

ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ НАУКИ І ТЕХНОЛОГІЙ
НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ
«УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ»
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

КАЛІШЕНКО ЮЛІЯ РУСЛАНІВНА

УДК 666.651

ДИСЕРТАЦІЯ
РАДІОПРОЗОРА КЕРАМІКА ЗІ ЗНИЖЕНИМИ ТЕМПЕРАТУРАМИ
ВИПАЛУ НА ОСНОВІ СИСТЕМИ RO (MgO, BaO) – Al₂O₃ – SiO₂

16 – Хімічна та біоінженерія
161 – Хімічні технології та інженерія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії.

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

_____ Ю.Р. Калішенко

Науковий керівник:

Зайчук Олександр Вікторович,
доктор технічних наук, професор

Дніпро – 2024

АНОТАЦІЯ

Калішенко Ю.Р. Радіопрозора кераміка зі зниженими температурами випалу на основі системи RO (MgO, BaO) – Al₂O₃ – SiO₂. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія (галузь знань 16 – Хімічна та біоінженерія). – Український державний університет науки і технологій, Навчально-науковий інститут «Український державний хіміко-технологічний університет» Міністерства освіти і науки України, Дніпро, 2024.

Дисертаційну роботу виконано на кафедрі хімічних технологій кераміки, скла та будівельних матеріалів Державного вищого навчального закладу «Український державний хіміко-технологічний університет» Міністерства освіти і науки України.

Об'єкт дослідження – фізико-хімічні і технологічні процеси одержання керамічних матеріалів на основі системи RO (MgO, BaO) – Al₂O₃ – SiO₂ з комплексом заданих властивостей для застосування в ракетній техніці.

Предмет дослідження – закономірності формування фазового складу і мікроструктури керамічних матеріалів кордієритового і цельзіанового складу в умовах низькотемпературного випалу; наукове обґрунтування методології їх одержання та технологічних параметрів виготовлення.

Дисертація спрямована на розробку хімічних і речовинних складів та створення фізико-хімічних основ енергозберігаючої технології виробництва радіопрозорих керамічних матеріалів кордієритового і цельзіанового складу з регульованою мікроструктурою і фазовим складом, які володіють комплексом спеціальних властивостей і використовуються для високоточного ракетного озброєння.

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету, задачі, об'єкт і предмет досліджень, описано методи досліджень, приведено наукову новизну та практичне значення отриманих

результатів, наведено зв'язок роботи з науковими темами, особистий внесок здобувача та апробацію результатів.

Перший розділ присвячено аналітичному огляду літератури у розрізі сучасного стану розробок в області створення термостійких склокристалічних та керамічних матеріалів радіотехнічного призначення, вимоги до них. Проаналізовано основні способи виготовлення склокристалічних матеріалів, методи інтенсифікації процесів спікання та зміцнення склокристалічних і керамічних матеріалів. Обґрунтована доцільність застосування керамічних матеріалів кордієритового і цельзіанового складів для виготовлення радіопрозорих виробів високоточного ракетного озброєння.

У **другому розділі** наведено характеристику вихідних сировинних матеріалів, умови варіння скла і випалу керамічних матеріалів, обґрунтовано вибір методик досліджень скла і керамічних матеріалів, а також подано опис розрахункових та експериментальних методів, які застосовані у роботі.

У **третьому розділі** обґрунтовано вибір складів склосв'язок для надвисокочастотної радіопрозорої кераміки на основі кордієриту і цельзіану. Розроблено склади порівняно легкоплавких стекол (температура варіння не вище 1400°C) в псевдопотрійних системах $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ і $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ з постійним вмістом B_2O_3 (10 мас.ч. понад 100 мас.%) для подальшого використання в якості компонентів при виготовленні щільноспеченої радіопрозорої кераміки кордієритового і цельзіанового складів.

