

Е. Ю. ФЕДОРЕНКО, Р. В. КРИВОБОК, А. В. ЗАХАРОВ, М. С. ПРЫТКИНА

СИСТЕМА $ZnO-SrO-Al_2O_3-SiO_2$ КАК ОСНОВА ДЛЯ СИНТЕЗА РАДИОПРОЗРАЧНОЙ КЕРАМИКИ

Представлены результаты исследований свойств радиопрозрачных керамических материалов во взаимосвязи с фазовым составом и структурой. Показана перспективность использования керамики на основе виллемита и стронциевого анортита для изготовления головных обтекателей летательных аппаратов.

Ключевые слова: обтекатели летательных аппаратов, радиопрозрачная керамика, виллемит, стронциевый анортит, структура, фазовый состав, диэлектрические характеристики

Представлені результати досліджень властивостей радіопрозорих керамічних матеріалів у взаємозв'язку з фазовим складом і структурою. Показана перспективність використання кераміки на основі вилеміту і стронцієвого анортиту для виготовлення головних обтічників літальних апаратів.

Ключові слова: обтічники літальних апаратів, радіопрозора кераміка, вилеміт, стронцієвий анортит, структура, фазовий склад, діелектричні характеристики

The results of studies of the properties radio-ceramic materials in conjunction with the phase composition and the structure swarm materials are presented. The prospects of the use of ceramics based on willemite and strontium anorthite for making nose cones of aircraft was shown.

Keywords: fairings aircraft, radio-ceramics Willem, strontium anorthite structure, phase composition, dielectric properties

Введение. Характерной особенностью развития авиации и ракетной техники является увеличение маневренности и скоростей полетов летательных аппаратов (ЛА). Это выдвигает дополнительные требования к материалам, для изготовления конструкционных деталей. Головной антенный обтекатель обеспечивает тактико-технические характеристики ЛА, что делает его одной из наиболее важных конструктивных элементов. Для изготовления головных обтекателей применяются радиопрозрачные материалы (РПМ), которые характеризуются максимальным пропусканием волн радиодиапазона. Важной задачей является обоснованный выбор материалов, способных обеспечить функциональность в экстремальных условиях земной атмосферы. Это предопределяет комплекс высоких требований к механическим, теплофизическим и электро-физическим свойствам материалов [1].

Критерием функциональности РПМ является минимальное значение коэффициента поглощения и преобразования электромагнитной энергии, в тепловую. Количественной характеристикой этого процесса является тангенс угла диэлектрических потерь, который зависит от механизмов поляризации диэлектрика, его структуры, наличия дефектов и примесей. Диэлектрическая проницаемость показывает, во сколько раз ослабевает поле, при прохождении волны через диэлектрик и зависит от температур и частоты эксплуатации и структуры материала [2].

Создание радиопрозрачной керамики (РПК) с комплексом высоких эксплуатационных характеристик является насущной необходимостью современной авиакосмической промышленности и актуальной задачей материаловедения.

Для производства обтекателей летательных аппаратов в настоящее время используют стеклопластики, ситаллы, кварцевая, корундовая

керамика. Наибольший интерес представляет керамические материалы на основе алюмосиликатов бария, стронция, силикатов и алюмосиликатов цинка, которые обладают относительно высокой температурой плавления, низким температурным расширением и имеют диэлектрические характеристики в пределах заданных норм ($\epsilon = 1 \div 10$, $\text{tg}\delta = 10^{-2} \div 10^{-3}$).

Цель работы. Целью работы является разработка радиопрозрачной керамики с заданными диэлектрическими характеристиками на основе системы $ZnO - SrO - Al_2O_3 - SiO_2$.

Методика проведения эксперимента.

При проведении исследований для получения виллемит-славсонитовой керамики использованы глинозем марки Г-00, карбонат стронция, цинковые белила и кварц Вишневецкого месторождения. Выбор модельных составов оксидных композиций проводили на основе анализа базовой оксидной системы и ее подсистем. Лабораторные образцы изготавливали путем измельчения сырьевых компонентов в шаровых мельницах до полного прохождения через сито № 0063. После усреднения технологические смеси увлажняли 15 %-ным раствором. Формование образцов осуществляли полусухим прессованием под давлением 20 МПа. После сушки образцы обжигали в муфельной печи при температурах 1200, 1250 – 1350 °С с выдержкой 1 час.

