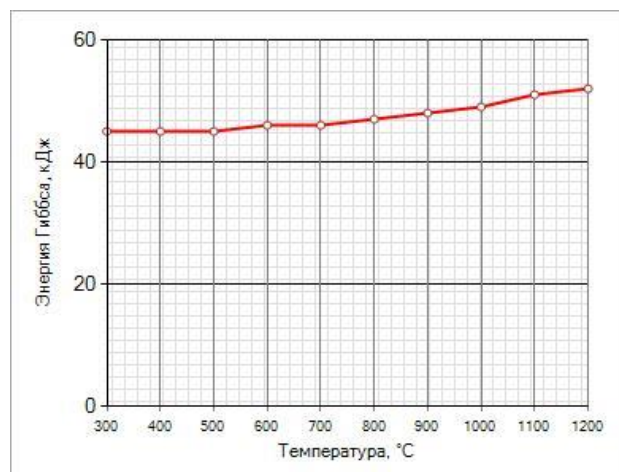


Результати розрахунків у вигляді температурної залежності енергії Гіббса реакцій наведені на рис. 4.22. З наведених залежностей можна зробити висновок про термодинамічну імовірність реакцій за участі BaTiO_3 як з кварцем, так і з мулітом. Реакція SrTiO_3 з кварцом термодинамічно не вигідна, а з мулітом – обмежена температурами нижче 1000 °С. Характер залежності $\Delta G = f(t)$ для реакції (4.4) свідчить про те, що зі збільшенням температури вірогідність її перебігу зменшується, і за температури трохи вище 1000 °С така взаємодія стає неможливою. Отже, з цього можна зробити висновок про очевидну доцільність використання саме SrTiO_3 як наповнювача в матриці, що формується в результаті випалу керамічної маси для виробництва облицювальних плиток.

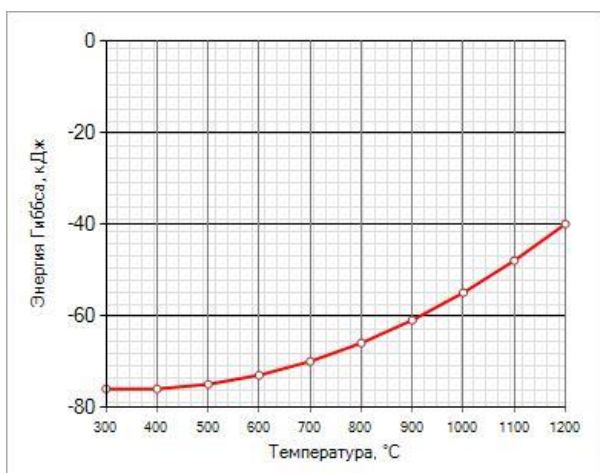
В ряді досліджень [115, 116] була продемонстрована доцільність використання карбіду кремнію SiC як електропровідної добавки для надання відповідних властивостей композиційній кераміці, отриманій на основі шихти для виготовлення облицювальної плитки. Авторами встановлено, що вихідна кількість SiC , яка забезпечує збереження значної частини добавки в



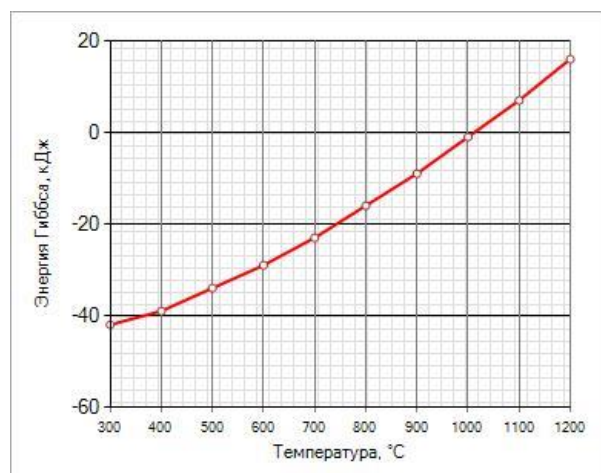
реакція (4.1.)



реакція (4.2)



реакція (4.3)



реакція (4.4)

Рисунок 4.22 – Залежність енергії Гіббса реакцій від температури

первісному стані після випалу, становить 30 мас. %. Стабільність наповнювача, а отже і фазового складу сприяє формуванню ефективного електропровідного каркасу в керамічній структурі, що, у свою чергу, забезпечує здатність матеріалу до ефективного екранування електромагнітного випромінювання.

На даному етапі досліджень була поставлена задача – дослідити можливість створення композиційної керамічної плитки, яка б складалася з *n*-шарів різних радіопоглинаючих матеріалів, та дослідження впливу виду і кількості добавок на фізико-механічні властивості готового виробу та його здатність поглинати електромагнітне випромінювання. На першому кроці

досліджували можливість отримання композиційної плитки з нормативними властивостями при використанні її як облицювального матеріалу спеціального призначення.

Як об'єкт використовували композиційну плитку з $n = 2$, в якій як функціональні радіопоглинаючі шари були використані окремі композиційні матеріали. Кожен з них являв собою матеріал, в якому в одну й ту саму керамічну матрицю додавали або SiC, або SrTiO_3 . Карбід кремнію виконував функцію електропровідної добавки, а титанат стронцію – сегнетоелектричної. Для формування керамічної матриці при випалі матеріалів була обрана маса для виготовлення облицювальної плитки типу «монопороза». Вибір саме такої маси був зумовлений необхідністю мінімізації температури та тривалості випалу, щоб відповідно мінімізувати вірогідність окислення і вигорання SiC, а також вірогідність взаємодії добавки з діелектричною матрицею. Розташування шарів у композиційній плитці схематично показано на рис. 4.23. В першому нижньому шарі в плиткову керамічну масу вводили 30 мас. % карбиду кремнію, в другий верхній шар вводили титанат стронцію в кількості 10–30 мас. %.

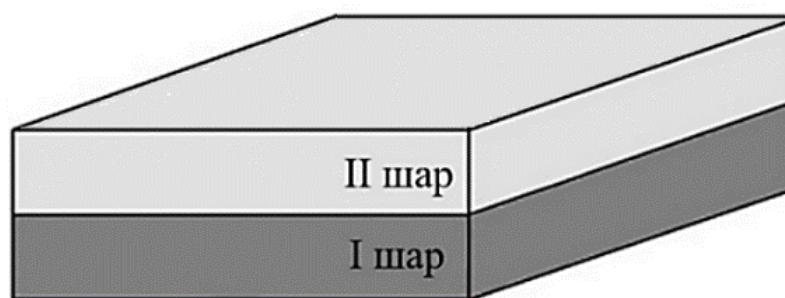


Рисунок 4.23 – Схематичне розташування шарів в плитці

Композиційну керамічну плитку отримували за технологічною схемою, представленою на рис. 4.24. Шихтовий склад сировинних композицій для отримання I та II шару керамічної плитки, приведений до 100 %, поданий в табл. 4.15.

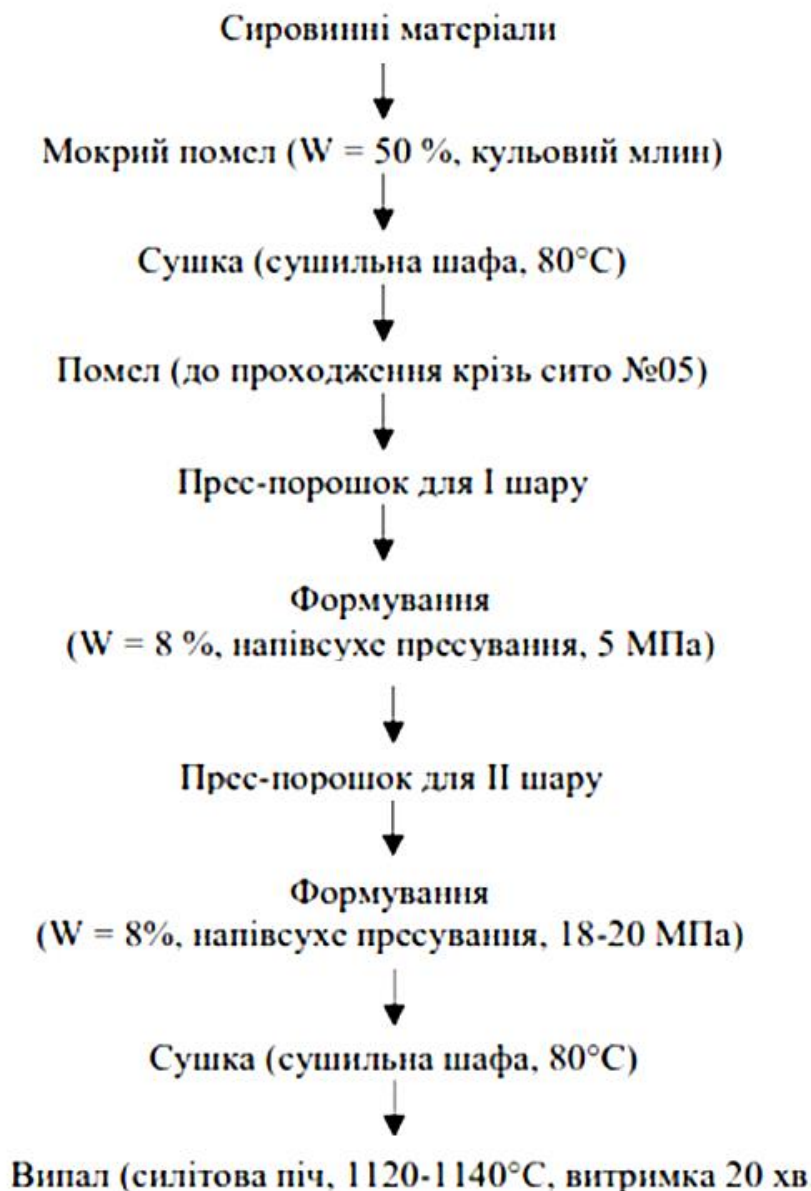


Рисунок 4.24 – Технологічна схема виготовлення композиційної керамічної плити

Базовий прес-порошок отримували мокрим сумісним помелом сировини згідно з рецептурою «монопорози» (глина – 41 мас. %, гранвідсіви – 12 мас. %, крейда – 5,5 мас. %, кварцовий пісок – 33,3 мас. %, плитковий бій – 8,2 мас. %). Отриманий шлікер висушували в сушильній шафі, подрібнювали вручну та просіювали крізь сито № 05. Для кращого зчеплення шарів, що формуються, застосовували поступове збільшення тиску пресування. Для фіксації першого шару порошок з вологістю 8 %

підпресовували за питомого тиску 5 МПа, після засипки порошку другого шару його формували за тиску 20 МПа. Використовували лабораторний гідравлічний прес ПРГ-10. Пресовки висушували у сушильній шафі до залишкової вологості не більше 1 %, після чого здійснювали однократний випал у силітовій печі за температур 1120–1140 °С з ізотермічною витримкою за максимальної температури протягом 20 хв.