У **четвертому розділі** досліджено вплив LABS скла сподуменового складу на процеси спікання кордієритових та цельзіанових матеріалів, а також формування кристалічних фаз α -кордієриту і моноклінного цельзіану при знижених температурах. Встановлено раціональний вміст скла сподуменового складу в складі кордієритової і цельзіанової кераміки, що дозволяє досягти комплексу високих фізико-технічних показників і зниження температури випалу керамічних матеріалів до $1300\text{--}1350^{\circ}\text{C}$. Тонкодисперсна кристалізація фази β -сподумену з вихідного LABS скла сприяє суттєвому зниженню ТКЛР керамічного матеріалу на основі кордієриту в цілому до $(12,4\text{--}17,8)\cdot 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, а

керамічного матеріалу на основі цельзіану до $(23,5-24,8) \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ і, як наслідок, забезпечує високу термічну стійкість на рівні $900-950^\circ\text{C}$. За рівнем діелектричної проникності і діелектричних втрат розроблена сподумен-кордієритова та сподумен-цельзіанова кераміка відповідає вимогам до сучасних діелектричних матеріалів.

У **п'ятому розділі** приведені результати вивчення особливостей перебігу реакцій утворення кордієриту в інваріантних точках системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Встановлено, що кордієрит є єдиним кінцевим продуктом взаємодії компонентів стекел евтектичних складів М-1 і М-5 з підшихтовочними компонентами.

Встановлено взаємозв'язок фізико-технічних властивостей кордієритової кераміки з технологічними параметрами її виготовлення (температурою випалу, вмістом МABS скла). Визначено найбільш раціональні з точки зору досягнення комплексу високих техніко-експлуатаційних показників речовинні склади кордієритової кераміки, які містять розроблене МABS скло М-1 у кількості 30–35 мас.% і дозволяють проводити її випал при низькій температурі 1300°C . Комплекс високих фізико-технічних показників (нульові значення водопоглинання і відкритої пористості, $\sigma_{\text{ст}} = 294-314 \text{ МПа}$, $\varepsilon = 4,3$, $\text{tg}\delta = 0,001$) дозволяє використовувати розроблену кордієритову кераміку в якості надвисокочастотних радіопрозорих матеріалів для авіаційної та ракетної техніки, зокрема носових антенних обтічників радіокерованих ракет.

Шостий розділ містить результати визначення умов утворення цельзіанової фази для реакцій в евтектичних точках системи $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Встановлено, що ортосилікат барію у порівнянні з іншими силікатами барію проявляє найбільшу активність при взаємодії з підшихтовочними компонентами в напрямку утворення цельзіанової фази.

Встановлено залежність фізико-технічних властивостей цельзіанової кераміки з технологічними умовами її виготовлення (температурою випалу, вмістом ВABS скла). Визначено, що введення ВABS скла у кількості 40–50 мас.% дозволяє отримати щільноспечену структуру цельзіанової кераміки. Отримана при відносно невисокій температурі $1400-1450^\circ\text{C}$ для даного типу матеріалів

цельзіанова кераміка володіє комплексом високих показників, що висуваються до високотемпературних радіопрозорих матеріалів ($\varepsilon = 5,5$; $\operatorname{tg}\delta = (5-6) \cdot 10^{-4}$) у надвисокочастотному електромагнітному полі 10^{10} Гц, термічна стійкість 700°C , вогнетривкість $1540-1580^\circ\text{C}$).

У **сьомому розділі** представлені технологічна схема виробництва та опис технологічних параметрів одержання кордієритової і цельзіанової кераміки для носових антенних обтічників. Надані технологічні рекомендації дозволяють виготовляти вироби з нижчою собівартістю за рахунок зниження температури варіння стекел, які використовуються в якості компонентів розробленої кераміки, зниження температури випалу і скорочення тривалості процесу випалу кераміки, а також сприятиме зменшенню залежності вітчизняних підприємств оборонного комплексу від імпорتنих комплектуючих матеріалів.

Приведено результати виробничих випробувань кордієритової і цельзіанової кераміки при виготовленні носових антенних обтічників на Костянтинівському державному науково-виробничому підприємстві «Кварсит» ДК «Укроборонпром».