Для определения характеристик спекания, физико-механических свойства и диэлектрические характеристики образцов керамики использовали стандартизированные методы. Фазовый состав керамики определяли с применением дифрактометра ДРОН-3М с $CuK\alpha$ -излучением и никелевым фильтром при стандартных условиях его работы. Исследования структуры полученных материалов проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа *JSM-6390LV* производства *Jeol*, Япония

Результаты эксперимента и их обсуждение.

В качестве основы для получения радиопрозрачной керамики использована система $ZnO - SrO - Al_2O_3 - SiO_2$, поскольку в ней кристаллизуются соединения, характеризующиеся высокой жаростойкостью, низким ТКЛР и удовлетворительными диэлектрическими характеристиками. Для синтеза РПК выбраны фазы виллемита (Zn_2SiO_4) и стронциевого анортита ($SrAl_2Si_2O_8$), свойства которых представлены в табл. 1.

Табл. 1 – Свойства стронциевого анортита (СА) и виллемита (В)

Фаза	Плотность, г/см ³	Температура плавления, °С	ТКЛР, $\alpha \cdot 10^6$ /град	Диэлектрическая проницаемость, ϵ	Диэлектрические потери*, $tg\delta \cdot 10^{-4}$
Zn_2SiO_4	4,00	1512	3,2	5,5	-
$SrAl_2Si_2O_8$	3,27	1760	6,5	6,2–6,8	11-50

* при частоте 1 МГц та 20 °С

Для исследования влияния соотношения выбранных кристаллических фаз на фазовый состав и свойства керамического материала, выбраны три модельные композиции (рис. 2), для которых соотношение фаз $SrAl_2Si_2O_8 : Zn_2SiO_4$ изменяли следующим образом: Ш-1 – 1 : 3; Ш-2 – 1 : 1; Ш-3 – 3 : 1. Шихтовой состав модельных масс приведен в табл. 2.

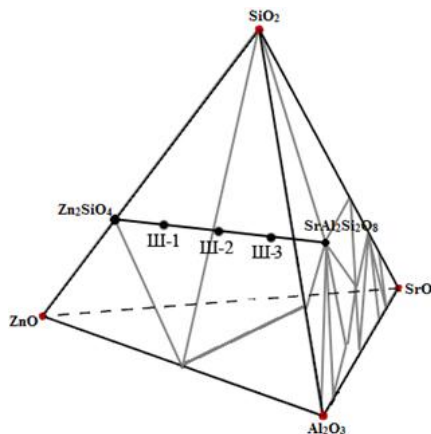
Рис 1. – Положение фигуративных точек исследуемых оксидных композиций в системе $ZnO - SrO - Al_2O_3 - SiO_2$

Таблица 2 – Шихтовый состав модельных масс

Шифр образца	Соотношение основных фаз $SrAS_2 : Zn_2S$	Содержание компонентов, мас. %			
		Карбонат стронция	Цинковые белила	Глинозем	Кварцевый песок
Ш-1	1 : 3	9,97	54,65	6,85	28,53
Ш-2	1 : 1	19,93	36,43	13,71	29,93
Ш-3	3 : 1	28,89	17,60	19,86	33,65

Результаты исследований свойств образцов, приведены в табл. 3. Как видно из представленных данных, диэлектрические характеристики керамики,

обожженной при 1200 °С, находятся в рамках заданного диапазона значений ($\epsilon = 1 \div 10$, $tg\delta = 10^{-2} \div 10^{-3}$). С повышением температуры обжига до 1350 °С, увеличивается степень спекания материалов, при этом наблюдается увеличение показателей диэлектрической проницаемости с 8,96 до 15,55, что может быть обусловлено образованием повышенного количества стеклофазы. Максимального уровня спекания при температуре 1350 °С ($W = 0,37$ %) достигает керамика, полученная на основе состава Ш-3, в котором преобладает стронций-анортитовая составляющая. Этот же материал отличается наибольшими показателями прочности. Следует отметить, что все полученные материалы характеризуются сравнительно невысокой прочностью. Комплексный анализ полученных данных позволяет сделать вывод, что для повышения прочностных показателей РПК на основе модельных композиций, необходимо обеспечить более высокий уровень спекания без увеличения температуры обжига, что может быть достигнуто при использовании минерализующих добавок (например, Li_2O или SnO_2), эффективность которых доказана авторами [3].