Таблиця 4.15 – Шихтовий склад мас для отримання композитів

Найменування сировини	Масовий вміст матеріалів, мас %			
	І шар	ІІ шар		
		1	2	3
глина андріївська	29,9	37,3	33,6	30,0
гранітні відсів	8,8	10,9	9,8	8,7
крейда подрібнена	4,0	5,0	4,5	4,0
пісок кварцовий	24,3	30,3	27,3	24,3
плитковий бій	6,0	7,5	6,7	5,9
карбід кремнію	27,0	-	-	-
титанат стронцію	-	9,0	18,1	27,1

При використанні радіопоглинаючого виробу як облицювальної плитки важливо мати інформацію про такі нормативні властивості плиток, як водопоглинання і межа міцності при згині, які визначають категорію таких виробів. Результати визначення цих та інших пов'язаних з ними властивостей для двошарової плитки наведені в табл. 4.16. Шифр дослідних зразків містив наступну інформацію: перша цифра числової складової шифру вказує на кількість карбіду кремнію в керамічній масі (30 мас. %), а друга – на кількість титанату стронцію («1» – 10 % SrTiO_3 , «2» – 20 % SrTiO_3 , «3» – 30 % SrTiO_3).

Аналіз показників фізико-механічних властивостей зразків показав тенденцію до поступового зростання значень водопоглинання, пористості,

Таблиця 4.16 – Показники фізико-механічних властивостей композиційної плитки

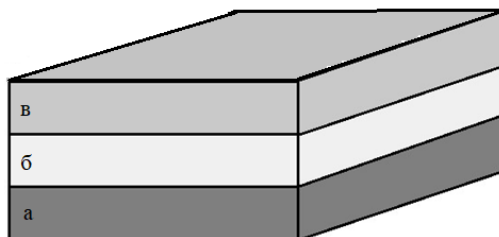
Шифр зразків	Водопоглинання W , %	Пористість P , %	Уявна густина ρ , г/см ³	Межа міцності при згині σ_{32} , МПа
КТ-31	6,71	14,51	2,14	23,8
КТ-32	6,84	14,90	2,16	26,5
КТ-33	6,92	15,12	2,18	26,4

уявної густини та межі міцності при згині зі збільшенням вмісту титанату стронцію в масі, але це зростання є вельми несуттєвим. Це вказує на те, що при використанні шихт з відносно невеликою кількістю пластичної глини (41 % в масі без добавок і пропорційно меншою кількістю в масах з добавками) фактором впливу на водопоглинання і механічну міцність будуть параметри формування (вологість порошку і тиск пресування) і температура випалу, а не склад умовно «непластичної» сировинної композиції. Такий висновок також підтверджує порівняння властивостей дослідної двошарової плитки з властивостями композиційного матеріалу складу «плиткова маса + 30 % SiC», для якого водопоглинання становить 6,2 %, пористість – 13,7 %, уявна густина 2,1 г/см³ і межа міцності при згині 17,2 МПа. За отриманими показниками фізико-механічних властивостей композиційна двошарова плитка може використовуватися як облицювальний матеріал групи ВПб згідно з ДСТУ Б В.2.7-282:2011 "Плитки керамічні. Технічні умови".

Встановлені позитивні результати щодо фізико-механічних властивостей двошарової композиційної плитки були далі використані при подальшій розробці радіопоглинаючої кераміки градієнтного типу з більшою кількістю шарів для покращення захисних властивостей.

Досліджувалася композиційна плитка з $n = 3$, такими самими наповнювачами, як і вище, але з тією відмінністю, що третім шаром в

композиції слугувала «плиточна» маса без усіляких добавок (як додатковий шар діелектрика). Схема накладання шарів у плитці показана на рис. 4.25.



a – I шар (30 мас. % SiC), b – II шар (10–30 мас. % SrTiO₃),
 v – III шар (без добавок).

Рисунок 4.25 – Схематичне розташування шарів в композиційній плитці

Лабораторні зразки отримували за схемою, наведеною на рис. 4.26.

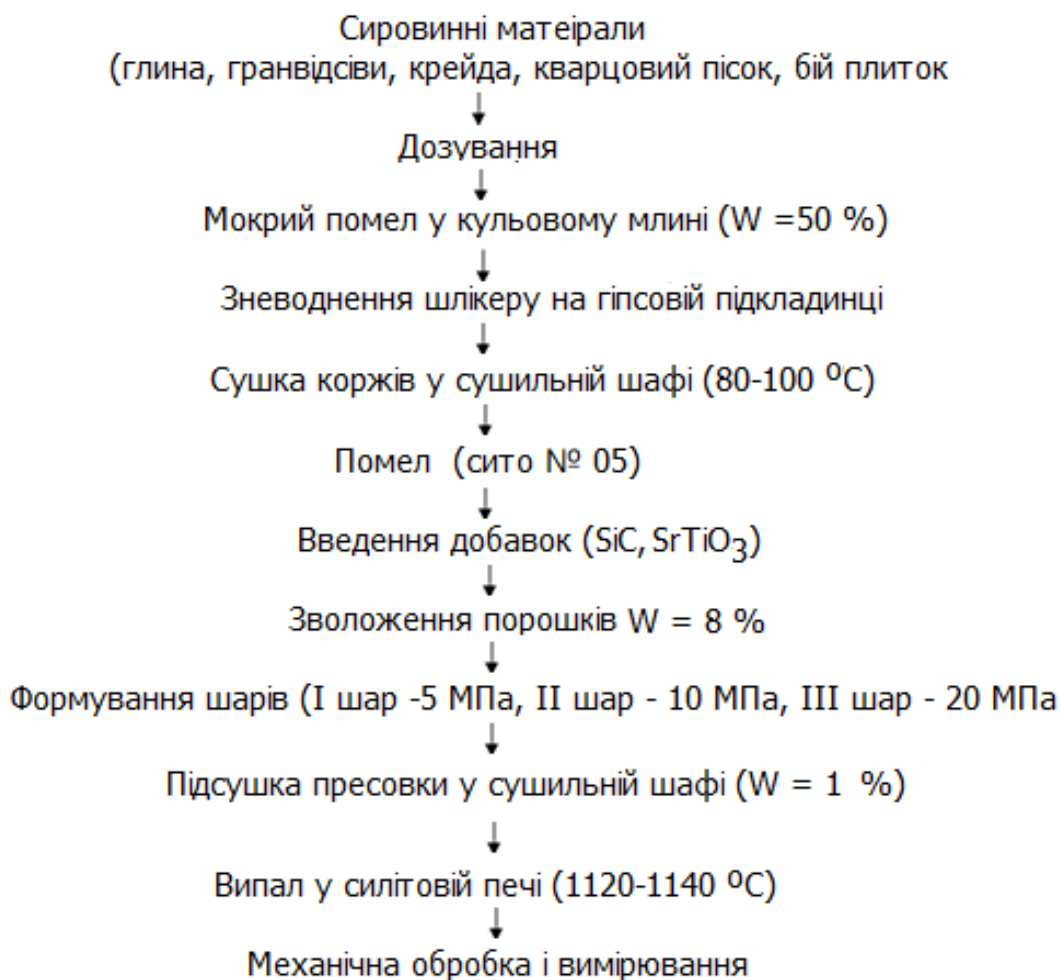


Рисунок 4.26 – Технологічна схема виготовлення композиційної керамічної плитки

Шифри зразків відрізнялися від попередніх аббревіатурою літер, замість шифру «КТ» було використано шифр «ККТС», що означало «кераміка з карбідом кремнію і титанатом стронцію». Як і в попередньому випадку, перша цифра числової складової шифру вказувала на кількість SiC, а друга – на кількість титанату стронцію («1» – 10 %, «2» – 20 %, «3» – 30 %).

Для отриманих тришарових керамічних зразків були досліджені такі їх електродинамічні властивості: коефіцієнт передачі електромагнітної хвилі ($K_{\text{пер}}$), коефіцієнт відбиття ($K_{\text{відб}}$) і коефіцієнт поглинання ($K_{\text{погл}}$), що були визначені в дБ. Означені властивості визначалися для частот 20 і 40 ГГц, що відповідає SHF (3 – 30 ГГц) і EHF (30 – 300 ГГц) діапазонам радіочастот за міжнародною класифікацією. Важливо, що ці діапазони більш адаптовані до спеціальних застосувань, зокрема військових. Результати визначення названих коефіцієнтів у порівнянні з одношаровою плиткою з 30 % вмістом SiC (шифр ККТС-30) представлені в табл. 4.17.