Ключові слова: радіопрозора кераміка, скло евтектичного складу, кордієрит, цельзіан, термічна стійкість, вогнетривкість, діелектричні властивості, спікання, фазовий склад, мікроструктура.

ABSTRACT

Kalishenko Y.R. Radio-transparent ceramics with reduced sintering temperatures based on the system RO (MgO, BaO) – Al₂O₃ – SiO₂. – Qualifying scientific work, the manuscript.

Thesis for the degree of Doctor of Philosophy in the specialty 161 – Chemical technologies and engineering (field of knowledge 16 – Chemical and bioengineering). – Ukrainian State University of Science and Technology Educational and Scientific Institute «Ukrainian State University of Chemical Technology» Ministry of Education and Science of Ukraine, Dnipro, 2024.

The dissertation work was conducted at the Department of Chemical Technology of Ceramics, Glass, and Building Materials of the State Higher Educational Institution "Ukrainian State University of Chemical Technology" of the Ministry of Education and Science of Ukraine.

The object of the study – physicochemical and technological processes of obtaining ceramic materials based on the RO (MgO, BaO) – Al₂O₃ – SiO₂ system with a complex of specified properties for application in rocket technology.

The subject of the study – regularities of formation of phase composition and microstructure of ceramic materials of cordierite and celsian composition under low-temperature firing conditions; scientific substantiation of the methodology of their production and technological parameters of manufacture.

The dissertation is aimed at developing chemical and material compositions and creating the physicochemical foundations of energy-saving technology for producing radio-transparent ceramic materials of cordierite and celsian composition with controlled microstructure and phase composition, which possess a set of special properties and are used for high-precision missile weapons.

The introduction substantiates the relevance of the dissertation topic, formulates the aim, objectives, object, and subject of the research, describes the research methods, presents the scientific novelty and practical significance of the results obtained,

indicates the connection of the work with scientific themes, the personal contribution of the author, and the approbation of the results.

The first chapter is devoted to an analytical review of the literature regarding the current state of developments in the creation of heat-resistant glass-ceramic and ceramic materials for radio engineering applications and their requirements. The main methods for manufacturing glass-ceramic materials, methods for intensifying the sintering processes, and strengthening glass-ceramic and ceramic materials are analyzed. The feasibility of using ceramic materials of cordierite and celsian compositions for the manufacture of radio-transparent products for high-precision rocket weapons is substantiated.

The second chapter provides the characteristics of the raw materials, the conditions for glass melting and ceramic material sintering, the rationale for the choice of research methods for glass and ceramic materials, and a description of the computational and experimental methods used in the work.

The third chapter substantiates the choice of glass binder compositions for ultra-high-frequency radio-transparent ceramics based on cordierite and celsian. Compositions of relatively low-melting glasses (melting temperature not exceeding 1400°C) have been developed in the pseudo-ternary systems $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ and $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ with a constant B_2O_3 content (10 wt. parts over 100 wt. %) for subsequent use as components in the production of densely sintered radio-transparent ceramics of cordierite and celsian compositions.

In **the fourth chapter**, the influence of LABS glass of spodumene composition on the sintering processes of cordierite and celsian materials, as well as the formation of crystalline phases α -cordierite and monoclinic celsian at reduced temperatures, is investigated. The optimal content of LABS glass in cordierite and celsian ceramics is established, allowing the achievement of high physical and technical properties and reduction of the sintering temperature of ceramic materials to $1300\text{--}1350^{\circ}\text{C}$. Fine-grained crystallization of the β -spodumene phase from the initial LABS glass significantly reduces the CLTE of the cordierite-based ceramic material to $(12,4\text{--}17,8)\cdot 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ and the celsian-based ceramic material to $(23,5\text{--}24,8)\cdot 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, resulting

in high heat resistance at the level of 900–950°C. In terms of dielectric constant and dielectric losses, the developed spodumene-cordierite and spodumene-celsian ceramics meet the requirements to the modern dielectric materials.

In **the fifth chapter**, the results of studying the features of cordierite formation reactions at the invariant points of the $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ system is presented. It is established that cordierite is the only final product of the interaction of the components of eutectic glass compositions M-1 and M-5 with batch components.

