

Г. В. ЛИСАЧУК, Р. В. КРИВОБОК, А. В. ЗАХАРОВ, Е. В. ЧЕФРАНОВ

РАЗРАБОТКА РАДИОПРОЗРАЧНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИЦИИ СИСТЕМЫ BaO-SrO-Al₂O₃-SiO₂

У роботі представлені результати дослідження створення композицій для отримання радіопрозорих матеріалів з комплексом високих експлуатаційних характеристик: сталості радіотехнічних характеристик температурному інтервалі служби, високу термостійкість, ерозійної стійкості до впливу газопилових потоків при польотах на гіперзвукових швидкостях, високої міцності і щодо низької щільності.

Ключові слова: радіопрозора кераміка, діелектричні характеристики, цельзіан, славсоніт, структура та фазовий склад.

В работе представлены результаты исследования создания композиций для получения радиопрозрачных материалов с комплексом высоких эксплуатационных характеристик: постоянства радиотехнических характеристик температурном интервале службы, высокой термостойкости, эрозионной стойкости к воздействию газопылевых потоков при полетах на гиперзвуковых скоростях, высокой прочности и относительно низкой плотности.

Ключевые слова: радиопрозрачная керамика, диэлектрические характеристики, цельзиан, славсонит, структура и фазовый состав.

Results of investigation aimed at developing of composition and technological parameters of obtaining a radiotransparent ceramic material with high performance complex: the constancy of performance of radio service temperature range, high thermal stability, erosion resistance to the effects of gas and dust streams when flying at hypersonic speeds, high strength and relatively low density.

Keywords: radiotransparent ceramic, dielectric characteristics, celsian, slawsonite, structure and phase composition

Введение. В наше время прогресс авиастроения во многом определяется возможностями материалов, используемых при создании авиационной техники. Условия эксплуатации авиационной и космической техники предопределяют крайне жесткие требования к материалам, от качества которых в существенной степени зависят надежность и конкурентоспособность летательных аппаратов (ЛА). Удовлетворить эти требования без создания новых материалов с комплексом высоких эксплуатационных свойств невозможно [1].

При изготовлении деталей для летательных аппаратов, в том числе обтекателей для защиты электронного оборудования, которые совершают радиоуправление применяются радиопрозрачные материалы (РПМ), которые являются диэлектриками и оставляют почти неизменной амплитуду и фазу электромагнитных волн радиочастотного диапазона, отражая до 1% электромагнитного потока. Одной из важнейших задач при изготовлении деталей спецтехники является выбор радиопрозрачных материалов, удовлетворяющих ряд жестких требований по устойчивости радиотехнических характеристик во всем диапазоне температур эксплуатации, стойкости к тепловому удару, воздействию пыли и газов при полетах на гиперзвуковых скоростях, низкой теплопроводности и теплоемкости, высокой прочности и относительно низкой плотности (как фактор снижения массы) [2].

Наиболее перспективными в этом смысле являются керамические и стеклокристаллические материалы, которые сочетают диэлектрические свойства с высокими механическими характеристиками (вследствие дисперсности кристаллической фазы), повышенной термостойкостью (более 1000 °С) при невысокой плотности (до 3 г/см³). Создание радиопрозрачных материалов с комплексом высоких эксплуатационных

характеристик и разработка технологических параметров изготовления деталей различных форм и размеров является насущной необходимостью современной авиакосмической промышленности. Решение этой задачи позволит повысить ресурсность антенных обтекателей, улучшить управляемость ЛА и сократить расходы на их ремонтное обслуживание [3,4].

Цель работы. Целью данной работы является разработка оксидных и сырьевых композиций для получения радиопрозрачных керамических материалов цельзиан-славсонитового состава с заданными электрофизическими характеристиками.

Методика проведения эксперимента.

Обоснование выбора составов масс осуществляли с использованием современных методов анализа многокомпонентных систем (физико-химического и термодинамического).

При проведении исследований для получения цельзиан-славсонитовой керамики использовали глинозем марки Г-00, карбонат стронция, карбонат бария марки «х.ч.» и кварц Вишневецкого месторождения (Харьковская обл.).