Таблиця 4.17 - Електродинамічні характеристики розроблених керамічних матеріалів

Шифр зразків	Частота, ГГц	$K_{\text{пер}}$, дБ	$K_{\text{відб}}$, дБ	$K_{\text{погл}}$, дБ
ККТС-30	20	-12,4	-3,8	-18,8
	40	-14,1	-5,2	- 21,1
ККТС-31	20	-12,1	-3,9	-20,1
	40	-13,7	-5,4	-23,6
ККТС-32	20	-11,8	-4,8	-20,5
	40	-13,3	-6,2	-25,8
ККТС-33	20	-11,6	-4,9	-20,7
	40	-13,4	-6,5	-25,9

Дані наведеної таблиці показують, що усі коефіцієнти мають частотну залежність: зі збільшенням частоти випромінювання значення коефіцієнтів зменшуються (абсолютні значення збільшуються). Також простежується залежність окремих коефіцієнтів і від складу II-го шару: зі збільшенням концентрації сегнетоелектричної добавки від 10 до 30 мас.% при майже незмінному рівні $K_{\text{пер}}$ відбувається зменшення значень $K_{\text{відб}}$ і $K_{\text{погл}}$, що позитивно відбивається на поглинанні радіохвиль. Аналіз отриманих даних свідчить про покращення поглинаючих властивостей композиційної керамічної плитки при введенні додаткового шару маси з титанатом стронцію. Однак, при збільшенні кількості SrTiO_3 від 20 до 30 мас. % суттєвих змін електродинамічних характеристик не спостерігається: коефіцієнт поглинання сягає -25,9 дБ при частоті 40 ГГц і знаходиться на рівні -20 дБ за частоти 20 ГГц. Отже, результати прямих досліджень електродинамічних показників дослідних матеріалів підтверджують правомірність використання розробленої композиційної керамічної плитки як матеріалу для послаблення ЕМВ в міліметровому діапазоні хвиль.

На завершальному етапі досліджень для обґрунтування технологічних параметрів отримання тришарової композиційної плитки був застосований повний факторний експеримент типу 2^3 . Факторами в цьому експерименті слугували: вміст сегнетоелектричної добавки SrTiO_3 в другому шарі плитки, температура та час випалу. Центром плану було обрано точку з наступними нульовими значеннями факторів: вміст титанату стронцію в середньому шарі – 25 мас. %, температура випалу – 1115 °C та тривалість витримки за максимальної температури 25 хв. Інтервал варіювання вмісту добавки дорівнює 5 мас. %, температури випалу – 15 °C, часу витримки за максимальної температури – 5 хв. Рисунок 4.27 ілюструє розташування дослідів експерименту в тримірному просторі.

Досліди проводилися після їх рандомізації згідно з планом експерименту, наведеним в табл. 4.18.

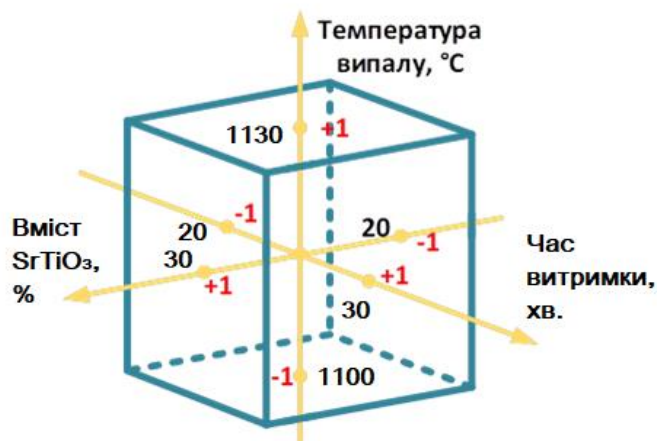


Рисунок 4.27 – Розташування дослідів експерименту типу 2^3 у тримірному просторі

Таблиця 4.18 – План експерименту у натуральному вигляді

Номер дослідів	Фактори в натуральному масштабі		
	Вміст SrTiO_3 , мас %	Температура випалу, °C	Час витримки, хв
	x	y	z
1	20	1100	20
2	30	1100	20
3	20	1130	20
4	30	1130	20
5	20	1100	30
6	30	1100	30
7	20	1130	30
8	30	1130	30

В ході експерименту визначались такі властивості радіопоглинаючої композиційної керамічної плитки, а саме: водопоглинання, коефіцієнт поглинання (за частоти 40 ГГц) та межа міцності при згині (табл. 4.19). Опис методик проведення відповідних вимірювань наведено в розділі 2. При проведенні експерименту використовували по три паралельні дослідів для відтворюваності результатів та оцінки похибки експерименту.

Таблиця 4.19 – Властивості матеріалів експериментальних складів

Шифр зразка	Властивості зразків		
	Водопоглинання W , %	Показник ослаблення потужності ЕМВ, % (частота 40 ГГц)	Межа міцності при згині σ , МПа
1	7,65	74,3	17,20
2	7,48	76,2	17,11
3	6,84	70,2	18,42
4	6,92	73,0	18,43
5	7,01	74,1	17,58
6	7,14	76,1	17,50
7	6,44	70,0	18,79
8	6,51	72,6	18,71

Слід зазначити, що для зручності технологічної інтерпретації результатів коефіцієнти поглинання, виміряні в дБ, були замінені на показник ослаблення потужності ЕМВ ($P_{\text{осл}}$), який подається у відсотках. Перерахунок значень амплітудного коефіцієнту поглинання у відповідні показники $P_{\text{осл}}$ здійснювали за прикладом, наведеним в роботі [117].

В результаті статистичної обробки експериментальних даних були отримані рівняння регресії, які адекватно (згідно з критерієм Фішера) описують дослідні залежності:

$$W = 6,999 + 0,014x - 0,321y - 0,225z + 0,022xy + 0,037xz + 0,22yz - 0,038xyz$$

$$P_{\text{осл}} = 73,313 + 1,163x - 1,863y - 0,112z + 0,188xy$$

$$\sigma_z = 17,968 - 0,030x + 0,62y + 0,177z + 0,011xy - 0,01xz - 0,015yz - 0,011xyz$$

У наведених рівняннях фактори наведені у кодованому вигляді, для їх переведу в натуральні значення використані вирази:

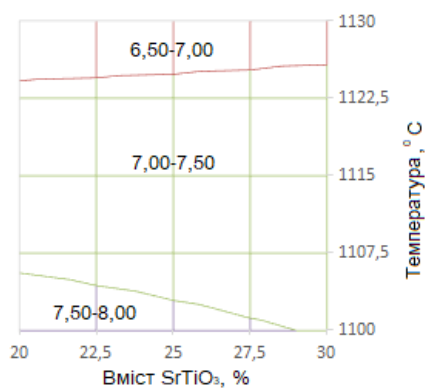
$$x = \frac{\text{Вміст } SrTiO_3 - 25}{5},$$

$$y = \frac{\text{Температура випалу, } ^\circ\text{C} - 1115}{15},$$

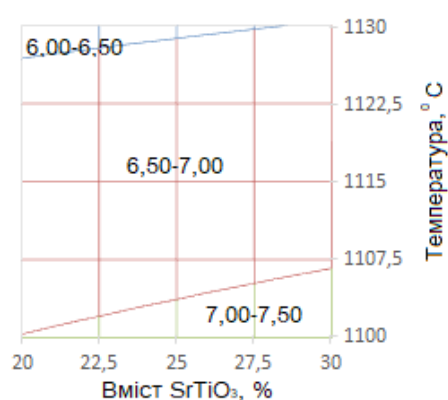
$$z = \frac{\text{Час витримки при максимальній температурі випалу, } ^\circ\text{C} - 25}{5}.$$

Рівняння регресії дозволяють оцінити вплив технологічних параметрів на властивості. Так, можна зробити висновок, що збільшення вмісту титанату стронцію незначно збільшує водопоглинання і погіршує механічну міцність. Протилежним є вплив температурно-часового параметру – при збільшенні температури і тривалості випалу відбувається покращення механічної міцності разом зі зниженням водопоглинання. Якщо аналізувати вплив факторів на коефіцієнт ослаблення потужності, то фактор вмісту сегнетоелектричної добавки суттєво впливає на цей показник, збільшуючи поглинання хвилі при збільшенні кількості самої добавки. При цьому досить вагомим є фактор температури випалу, збільшення якої призводить до погіршення показника ослаблення потужності хвилі. Так само діє і тривалість витримки, але в меншому ступені. Графічну інтерпретацію залежностей, представлених рівняннями регресії, наведено на рис. 4.28.

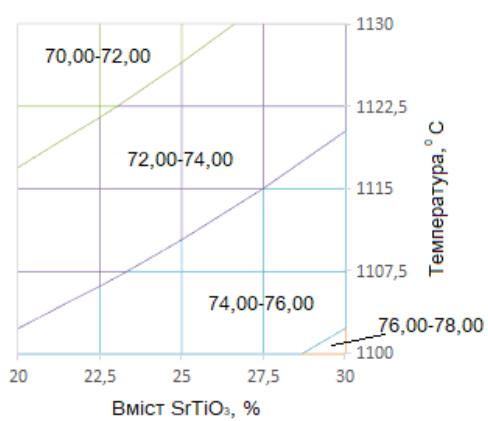
Проаналізувавши графічні залежності з урахуванням усіх властивостей, можна заключити, що для забезпечення необхідних показників цільових характеристик (максимальні $P_{\text{осл}}$ і σ_{32}) оптимальними параметрами слід вважати такі: вміст титанату стронцію в матеріалі 28–30 мас. %, температура випалу – 1100 °C, витримка – 20 хв. За таких параметрів отримана композиційна тришарова керамічна плитка, яка відповідає вимогам до радіопоглинаючих матеріалів та до характеристик, що висуваються до облицювальних керамічних плиток класу В_{пв} за ДСТУ Б В.2.7-282:2011: водопоглинання 7–7,5 %, межа міцності при згині ≈ 18 МПа і показник



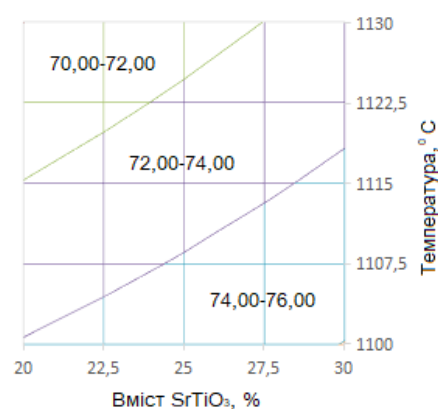
водопоглинання (20 хв витримки)