The correlation between the physical and technical properties of cordierite ceramics and the technological parameters of its production (sintering temperature, content of MABS glass) is established. The most rational compositions of cordierite ceramics, from the viewpoint of achieving a set of high technical and operational characteristics, are determined. These compositions contain the developed MABS glass M-1 in the amount of 30–35 wt.% and allow sintering at a low temperature of 1300°C. The combination of high physical and technical properties (zero water absorption and open porosity, $\sigma_{\text{bd}} = 294\text{--}314$ MPa, $\varepsilon = 4,3$, $\text{tg}\delta = 0,001$) makes the developed cordierite ceramics suitable for use as ultra-high-frequency radio-transparent materials for aviation and missile technology, particularly for nose antenna fairings of radio-controlled missiles.

The sixth chapter contains the results of determining the conditions for the formation of the celsian phase for reactions at the eutectic points of the $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ system. It is established that barium orthosilicate, compared to other barium silicates, exhibits the highest activity in interaction with batch components toward the formation of the celsian phase.

The dependence of the physical and technical properties of celsian ceramics on the technological conditions of its production (sintering temperature, content of BABS glass) is established. It is determined that the introduction of BABS glass in the amount of 40–50 wt.% allows obtaining a densely sintered structure of celsian ceramics. Obtained at a relatively low temperature of 1400–1450°C for this type of material, the celsian ceramics exhibit a set of high properties required for high-temperature radio-transparent materials ($\varepsilon = 5,5$; $\text{tg}\delta = (5\text{--}6)\cdot 10^{-4}$) in an ultra-high-frequency

electromagnetic field of 10^{10} Hz, heat resistance is 700°C , and refractory index is $1540\text{--}1580^{\circ}\text{C}$.

The seventh chapter presents the technological production scheme and description of the technological parameters of obtaining cordierite and celsian ceramics for nose antenna fairings. The provided technological recommendations allow for the production of items at a lower cost by reducing the melting temperature of glasses used as components in the developed ceramics a decrease in the firing temperature and a reduction in the duration of the firing process of ceramics, and will also contribute to reducing the dependence of domestic defense industry enterprises on imported components.

The results of production tests of cordierite and celsian ceramics in the manufacture of nose antenna fairings at the Kostyantynivka State Scientific Industrial Enterprise «Kvartsit» of the State Concern «Ukroboronprom» are presented.

Keywords: radio-transparent ceramics, eutectic glass, cordierite, celsian, heat resistance, refractory index, dielectric properties, sintering, phase composition, microstructure.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

Статті у вітчизняних та закордонних виданнях, що включені до наукометричної бази SCOPUS:

1. Synthesis and characteristics of celsian ceramic with the use of glass in the system $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ / A.V. Zaichuk, A.A. Amelina, Yu.S. Hordieiev, Y.R. Kalishenko, N.N. Sribniak // Functional materials. – 2020. – V. 27, № 6. – P. 174–181. – DOI: doi.org/10.15407/fm27.04.827.

(Здобувачем особисто визначено показники водопоглинання, відкритої пористості, температурного коефіцієнту лінійного розширення та механічної міцності дослідної кераміки, проаналізовано результати експериментальних досліджень).

2. Aspects of development and properties of densely sintered of ultra-high-frequency radio-transparent ceramics of cordierite composition / O. Zaichuk, A. Amelina, Y. Kalishenko, Y. Hordieiev, D. Saltykov, N. Sribniak, V. Ivchenko, L. Savchenko // Journal of the Korean Ceramic Society. – 2021. – № 58(4). – P. 483–494. – DOI: doi.org/10.1007/s43207-021-00125-5.

(Здобувачем особисто підготовлено зразки кордієритових композицій для подальших досліджень, проаналізовано результати проведених експериментів).

3. Features of formation of the celsian phase during firing of heat-resistant ceramics in the system $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ / A.V. Zaichuk, Y.R. Kalishenko, A.A. Amelina, Y.S. Hordieiev, S.A. Halushka, O.S. Savchenko, M.V. Nahorniі // Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii. – 2022. – V. 3. – P. 26–32. – DOI: doi.org/10.32434/0321-4095-2022-142-3-26-32.