При проведении исследований использовали методы определения физико-механических и теплофизических свойств в соответствии с действующими стандартами. Фазовый состав лабораторных образцов определяли с помощью рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-3М с CuKα-излучением и никелевым фильтром при стандартных условиях его работы. Микроструктуру образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии.

Результаты эксперимента и их обсуждение.

В качестве основы для получения радиопрозрачной керамики выбрана система BaO - SrO - Al₂O₃ - SiO₂. Учитывая свойства фаз данной системы для синтеза керамики с низким коэффициентом отражения

© Г. В. Лисачук, Р. В. Кривобок, А. В. Захаров, Е. В. Чефранов, 2016

радиоволн, высокой термостойкостью и жаростойкостью выбраны фазы славсонита и цельзиана. Фигуративные точки этих соединений, соответствующие их стехиометрическому составу (для славсонита мас. %: SrO - 31,99; Al₂O₃ - 30,93; SiO₂ - 37,08, для цельзиана, мас. %: BaO - 40,85; Al₂O₃ - 27,17; SiO₂ - 31,98), нанесены на диаграмму (рис. 1).

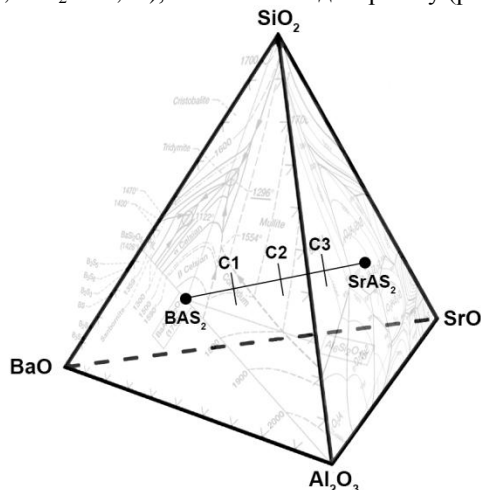


Рис. 1 – Положение фигуративных точек исследуемых оксидных композиций в системе BaO – SrO – Al₂O₃ – SiO₂

Для исследования влияния соотношения заданных кристаллических фаз на радиопрозрачность керамики выбраны три оксидные композиции, соотношение фаз SrAl₂Si₂O₈: BaAl₂Si₂O₈ в которых составляет: C1 - 1:3; C2 - 1:1 и C3 - 3:1. Положение фигуративных точек модельных оксидных композиций на диаграмме состояния базовой системы представлено на рис. 1. Составы модельных композиций приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Шихтовой состав модельных масс

Сырьевые материалы	Шифр модельной композиции и соотношение фаз «цельзиан : славсонит»		
	C1 Ц:С=1:3	C2 Ц:С=1:1	C3 Ц:С=3:1
Вишневецкий кварц	31,505	30,575	29,647
Глинозем Г-00	26,781	25,991	25,203
Карбонат стронция	29,998	19,998	9,999
Карбонат бария	11,717	23,434	35,152

Сырьевые материалы измельчали сухим способом в шаровых лабораторных мельницах до полного прохождения через сито № 0063. Технологические смеси готовили путем трехкратного пропускания через сито № 0315. В качестве временной связи использовали раствор декстрина. Формование проводили полусухим прессованием под давлением 20 МПа. После сушки до остаточной влажности 1% образцы обжигали в муфельной печи при температурах 1350 и 1450 °С с выдержкой 1 час.

Для обожженных материалов определяли физико-механические и радиофизические свойства (табл. 2).

Как видно из табл. 2, показатели водопоглощения керамических образцов преимущественно зависят от соотношения бариевой и стронциевой составляющей массы. Так, для образцов, обожженных при 1350 °С, максимальный уровень спекания наблюдается при минимальном содержании оксида стронция в композиции. С повышением температуры на 100 °С интенсивность уплотнения материала повышается при изменении соотношения Ц:С от 3:1 до 1:3. Как видно из табл. 2, электрофизические характеристики полученных образцов далеки от необходимого для РПМ уровня ($\delta \cdot 10^{-2} \div 10^{-5}$, $\epsilon \leq 10$). Это свидетельствует о необходимости интенсификации процесса спекания керамики на основе выбранных модельных композиций.

