

ДО ПИТАННЯ ПРО СТВОРЕННЯ РАДІОПРОЗОРИХ КЕРАМІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ СИСТЕМИ $RO - Al_2O_3 - SiO_2$

*Лісачук Г. В., Кривобок Р. В., Зінченко С. В., Чефранов Є. В.,
Пітак Я. М., Волощук В. В., Захаров А. В., Майстат М. С.*

Вступ

Радіопрозорі матеріали – це переважно неметалеві матеріали, що забезпечують пропускання електромагнітного випромінювання радіочастотного діапазону ($10^5 - 10^{12}$ Гц) при мінімальному його відбитті. Поширюючись в об'ємі цих матеріалів, електромагнітне випромінювання (ЕМВ) створює змінне електричне поле, енергія якого мінімально перетворюється на теплову енергію [1].

Проблема створення головних обтічників нерозривно пов'язана з синтезом матеріалів, здатних виконувати захисну функцію та забезпечувати надійний радіозв'язок літальних апаратів (ЛА), а також з розробкою технології їх виробництва та проектування оптимальних конструкцій за ваговими і радіотехнічними параметрами.

У сучасних ЛА використовуються деталі, створені на базі склопластиків, керамічних матеріалів, ситалів і вуглепластиків. Величезну нішу в певному класі облаштування ЛА займають склопластики, але проблеми, пов'язані з подальшим їх вдосконаленням, повною мірою не вирішені до теперішнього часу. Незважаючи на значний прогрес в індустрії полімерних композиційних матеріалів, принципового поліпшення характеристик обтічників з композиційних матеріалів, у порівнянні з кварцовою керамікою, отримати не вдається.

Кварцова кераміка нині обґрунтовано зайняла передове місце серед матеріалів для радіопрозорих обтічників надшвидкісних ЛА. Однак порівняно невисока міцність і низький температурний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР) ускладнюють проектування високонавантажених, відповідальних елементів літальних апаратів з кварцової кераміки [2].

Одним з важливих завдань при створенні обтічників з композиційних і керамічних матеріалів, є розробка ефективної конструкції з'єднання обтічника з корпусом літального апарату. Крихкий характер руйнування, велика чутливість кераміки до концентраторів напруг, низькі властивості міцності на зріз і зминання ускладнюють застосування традиційних способів з'єднань. Істотна різниця значень ТКЛР металів і кераміки вимагає розробки та застосування спеціальних конструктивних рішень, здатних компенсувати різницю розширення з'єднувальних елементів при підвищених температурах експлуатації для запобігання виникненню додаткових напружень.

Таким чином, проектування обтічників ЛА є комплексним завданням по розробці матеріалу, технології виготовлення та оптимізації конструкції, що забезпечує виконання вимог складної прикладної задачі [3].

Вимоги до радіопрозорих керамічних матеріалів

Згідно узагальненим літературним даним [4 – 9] головними вимогами до керамічних радіопрозорих матеріалів є низькі значення діелектричних властивостей, а саме значення діелектричної проникності в межах від 2 до 10 та значення тангенса кута діелектричних втрат в межах 10^{-4} – 10^{-2} в області надвисоких частот. Нижче наведені основні властивості до радіопрозорих керамічних матеріалів:

- діапазон робочих температур: від -60 до $+1300$ °С;
- тривалість дії робочих температур: 1200 °С – 5 хв.
- межа міцності при вигині ≥ 60 МПа;
- ТКЛР $\leq 40 \cdot 10^{-7}$ град $^{-1}$;
- водопоглинання $\leq 0,1$ %;
- стабільність фізичних і радіофізичних характеристик при високих температурах в широкому частотному діапазоні;
- обов'язково характеризуватися структурною стабільністю, що в підсумку визначає стабільність температурних та радіофізичних властивостей матеріалу, тобто його працездатність і надійність протягом тривалого часу.

Весь складний комплекс вказаних параметрів повинен співвідноситись з високою технологічністю складу та процесу виготовлення матеріалу, а сам матеріал повинен мати низьку собівартість.

Особливості технології виготовлення обтічників літальних апаратів

Головні антени обтічники є одним з важливих елементів конструкції ЛА, в значній мірі визначають аеродинамічні характеристики і точність наведення на ціль. До них пред'являються типові для ЛА вимоги мінімальної маси при забезпеченні достатньої міцності і надійності. У зв'язку з широким застосуванням інфрачервоних і радіолокаційних систем управління обтічники як головні, так і розташовані на корпусі ЛА, повинні володіти комплексом радіотехнічних властивостей, тобто радіохвилі заданого спектру частот не повинні зазнавати спотворень і ослаблення потужності електромагнітного потоку. З цим безпосередньо пов'язані і захисні функції обтічника з метою забезпечення працездатності апаратури в умовах діючих теплових і аеродинамічних навантажень [3].

Процес виготовлення обтічників для літальних апаратів складається з декількох етапів, починаючи з підготовки сировинних матеріалів і закінчуючи формуванням та випалом виробів.

Спочатку сировину подрібнюють для досягнення високої дисперсності. У виробництві тонкої кераміки використовуються порошки з розміром частинок від 1–3 мкм та менше. Для подрібнення використовують конусні, кульові та вібраційні млини. Використання вібраційних млинів дозволяє значно знизити тривалість циклу помелу та отримати матеріал з підвищеною дисперсністю. Як подрібнюючі тіла використовують переважно фарфорові кулі, оскільки при застосуванні залізних куль неодмінним є намет заліза. Також, при помелі можуть використовувати різні поверхнево-активні речовини (ПАР). За останній час їх роль, у виробництві електро- та радіо кераміки значно виросла, бо додавання ПАР значно прискорюють процес помелу.

Далі компоненти змішуються, до отримання однорідного хімічного,

зернового та мінерального складу. Іноді додають пластифікатори, тимчасові технологічні зв'язки, які забезпечують необхідні формувальні властивості для отримання бездефектних заготовок [8].

У залежності від виду кераміки та способу формування можуть використовувати як природну, так і технічну сировину, які мають свої особливості підготовки.

Після підготовки сировинних матеріалів відбувається процес формування, який є важливим технологічним етапом, оскільки помилки, допущені в ньому, можуть викликати непоправні наслідки в наступних операціях та призвести до браку виробів. Вимоги до цього технологічного процесу досить високі та виходять з того, що сирець не повинен втратити форму при подальших процесах сушіння, випалу, транспортування. Після формування у напівфабрикаті не повинно бути внутрішніх напружень. Для формування великогабаритних обтічників ЛА використовують переважно шлікерне лиття у пористі форми, термопластичне або електрофоретичне формування. Обтічники більш прості форми виготовляють методом пресування.

Обтічники з кварцової кераміки виготовляються переважно методом лиття у пористі гіпсові форми. Матеріал, який отримують таким методом, має високу щільність упаковки часточок шлікеру та високу міцність на згин. Для формування використовують висококонцентровані шлікери з середньою щільністю $\rho = 1860\text{--}1920 \text{ кг/м}^3$ та в'язкістю суспензії не більше однієї хвилини за приладом «Віскозиметр ВЗ-1». Недоліком цього методу є обмеженість його використання: тільки для формування тонкостінних та рівнотовщинних виробів. Крім того, щільність набраного шару на поверхні пористої форми ускладнює відсмоктування води та тим самим, зменшує швидкість набору заготовки. Це призводить до довження процесу набору та супроводжується збільшенням гравітаційного осадження частинок, що може погіршити однорідність та міцність оболонки обтічника [3].

Стадія термообробки є важливим завершуючим процесом виробництва керамічних обтічників. У процесі випалу випаровується вода, видаляється тимчасова зв'язка або гази, відбувається поліморфні перетворення, змінюються розміри та

щільність, утворюються кристалічні або аморфні фази та інші процеси. Температура та умови випалу залежать від складу матеріалу та виду кераміки. При виробництві конструкційних керамічних деталей слід суворо додержуватись обраних режимів випалу, які забезпечують сталість та відтворюваність властивостей готових виробів.

Після термічної обробки обтічники з кварцової кераміки піддають шліфуванню алмазними інструментами на металічній зв'язці на токарно-центрових та токарно-копіювальних станках. Цей технологічний етап доволі складний, враховуючи високу твердість та низьку щільність матеріалу обтічника, а також жорсткі вимоги до точності розмірів деталей та чистоти оброблюваної поверхні [3].

Розробка технологічних основ отримання радіопрозорих керамічних виробів

У якості сировинних компонентів використовували сировинні компоненти: кварц молотий пилоподібний, технічний глинозем Г-00, карбонат стронцію, карбонат барію, карбонат літію та оксид стануму, шихтовий та хімічні склади наведено у табл. 1 та 2.

Таблиця 1. Шихтовий склад цельзіан-славсонітової радіопрозорої кераміки

Сировинні компоненти	Вміст компонентів в мас. %
	РПК-1
Кварц молотий пилоподібний ГОСТ 9077-82	31,46
Технічний глинозем Г-00 ТУ У 07.2-33133003-012:2019	26,80
Карбонат стронцію (ХЧ) ТУ 6-09-1609-77	30,14
Карбонат барію (ХЧ) ГОСТ 4158-80	11,60
Карбонат літію ТУ 6-09-4757-84	0,41
Оксид стануму ГОСТ 22516-77	0,83

Таблиця 2. Хімічний склад цельзіан-славсонітової радіопрозорої кераміки

Композиція	Вміст оксидів, мас. %							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	BaO	SrO	в.п.п
РПК-1	31,26	26,58	0,02	0,01	0,07	9,01	20,95	12,09

Для розробки технології створення виробів з радіопрозорої кераміки, зокрема етапу формування зразків, досліджувався метод лиття водних шлікерів.