(Здобувачем особисто підготовлено зразки кераміки для експериментальних досліджень процесу формування цельзіанової фази при випаленні термостійкої кераміки в системі $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, проаналізовано отримані результати з метою визначення особливостей формування фази цельзіану, підготовлено рукопис статті).

4 Ultra-high Frequency Radio-transparent Ceramics Of Celsian Composition Based on $BaO - Al_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2$ Glass: Microstructure, Physical And Technical Properties. / A. Zaichuk, A. Amelina, Y. Kalishenko, Y. Hordieiev, L. Rudnieva // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. – 2022. – Vol. 57, № 6. – P. 1183–1194. – URL: https://journal.uctm.edu/node/j2022-6/13_22-19_JCTM_57_6_pp1183-1194.

(Здобувачем особисто досліджено мікроструктуру та фізико-технічні властивості цельзіанової кераміки на основі системи $BaO - Al_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2$).

5. Determining patterns in the formation of cordierite phase during the synthesis of density-sintered low-temperature ceramics based on glasses of the $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ system. / A. Zaichuk, A. Amelina, Y. Kalishenko, Y. Hordieiev // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2022. – Vol. 6, № 12 (120). – P. 51–59. – DOI: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2022.268140>.

(Здобувачем проведені термодинамічні розрахунки перебігу хімічних реакцій утворення кордієритової фази за участю компонентів евтектичних стекол системи $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$, сформульовано відповідні висновки).

6. Thermodynamic analysis of reactions of the celsian phase formation during the synthesis of thermal shock resistance ceramics based on eutectic glasses of the $BaO - Al_2O_3 - SiO_2$ system. / O. Zaichuk, A. Amelina, Y. Hordieiev, Y. Kalishenko, et al. // Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii. – 2023. – Vol. 3 – P. 63–71. – DOI: doi.org/10.32434/0321-4095-2023-148-3-63-71.

(Здобувачем особисто проведені термодинамічні розрахунки перебігу хімічних реакцій утворення цельзіанової фази за участю компонентів евтектичних стекол системи $BaO - Al_2O_3 - SiO_2$, сформульовано відповідні висновки).

7. Ultra-high-frequency radio-transparent ceramics of cordierite composition doped with $MgO - Al_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2$ glass: Synthesis, microstructure, thermal and physical properties / A.V. Zaichuk, A.A. Amelina, Y.S. Hordieiev, Y.R. Kalishenko // Open Ceramics. – 2023. – Vol. 15. – 100377. – DOI: <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2023.100377>.

(Здобувачем особисто визначено фізико-технічні показники кордієритової кераміки, проведено аналіз експериментальних досліджень).

Опубліковані праці апробаційного характеру:

8. Zaichuk A., Amelina A., Kalishenko Y., Sukha I. Peculiar features of synthesis of densely sintered radio-transparent ceramics of cordierite composition. // Abstract & proceeding book 4th EastWest Chemistry Conference (7–9 October, 2021, Kyiv). – Kyiv – 2021 – P. 103–104.

(Здобувачем особисто проведено аналіз науково-технічної літератури, встановлено особливості синтезу радіопрозорої кераміки кордієритового складу, підготовлено матеріали тез доповіді).

9. Калішенко Ю.Р., Амеліна О.В., Зайчук О.В. Тези міжнародної науково-практичної конференції, присвяченої 100-річчю ХНУМГ ім. О.М. Бекетова «Актуальні питання хімії та інтегрованих технологій» (7 червня 2022, Харків) «Особливості синтезу цельзіанової кераміки модифікованої склом в системі $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ ». – Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова – 2022 – С. 80. URL: https://science.kname.edu.ua/images/dok/konferentsii/2022/Tezy_2022/Konferencia_07_06_22_himii.

(Здобувачем особисто встановлено вплив скла, синтезованого в системі $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, на властивості цельзіанової кераміки, підготовлені тези та представлено результати у вигляді виступу з доповіддю на конференції).