Для повышения степени спекания в состав масс в качестве минерализатора и интенсификатора спекания вводили 2 мас. % Li₂O (сверх 100% на сухое вещество). Образцы готовили способом, аналогичным описанному выше. Обжиг образцов производили при температуре 1450 °С. Свойства полученных материалов представлены в табл. 3, данные которой свидетельствуют о том, что добавка оксида лития характеризуется мощным флюсующим действием. Полученные образцы характеризуются высокой степенью спекания: показатели водопоглощения не превышают 0,25 %.

Таблица 2 – Свойства лабораторных образцов

Название свойств	Свойства образцов обожженных при температуре					
	1350 °С			1450 °С		
	C1 Ц:С 1:3	C2 Ц:С 1:1	C3 Ц:С 3:1	C1 Ц:С 1:3	C2 Ц:С 1:1	C3 Ц:С 3:1
Водопоглощение W, %	31,0	27,5	22,4	18,3	26,6	24,5
Общая усадка L, %	0,81	1,53	2,40	3,84	1,75	2,15
Открытая пористость P _{откр} , %	46,1	40,2	37,1	35,0	38,5	40,9
Кажущаяся плотность P _{каж} , кг/м ³	1480	1460	1660	1900	1530	1523
Диэлектрическая проницаемость ϵ	9,4	7,2	12,3	9,7	8,7	11,6
Тангенс угла диэлектрических потерь	0,01	0,00	0,03	0,01	0,01	0,02

При этом наибольшая плотность материала достигается для образцов, содержащих максимальное количество BaO, тогда как более высокую прочность демонстрируют образцы с максимальным

содержанием стронциевой составляющей. Диэлектрические характеристики полученных материалов удовлетворяют требованиям, предъявляемые к РПМ.

Анализ полученных данных показал, что по эксплуатационным характеристикам и свойствам, определяющим функциональность РПМ (диэлектрическая проницаемость, диэлектрические потери, прочность и жаростойкость), полученные материалы могут быть рекомендованы для изготовления обтекателей ЛА.

Таблица 3. – Свойства лабораторных образцов, полученных на основе модельных масс с добавлением Li_2O

Название свойств	Свойства образцов обожженных при температуре 1450 °С		
	C1* Ц:С 1:3	C2* Ц:С 1:1	C3* Ц:С 3:1
Водопоглощение W, %	0,18	0,25	0,07
Общая усадка L, %	8,05	8,75	9,05
Открытая пористость P _{откр} , %	0,54	0,74	0,22
Кажущаяся плотность P _{каж} , кг/м ³	3010	2960	3025
Прочность на сжатие, МПа	182,95	166,90	109,14
Прочность на изгиб, МПа	18,46	34,66	15,82
Диэлектрическая проницаемость ϵ	7,8	7,3	8,7
Тангенс угла диэлектрических потерь	0,0096	0,0090	0,0077

В дальнейшем для образцов керамики, которые удовлетворяют требования к РПМ по электрофизическим свойствам, обуславливающим функциональную пригодность материалов, методом РФА исследован качественный фазовый состав полученных материалов (табл. 4).

Таблица 4. – Качественный фазовый состав полученных материалов

Шифр	Фазы	
	1350 °С	1450 °С
C1 Ц:С 1:3	$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ $\text{Sr}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_3$ SiO_2
C2 Ц:С 1:1	$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ Ba_2SiO_4	$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ $\text{Ba}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ $\text{BaSrSi}_3\text{O}_8$
C3 Ц:С 3:1	$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ $\text{BaAl}_2\text{SiO}_6$ SiO_2	$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ $\text{Ba}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ $\text{Ba}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_2$

Как видно из представленных данных, при увеличении температуры обжига происходит активное образование твердых растворов барий-стронциевые анортита, состав которых меняется в зависимости от соотношения оксидов бария и стронция в составе модельных композиций. В составе образцов, обожженных при температуре 1350 °С, при изменении соотношения Ц:С от 1:3 до 3:1 кроме стронций-бариевого твердого раствора состава $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ появляются сопутствующие фазы (силикат бария, алюмосиликат бария, высокотемпературный кварц), что объясняет ухудшение диэлектрических характеристик образцов. Образец С3 содержит одновременно фазы стронциевого и бариевого анортита, а также твердый раствор состава $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ и высокотемпературный кварц. С увеличением температуры обжига до 1450 °С все образцы кроме основной фазы, представленной твердым раствором стронциевого и бариевого анортита, как сопутствующие содержат двойной силикат стронция и бария, высокотемпературный кварц. Образец С3 содержит стронциевый анортит и стронций-анортитовые твердые растворы. При изменении соотношения Ц:С от 1:3 до 3:1 состав твердых растворов меняется. Наиболее близким к заданному фазовому составу является образец С3, что объясняет его лучшие показатели радиофизических характеристик.