Виготовлення виробів на основі радіопрозорої кераміки методом лиття водних суспензій

Для підтвердження можливості впровадження виготовлення керамічних наконечників на Костянтинівському державному науково-виробничому підприємстві «Кварсит», з розроблених в НТУ «ХПІ» складів радіопрозорої кераміки, було проведено виробничий експеримент. Синтезовану цельзіан-славсонітову кераміку у вигляді брикетів-напівфабрикатів використали при приготуванні шлікеру та відливки на його основі виробів за технологічною схемою виготовлення наконечників на основі ситалу АС-418. Для досягнення подібних параметрів шлікеру отримано наступні показники:

- час помелу – 31 година;
- густина шлікера – 1,551 г/см³;
- тонина помелу < 63 мкм;
- вологість шлікера – 50 %.

На основі отриманого шлікера було вилито заготовки для отримання зразків для фізико-механічних досліджень. Заготовки випалювали в НТУ «ХПІ» в муфельній печі при температурі 1350 °С. Випалені зразки мали значну вогневу усадку 18-20 %, що викликала значні дефекти в структурі зразків (рис.).

Даний ефект викликаний низькою щільністю сирцю, сформованого шлікерним литтям, що в свою чергу викликано високою вологістю шлікера (50 %).

Результати роботи свідчили про необхідність вдосконалення існуючої

технології отримання виробів методом шлікерного лиття. Для запобігання



Рисунок 1. Обтічник з дефектами

можливих дефектів при створенні виробів, було прийнято рішення отримати шлікер з оптимальними параметрами, з вологістю в межах 30-33 %. Для виконання поставленої задачі необхідно експериментально дослідити наступні характеристики:

- тонину помелу;
- добавка для покращення текучості шлікеру та її кількість;
- температуру випалу готових виробів.

В лабораторних умовах сировинні матеріали дозували та змішували в планетарному млині сухим способом. Компоненти шихти були попередньо дисперговані, тому додаткового помелу не потребували. Формування брикетів проводили напівсухим способом, на лабораторному пресі під тиском 20 МПа. В якості тимчасової зв'язки використовувався 8 % розчин КМЦ. Після сушки до залишкової вологості 1 % брикети випалювали в лабораторній муфельній печі при температурі 1200 °С з витримкою 2 години та охолоджували разом із пічню.

Перед приготуванням шлікера випалені брикети кераміки подрібнювали до розмірів менше 3 мм та попередньо розмелювались в планетарному млині до максимального розміру зерен 0,1 мм. Приготування шлікеру відбувалось в шаровому млині (4 години). В якості добавки для покращення текучості

шлікера використовували Dolapix PC 67 фірми Zchimmer&Schwarz (Німеччина). Приготування шлікеру відбувалось в шаровому млині до залишку на ситі № 0063 1 мас. %. З отриманого шлікера в гіпсові форми відливалися заготовки для проведення поставлених досліджень (встановлення водопоглинання, уявної щільності, відкритої поруватості та межі міцності при згині).

Визначення властивостей шлікерів

Для різних видів кераміки оптимальні значення текучості та загусності різняться: текучість 20-35 с, коефіцієнт загусності 1,7-2,5 для хімістійкого фарфору [10]; текучість 15-25 с для фаянсових, 10-20 с напівфарфорових та 10-15 с для фарфорових шлікерів, коефіцієнт загусності 1,5-2,5 для фаянсових, 1,8-2,2 для фарфорових шлікерів [11], для шлікерів на основі глинозему оптимальна текучість в межах 4-10 с [12], в той час значення цих показників для цельзіан-славсонітової кераміки зовсім відсутні, тому в умовах наливного методу вирішено орієнтуватись на середні значення, наближені до технічної кераміки – текучість 15-25 с, коефіцієнт загусності 1,7-2,5.

Коефіцієнт загусності є дуже важливим показником якості шлікеру, так як при технологічному процесі необхідно, щоб шлікер зберігав свої властивості. В іншому випадку це може призвести до застоювання шлікера у ємностях для зберігання і в трубах подачі, що призведе до негативних наслідків і застою технологічного процесу. Показником загусності є відношення часу витікання 100 см³ ливарного шлікеру, витриманого в посудині віскозиметру в спокійному стані протягом 30 хв., до часу витікання того ж шлікеру, витриманого в стані спокою 30 сек. Для визначення коефіцієнту загусності вимірюють витік шлікеру після 30 секунд настоювання. Потім вимірюють швидкість витоку шлікеру після 30 хвил. вистоювання в ємності віскозиметра. У всіх випадках вимірювання швидкості витоку повторюють по три рази, після чого вираховують середнє арифметичне.

Для дослідження впливу добавки на параметри шлікеру було обрано розріджувач Dolapix PC 67, який має широкий інтервал дефлокуляції і протидіє

тиксотропії. Він не піниться. Оскільки продукт є рідким і, таким чином, повністю дисоціюється, починається дефлокуючий ефект відразу після додавання [13]. Отже, в будь-який час можна регулювати в'язкість шлікеру за рахунок швидкого, однорідного включення в ковзання, наприклад, безпосередньо на лінії розливання. Цей процес є результатом, з одного боку, катіонного обміну добавки зі шлікером, а також впливу на цей подвійний електричний шар мінеральних частинок. З іншого боку, полімерні ланцюги приєднуються до частинок мінералів і, таким чином, впливають на стеричне відштовхування. Кількість, яка повинна бути додана, коливається в межах від 0,1 до 0,5 % від вмісту сухої твердої речовини.

Текучість та загусність шлікера досліджувались в залежності від вологості шлікера без добавки та з додаванням 0,1, 0,15 та 0,2 мас. % розріджуючої добавки Dolapix PC 67. Отримані результати наведені в табл. 3.

Таблиця 3. Параметри целюзан-слаксонітового шлікера складу РПК-1

Добавка	Кількість добавки	Вологість шлікера, %	Текучість шлікера, с	Коефіцієнт загусності шлікера
Без добавки	–	38	17,6	-
		36	25,2	-
		34	-	-
Dolapix PC 67	0,1	32	21	2,07
	0,1	31	24	2,0
	0,1	30	31	1,88
	0,15	32	12	1,77
	0,15	31	14	1,65
	0,15	30	17	1,5
	0,2	32	7	1,66
	0,2	31	11	1,43
	0,2	30	13	1,45

З отриманих даних видно, що шлікер без добавки при вологості більше 36 % характеризується високою текучістю, а при вологості 34 % шлікер не є технологічним, досліджувані шлікери схильні до тиксотропних процесів – спостерігається розшарування суспензії. Загусність шлікера не вдалося встановити, так як через півгодинну витримку в стані спокою, він залишався

в віскозиметрі (максимальний об'єм, що витікав, складав не більше 30 см³).

Шлікер на основі складу РПК-1 характеризується оптимальними параметрами при меншій вологості. Так як було зроблене припущення, що для цельзіан-славсонітової кераміки в умовах наливного методу необхідно орієнтуватись на наступні середні значення: текучість 15-25 с, коефіцієнт загусності 1,7-2,5. В заданий інтервал текучості потрапляє шлікер з вмістом розріджувача 0,1 мас. % та з вологістю 31 та 32 %, а також при додаванні 0,15 мас. % розріджувача і вологості 30 %. Коефіцієнт загусності шлікера є задовільним з додаванням 0,1 мас. % добавки в межах дослідженого інтервалу вологості, а також при додаванні Dolarix PC 67 у кількості 0,15 мас. % при вологості 32 %.

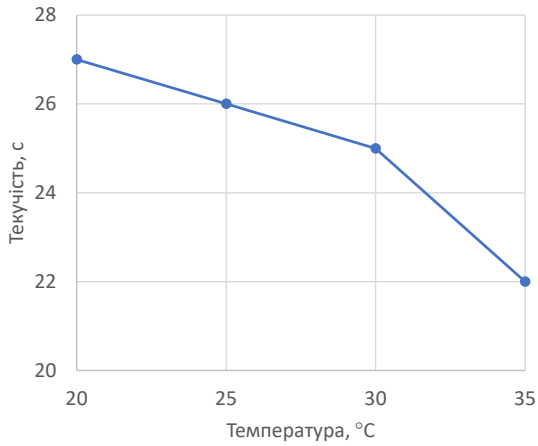
За результатами дослідження заданим вимогам відповідає цельзіан-славсонітовий шлікер при додаванні добавки Dolarix PC 67 у кількості 0,1 мас. % з розрахунку на суху речовину. Шляхом додавання добавки Dolarix PC 67 було вирішено задачу зменшення вологості шлікера, його використання націлене на керування додаткових характеристик (загусність, міцність сирцю).

Також в роботі досліджувався вплив температури на текучість та загусність. Дослідження проводили на шлікері складу РПК-1 вологість складала 30 % та 0,1 мас. % добавки Dolarix PC 67. Температура шлікера складала 20 (кімнатна), 25, 30 та 35 °С, експеримент показав позитивний її вплив, результати графічно приведені на рис. 2.