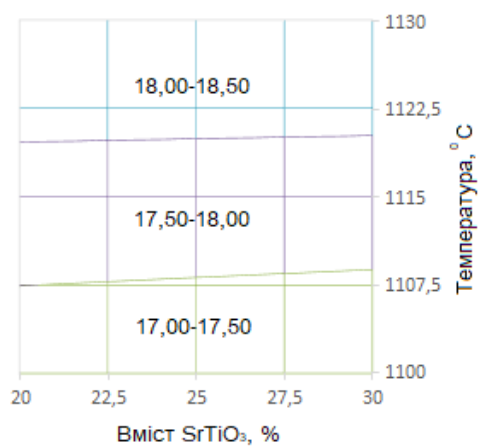
водопоглинання (20 хв витримки)



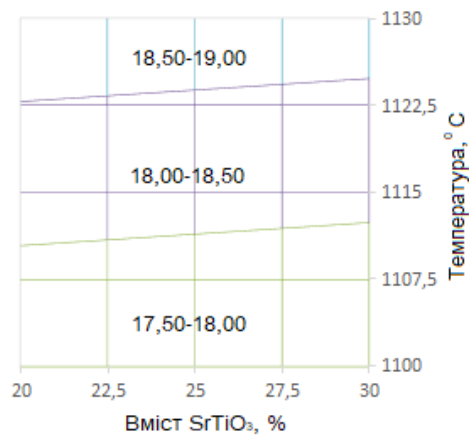
показник ослаблення потужності
(20 хв)



показник ослаблення потужності
(30 хв)



межа міцності при згині (20 хв)



межа міцності при згині (30 хв)

Рисунок 4.28 – Вплив технологічних параметрів отримання композиційної плитки на її властивості

ослаблення потужності електромагнітної хвилі 76–78 %. При необхідному рівні поглинання ЕМВ (не менше 50 % за товщини матеріалу 6–10 мм) можна заключити, що розроблена композиційна плитка буде служити ефективним засобом маскування спеціальних об'єктів від засобів радіорозвідки противника. Також розроблені матеріали можуть бути ефективними для зниження інтенсивності електричної складової електромагнітного поля всередині приміщень, розташованих у зонах впливу джерел радіовипромінювання.

4.5 Висновки за розділом

Досліджені технологічні параметри отримання і діелектричні характеристики композиційних керамічних матеріалів на основі синтезованої діелектричної матриці славсоніту і сегнетоелектричної добавки титанату стронцію. Встановлено, що отримання композиційних матеріалів з водопоглинанням на рівні 1,5 – 4,2 % і регульованими значеннями діелектричної проникності ($\varepsilon = 20 \dots 60$) забезпечується комбінуванням означених цільових фаз у вихідних композиціях в межах 10–90 мас. % і зміною температури випалу в межах 1350 – 1400 °С.

Розроблені композиційні матеріали на основі славсонітової матриці і сегнетоелектричної добавки титанату барію. Визначено, що регулювання діелектричної проникності таких керамічних композитів можливо в межах 14,7 – 44,5 при водопоглинанні, яке залежно від складу композиції змінюється від мінімального 2,1 % до максимального 11 %. Наповнювач BaTiO_3 не є інертним по відношенню до славсонітової матриці і за досліджених температур випалу (1270–1450 °С) активно взаємодіє з нею з утворенням кристалічних фаз зі зниженими показниками діелектричної проникності, що обумовлює нижчий рівень показників діелектричної проникності композитів у порівнянні з матеріалами типу «славсоніт–титанат стронцію». Встановлений факт впливу структурного фактору матеріалів, зокрема розміру кристалів титанату барію, на їх властивості: зі збільшенням розміру

кристалів діелектрична проникність матеріалів зростає і навпаки. Рекомендовано використання SrTiO_3 в керамічних матрицях, зокрема славсонітового складу, як наповнювача, що є інертним до матриці та забезпечує прогнозований фазовий склад і властивості композитів.

Досліджені рецептурно-технологічні параметри отримання, фазовий склад і провідні властивості радіопоглинаючих керамічних матеріалів, склади яких відносяться до розрізу $\text{BaTiO}_3\text{--SrTiO}_3\text{--SiO}_2$ системи $\text{BaO--SrO--TiO}_2\text{--SiO}_2$. Встановлено, що формування цільових фаз BaTiO_3 і SrTiO_3 в матеріалах залежить від складу композицій і температури випалу; основу фазового складу становлять SrTiO_3 , BaTiO_3 та їх тверді розчини ($\text{Ba}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{TiO}_3$ і $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$). Визначені діапазони значень діелектричної проникності ($\varepsilon = 62\text{--}72,5$ і $\varepsilon = 21,3\text{--}45,8$), за якими двофазні матеріали розділені на дві групи і рекомендовані для використання як функціональних шарів радіопоглинаючих градієнтних матеріалів варіативного профілю за діелектричними та електромагнітними властивостями (хвильовим опором, коефіцієнтами затухання і відбиття ЕМВ). До практичного використання рекомендовані двофазні керамічні радіопоглинаючі матеріали, отримані за температур випалу $1250\text{ }^\circ\text{C}$ ($\varepsilon = 21,3\text{--}45,8$) і $1300\text{ }^\circ\text{C}$ ($\varepsilon = 62\text{--}72,5$).

Експериментально підтверджена гіпотеза стосовно можливості застосування розроблених матеріалів як ефективного функціонального шару в композиційній керамічній плитці для захисту спеціальних приміщень від дії ЕМВ. Визначені технологічні параметри отримання тришарової композиційної плитки на основі маси «монопороза» з двома функціональними шарами (SiC - 30 % і SrTiO_3 28–30 %) з температурою випалу $1100\text{ }^\circ\text{C}$ і витримкою 20 хв. Готовий виріб відповідає вимогам до радіопоглинаючих матеріалів та до характеристик, що висуваються до облицювальних керамічних плиток класу В_{пв} за ДСТУ Б В.2.7-282:2011: водопоглинання 7–7,5 %, межа міцності при згині $\approx 18\text{ МПа}$ і показник ослаблення потужності електромагнітної хвилі 76–78 % і буде служити ефективним засобом маскування спеціальних об'єктів від засобів радіорозвідки противника.

ВИСНОВКИ

На основі проведеного наукового дослідження, присвяченого вирішенню актуальної науково-прикладної задачі створення радіопоглинаючої композиційної кераміки з необхідними фізико-механічними та електродинамічними властивостями для маскування спеціальних об'єктів, отримані такі науково обґрунтовані результати.

Теоретично обґрунтований вибір базових оксидних систем для створення діелектричних керамічних матриць та сегнетоелектричних наповнювачів радіопоглинаючих матеріалів заданого складу. Вивчений субсолідусний стан систем $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ і $\text{SrO-BaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ як основи синтезу матриць і наповнювачів заданого фазового складу (славсоніт, титанати стронцію і барію). На основі аналізу потрібних підсистем побудована теоретична діаграма стану системи $\text{SrO-BaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$, досліджений переріз $\text{BaTiO}_3\text{-SrTiO}_3\text{-SiO}_2$ з визначенням довжин коннод, топологічного графу взаємозв'язку елементарних трикутників, їх площ і ступеня асиметрії. Надано характеристику фаз даного перерізу, імовірність їх існування і визначена область складів для синтезу цільових фаз титанатів барію та стронцію для отримання радіопоглинаючої кераміки з підвищеною температурою експлуатації.

Проведені дослідження з отримання композиційних радіопоглинаючих матеріалів різного типу з регульованими значеннями діелектричної проникності, двофазних керамічних матеріалів на основі титанату барію-стронцію і матеріалів градієнтного типу з використанням розроблених композитів як функціональних шарів. Встановлені рецептурно-технологічні параметри отримання композиційної кераміки на основі славсонітової матриці і добавки титанату стронцію зі співвідношенням «матриця-наповнювач» від 1:9 до 4:1 і регульованими значеннями діелектричної проникності в межах $\varepsilon = 20 - 60$ (1 кГц), яка має водопоглинання 0,5 – 4,1 % (1350 °C) і 0,5 – 1,4 (1400 °C), відкриту пористість 2,0 – 11,8 % (1350 °C) і 2 – 4 (1400 °C).

Розроблена композиційна кераміка зі змінним співвідношенням

«славсонітова матриця– BaTiO_3 -наповнювач» в межах від 1:1 до 9:1 і регульованими значеннями діелектричної проникності ($\epsilon = 14,7 - 44,5$ за частоти 1 кГц), яка характеризується водопоглинанням 6,5 – 7,5 % (1300 °C) і 2,0 – 6,0 (1350 °C) та відкритою пористістю 14,8 – 18,6 % (1300 °C) і 9,7 – 15,0 (1350 °C).

Розроблені технологічні параметри отримання двофазної кераміки на основі титанату барію-стронцію з температурою випалу 1250 – 1350 °C, регульованими значеннями діелектричної проникності (21,3 – 72,5), хвильового опору (44,5 – 81,6 Ом), коефіцієнту відбиття електромагнітної хвилі (від -2 до -3,8 дБ), коефіцієнту затухання хвилі (52 – 141 Нп/м) для її використання як функціональних шарів градієнтної радіопоглинаючої композиції заданого профілю.

Опрацьовані технологічні параметри отримання композиційної радіопоглинаючої керамічної плитки з карбідом кремнію в першому шарі і титанату стронцію у другому шарі у встановлених кількостях, температурою швидкісного випалу 1100 °C, яка за значеннями водопоглинання ~ 7 % і межі міцності при згині ~ 18 МПа відноситься до плиток класу $\text{В}_{\text{ШБ}}$ і має показник ослаблення потужності хвилі 76 – 78 % (40ГГц). Розроблена композиційна плитка може використовуватися як ефективна складова пасивної системи захисту спеціальних об'єктів при її універсальному застосуванні як всередині, так і ззовні приміщення.

Розроблені технологічні схеми отримання радіопоглинаючих композиційних керамічних матеріалів з використанням керамічних матриць і наповнювачів різних типів, які можуть служити основою промислових технологій з окремими уточненнями, включаючи конкретизацію необхідного виробничого обладнання та розрахунок продуктивності.