Результаты растровой электронной микроскопии свидетельствуют о наличии в материале закрытых пор размером 35-40 мкм, внутренняя поверхность которых демонстрирует высокую плотность произвольно переплетенных призматических кристаллических новообразований размером от 5×2 мкм до 8×3 мкм, которые по данным РФА идентифицированы как славоснит и славсонит-цельзиановые твердые растворы.

Положительный эффект при введении второго двухвалентного катиона, в частности оксида стронция в керамику цельзианового состава проявляется по данным авторов [5] в ослаблении роста диэлектрической проницаемости при увеличении температуры. Получение термически стабильных твердых растворов цельзиан-славсонитового состава будет способствовать повышению устойчивости диэлектрических характеристик при эксплуатации обтекателей в условиях высоких температурных нагрузок, и, в конечном счете, обеспечит надежное управление летательным аппаратом и защиту радиоантенн.

Выводы.

Таким образом, в результате проведенных экспериментальных исследований получены материалы цельзиан-славсонитового состава, характеризуются высокой плотностью, прочностью и удовлетворяют требованиям, предъявляемые к электрофизическим характеристикам радиопрозрачных материалов. Результаты исследований позволяют установить оптимальный состав композиций и условия обжига, которые позволяют получить материалы с минимальным

количеством примесных фаз и комплексом оптимальных эксплуатационных свойств: $W = 0,07 \div 0,25\%$, $\rho_{\text{каж}} = 2960 \div 3025 \text{ кг / м}^3$; $\varepsilon = 7,3 \div 8,7$; $\text{tg}\delta = 0,0077 \div 0,0096$; $\sigma_{\text{сж}} = 109,14 \div 182,95 \text{ МПа}$; $\sigma_{\text{изг}} = 15,82 \div 34,66 \text{ МПа}$.

Список литературы

1. 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.
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. Научные и практические аспекты изготовления крупногабаритных, сложнопрофильных изделий из кварцевой керамики / А. Г. Ромашин, Е. И. Суздальцев, М. Ю. Русин // Новые огнеупоры. – 2004. – № 9. – С. 34-40.
4. Суздальцев Е. И. Керамические радиопрозрачные материалы: вчера, сегодня, завтра / Е. И. Суздальцев // Новые огнеупоры. – 2014. – №10. – С. 5-18.
5. Машкович М. Д. Электрические свойства неорганических диэлектриков в диапазоне СВЧ. – М.: Советское радио. – 1969. – 240 с.

References (transliterated)

1. Romashin A. G. Radioprozrachnyie obtekateli letatelnyih apparatov. Proektirovanie, konstruksionnyie materialyi, tehnologiya proizvodstva, ispytaniya: Ucheb. posobie [Radome aircraft. Design, construction materials, manufacturing technology, testing: Textbook] / A. G. Romashin, V. E. Gaydachuk, Ya. S. Karpov [and others]. – Kharkov : Nat. aerospace. un-ty «KhAI», 2003.. – 239 p.
2. Rusin M. Yu. Opyit razrabotki golovnyih obtekatel'ey dlya letatelnyih apparatov [Experience in the development of nose cones for aircraft] / M. Yu. Rusin, A. G. Romashin, P. I. Kamnev // Aerospace technics and technology. – 2004. – № 5. – P. 63-69.
3. Romashin A. G. Nauchnyie i prakticheskie aspekty izgotovleniya krupnogabaritnyih, slozhnoprofilnyih izdeliy iz kvartsevoy keramiki [Scientific and practical aspects of the manufacture of large, complex-products from quartz ceramics] / A. G. Romashin, E. I. Suzdaltsev, M. Yu. Rusin // Novyie ogne-uporyi. – 2004. – № 9. – P. 34-40.
4. Suzdaltsev E. I. Keramicheskie radioprozrachnyie materialyi: vchera, segodnya, zavtra [Radiotransparent ceramic materials: yesterday, today and tomorrow] / E. I. Suzdaltsev // Novyie ogneuporyi. – 2014. – №10. – P. 5-18.
5. Mashkovich M. D. Elektricheskie svoystva neorganicheskikh dielektrikov v diapazone SVCh [The electrical properties of inorganic dielectrics in microwave range]. – Moscow: Soviet Radio. – 1969. – 240 p.