Таблица 3 – Свойства керамических материалов

Свойства	Показатели свойств, для образцов, обожженных при температуре, °С				
	Ш-1 СА:В = 1 : 3	Ш-2 СА:В = 1 : 1	Ш-3 СА:В = 3 : 1	Ш-3 СА:В = 3 : 1	Ш-3 СА:В = 3 : 1
	1200			1250	1350
Водопоглощение W, %	16,87	22,54	21,45	16,83	0,37
Открытая пористость P_o , %	39,18	44,86	42,68	29,85	0,86
Плотность $\rho_{каж}$, г/см ³	2,08	1,98	1,99	2,11	2,35
Линейная усадка L, %	3,31	5,29	1,02	2,04	13,00
Предел прочности на сжатие $\sigma_{сж}$, МПа	16,79	21,53	19,10	24,78	44,4
Предел прочности на изгиб $\sigma_{из}$, МПа	14,04	11,17	9,88	12,33	16,71
Диэлектрическая проницаемость*, ϵ	8,62	5,98	8,96	10,54	15,55
Тангенс угла диэлектрических потерь, $tg\delta$	0,007	0,004	0,008	0,05	0,12

* при частоте 1 МГц

Для образцов, обожженных при температуре 1200 °С, которые удовлетворяют требованиям по электрофизическим свойствам, изучали фазовый состав и микроструктуру. Исследования качественного фазового состава керамики проводили с использованием рентгенофазового анализа (РФА). Рентгенограммы полученных материалов приведены на рис. 2. Как видно из представленных данных, в зависимости от соотношения $Zn_2SiO_4 : SrAl_2Si_2O_8$, заложенного при проектировании модельных

композицій, полученные материалы существенно отличаются по количественному и качественному содержанию кристаллических новообразований. В составе всех образцов идентифицированы виллемит, стронциевый анортит и ганит. Выводы об их количественном содержании с некоторым допущением можно сделать по количеству и

интенсивности рефлексов данных фаз на рентгенограммах. Так, в фазовом составе образца Ш-1 преобладает фаза виллемита Zn_2SiO_4 , для которой зафиксировано наибольшее количество рефлексов с максимальной интенсивностью: ($d=0,699$; 0,509; 0,410; 0,403; 0,349; 0,3153; 0,2837; 0,2636; 0,2318; 0,2149; 0,2074; 0,2013; 0,1965; 0,1933; 0,1861 нм).