Результати дисертації впроваджені у навчальний процес кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей Національного технічного університету «ХПІ», використані при підготовці бакалаврів і магістрів, а також при виконанні держбюджетної науково-дослідної роботи кафедри.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Лісачук Г.В. Функціональна кераміка. Керамічні матеріали, що захищають від електромагнітного випромінювання: монографія. Харків: ТОВ «Планета-Прінт», 2013. 280 с.
2. Бабак В. П., Байса Д. Ф., Різак В. М. Конструкційні та функціональні матеріали: навч. посіб у 2 част. К.: Техніка, 2003. 368 с.
3. Офіційний сайт маркету вимірювальних приладів «SIMVOLT». Ефективні засоби захисту від електромагнітних полів. URL: https://simvolt.ua/efektivni-zasobi-zakhistu-vid-elektromagnitnikh-poliv-zberezhit-zdorovya-svoyikh-ditey/?srsltid=AfmBOoqfLaaf2g5VkZSf4Ei_LiRCxNuLVrj2xg0-eZE0j9wenkDQdqYh (дата звернення 15.04.2022).
4. Kotsuka Y. Electromagnetic Wave Absorbers: Detailed Theories and Applications. Hoboken (USA): John Wiley & Sons Inc., 2019. 336 p. URL: <https://www.wiley.com/en-us/Electromagnetic+Wave+Absorbers%3A+Detailed+Theories+and+Applications-p-9781119564126> (дата звернення 11.03.2025).
5. More C., Alsayed Z., Badawi M., Thabet A., Pawar P. Polymeric composite materials for radiation shielding: a review. *Environmental Chemistry Letters*. 2021. – V. 19, No 3. P. 2057–2090.
6. Fadzidah I., Mansor H., Zulkifly A., Ismayadi I., Rodziah N., Idza R. Recent developments of smart electromagnetic absorbers based polymer-composites at gigahertz frequencies. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2016. Vol. 405. P. 197–208.
7. Electromagnetic wave absorber of siliconcarbide fibers: пат. 4507354 США, МКІ В 32 В 7/00. № 06477249; заявл. 21.03.83; опубл. 26.03.85., 16 с.
8. Романова О.О. Склокристалічні феритвмісні покриття по кераміці спеціального призначення: автореф. дис. канд. техн. наук. Харків, 2011. 20 с.
9. Лисачук Г.В., Трусова Ю.Д., Щукина Л.П., Федоренко Е.Ю., Кривобок Р.В. Использование техногенного отхода при создании радиопоглощающего покрытия. *Композиційні матеріали: тези допов. III Міжнар. наук.-техн.*

конф. (Київ, 5–24 квітня 2004 р.). К.: ІВЦ “Видавництво «Політехніка»”, 2004. С. 44.

10. Лисачук Г.В., Трусова Ю.Д., Кривобок Р.В., Щукіна Л.П., Федоренко Е.Ю., Белостоцкая Л.А. Использование железосодержащих промышленных отходов для керамических материалов, экранирующих ЭМИ. *Енергозберігаючі технології. Застосування відходів промисловості в будівельних матеріалах та будівництві: тези допов. II Міжнар. наук.-практ. конф. (Київ, 25–28 травня 2004 р.).* К.: Пульсари, 2004. С. 77.

11. Лисачук Г.В., Кривобок Р.В., Лисачук Л.Н., Щукина Л.П., Федоренко Е.Ю., Емаева О.А.. Влияние магнитных и немагнитных добавок на свойства облицовочной керамики. *Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут».* 2005. № 51. С. 168 – 173.

12. Лисачук Г.В., Щукина Л.П., Романова О.А., Цовма В.В. Разработка технологических параметров термообработки ферритсодержащих покрытий по керамике. *Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности: тез. докл. Междунар. науч.-техн. конф. (Харьков, 23–24 апреля 2008 г.).* Харьков: Каравелла. 2008. С. 52–54.

13. Композиция для получения электропроводящего покрытия: пат. 2034883 Российская Федерация: МПК С 09 D 5/24. № 488767/05; заявл. 12.04.90; опубл. 10.05.95, 5 с.

14. Shinkareva E. V., Safonova A. M. Conductive paint smade from nickel-plated glassmicrospheres. *Glass and Ceramics.* 2007. Vol. 6455. P. 316–317.

15. Roy N. Berechnungund Messungvondunnen Einschicht- und Zweischicht absorbieren fur elektromagnetische Wellenim Frequenzbereich von 4-200 MHz. *Z. Angew. Phys.* 1965. Vol. 19, № 4. P. 303–310.

16. Amin M. B., James J. R. Techniques for Utilization of Hexagonal Ferrites in Radar Absorbers . *Radio and Electronic Eng.* 1981. Vol. 51, № 5. P. 209–225.

17. Superwide band waveabsorber: пат. 3623099 США: MKI H 01 Q 17/00. № 3623099D; заявл. 17.11.69; опубл. 23.11.71, 12 с.

18. Laminated electromagnetic wave absorber: пат. 5323160 США: MKI H 01

Q 17/00. № 07915052; заявл. 16.07.92; опубл. 21.06.94, 14 с.

19. Tsutoaka T., Ueshima M., Tokunaga T. Frequency Dispersion and Temperature Variation of Complex Permeability of Ni-Zn Ferrite Composite Materials. *Journal of Applied Physics*. 1995. Vol. 78, № 6. P. 3983-3991.

20. Microwave absorber: пат. 4003840 США: MKI B 65 D 43/00. №20757640; заявл. 12.05.75; опубл. 18.01.77. 12 с.

21. Wideband interference absorber and technique for electromagnetic radiation: пат. 3680107 США, MKI H 01 Q 17/00. № 3680107D; заявл. 11.04.1967; опубл. 25.07.72. 18 с.

22. Muhammad Zain Ul Abidin, Muhammad Ikram, Sawaira Moeen, Ghazanfar Nazir, Mohammed Benali Kanoun, Souraya Goumri-Said. A comprehensive review on the synthesis of ferrite nanomaterials via bottom-up and top-down approaches advantages, disadvantages, characterizations and computational insights. *Coordination Chemistry Reviews*. 2024. Vol. 520. P. 216158.

23. Taheri-Ledari R., Mehdi Salehi M., Esmailzadeh F., Mohammadi A., Kashtiaray A., Maleki A. A brief survey of principles of co-deposition method as a convenient procedure for preparation of metallic nanomaterials. *Journal of Alloys and Compounds*. 2024, Vol. 980. P. 173509.

24. Meng F., Wanga H., Huanga F., Guoa Y., Wanga Z., Huib D., Zhou Z. Graphene-based microwave absorbing composites: A review and prospective. *Composites*. 2018. Vol. 137. P. 260–277.

25. Shao R., Wang F., Yang S., Jin J., Li G. Preparation of Hollow Porous Carbon Nanofibers and Their Performance and Mechanism of Broadband Microwave Absorption. *Materials*. 2022. Vol. 15. P. 7273.

26. Houbi A., Aldashevich Z.A., Atassi Y., Bagasharova S., Telmanovna Z., Saule M., Kubanych K. Microwave absorbing properties of ferrites and their composites: A review. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2021. Vol. 529. P. 167839.

27. Aherrao D.S., Singh C., Srivastava A.K. Review of ferrite-based microwave-absorbing materials: Origin, synthesis, morphological effects,

dielectric/magnetic properties, composites, absorption mechanisms, and optimization. *Journal of Applied Physics*. 2022. Vol. 132. P. 240701.

28. Golovan L. A., Timoshenko V.Yu., Kashkarov P.K. Optical properties of porous-system-based nanocomposites. *Physics-Uspekhi*. 2007. Vol. 50. PP. 6. 595.

29. Витовтов К. А., Булгаков А. А. Аналітичний метод дослідження електродинамічних властивостей періодичних структур з магнітними шарами. *Радіофізика та електроніка*. 2005. Т.10. №3. С. 428–434.

30. Hierl R., Neujahr H., Sandl P. Military Aviation. *Information Ergonomics*. 2012. P. 159–195.

31. Ibrahim Abdalla, JunyiCai, Wei Lu, Jianyong Yu, Zhaoling Li, Bin Ding Recent progress on electromagnetic wave absorption materials enabled by electrospun carbon nanofibers. *Carbon*. 2023. Vol. 213. P. 118300.

32. Ušáková M., Ušák E., Ďurišová E., Dosoudil R., Dobročka E., Šoka M. Polymer composites with magnetically active Eu-substituted Ni-Zn ferrite fillers. *Materials Today Chemistry*, 2024. Vol. 38. P. 102056.

33. Осинувий Г. Г., Субач В. П., Биков В. М., Колчигін М. М. Зниження радіолокаційної помітності літальних апаратів за допомогою Stealth-технологій. *Озброєння та військова техніка*. 2018. № 2(18). С. 71–74.

34. Najim M., Smitha P., Agarwala V., Singh D. Design of light weight multi-layered coating of zinc oxide–iron–graphite nano-composites for ultra-wide Bandwidth microwave absorption. *Journal of Material Science: Materials in Electronics*. 2015. Vol. 26. PP. 7367–7377 (2015).

35. Rusly S.N., Matori K.A., Ismail I., Abbas Z., Awang Z., Zulkimi M., Idris F., Zaid M., Zulfikri N.D. Microwave absorption properties of single- and double-layer coatings based on strontium hexaferrite and graphite nanocomposite. *Journal of Material Science: Materials in Electronics*. 2018. Vol. 29. PP. 14031–14045.

36. Min D. Enhanced Microwave Absorption Performance of Double-Layer Absorbers Containing BaFe₁₂O₁₉ Ferrite and Graphite Nanosheet Composites. *Journal of Electronic Materials*. 2020. Vol. 49. P. 819–825.

37. Singh C., Bai Y., Mishra S. Narang S.B., Ghimire M., Aherrao D., Dhruv P.,

Jotania R., Singh J. Exploitation of dielectric properties of ferrite composites for microwave absorber applications: complex permittivity, real-imaginary impedance, geometrical thickness, and reflection loss parameters. *Applied Physics A*. 2022. Vol. 128, article 820. URL <https://link.springer.com/article/10.1007/s00339-022-05974-3> (дата звернення: 30.12.2024).