Поступила (received) 20.06.16

Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

Розробка радіопрозорі кераміки на основі композиції системи BaO-SrO-Al₂O₃-SiO₂ / Г. В. Лісачук, Р. В. Кривобок, А. В. Захаров, Є. В. Чефранов // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 112-116. – Бібліогр.: 5 назв. – ISSN 2079-0821.

Разработка радиопрозрачной керамики на основе композиции системы BaO-SrO-Al₂O₃-SiO₂ / Г. В. Лисачук, Р. В. Кривобок, А. В. Захаров, Е. В. Чефранов // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 112-116. – Бібліогр.: 5 назв. – ISSN 2079-0821.

Development of radiotransparent ceramic based on the composition of the system BaO-SrO-Al₂O₃-SiO₂ / G.V. Lisachuk, R.V. Krivobok, A.V. Zakharov, E.V. Chefranov // Bulletin of NTU "KhPI". Series: Chemistry, chemical technology and environment. – Kharkov : NTU "KhPI", 2016.– № 22 (1194)– P. 112-116. – Bibliogr.: 5. – ISSN 2079-0821.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Лисачук Георгій Вікторович – Доктор технічних наук, професор, завідує науково-дослідницькою частиною НТУ «ХПІ», Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»; тел.: (057) 706-32-12; e-mail: lisachuk@kpi.kharkov.ua.

Лисачук Георгій Вікторович – Доктор технічних наук, професор, завідувач науково-дослідницької частини НТУ «ХПІ», Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут"; тел.: (057) 706-32-12; e-mail: lisachuk@kpi.kharkov.ua.

Lisachuk Geogriy Viktorovich – Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of Scientific and Research Part NTU "KhPI", National Technical University "Kharkov Politechnic Institute"; tel.: (057) 706-32-12; e-mail: lisachuk@kpi.kharkov.ua.

Кривобок Руслан Вікторович – Кандидат технічних наук, старший науковий співробітник, заступник завідувача науково-дослідницької частини НТУ «ХПІ», Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»; тел.: (097) 60-68-278; e-mail: krivobok_ruslan@ukr.net.

Кривобок Руслан Вікторович – Кандидат технічних наук, старший науковий співробітник, заступник завідувача науково-дослідницької частини НТУ «ХПІ», Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут"; тел.: (097) 60-68-278; e-mail: krivobok_ruslan@ukr.net.

Krivobok Ruslan Viktorovich – Candidate of Technical Sciences, Deputy Head of Scientific and Research Part NTU "KhPI", National Technical University "Kharkov Politechnic Institute"; tel.: (097) 60-68-278; e-mail: krivobok_ruslan@ukr.net.

Захаров Артём Вячеславович – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», студент; тел.: (099) 94-45-589; e-mail: zakharovartem106@gmail.com.

Захаров Артем Вячеславович – Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут", студент; тел.: (099) 94-45-589; e-mail: zakharovartem106@gmail.com.

Zakharov Artem – National Technical University "Kharkiv Politechnic Institute", student; tel.: (099) 94-45-589; e-mail: zakharovartem106@gmail.com.

Чефранов Евгений Викторович – Национальный технический университет "Харьковский политехнический институт", студент; тел.: (093) 94-36-357; e-mail: eugene@chefranov.name.

Чефранов Євген Вікторович – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», студент; тел.: (093) 94-36-357; e-mail: eugene@chefranov.name.

Chefranov Evgeniy Viktorovich – National Technical University "Kharkiv Politechnic Institute", student tel.: (093) 94-36-357; e-mail: eugene@chefranov.name.