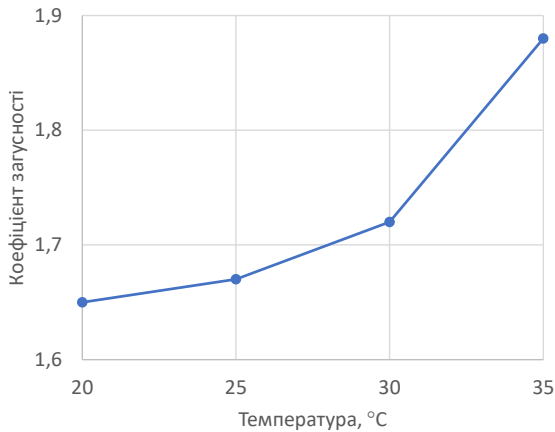
Для дослідженого шлікера підйом температури до 35 С значно покращує властивості, тому технологічний прийом підігріву шлікера при виробництві радіопрозорих обтічників є доцільним. Також слід зазначити, при зниженні вологості шлікеру спостерігається неповне заповнення гіпсової форми, що виражається наявністю порожот в двох з трьох зразків виробу-сирцю. Для запобігання даному дефекту рекомендовано використовувати вібростіл.

Шлікер виливали в попередньо висушені гіпсові форми. Зовнішній вигляд гіпсових форм при литті та отримані виробу-сирцю приведено на рис. 3.

За відсутності в шлікері глинистих компонентів та відповідно практично нульовій повітряній усадці, на даному етапі, в гіпсові форми прокладали



а) текучість



б) коефіцієнт загусності

Рисунок 2. Параметри шлікера целъзіанової-славсонітової кераміки в залежності від впливу температури



Рисунок 3. Зовнішній вигляд гіпсової форми при литті та вироб-сирець

фільтрувальний папір. Це дало змогу вільно виймати заготовку з форми після її сушки. Також спостерігалась низька механічна міцність заготовок, що проявлялась у вигляді сколів при незначному натисканні.

Дослідження властивостей кераміки отриманої методом шлікерного лиття

На основі встановлених оптимальних параметрів шлікера запропоновано наступну технологію отримання радіопрозорої цельзіан-славсонітової кераміки. До першої стадії відноситься отримання (синтез) цельзіан-славсонітових брикетів за температури 120 °С з витримкою протягом 2 годин. Для активації процесу синтезу та зниження його температури в масу вводять евтектичну добавку на основі оксидів літію та стануму (температура синтезу евтектичної добавки 670 °С, витримка 1 година). Випал брикетів цельзіан-славсонітового складу супроводжується великою усадкою внаслідок дисоціації SrCO_3 та BaCO_3 (до 20 %), що не дозволяє отримувати вироби в одну стадію.

Сировинна суміш для отримання спеку цельзіан-славсонітової кераміки складається з сухих компонентів у співвідношенні (табл. 1), шляхом вагового дозування з додаванням евтектичної добавки в кількості 1 мас. % понад 100 мас. %. Дозування проводиться безпосередньо в планетарний млин сухого помелу періодичної дії об'ємом 100 мл та проводиться усереднення компонентів

протягом 15 хвилин з додаванням водного 3 %-го розчину карбоксиметилцелюлози (КМЦ) з розрахунку отримання шихти з вологістю 8 %.

Отриману шихту формують методом напівсухого пресування на гідравлічному пресі у вигляді брикетів розміром 50×50 мм та висотою 20 мм (рис. 4).

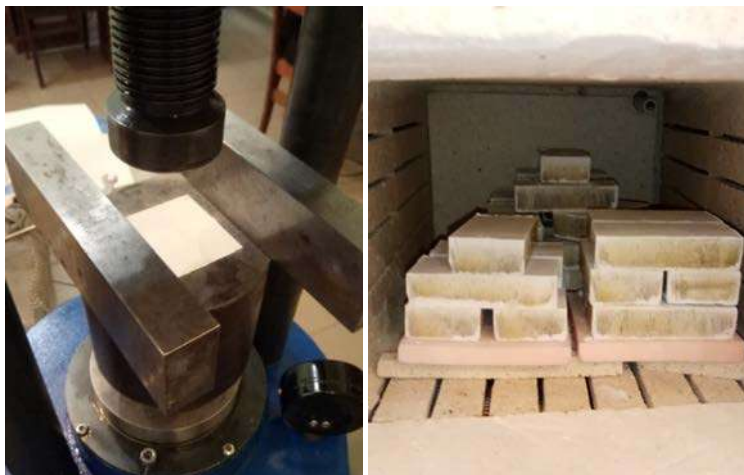


Рисунок 4. Отримання брикетів способом напівсухого пресування

Відформовані брикети висушують у сушильній шафі за температури 110°C та синтезують в муфельній печі за температури 1200°C з витримкою протягом 2 годин. Синтезований матеріал подрібнюють до розмірів фракції не більше 3 мм та завантажують до шарового млина (об'ємом 5 літрів) з додаванням дистильованої води та розріджувача Dolapix PC 67 з розрахунку отримання шлікера з вологістю 30 %. Помел проводять до залишку на ситі № 0063 не більше 1 %. Формування зразків відбувається методом лиття суспензії у гіпсові форми (рис. 5). Час набору черепка зразків у формі збільшується при збільшенні кількості заливок. Максимальна кількість заливок форми – 10 разів, після чого форму змінюють на нову.



Рисунок 5. Гіпсова форма для формування обтічника та її складові

Сушка заготовок проходить у сушильній шафі протягом 3 годин за температури 110 °С (остаточна вологість до 1 %). Випал зразків проводять у муфельній печі за температур 1250, 1350 та 1400 °С та при витримці за максимальної температури 2 години. Далі проводили механічну обробку зразків.

Дослідження фазового складу і структури отриманих матеріалів

Структурно-фазові особливості отриманої кераміки досліджені методами РФА і скануючої електронної мікроскопії. Результати якісного рентгенофазового аналізу показали, що при температурах випалу понад 1250 °С у всіх зразках присутня тільки фаза $Ba_{0.25}Sr_{0.75}Al_2Si_2O_8$, що говорить про повноту протікання реакцій утворення основної фази. Рентгенограми зразків надані на рис. 6-8. Ідентифікацію фаз проводили з використанням картотеки ASTM [14].

Мікрофотознімки зламу зразків, отриманих при різних температурах випалу, представлені на рис. 9-11.