38. Praveena K., Jagadeesha Gowda G.V., El-Denglawey A., Jagadeesha Angadi V. Manganese ferrite-polyaniline nanocomposites for microwave absorbers in X band. *Journal of Electronic Materials*. 2022. Vol. 33. P. 5678–5685.

39. Ramesh T., Sadhana K., Praveena K. Enhanced microwave absorbing properties of manganese zinc ferrite: polyaniline nanocomposites. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2023. Vol. 34. P. 1245.

40. Praveena K., Bououdina M. Tunable Microwave Absorbing Properties of $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{PANI}$ Nanocomposites. *Journal of Electronic Materials*. 2020. Vol. 49. P. 6187–6198.

41. Rui-Ting Ma, Huai-Yu Shang, Xiao Wang, Dan Jiang. Dielectric, magnetic and microwave absorbing properties of polyaniline- $\text{Co}_{0.7}\text{Cr}_{0.1}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ composites. *Rare Metals*. 2017. Vol. 36. P. 118–122.

42. Копань В. С. Композиційні матеріали: монографія. Київ: Унів. вид-во "Пульсари", 2004. 200 с.

43. Wood V.E., Austin A.E. Possible Applications for Magnetoelectric Materials. *Magnetoelectric Interaction Phenomena in Crystals*. 1974 P. 181-193.

44. Лисачук Г.В., Щукина Л.П., Кривобок Р.В., Емаева О.А. Влияние токопроводящих добавок на электрофизические свойства облицовочной керамики. *Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут»*. 2005. № 25. С. 163 – 166.

45. Лисачук Г.В., Кривобок Р.В., Федоренко Е.Ю., Щукина Л.П., Лисачук Л.Н., Тимофеева Ю.А., Белостоцкая Л.А., Трусова Ю.Д. Разработка композиционных покрытий по керамике, экранирующих электромагнитные излучения. *Вестник науки и техники*. 2005. № 4 (23). С. 55 – 60.

46. Лисачук Г.В., Щукина Л.П., Кривобок Р.В., Емаева О.А.,

Радькова Е.А., Цапко Н.С. Получение полупроводящих облицовочных керамических материалов, экранирующих ЭМИ. *Технология и применение огнеупоров и технической керамики: тезисы докл. Междунар. конф. (Харьков, 26–27 апреля 2005 г.)*. Харьков: «Каравелла», 2005. С. 54.

47. Дзюндзюк Б.В., Маслов П.Н., Дзюндзюк В.Б. Теорія та практика електромагнітної безпеки ергатичних систем: навч. посіб. Харків: ХТУРЕ, 1998. 176 с.

48. Сердюк В.Р., Христич А.В., Лемешев В.С. Пути использования дисперсных металлических шламов. *Збірник наукових праць Міжнар. наук.-практ. конф. «Енергозберігаючі технології. Застосування відходів промисловості в будівельних матеріалах та будівництві»*. 2004. С. 119-126.

49. Meng W., Yuping D., Shunhua L., Xiaogang L., Zhijiang J. Absorption properties of carbonyl-iron/carbon black double-layer microwave absorbers. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2009. Vol. 321. P. 3442–3446.

50. Ящишин Й.М., Вахула Я.І., Жеплинський Т.Б., Козій О.І. Технологія скла у трьох частинах. Ч. III. Технологія скляних виробів: підручник. Львів: Растр-7, 2011. 416 с.

51. Сытник Р.Д., Киуила И.Г., Игнатюк О.А., Сытник С.А. Нанесение оксидно-металлических покрытий на алюмооборотное стекло. *Стекло и керамика*. 1994. № 2. С. 7-9.

52. Laminated electromagnetic wave absorber: пат. 5323160 США: MKI H 01Q 17/00. № 07915052; заявл. 16.07.1992; опубл. 21.06.1994, 3 с.

53. Electromagnetic wave absorberfor VHE to UHF Band: пат. 5179381 США: MKI H01Q 17/00. № 07775042; заявл. 11.11.1991; опубл. 12.01.1993; 4 с.

54. Ignatiev A.A. Magnetoelectronics of Microwaves and Extremely High Frequencies in Ferrite Films. *Springer, LLC*. 2009. 333 p.

55. Bhushan B. Nanotribology and nanomechanics: anintroduction. Berlin: SpringerScience + BusinessMedia, GmBH, 2008. 1516 p.

56. Zeng A., Xiong W., Wang C., Zhou Q. Structure and properties of BaFe₁₂O₁₉ coated fly ash cenospheresby sol-gel process. *Journal Wuhan University*

of Technology. Mater. Sci. Ed. 2006. № 21 (3). P. 129 – 131.

57. Wide band type electromagnetic wave absorber: пат. 5446459 США: MKI H 01Q 17/00 . № 08225754; заявл. 11.04.1994; опубл. 29.08.1995, 4 с.

58. Li Xiangcheng. Effect of particle size and concentration on microwave-absorbing properties of $Cu_xCo_{2-x}Y$ ($x=0,1$) hexaferrite composites. *Journal of American Ceramic Society*. 2006. № 89(4). P. 1450 – 1452.

59. Electromagnetic-power-absorbing composite comprising a crystalline ferromagnetic layer and a dielectric layer, each having a specific thickness: пат. 5925455 США: MKI B 65 D 81/34. № 08906028; заявл. 04.08.1997; опубл. 20.07.1999, 4 с.

60. Журавльова Л. В., Бондар В.М. Електроматеріалознавство: підручник. К.: Грамота, 2006. 312 с.

61. Шевель Д.М. Электромагнитная безопасность. К.: БЕК⁺, 2002. 432 с.

62. Скачков В.О., Бережна О.Р., Белоконь Ю.О. Високотемпературні композиційні матеріали на основі вуглецю і кераміки: монографія. Запоріжжя: ЗДІА, 2016. 301 с.

63. Wolfram Höland, George H. Beall. Glass – ceramic Technology: eBook. Hoboken, New Jersey Wiley Westervill, Ohio *American Ceramic Society*, 2020. 422 p. URL: <https://books.google.com.ua/books?id=a3uoDwAAQBAJ&pg=PA383&dq=Ceramic+technology&hl=ru&sa=X&ved=2ahUKEwiOt4Golf33AhWOvYsKHZ6jBIkQ6AF6BAgFEAI#v=onepage&q=Ceramic%20technology&f=false> (дата звернення: 16.02.2024).

64. Леонтьєв В.О., Бевз С.В., Видмиш В.А. Електротехнічні матеріали: навч. посіб. Вінниця: ВНТУ, 2013. 122 с.

65. Кривобок Р.В. Теоретичні основи технології керамічних матеріалів на основі системи $RO-Al_2O_3-SiO_2$ для авіакосмічної техніки: автореф. дис. докт. техн. наук. Харків, 2024. 40 с.

66. Захаров А.В. Радіопрозорі керамічні матеріали на основі системи $SrO-Al_2O_3-SiO_2$: автореф. дис. канд. техн. наук. Харків, 2018. 20 с.

67. Хімічна технологія тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів у

прикладах і задачах: навч. посіб.: у 2 ч. / НТУ «ХПІ». Харків: «Підручник НТУ «ХПІ»», 2015. Ч. 2: Фізико-хімічні системи, фазові рівноваги, термодинаміка, ресурсо- та енергозбереження в технології ТНСМ / за ред. М. І. Рищенка. 336 с.

68. Офіційний сайт кафедри кераміки, вогнетривів, скла та емалей Національного технічного університету «ХПІ». URL: <https://web.kpi.kharkov.ua/ceramic/uk/instrumentarij-2/> (дата звернення 03.04.2025).

69. Кравчук С.О., Афанасьєва Л.О., Міночкін Д.А., Кравчук І.М. Поширення радіохвиль в зоні покриття безпроводових мереж зв'язку. Теоретичні основи та приклади розв'язання задач: навч. посіб. Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2020. 107 с.

70. Кривобок Р.В. Керамика для защиты от электромагнитного излучения: дисс.канд. техн. наук. Харьков, 2007. 205 с.

71. ASTM Diffraction data cards and alphabetical grouped numerical index of X-ray diffraction data. – Philadelphia, 1977.

72. Брановицкая С. В., Медведев Р. Б., Фиалков Ю. Я. Вычислительная математика в химии и химический технологии: учебник. Киев: Вища школа, 1986. 216 с.

73. Винарский М. С., Лурье М. В. Планирование эксперимента в технологических исследованиях: монография. Киев: Техніка, 1975. 168 с.

74. Lisachuk G., Kryvobok R., Zakharov A., Tsovma V., Lapuzina O. Influence of complex activators of sintering on creating radiotransparent ceramics is $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2015. № 3. PP. 10–15.

75. Shukla A. Development of a critically evaluated thermodynamic database for the systems containing alkaline-earth oxides. *Genie metallurgique*. 2012. № 1. 349 p.

76. Лісачук Г.В., Кривобок Р.В., Волощук В.В. Вивчення технологічних параметрів отримання цельзіанової та славсонітової кераміки за одностадійною технологією. Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Серія:

Інноваційні дослідження у наукових роботах студентів. 2022. № 2 (1364). С.3–7.

77. Phase Equilibria Diagrams of Oxide Systems NIST Standart Reference Database 31 [Електронний ресурс] – 1 електрон. опт. диск (CD-ROM): колор.; 12 см. – (ACerS-NIST Phase Equilibria Diagrams CD-ROM Database v.3.1.0, 2006). – Систем. вимоги: 128 Mb; 200 Mb available HDD; CD-ROM Windows 98/Me/2000/NT/XP. – Назва с титул. екрану.

78. Рыщенко М.И., Питак Я.Н., Федоренко Е.Ю., Лисюткина М.Ю., Бурик О.А. Строение системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ и ее значение для производства термически і химически стойкой керамики. *Вопросы химии и химической технологии*. 2015. Т 3(101). С. 73–79.