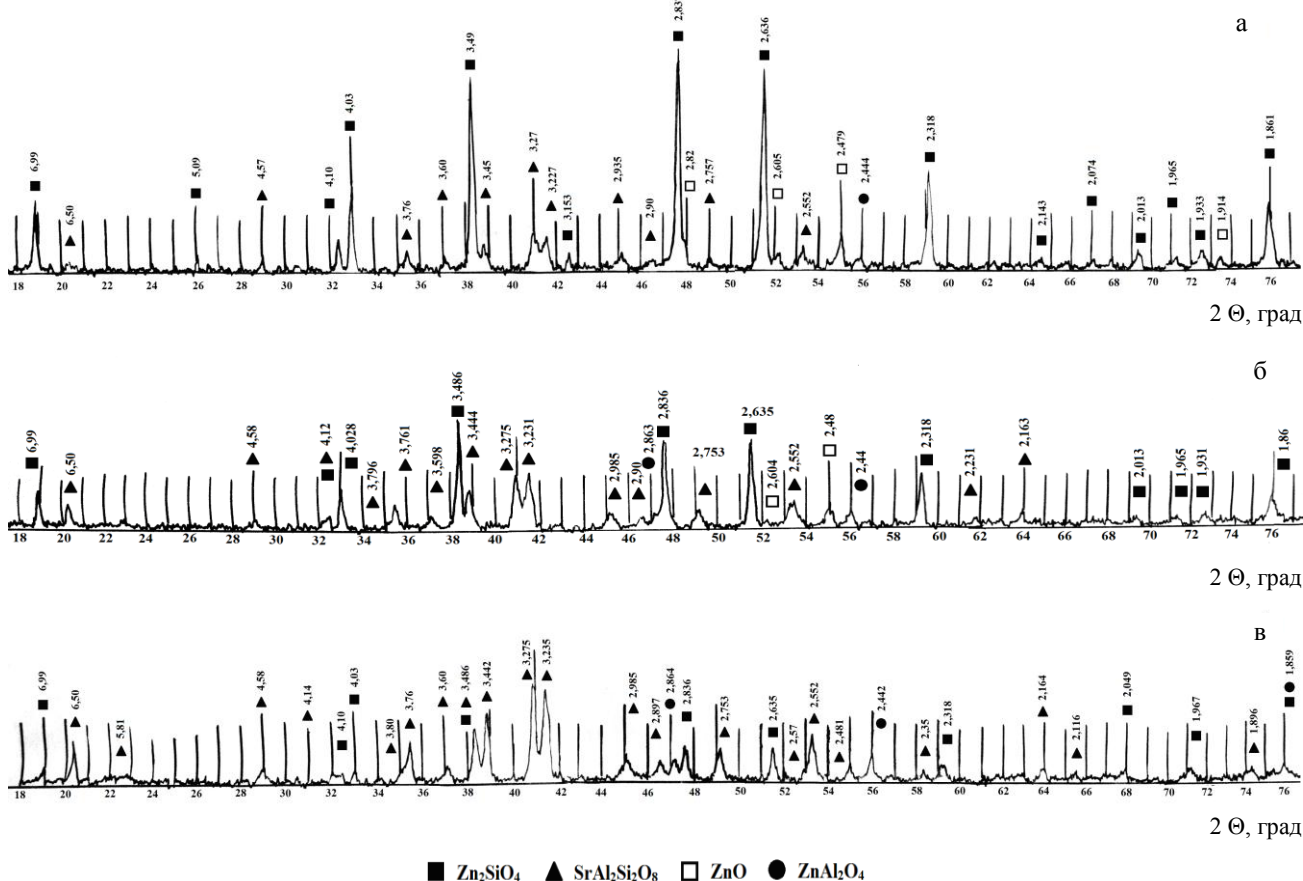


Рис. 2 – Рентгенограммы образцов, обожженных при 1200 °С: а – Ш-1; б – Ш-2; в – Ш-3

В меньшем количестве в материале содержится фаза стронциевого анортита $SrAl_2Si_2O_8$ ($d = 0,650$; 0,457; 0,376; 0,360; 0,345; 0,327; 0,3227; 0,2935; 0,290; 0,2757; 0,2552 нм). В примесном количестве присутствует цинкит ZnO ($d = 0,282$; 0,2605; 0,2479 нм). Фаза ганита не идентифицирована, т.к. на рентгенограмме только один рефлекс.

В фазовом составе образца Ш-2 также идентифицированы фазы $SrAl_2Si_2O_8$ ($d = 0,650$; 0,458; 0,412; 0,3796; 0,3761; 0,3598; 0,3444; 0,3275; 0,3231; 0,2985; 0,290; 0,2753; 0,2552; 0,2331; 0,2163 нм) и Zn_2SiO_4 ($d = 0,699$; 0,412; 0,4028; 0,3486; 0,2836; 0,2635; 0,2318; 0,2013; 0,1965; 0,1931; 0,186; 0,1689; 0,1642; 0,160; 0,1552; 0,152 нм), причем количество рефлексов виллемита и стронциевого анортита одинаково, а по интенсивности несколько преобладают рефлексы виллемита. Присутствие ганита $ZnAl_2O_4$ ($d = 0,2863$; 0,244 нм) и цинкита ($d = 0,2604$; 0,248 нм) маловероятно в силу недостаточного числа рефлексов этих фаз.