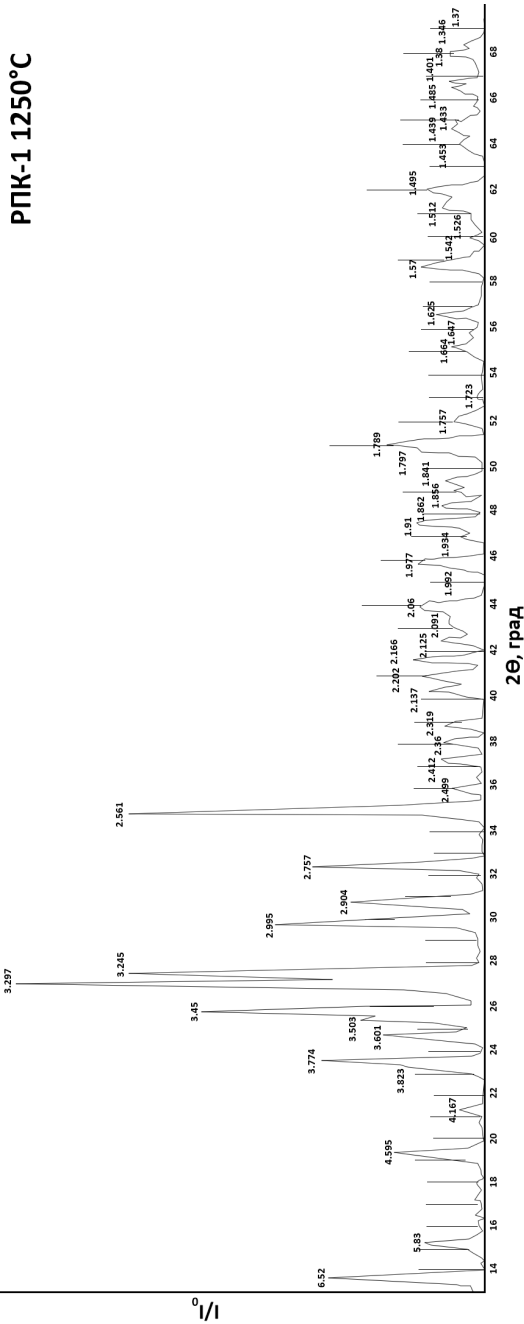


Рисунок 6. Рентгенограмма зразка РПК-1, випаленого при температурі 1250 °С

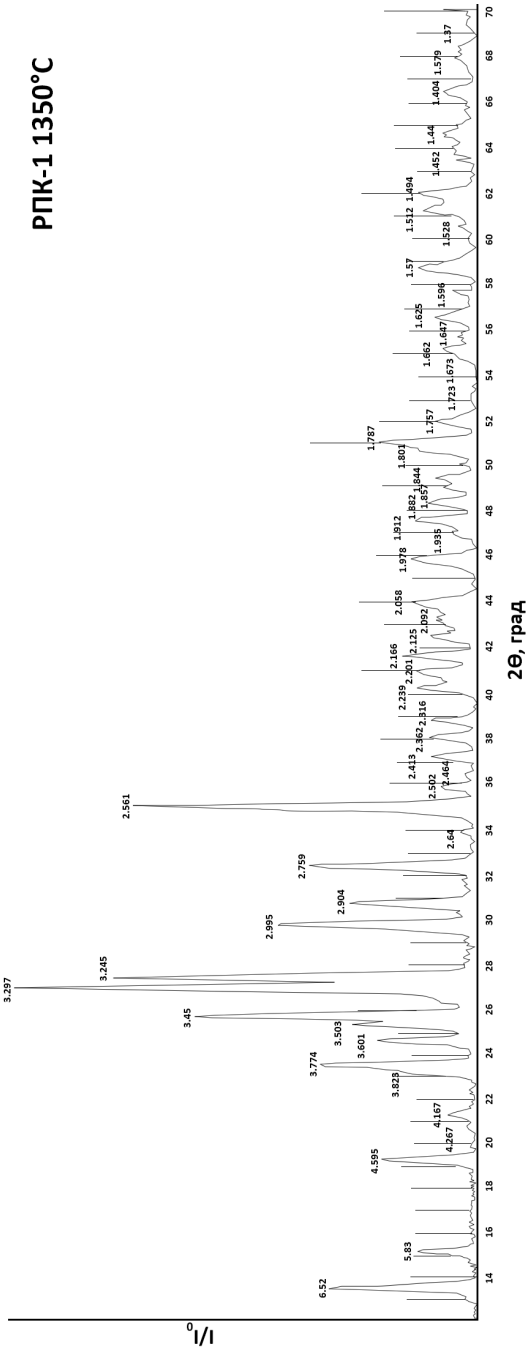


Рисунок 7. Рентгенограмма зразка РПК-1, випаленого при температурі 1350 °С

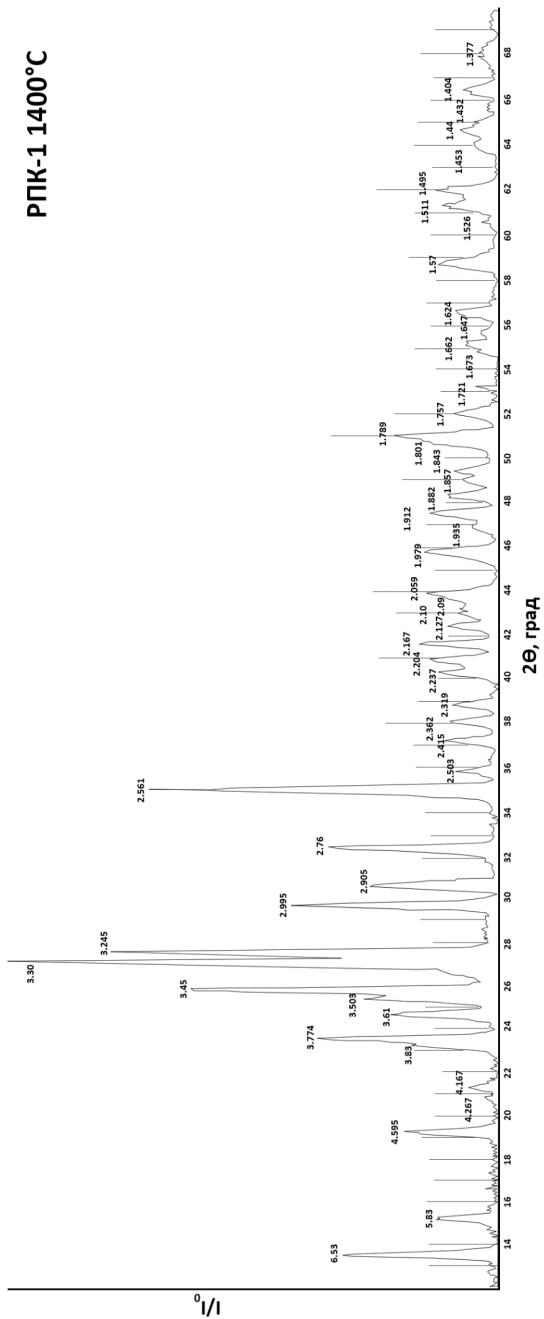
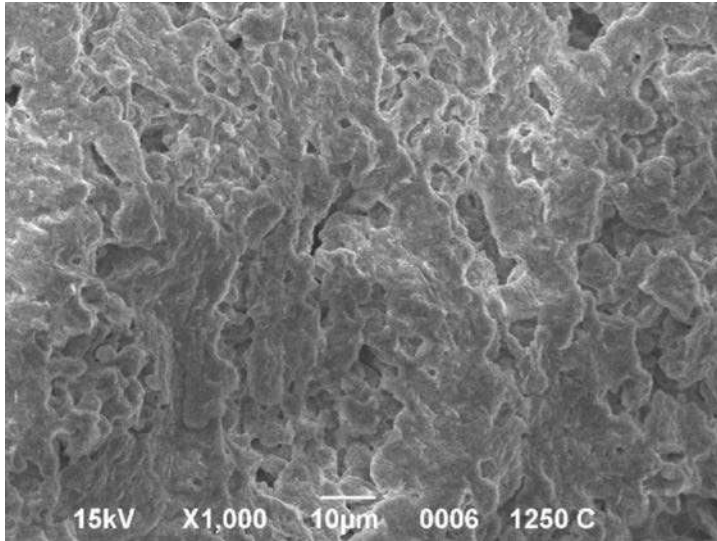
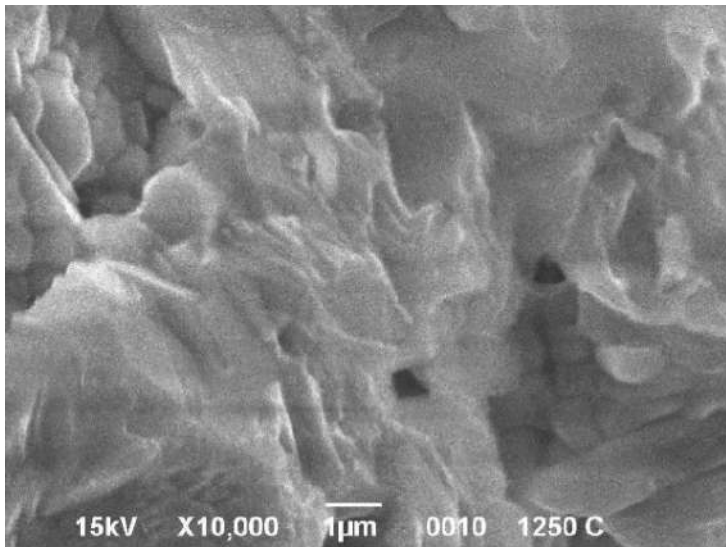