79. Пітак Я.М., Лісачук Г.В., Подчасова К.В., Білостоцька Л.О., Трусова Ю.Д., Кривобок Р.В. Дослідження субсолідусної будови системи $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$. *Восточно-европейский журнал передовых технологий*. 2016. Вип. 2/6 (80). С.71–76.

80. Lisachuk G., Kryvobok R., Pitak Ya., Lapuzina O., Gusarova I., Lisachuk L., Grebenyuk A. Ceramics with adjustable dielectric properties based on the system $\text{SrO-TiO}_2\text{-SiO}_2$. *Pzegląd elektrotechniczny*. 2018. № 1. PP. 163–166.

81. Пітак Я.М., Лісачук Г.В., Кривобок Р.В., Пітак О.Я., Чиркіна М.А., Гребенюк А.П., Карпутін Б.О. Будова системи $\text{SrO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ і значення її в технології технічної кераміки *Збірник наукових праць ПАТ «УкрНДІ вогнетривів ім. А. С. Бережного*. 2017. № 117. С. 160–166.

82. Шабанова Г.Н., Логвинков С.М., Корогодская А.Н., Христич Е.В., Иващенко М.Ю., Костыркин О.В. Барийсодержащие тугоплавкие материалы специального назначения: монографія. Харків: ФЛП Бровин А.В., 2018. 292 с.

83. Liu B., Wang X., Zhang R., Li L. Energy storage properties of ultrafine grained $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$ -based ceramics sintered at low temperature. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017. Vol. 691. PP. 619–623.

84. Guixia Dong, Shuwang Ma, Jun Du, Jiandong Cui. Dielectric properties and energy storage density in ZnO-doped $\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3$. *Ceramics International*.

2009. Vol. 35. PP. 2069–2075.

85. Appendino P., Appendino-Montorsi M. Studies in the system BaO–SrO–SiO₂. *Annali di Chimica*. 1969. № 8–9. C.59.

86. Brisi C., Appendino P. Phase in system BaO–SrO–SiO₂. *Science*. 1966. № 1. P. 369.

87. Roy N. Berechnung und Messung von dunnen Einschicht- und Zweischichtabsorbern für elektromagnetische Wellen im Frequenzbereich von 4-200 MHz. *Zeitschrift für Angewandte Physik*. 1965. V. 19. № 4. P. 303 – 310.

88. Лісачук Г.В., Кривобок Р.В., Волощук В.В., Масаликін Р.А., Кривобок Н.А. Хімічна стійкість цельзіанової кераміки в кислотних і лужних реагентах. *Наукові дослідження з вогнетривів та технічної кераміки*. 2021. Т. 121. С. 129–139.

89. Zongwei Tong, Huiming Ji, Xiaolei Li, Zhengdao Liu. Preparation of monoclinic celsian glass-ceramic by a solid-state reaction of the BaO-Al₂O₃-SiO₂ eutectic glass, BaAl₂O₄ and SrAl₂O₄. *Ceramics International*. 2019. Vol. 45. P. 16698-16702.

90. Лисачук Г.В., Кривобок Р.В., Захаров А.В., Федоренко Е.Ю., Трусова Ю.Д. Перспективные радиопрозрачные керамические материалы для ракетной и космической техники. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ»*. 2014. № 28 (1071). С. 72-79.

91. Long Huang, Shihua Ding, Xinkan Yan, Tianxiu Song, Yun Zhang. Structure and microwave dielectric properties of BaAl₂Si₂O₈ ceramic with Li₂O-B₂O₃ sintering additive. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020. Vol. 820. P. 1-27.

92. Sung Y.-M., Kim S. Mechanical properties of off-stoichiometric BaO·Al₂O₃·2SiO₂ glass-ceramics. *Journal of Materials Science Letters*. 1999. Vol. 18. P. 1657-1660.

93. El-Meliegy E.A.M., Abdel-Hameed S.A.M. Enstatite-celsian glass ceramics. *Materials Characterization*. 2005. Vol. 55. P. 28-35.

94. Федоренко О.Ю., Приткіна М.С., Чефранов Є.В. Радіопрозора кераміка на основі сподумена, славсоніта та цельзіана для літальних апаратів.

Неорганічне матеріалознавство. URL: <https://core.ac.uk/download/pdf/162867067.pdf> (дата звернення 15.03. 2025).

95. Лісачук Г.В., Кривобок Р.В., Волощук В.В. Вивчення технологічних параметрів отримання цельзіанової та славсонітової кераміки за одностадійною технологією. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ»*. Серія: Інноваційні дослідження у наукових роботах студентів. 2022. № 2 С. 3–7.

96. Lisachuk G., Kryvobok R., Zakharov A. et al. Optimization of the compositions area of radiotransparent ceramic in the $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system. *Przegląd Elektrotechniczny*. 2017. № 3 (92). P. 79–82.

97. Лісачук Г.В., Кривобок Р.В., Волощук В.В. Технологічні особливості отримання радіопрозорої кераміки на основі славсоніту. В кн.: *Ресурсо- та енергозберігаючі технології в хімічній промисловості*. 2022. С. 85–101.

98. Lisachuk G., Kruvobok R., Pitak Ya., Lapuzina O., Gusarova I., Lisachuk L., Grebenchuk A. Ceramics with adjustable dielectric properties based on the system $\text{SrO-TiO}_2\text{-SiO}_2$. *Przegląd elektrotechniczny*. 2018. № 1. P. 163–166.

99. Lichtenecker, K. Die Dielectrizitatskonstante naturlicher und Kunstlicher Mischkorper [Text] // *Physik Z.* – 1926. – B. 27. – P. 115-255.

100. Fuentes S., Zarate R. Syntesisand characterization of BaTiO_3 nanoparticles in oxygen atmosphere. *Journal of Alloys and compounds*. 2010. Vol. 505. P. 568-572.

101. Hiroki M. Synthesis and dielectric properties of nanocrystalline barium titanate and silver/barium titanate particles. *Ceramic Materials for Electronics: Processing, Properties and Applications*. 2008. Vol. 5. P.1-97.

102. Kenjiro Gomi Tanaka, Hidehiro Kamiya. Effect of mixing on sol-gel syntesis of barium titanate ultrafine particles muratamanufacturing. *Ceramic Society of Japan*. 2004. № 22 P. 177-185.

103. Maria de Andrade Gomes, Lucas Gonçalves Magalhães, Alexandre Rocha Paschoal. An eco-friendly method of batio3 nanoparticle synthesis using coconut water. *Hindawi Journal of Nanomaterials*. 2018. Vol. 2018. P. 1-7.

104. Lazarevi Z., Romcevi N., Vijatovi M.. Characterization of Barium

Titanate Ceramic Powders by Raman Spectroscopy. *Proceedings of the Tenth Annual Conference of the Materials Research Society of Serbia*. 2009. Vol. 115 No. 4. P. 808-810.

105. Kambale K.R., Kulkarni A.R.. Synthesis of barium titanate powder using nano sized titania. *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*. 2014. Vol. 3, Issue 6.

106. Pavlovic V. P., Stojanovic B. D.. Synthesis of BaTiO_3 from a Mechanically Activated BaCO_3 - TiO_2 System. *Science of Sintering*. 2008. Vol. 40. P. 21-26.

107. Md. Jawed Ansaree, Shail Upadhyay. Thermal analysis of formation of nano-crystalline BaTiO_3 using $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ and TiO_2 . *Processing and Application of Ceramics*. 2015. Vol.9, № 4. P.181–185.

108. Biglar M., Gromada M.. Effect of synthesis conditions on properties of barium titanate piezoelectric ceramics. *Electroceram*. 2008. Vol. 20. P. 225–229.

109. Шабанова Г.М., Христич Е.В., Логвинов С.М., Васютин Ф.А. Субсолидусное строение системы BaO-SrO-TiO_2 . *Вопросы химии и химической технологии*. 2010. № 2. С. 126-128.

110. Полотай А., Рагуля А. Структурологічні основи створення нанокристалічної кераміки на основі титанату барію. *Вісник Прикарпатського університету ім. В. Стефаника. Серія «Хімія»*. 2002. Вип. 3. С. 3–14.

111. Христич Е.В., Шабанова Г.Н., Логвинков С.Н., Резинкин О.Л., Тищенко С.В. Синтез сегнетокерамических материалов на основе композиций системы BaO-SrO-TiO_2 . *Вестник Национального технического университета «ХПИ»*. 2008. № 41. С. 169-174.

112. Лісачук Г.В., Кривобок Р.В., Шумейко В.М., Тур Ю.І., Волощук В.В. Термодинамічний аналіз хімічної стійкості керамічних матеріалів на основі системи $\text{RO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. *Інтегровані технології та енергозбереження*. 2022. № 2. С. 33-44.

113. Ku Noor Dhaniah Ku Muhsen, Rozana Aina Maulat Osman, Mohd Sobri Idris . Colossal permittivity and dielectric behaviour of $(\text{Nb}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_2$ and

(Ta_{0.5}Fe_{0.5})_{0.1}Ti_{0.9}O₂ ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2023. Vol. 34. Art. № 777.

114. Чефранов Є.В. Радіопрозорі керамічні матеріали на основі системи BaO–SrO–Al₂O₃–SiO₂: дис. доктора філософії. Харків, 2020. 199 с.

115. Лісачук Г. В., Сахненко М. Д., Пітак Я. М., Кривобок Р.В., Майстат М.С., Захаров А.В., Волощук В.В, Сарай В.В. Створення електропровідної композиційної кераміки на основі облицювальної плитки з додаванням SiC. *Наукові дослідження з вогнетривів та технічної кераміки. Збірник наукових праць*. 2021. № 121. С.121-128.

116. Лісачук Г. В., Кривобок Р. В., Захаров А. В., Майстат М. С., Волощук В. В., Сарай В. В. Технологія виготовлення радіопоглинаючої кераміки. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ»*. Серія: Інноваційні дослідження у наукових роботах студентів. 2021. № 2 (1362). С. 9-14

117. Кривобок Р.В. Теоретичні основи технології керамічних матеріалів на основі системи RO-Al₂O₃-SiO₂ для авіакосмічної техніки. Харків, 2024. 408 с.