В фазовом составе керамики, полученной на основе состава Ш-3, преобладает стронциевый анортит ($d = 0,650$; 0,581; 0,458; 0,414; 0,380; 0,376; 0,360; 0,3486; 0,3442; 0,3275; 0,3235; 0,2985; 0,2897; 0,2753; 0,257; 0,2552; 0,2481; 0,235; 0,2164; 0,2116; 0,1869 нм), в несколько в меньшем количестве присутствует виллемит ($d = 0,699$; 0,410; 0,403; 0,3486; 0,2836; 0,2635; 0,2318; 0,2049; 0,1967; 0,1859 нм). По интенсивности преобладают рефлексы стронциевого анортита. Как побочная идентифицирована только фаза ганита ($d = 0,2864$; 0,2448; 0,1859 нм).

На основе полученных данных можно сделать вывод об избыточном количестве оксида цинка в составе модельных композиций, о чем свидетельствует формирование в керамических материалах сопутствующих фаз. При этом следует учитывать, что в присутствии ганита и цинкита в составе РПК несколько увеличиваются показатели диэлектрической проницаемости керамики, т.к. соответствующие показатели этих фаз (для $ZnAl_2O_4$

и ZnO соответственно $\varepsilon = 7$ и $\varepsilon = 8,5$) выше, чем для стронциевого анортита ($\varepsilon = 6,4$) и виллемит (5,5). Для образцов, обладающих наилучшими диэлектрическими характеристиками, изучали морфологию поверхности сколов методом сканирующей электронной микроскопии. Такой подход позволяет более объективно отразить особенности микроструктуры материала, т.к. излом проявляет дефектные участки и позволяет давать оценку степени структурного совершенства образца. Исследование микроструктуры показало, что материал, полученный при 1200 °С на основе композиции Ш-2 имеет однородную пористую структуру без видимых дефектов. Поры имеют изометрическую форму и размеры от 10-15 мкм. Кристаллы стронциевого анортита имеют преимущественные размеры до 25 мкм. Размеры отдельных кристаллов достигают 50-60 мкм в длину и 15-20 мкм в ширину. Кристаллы виллемита размером до 5 мкм имеют короткопризматическую форму и образуют скопления. Изредка встречаются более мелкие кристаллы ганита кубической формы. Высокое разрешение сканирующего электронного микроскопа позволяет наглядно наблюдать не только общую микроструктуру материала, но и морфологические особенности отдельных фазовых составляющих. Обнаружено, что кристаллическим образованиям стронциевого анортита присуща слоистость. Слои ориентированы по основной кристаллографической оси, причем пространство между слоями составляет до 0,25 мкм.

Выводы. В результате проведенных исследований получены образцы РПК, удовлетворяющие требованиям к РПМ по диэлектрическим характеристикам ($\varepsilon = 1 \div 10$, $\text{tg} \delta = 10^{-2} \div 10^{-3}$). Наилучшими показателями ($\varepsilon = 5,98$; $\text{tg} \delta = 0,04$) характеризуется материал с заданным соотношением фаз $\text{ZnSiO}_4 : \text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 = 1:1$, в котором отсутствуют примесные фазы. Соотношение оксидов ZnO и SrO определяет содержание стронциевого анортита и виллемита в керамике. Установлено, что в исследованных пределах концентрации оксидов SrO полностью входит в состав стронциевого анортита, а ZnO участвует в образовании виллемита. При избытке оксида цинка в составе композиций в керамическом

материале дополнительно формируется фаза ганита и присутствует остаточный цинкит. Материалы, полученные при температуре 1200 °С отличаются высокой пористостью и недостаточной прочностью. Материалы, полученные при температуре 1200 °С отличаются высокой пористостью и недостаточной прочностью. Для интенсификации спекания РПК на основе виллемита и стронциевого анортита необходимо использовать добавки минерализаторов с учетом их влияния на диэлектрические свойства керамики, полученной на основе модифицированных масс.