Рисунок 8. Рентгенограма зразка РПК-1, випаленого при температурі 1400 °С

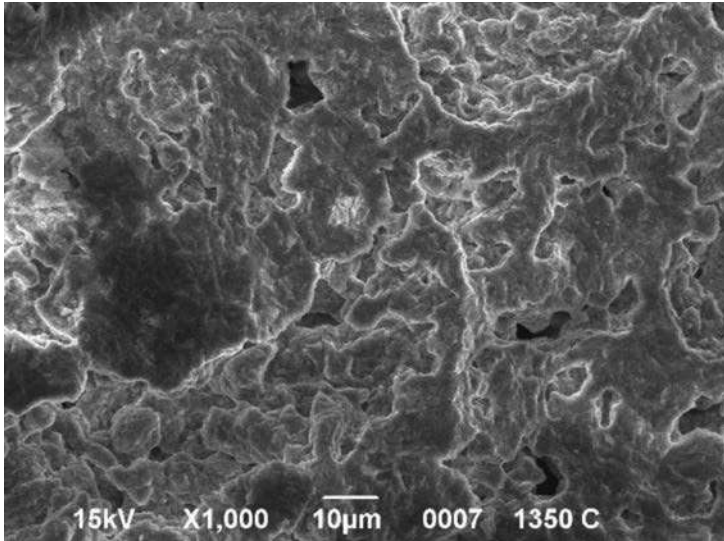


а) при збільшенні в 1000 раз

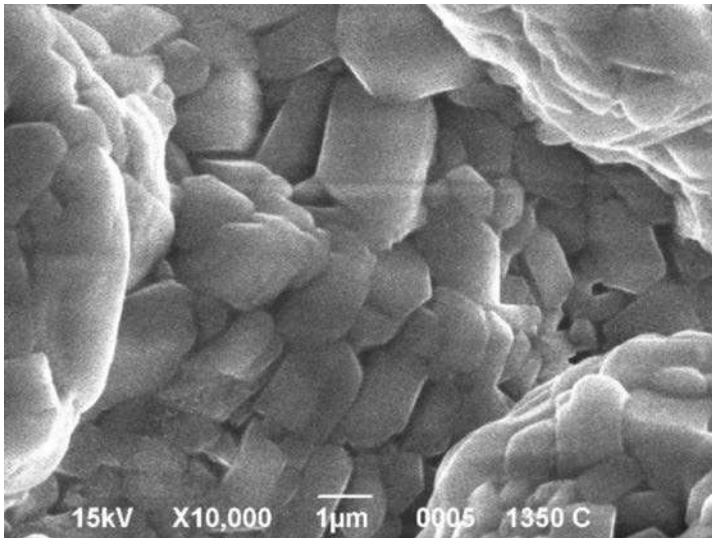


б) при збільшенні в 10000 раз

Рисунок 9. Мікроструктура зразка, синтезованого при 1250 °C

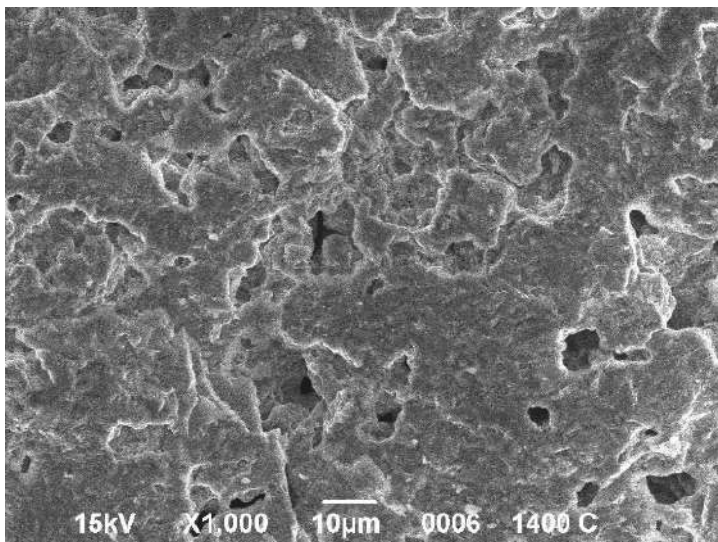


а) при збільшенні в 1000 раз

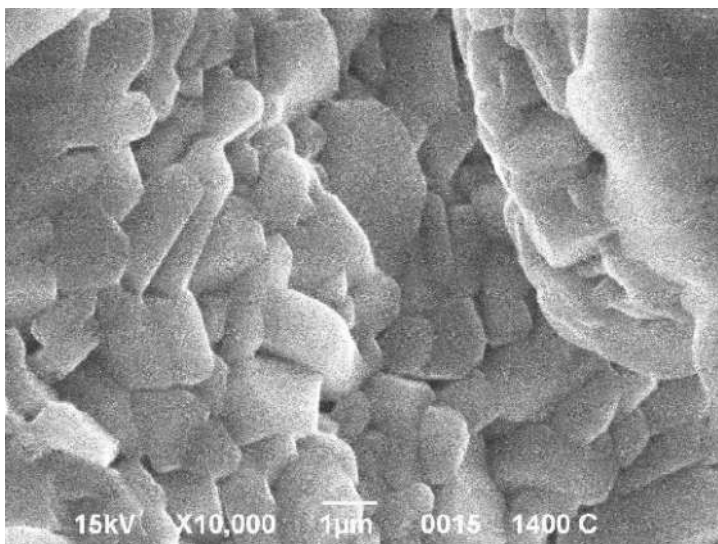


б) при збільшенні в 10000 раз

Рисунок 10. Мікроструктура зразка, синтезованого при 1350 C



а) при збільшенні в 1000 раз



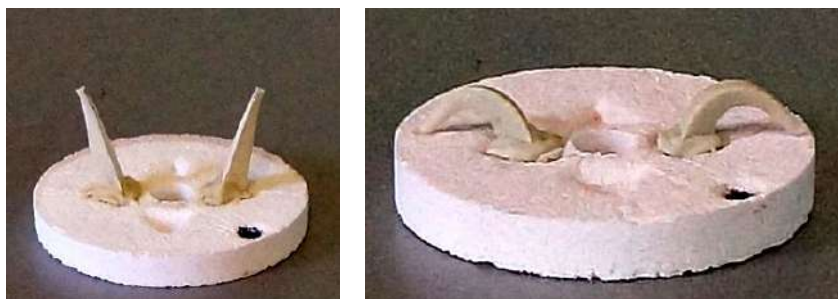
б) при збільшенні в 10000 раз

Рисунок 11. Мікроструктура зразка, синтезованого при 1400 °С

Як показали результати електронної мікроскопії (рис. 6-8), структура зразка кераміки яка представлена твердим розчином є однорідною, без дефектів і тріщин.

Знімки зі збільшенням $\times 1000$ (рис. 6(а), 7(а), 8(а)) дозволяють оцінити природну шорсткість поверхні відколу, пористість зразка і однорідність структури матеріалу. На SEM-знімках зі збільшенням ($\times 10000$) (рис. 6(б), 7(б), 8(б)) представлені окремі ділянки кераміки. Бачимо, що при підвищенні температури від $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ починається активне зростання кристалів твердого розчину.

Також для зразка цельзіан-славсонітової кераміки, випаленого за температури $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$, визначалася вогнетривкість інструментальним методом. Із аналітичної проби для визначення вогнетривкості було виготовлено два конуси – випробні зразки. Зовнішній вигляд конусів (випробних зразків) із аналітичної проби до випробовування та після випробовування наведено на рис. 12.



а)

б)

Рисунок 12. Зовнішній вигляд конусів (випробних зразків)

а – підготовлені для випробовування конуси; б – під час випробовування конуси схилилися однаково за температури плавлення

За результатами випробувань вогнетривкість складала $1670 \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Кінетика подрібнення часток у шлікері

Від розміру часток та їх співвідношення залежать властивості шлікеру.

Для встановлення тонини помелу частинок було досліджено приготований шлікер, що відрізнявся часом диспергування в планетарному млині, що відповідав 10, 20 та 30 хвилинам. Дослідження проводились за допомогою приладу седіграф, результати наведено на рис. 13-15.

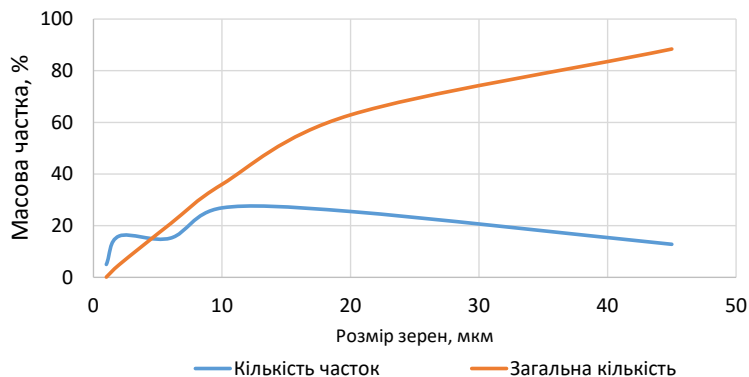


Рисунок 13. Графічна інтерпретація характеристики крупності розподілу розміру часток в об'ємі проби через 10 хвилин помелу

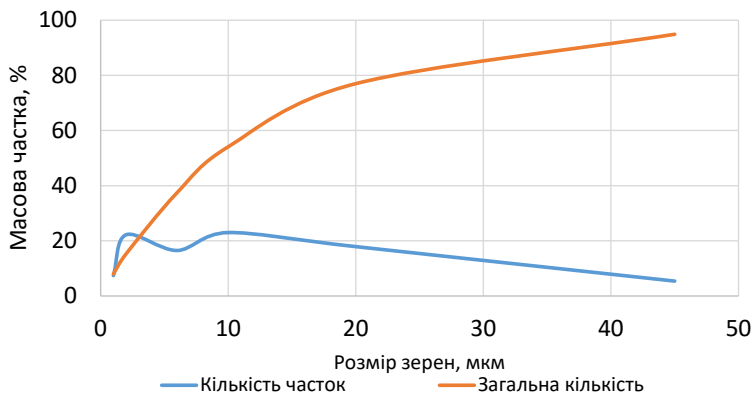


Рисунок 14. Графічна інтерпретація характеристики крупності розподілу розміру часток в об'ємі проби через 20 хвилин помелу

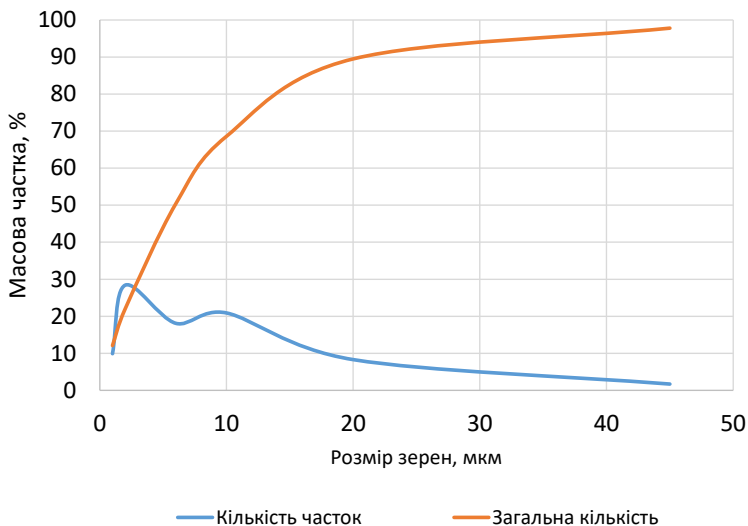


Рисунок 15. Графічна інтерпретація характеристики крупності розподілу розміру часток в об'ємі проби через 30 хвилин помелу

Кінетика подрібнення добре простежується зі зміною дисперсності синтезованого барій-стронцієвого анортиту. Наведені графічні інтерпретації (рис. 13-15) відображають реальну картину зміни дисперсності продукту подрібнення в часі. Очевидним є факт її збільшення з плином часу, але одночасно і зниження швидкості цього збільшення. Так, порівняння характеристик при 20- і 30-тихвилинному помелу вказує на її деякий зсув у бік більш дрібного продукту, з поступовим зменшенням максимуму, що характеризується розміром в 10 мкм. Вивчення сумарних характеристик крупності, отриманих за допомогою лазерного мікроаналізатора «SediGraph III», дає можливість встановити взаємозв'язок між розміром певного класу і його часткою в загальній масі продукту. У табл. 4 представлені дані для порошку отриманого зі шлікеру при різному часі помелу. За визначальний параметр прийнята деяка частка класу (фракції) від 5 до 80 % і встановлено її максимальний розмір.