ДОДАТОК А

Список публікацій здобувача за темою дисертації

1. Кривобок Р.В., Пітак Я.М., Лісачук Г.В., Волощук В.В., Кудій М.О., Баглай В.Ю. Спряжені реакції в багатокомпонентній системі $\text{SrO-BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. *Питання хімії та хімічної технології*. 2024. № 5. С. 138-145. (Scopus (A), Україна).
2. Lisachuk G.V., Bahlai V.Yu. Technology for the manufacture of composite radio-absorbing ceramics. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ»*. Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. 2025. № 1(13). С. 74-79. (Б).
3. Лісачук Г.В., Баглай В.Ю. До питання до створення композиційних керамічних матеріалів. *Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля*. № 4 (290). 2025. С. 57-62. (Б).
4. Баглай В.Ю., Лісачук Г.В., Кривобок Р.В., Каламурза О.Г., Рудніченко С.В., Молочко С.М.. Композиційні керамічні матеріали для маскування військових об'єктів. *XV Міжнародної науково-практичної конференції магістрантів та аспірантів*: тез. доп. (Харків, 01–03 грудня 2021 р.). Харків: НТУ «ХПІ». 2021. С. 357 – 358.
5. Baglay V.Y., Lisachuk G.V., Kryvobok R.V., Gdovin P.O. Compositional ceramic materials for masking military objects. *Chemistry, physics and technology of surface: Abstract Book of participants of Ukrainian Conference with International Participation* (Kyiv, 19-20 October 2022). 2022. P. 28.
6. Лісачук Г.В., Пітак Я.М., Кривобок Р.В., Майстат М.С., Волощук В.В., Сарай В.В., Кривобок А.В., Баглай В.Ю. Технологія отримання двошарової радіопоглинаючої керамічної плитки. *Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я*: тез. доп. XXXI Міжнар. наук.-прак. конф. MicroCAD-2023. (Харків, 17–20 травня 2023 р.). Харків: НТУ «ХПІ». 2023. С. 578.
7. Гайко А.В., Лісачук Г.В., Кривобок Р.В., Лебедев В.В., Волощук В.В., Сарай В.В., Кривобок А.В., Баглай В.Ю. Дослідження радіопоглинальних

керамо-полімерних композиційних матеріалів. *Теоретичні та практичні дослідження молодих вчених: матеріали XVII Міжнар. наук.-прак. конф. магістрантів та аспірантів.* (Харків, 28–30 листопада 2023 р.). Харків: НТУ «ХПІ». 2023. С. 439.

8. Sarai V.V., Lisachuk G.V., Kryvobok R.V., Voloshchuk V.V., Baglai V.Yu., Maistat M.S., Kryvobok A.V. Study of morphological features of electrically conductive composite carbide-silicon ceramics. *Nanotechnology and nanomaterials: Abstract Book of participants of the International research and practice conference (NANO-2023).* (Bukovel, 16–19 August 2023). Kyiv: LLC APF POLYGRAPH SERVICE. 2023. P.414.

9. Баглай В.Ю., Кривобок Р.В., Захаров А.В., Волощук В.В., Рищенко О.С., Кривобок А.В. Технологія отримання нікель-цинкового фериту з високою діелектричною проникністю. *Теоретичні та практичні дослідження молодих вчених: матеріали XVIII Міжнар. наук.-прак. конф. магістрантів та аспірантів.* (Харків, 19–22 листопада 2024 р.). Харків : НТУ «ХПІ». 2024. С. 647-648.

10. Лісачук Г.В., Кривобок Р.В., Федоренко О.Ю., Волощук В.В., Баглай В.Ю., Загородній В.В., Кривобок А.В., Рищенко О.С. Вивчення технологічних аспектів отримання керамополімерних матеріалів на основі титанату стронцію. *Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: тез. доп. XXXII Міжнар. наук.-прак. конф. MicroCAD-2024.* (Харків, 22–25 травня 2024 р.). Харків: НТУ «ХПІ». С. 604.

11. Bahlai V.Y., Lisachuk G.V., Krivobok R.V., Voloshchuk V.V. Preparation of composite materials with radio-absorbing properties. *Chemistry, Physics and Technology of Surface: book of abstracts of Ukrainian Conference with International Participation.* (Kyiv, 29-30 May 2024). 2024. P. 88.

12. Kryvobok R.V., Zakharov A.V., Voloshchuk V.V., Baglai V.Yu., Sarai V.V., Permyakov K.V., Humenny I.I. Technology for producing electrically conductive ceramic multilayer tile. *Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: тез. доп. XXXIII Міжнар. наук.-прак. конф.*

MicroCAD-2025, (Харків, 14-17 травня 2025 р.) Харків: НТУ «ХПІ». 2025. С. 682.

13. Kryvobok R.V., Zakharov A.V., Voloshchuk V.V., Bahlai V.Yu., Humennyi I.I. Study of the effect of strontium titanate concentration on electrodynamic characteristics in composite ceramics. *Chemistry, Physics and Technology of Surface: Book of abstracts of Ukrainian Conference with International Participation*. (Kyiv, 28-29 May 2025) Kyiv: Academician of NAS of Ukraine. 2025. С. 101.

14. Лісачук Г. В., Кривобок Р. В., Волощук В.В., Сарай В.В., Баглай В.Ю. Технологічні особливості отримання радіопоглинаючої кераміки. *Механіка та машинобудування*, 2023. № 1. С. 143-149 (ДСК) інв. № 686.

15. Кривобок Р.В., Лісачук Г.В., Волощук В.В., Захаров Р.В., Кривобок А.В., Баглай В.Ю. Композиційні радіопоглинаючі матеріали на основі феромагнітних сполук: монографія. Одеса: Видавничий дім «Гельветика», 2025. С.104.

ДОДАТОК Б



АКТ
впровадження результатів дисертаційної роботи
аспіранта кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей
Національного технічного університету «ХПІ» Баглая Володимира
Юрійовича на тему «Композиційні керамічні матеріали для маскуванню
військових об'єктів» при виконанні держбюджетної НДР «Новітні
керамополімерні композиційні матеріали для радіолокаційного і
тепловізійного маскуванню об'єктів військової техніки різного
призначення» (ДР № 0124U000673)

Комісія у складі: завідувача НДЧ доцента, д.т.н. КРИВОБОКА Р.В., наукового керівника держбюджетної теми М9207 д.т.н., проф. ФЕДОРЕНКО О.Ю. та заступника завідувача кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей к.т.н., доц. НАГОРНОГО А.О. провела аналіз поточного етапу виконання НДР «Новітні керамополімерні композиційні матеріали для радіолокаційного і тепловізійного маскуванню об'єктів військової техніки різного призначення» і визначила, що матеріали дисертації БАГЛАЯ В.Ю. на тему «Композиційні керамічні матеріали для маскуванню військових об'єктів» використані при дослідженнях за етапом «Розробка теоретичних основ і технологічних принципів енергоощадного синтезу сполук-наповнювачів, що відрізняються за спектральними характеристиками, та обґрунтування складу полімерної матриці для отримання керамополімерних композитів».

Здобувачем проаналізовані механізми поглинання енергії хвилі різними видами матеріалів, здійснено ґрунтовний вибір феритів для низькочастотного діапазону випромінювання, а також титанатів для частотного діапазону 6–15 ГГц, досліджені властивості різних видів наповнювачів. До результатів поточного етапу НДР залучені дані термодинамічного аналізу реакцій фазоутворення цільових сполук в базових оксидних системах і прогнозних розрахунків діелектричних характеристик матеріалів, які обумовлюють їх функціональні властивості.

Окремі результати досліджень Баглая В.Ю. викладені в монографії, опублікованій у співавторстві: Кривобок Р.В., Лісачук Г.В., Волощук В.В., Захаров Р.В., Кривобок А.В., Баглай В.Ю. «Композиційні радіопоглинаючі матеріали на основі феромагнітних сполук». Одеса: Видавничий дім «Гельветика», 2025, 104 с.

Голова комісії:

Руслан КРИВОБОК

Члени комісії:

Олена ФЕДОРЕНКО

Андрій НАГОРНИЙ

ДОДАТОК В



Проректор НТУ «ХП»
доктор технічних наук, професор

Андрій МАРЧЕНКО

2025 р.

ДОВІДКА

про впровадження результатів дисертаційної роботи
аспіранта кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей
Національного технічного університету «ХП» Баглая Володимира
Юрійовича на тему «Композиційні керамічні матеріали для маскуванню
військових об'єктів»

В дисертації Баглая В.Ю. розроблені практичні склади і технології одержання радіо поглинаючих композиційних керамічних матеріалів із заданими електродинамічними характеристиками, які призначені для спеціальних застосувань.

Наукові результати дисертаційної роботи Баглая В.Ю. впроваджені у навчальний процес кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП» при викладанні дисциплін «Хімічна технологія тонкої і технічної кераміки», «Дослідження процесів формування та структурно-фазових особливостей функціональних силікатних матеріалів», «Розробка силікатних матеріалів технічного, ювелірного та медичного призначення», а також при підготовці випускних кваліфікаційних робіт. У навчально-методичне забезпечення означених дисциплін як довідкові дані введені результати геометро-топологічного аналізу системи $\text{SrTiO}_3\text{--BaTiO}_3\text{--SiO}_2$ та фазові співвідношення в базовій системі $\text{SrO--BaO--TiO}_2\text{--SiO}_2$, методики визначення електромагнітних та електродинамічних властивостей композиційних керамічних матеріалів за різних частот випромінювання і технологічні параметри отримання матеріалів заданого фазового складу.

Результати досліджень Баглая В.Ю. мають практичне значення при підготовці бакалаврів та магістрів в галузі знань G – «Інженерія, виробництво та будівництво» за спеціальністю G1 – «Хімічні технології та інженерія»

Директор ННІ Хімічних технологій
та інженерії, д-р техн.наук, професор

Ігор РИЩЕНКО

Завідувачка кафедри технології
кераміки, вогнетривів, скла та емалей,
д-р техн.наук, професор

Олена ФЕДОРЕНКО

Вірно: Вчений секретар

Максим МАЛЬКО