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 «Харьк. авиац. ин-т», 2003.
2. Шевченко О. Ю. Основы физики твердого тела. Учебное пособие / О. Ю. Шевченко. – СПб: СПбГУ ИТМО, 2010. – 76 р.
3. Захаров А. В. Теоретичні і технологічні принципи отримання радіопрозорих керамічних матеріалів в системі $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ / [А. В. Захаров, Р. В. Кривобок, Г. В. Лісачук та ін.] //Збірник наукових праць ПМА «УкрНДІВогнетривів ім. А.С. Бережного». – 2015. – № 115. – С. 83–93.

References (transliterated)

1. Romashin A. G. Radioprozrachnyie obtekateli letatelnykh 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 «KhAb», 2003. – 239 p.
2. Shevchenko O. Yu. Osnovy fiziki tverdogo tela. Ucheb. posobie [Fundamentals of Solid State Physics. Training Manual] – SPb: SPbGU ITMO, 2010. – 76 p.
3. Zakharov A. V. Teoretichni i technologichni pryncypy otrymannya radioprozorykh keramichnykh materialiv v systemi $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [Theoretical and technological principles of receiving radio transparent ceramic materials in the system $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$] / [A.V. Zakharov, R.V. Kryvobok, G.V. Lisachuk and oth.] Collection of scientific papers of PC “UkrSRIRefractories of A.S. Berezhnoy” – 2015. – № 115. – P. 83–93.

Поступила (received) 30.06.16

Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

Система $\text{ZnO-SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ как основа для синтеза радиопрозрачной керамики / О. Ю. Федоренко, Р. В. Кривобок, А.В. Захаров, М. С. Приткіна // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 199-203. – Бібліогр.: 3 назв. – ISSN 2079-0821.

Система $\text{ZnO-SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ як основа для синтезу радіопрозорої кераміки / О. Ю. Федоренко, Р. В. Кривобок, А. В. Захаров, М. С. Приткіна // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 199-203. – Бібліогр.: 3 назв. – ISSN 2079-0821.

System $\text{SrO-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ AS a basis for synthesis of radiotransparent ceramic / O. Yu. Fedorenko, R. V. Kryvobok, A.V. Zakharov, M. S. Prytkina // Bulletin of NTU “KhPI”. Series: Chemistry, chemical technology and environment. – Kharkov: NTU “KhPI”, 2016. - № 22. – P.199-203. – Bibliogr.: 3. – ISSN 2079-0821.

Федоренко Елена Юрьевна – доктор технических наук, профессор, Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”, профессор кафедры технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей; тел.: (063) 297-03-13; e-mail: fedorenko_e@ukr.net.

Федоренко Олена Юрійвна – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», професор кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей; тел.: (063) 297-03-13; e-mail: fedorenko_e@ukr.net.

Fedorenko Elena Yuriyevna – Doctor of Engineering Sciences, Full Professor, National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Professor at the Department of Ceramic, Refractories, Glass and Enamels; tel.: (063) 297-03-13; e-mail: fedorenko_e@ukr.net.

Кривобок Руслан Викторович – Кандидат технических наук, старший научный сотрудник, заместитель заведующего научно-исследовательской части НТУ «ХПИ», Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”; тел.: (097) 60-68-278; e-mail: krivobok_ruslan@ukr.net.

Кривобок Руслан Вікторович – Кандидат технічних наук, старший науковий співробітник, заступник завідувача науково-дослідної частини НТУ «ХПИ», 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 Polytechnic Institute”; tel.: (097) 60-68-278; e-mail: krivobok_ruslan@ukr.net.

Захаров Артём Вячеславович – Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”, студент; тел.: (099) 94-45-589; e-mail: zakharovartem106@gmail.com.

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

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

Прыткина Мария Сергеевна – магистрант кафедры керамики, огнеупоров, стекла и эмалей, Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”; тел.: (095) 85-66-019; e-mail: prytkina8@gmail.com

Прыткина Марія Сергіївна – магістрант кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»; тел.: (095) 85-66-019; e-mail: prytkina8@gmail.com

Prytkina Maria Sergeevna – master student of department of ceramic, refractories, glass and enamel, National Technical University “Kharkov Polytechnic Institute”; tel.: (095) 85-66-019; e-mail: prytkina8@gmail.com