Таблиця 4 Частка розмірів частинок при різній тривалості помелу

Частка фракції	Максимальний розмір зерен при різному часі помелу, мкм		
	10 хв	20 хв	30 хв
5	2,16	1,0	0,97
20	5,84	2,68	1,79
50	14,23	8,53	6,05
80	36,39	23,12	13,76

За даними табл. 4 чітко простежується зменшення розміру часток і підвищення частки менших фракцій при збільшенні часу помелу. За 30 хвилин обробки в планетарному млині 80 % розміру часток не перевищує 13,76 мкм.

Визначення експлуатаційних властивостей зразків

Для випалу були відібрані зразки складу РПК-1, шлікер яких характеризувався оптимальними властивостями при різній вологості, добавками та температурою розливу. Випал отриманих зразків проводили при трьох температурах – 1250, 1350 та 1400 °С з витримкою при максимальній температурі 2 години, випалені зразки кераміки характеризувались відсутністю дефектів. Результати досліджень експлуатаційних властивостей зразків представлені в табл. 5-6.

Для наочності на основі отриманих даних побудовано графічні інтерпретації властивостей отриманих зразків кераміки в залежності від вмісту води в шлікері з розріджуючою добавкою та температури.

При виготовленні зразків з славсонітової кераміки (рис. 16-18) використовували:

- I – шлікер з вологістю 31 % та з 0,1 мас. % Dolapix PC 67;
- II – шлікер з вологістю 30 % та з 0,1 мас. % Dolapix PC 67 при 35 °С;
- III – шлікер з вологістю 36 %

Аналіз даних проведеного експерименту свідчить про те, що рамках виміряних властивостей, досягнуто зниження вологості шлікера на основі маси

Таблиця 5. Вогнева усадка керамічних зразків залежно від параметрів шлікера і температури випалу

Добавка	Вологість шлікера, %	Температура шлікера, °С	Температура випалу, °С	Вогнева усадка, %
Без добавки	36	20	1250	16,1
	36	20	1350	21,5
	36	20	1400	24,8
Dolarix PC 67 (0,1 мас.%)	31	20	1250	10,6
	31	20	1350	11,5
	31	20	1400	13,4
	30	35	1250	10,4
	30	35	1350	11,6
	30	35	1400	13,7

Таблиця 6. Фізико-технічні властивості зразків складу РПК-1

Добавка	Водопоглинання, %	Відкрита поруватість, %	Уявна щільність, г/см ³
Без добавки	11,61	25,29	2,18
	8,87	21,21	2,41
	6,43	17,0	2,65
Dolarix PC 67 (0,1 мас.%)	9,75	22,21	2,29
	4,76	11,42	2,43
	3,36	9,01	2,73
	9,57	21,90	2,30
	4,59	11,30	2,51
	2,94	8,03	2,77

РПК-1 з 36 до 30 %, покращено його властивості шляхом одночасного додавання розріджуючої добавки Dolarix PC 67 та підігріву. Також при дослідженні впливу температури випалу на властивості зразків встановлено, що при температурі 1400 °С зразки характеризуються кращими фізико-механічними показниками. Використані технологічні прийоми (додавання Dolarix PC 67 та підйом температури випалу) дозволили знизити значення водопоглинання з 6,43 до 2,94 % та збільшити показники уявної густини з 2,65 до 2,77 г/см³. Однак, при підвищенні температури ливарного шлікера з 20 до 35 °С значення властивостей зразків практично не відрізняються один від одного.

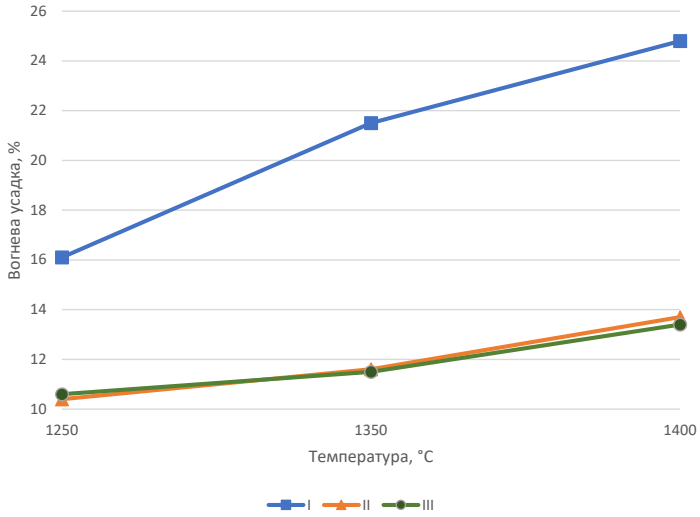


Рисунок 16. Залежність вогневої усадки від особливості виготовлення шлікера та температури випалу

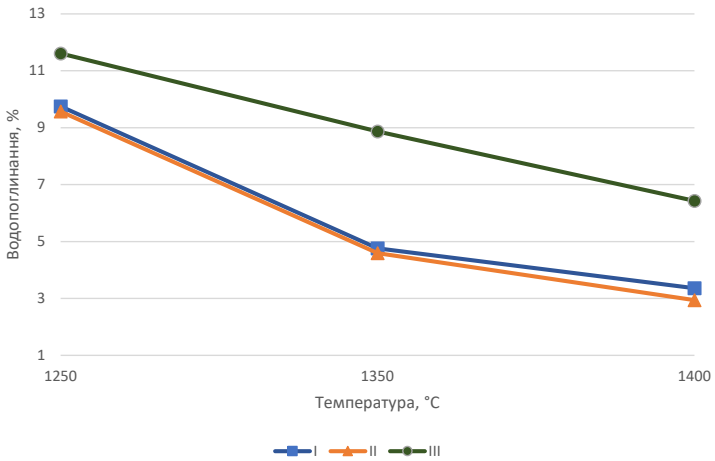


Рисунок 17. Залежність водопоглинання від особливості виготовлення шлікера та температури випалу

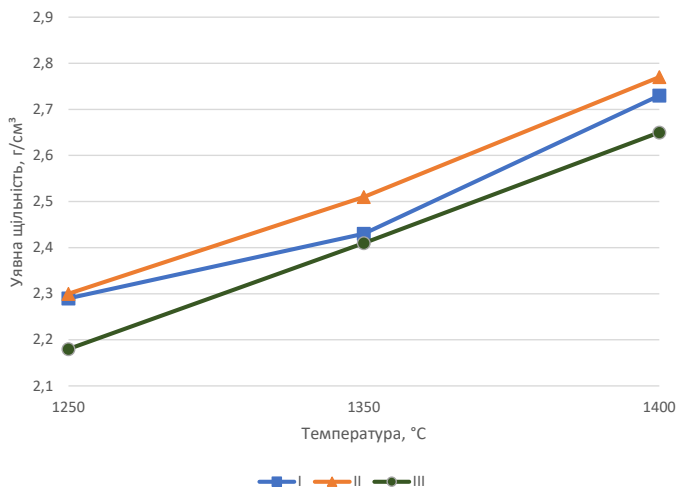


Рисунок 18. Залежність уявної густини від особливості виготовлення шлікера та температури випалу

В порівнянні отриманих показників властивостей з показниками кераміки створеної при використанні методу напівсухого пресування, необхідно відзначити підвищені показники водопоглинання та відкритої поруватості, а також низькі значення уявної густини, що свідчить про низьку щільність литої заготовки. В даному випадку необхідно додатково провести експеримент з підбору оптимальних технологічних параметрів: температури випалу, часу помелу синтезованого матеріалу та кількості розріджуючої добавки.

Оптимізація технологічних параметрів отриманої радіопрозорої кераміки

Для проведення експерименту по встановленню кращих технологічних параметрів виготовлення виробів методом шлікерного лиття був застосований повно факторний експеримент типу 2^3 , факторами в якому виступали часу помелу, кількість розріджуючої добавки та температура випалу зразків.

Для уточнення експерименту було вирішено, центром плану обрати точку з наступними нульовими значеннями факторів: час помелу – 20 хвил.; кількість

розріджуючої добавки – 0,055 мас. %; температура випалу – 1300 °С. Інтервал варіювання часу помелу дорівнює 10 хвил., кількості розріджуючої добавки – 0,045 мас. %, температури випалу – 50 °С.

У відповідності до розробленого натурального плану експерименту (табл. 7) були отримані зразки, технологія їх отримання складається з класичних етапів. Помел синтезованої речовини проводився в планетарному млині з різним часом подрібнення, шлікер вологістю 32 % готували в шаровому млині з додаванням розріджуючої добавки. Заготовки для експериментальних досліджень, отримані методом лиття суспензії у гіпсові форми, висушували та випалювали за температур 1250 та 1350 С з витримкою за максимальної температури три години.

У табл. 7 наведено план-матрицю з натуральними значеннями факторів згідно з обраним інтервалом варіювання. В ході експерименту визначались наступні характеристики отриманих керамічних зразків: водопоглинання, уявна щільність та межа міцності при згині (табл. 8).

Отримані результати оброблені з використанням прикладної програми *Microsoft Excel*. Для кожної серії експерименту отримані рівняння третього порядку, що характеризують залежності:

- «кількість розріджуючої добавки – час помелу – температура випалу – водопоглинання»;
- «кількість розріджуючої добавки – час помелу – температура випалу – уявна щільність»;
- «кількість розріджуючої добавки – час помелу – температура випалу – міцність на згин».

Залежності з кодованими факторами мають вигляд:

$$W, \% = 4,49 - 1,35 \cdot x - 0,3 \cdot y - 3,9 \cdot z + 0,042 \cdot x \cdot y + 1,071 \cdot x \cdot z - 0,035 \cdot y \cdot z + 0,079 \cdot x \cdot y \cdot z$$

$$\rho, \text{г/см}^3 = 2,777 + 0,121 \cdot x + 0,124 \cdot y + 0,16 \cdot z + 0,015 \cdot y \cdot z + 0,024 \cdot x \cdot y \cdot z$$

$$\sigma_{зг}, \text{мПа} = 45,279 + 4,908 \cdot x + 3,947 \cdot y + 11,426 \cdot z - 0,044 \cdot x \cdot y - 0,547 \cdot x \cdot z + 2,81 \cdot y \cdot z + 0,071 \cdot x \cdot y \cdot z$$

Для рівнянь:

$$x = \frac{\text{Час помелу, хв} - 20}{10}$$

$$y = \frac{\text{Кількість розріджуючої добавки, мас. \%} - 0,055}{0,045}$$

$$z = \frac{\text{Температура випалу, } ^\circ\text{C} - 1300}{50}$$

Таблиця 7. План експерименту у натуральному вигляді

Шифр зразка в серії	Фактори в натуральному вигляді		
	Час помелу, хв	Кількість розріджуючої добавки, мас. %	Температура випалу, $^{\circ}\text{C}$
	x	y	z
РПК-1 – 8	30	0,1	1350
РПК-1 – 7	10	0,1	1350
РПК-1 – 6	30	0,01	1350
РПК-1 – 5	10	0,01	1350
РПК-1 – 4	30	0,1	1250
РПК-1 – 3	10	0,1	1250
РПК-1 – 2	30	0,01	1250
РПК-1 – 1	10	0,01	1250

Таблиця 8. Властивості експериментальних складів

Шифр зразка в серії	Властивості зразків		
	Водопоглинання W, %	Уявна щільність ρ , г/см ³	Міцність при згині σ , МПа
РПК-1 – 8	0,07	3,06	72,50
РПК-1 – 7	0,28	2,84	64,60
РПК-1 – 6	0,48	2,82	59,15
РПК-1 – 5	1,17	2,35	48,52
РПК-1 – 4	4,31	2,99	40,73
РПК-1 – 3	11,49	2,07	27,47
РПК-1 – 2	4,70	2,73	37,68
РПК-1 – 1	12,94	1,97	24,77

Аналіз отриманих рівнянь регресії дозволяє оцінити вплив технологічних параметрів отримання щільноспеченого керамічного матеріалу з високими характеристиками міцності. Так, вплив факторів на водопоглинання подібний: збільшення кількості розріджувача та часу помелу, а також підвищення температури випалу зменшують показники водопоглинання. Аналогічний вплив факторів і на уявну густину та межу міцності при стиску: збільшення значень факторів – покращують якість керамічного матеріалу.

Також слід відзначити різну вагу параметрів при дії на межу міцності при стиску, більш значущим параметром є температура спікання, це можна пояснити появою незначної кількості склофази в синтезованому матеріалі, що ще недостатньо різкого зменшує водопоглинання. Винятком, подібності дії факторів, є вплив часу помелу на уявну густину. В досліджуваному інтервалі технологічних параметрів час помелу має вдвічі вагоміший вплив на уявну густину в порівнянні з впливом температури спікання. Для наочності на діаграмі (рис. 19) приведено значущість впливу параметрів на досліджувані властивості.

Використання отриманих моделей дозволяє з достатньою точністю

прогнозувати показники водопоглинання, уявної густини та міцності матеріалів, які виготовлятимуться з використанням обраного складу та за заданими технологічними параметрами.

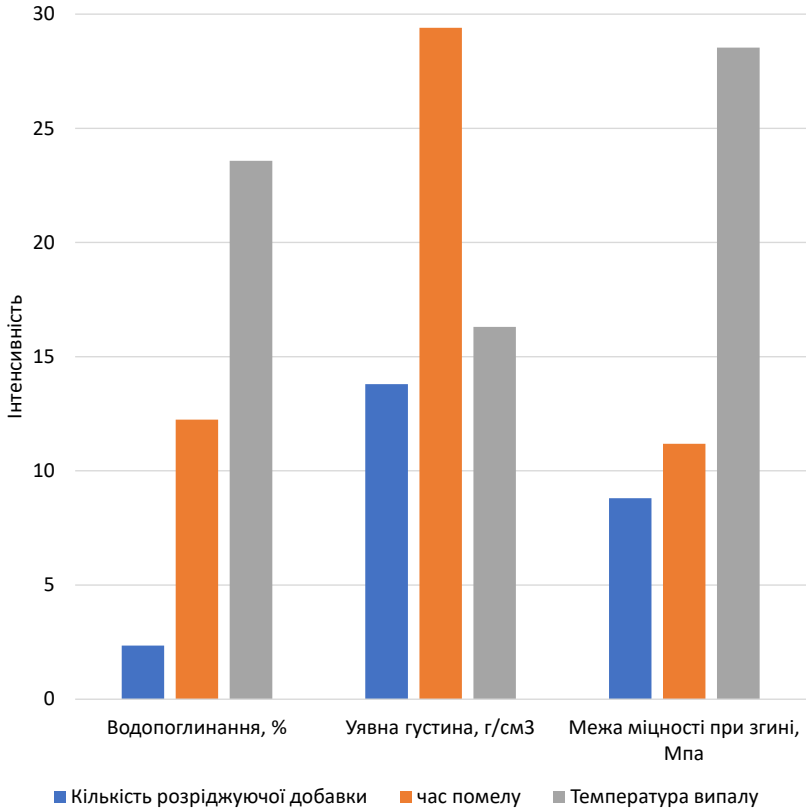


Рисунок 19. Порівняльна діаграма коефіцієнтів при окремих факторах в рівнянні «технологічні параметри – властивості»

Для графічної інтерпретації отриманих даних, для граничних значень фактору температури випалу були побудовані діаграми з лініями рівних значень для показників водопоглинання, діелектричної проникності та міцності на згин (рис. 20-22).

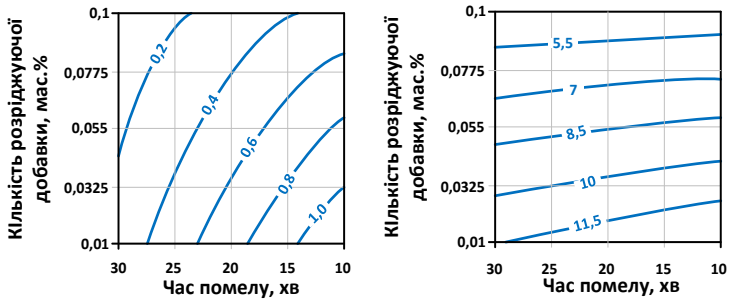


Рисунок 20. Залежність водопоглинання зразків випалених при температурах 1350 та 1250 °С від технологічних параметрів

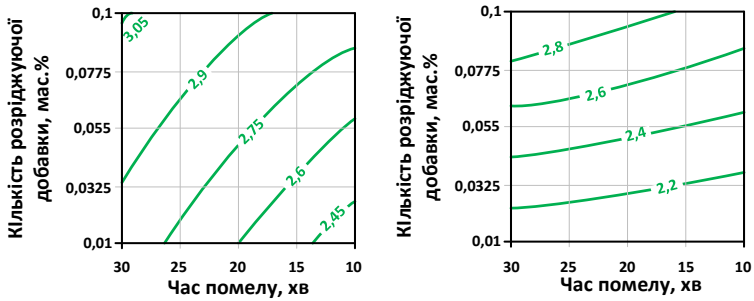


Рисунок 21. Залежність уявної густини зразків випалених при температурах 1350 та 1250 °С від технологічних параметрів

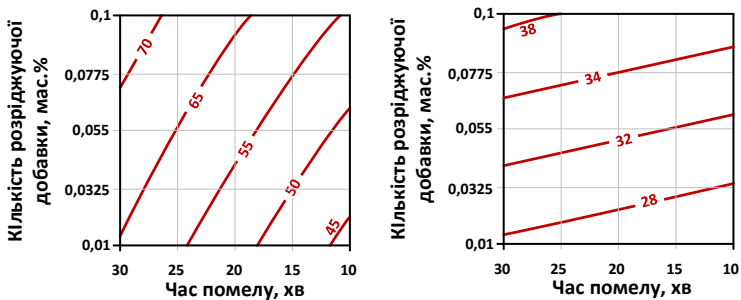


Рисунок 22. Залежність межі міцності при стиску зразків випалених при температурах 1350 та 1250 °С від технологічних параметрів

У результаті проведених досліджень, з використанням методу факторного планування експерименту, встановлено, що в досліджуваній області технологічних параметрів найкращих властивостей матеріал набуває при найвищих їх значеннях. А саме при вмісті 0,1 мас. % розріджуючої добавки, 30 хвилинах помелу синтезованої речовини та за температури випалу зразків 1350 °С створений матеріал характеризується наступними показниками: водопоглинання – 0,07 %, уявна щільність – 3,06 г/см³ та межа міцності при згині – 72,50 МПа.

Розробка технології носових обтічників на основі твердого розчину барій-стронцієвого анортиту

Даний опис технологічної схеми виробництва представляє основні процеси отримання носових обтічників для захисних елементів конструкцій літальних апаратів в умовах серійного виробництва КДНВП «Кварсит» з використанням наявного устаткування. Сировиною для отримання обтічників є оксид кремнію (IV) (чда), карбонат стронцію (чда), карбонат барію (ч), оксид алюмінію (чда), оксид стануму (чда), карбонат літію (ч) та добавка Dolapix PC 67.

Радіопрозорі обтічники на основі цельзіан-славсонітового складу виготовляли за наступною технологією: формування обтічників методом шлікерного лиття проводиться у гіпсові форми з металічною серцевиною на столі (ручний спосіб). Роз'єм гіпсових форм проводиться після набору міцності черепка. Сушку заготовок проводять у сушильній шафі протягом 3 годин за температури 110 °С з остаточною вологістю до 1 %. Випал заготовки для обтічника проводять у муфельній печі за температури 1350 °С з ізотермічною витримкою 2 години. Далі відбувається механічна обробка, раціоналізації обтічника та подальші дослідження властивостей.

За результатами комплексу проведених досліджень розроблено технологічну схему виготовлення носових обтічників на основі цельзіан-славсонітової кераміки (рис. 23).

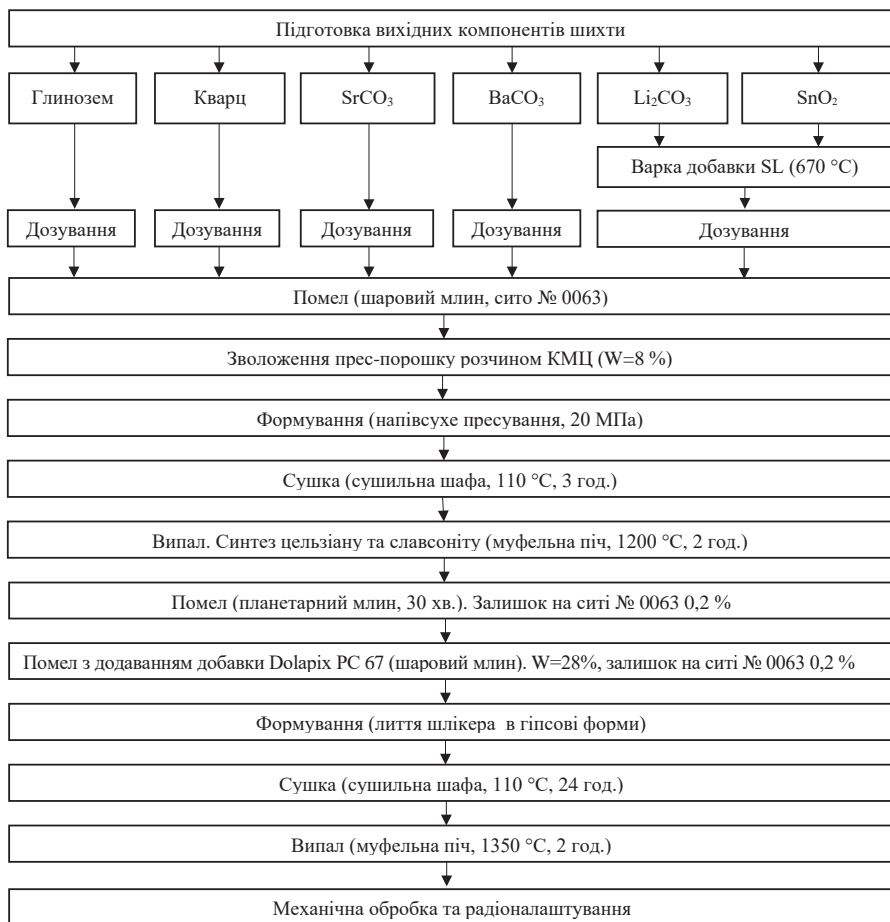


Рисунок 23. Технологічна схема виробництва цельзіан-славсонітової кераміки

ВИСНОВКИ

Результати якісного рентгенофазового аналізу та електронної мікроскопії показали, що за температури випалу понад 1250 °С у всіх зразках присутня тільки фаза $\text{Ba}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, а структура зразків кераміки представлена барій-стронцієвим анортитом є однорідною, без дефектів і тріщин.

З використанням методу математичного планування (ПФЕ 2³), встановлено, що в досліджуваній області технологічних параметрів найкращих властивостей матеріал набуває при вмісті 0,1 мас. % добавки Dolapix PC 67, 30 хвилину помелу та за температури випалу 1350 °С. Створений матеріал характеризується наступними показниками: водопоглинання – 0,07 %, уявна щільність – 3,06 г/см³ та межа міцності при згині – 72,50 МПа.

За результатами комплексних досліджень рекомендовано наступні технологічні параметри виробництва: випал на стадії синтезу за температури 1200 °С з 2-годинною витримкою; помел продуктів синтезу в шаровому млині до забезпечення залишку на ситі № 0063 не більше 1 % з додаванням 0,1 мас. % добавки Dolapix PC 67 та вологістю шлікера – 30 %. Лиття заготовок з шлікера у гіпсові форми; випал виробів за температури 1350 °С з 2 годинною витримкою.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Шнейдерман, Я. А. Новые материалы для антенных обтекателей сверхзвуковых самолетов и ракет / Я. А. Шнейдерман // *Зарубежная радиоэлектроника*. – 1971. – № 2. – С. 79-113.
2. Русин М. Ю. Опыт разработки головных обтекателей для летательных аппаратов / М. Ю. Русин, А. Г. Ромашин, П. И. Камнев // *Авиационно-космическая техника и технология*. – 2004. – № 5. – С. 63-69.
3. Ромашин А. Г. Радиопрозрачные обтекатели летательных аппаратов. Проектирование, конструкционные материалы, технология производства, испытания: Учеб. пособие / А. Г. Ромашин, В. Е. Гайдачук, Я. С. Карпов [и др.]. – Х.: Нац. аэрокосм. ун-т «ХАИ», 2003. – 239 с.

4. Гнесин Г.Г. Радиопрозрачные материалы // Неорганическое материало-ведение : Энциклопед. изд. в 2-х т. / под редакцией Г. Г. Гнесина, В. В. Скорохода. – Т. 2, кн. 2. – К. : Наук. думка, 2008. – С. 204–210.
5. Каплун В. А. Обтекатели антенн СВЧ / В.А. Каплун. – М. : Сов. радио, 1974. – 240 с.
6. Радиопрозрачные изделия из стеклопластиков / [И. Г. Гуртовник, В. И. Соколов, Н. Н. Трофимов, С. И. Шалгунов]. – М. : Мир, 2003. – 363 с.
7. Русин М. Ю. Проектирование головных обтекателей ракет из керамических и композиционных материалов : Учеб. Пособие / Русин М. Ю. – М. : МГТУ им. Баумана, 2005. – 64 с.
8. Пивинский Ю. Е. Кварцевая керамика / Ю. Е. Пивинский, А. Г. Ромашин. – М. : Металлургия, 1974. – 264 с.
9. Михеев С. В. Керамические и композиционные материалы в авиационной технике / С. В. Михеев, Г. Б. Строганов, А. Г. Ромашин. – М. : Альтекс, 2002. – 275 с.
10. Зайонц Р. М. Керамические химически стойкие изделия / Р. М. Зайонц, Р. К. Кондорская. – М. : Стройиздат, 1966. – 188 с.
11. Ботвинкин О. К. Лабораторный практикум по общей технологии силикатов и технологическому анализу строительных материалов / О. К. Ботвинкин М. : Стройиздат, 1966. – 395 с.
12. Исследование реологических свойств глиноземистых шликеров, содержащих новые диспергирующую и упрочняющую добавки / В. В. Мартыненко В. В. Примаченко Ю. Е. Мишнева [и др.] // ПАО «УКРНИ и огнеупоров им. А. С. Бережного». – 2016. – № 116. – С. 98 – 109.
13. Dolapix PC 67 [Электронный ресурс]// Zschimmer & Schwarz. – 2013. – Режим доступа до ресурсу: http://www.interkeram.rs/pdf/1753642_Dolapix%20PC%2067.pdf
American society for testing materials: Diffraction Data Cards and Alphabetical and Grouped Numerical Index of X-Ray Diffraction Data. – Philadelphia, 1977.