10. Калішенко Ю.Р., Зайчук О.В., Амеліна О.А., Гордєєв Ю.С. Особливості формування цельзіанової фази при випалі термостійкої кераміки в системі $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. // Тези XIV Всеукраїнської конференції молодих вчених, студентів та аспірантів з актуальних питань хімії. Збірка праць. – Харків: Друкарник – 2023 – С. 45.

(Здобувачем особисто здійснені дослідження фізико-технічних властивостей цельзіанової кераміки, підготовлені тези і представлено результати у вигляді виступу з доповіддю на конференції).

Патенти за напрямом роботи:

11. Зайчук О.В., Амеліна О.А, Калішенко Ю.Р., Гордєєв Ю.С. Спосіб виготовлення щільноспеченої кераміки кордієритового складу. Пат. 127611 Україна: МПК С03С 10/00, С03С 10/08 (2006.01), С03В 32/02 (2006.01), С04В 35/01 (2006.01), С04В 35/195 (2006.01), С04В 33/28 (2006.01), С04В 35/64 (2006.01), С04В 111/80 (2006.01). № а202103315; заявл. 14.06.2021; опубл. 01.11.2023, Бюл. № 44/2023.

(Здобувачем особисто проведено експериментальні дослідження властивостей кераміки кордієритового складу, взята участь у підготовці патенту)

12. Зайчук О.В., Амеліна О.А, Гордєєв Ю.С., Калішенко Ю.Р. Цельзіанова кераміка: пат. 127552 Україна: МПК С03С 10/00, С03С 10/06 (2006.01), С03С 10/12 (2006.01), С04В 35/01 (2006.01), С03В 32/02 (2006.01), С04В 111/80 (2006.01). № а202104660; заявл. 12.08.2021; опубл. 04.10.2023, Бюл. № 40/2023.

(Здобувачем особисто досліджено склади цельзіанової кераміки та проаналізовано фізико-технічні параметри отримання цельзіанової кераміки, взята участь у підготовці патенту).

ЗМІСТ

Перелік умовних скорочень та позначень.....	17
ВСТУП.....	18
РОЗДІЛ 1. АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....	28
1.1 Сучасний стан розробок в галузі створення термостійких склокристалічних та керамічних матеріалів радіотехнічного призначення, вимоги до них.....	28
1.1.1 Безкиснева кераміка.....	32
1.1.2 Оксидна кераміка.....	36
1.1.3 Склокристалічні і керамічні матеріали на основі алюмосилікатних систем.....	40
1.2 Аналіз основних способів виготовлення склокристалічних матеріалів.....	47
1.3 Огляд діаграм стану трикомпонентних систем обраних для досліджень.....	50
1.3.1 Система $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$	50
1.3.2 Система $BaO - Al_2O_3 - SiO_2$	54
1.4 Методи інтенсифікації процесів спікання і зміцнення склокристалічних і керамічних матеріалів кордієритового і цельзіанового складів.....	57
1.5 Висновки з аналітичного огляду літератури. Мета та задачі досліджень.....	64
РОЗДІЛ 2. ХАРАКТЕРИСТИКА СИРОВИННИХ МАТЕРІАЛІВ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	70
2.1 Характеристика сировинних матеріалів; приготування керамічних шлікерів і зразків дослідної кераміки, варіння скла і випал керамічних матеріалів.....	70
2.2 Методи досліджень скла і керамічних матеріалів	73
2.3 Розрахункові методи.....	75

РОЗДІЛ 3. ВИБІР СКЛАДІВ СКЛОЗВ'ЯЗОК ДЛЯ НАДВИСОКОЧАСТОТНОЇ РАДІОПРОЗОРОЇ КЕРАМІКИ КОРДІЄРИТОВОГО І ЦЕЛЬЗІАНОВОГО СКЛАДУ.....	76
3.1 Вибір складів та дослідження стекол на базі оксидної системи $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$	77
3.2 Вибір складів та дослідження стекол на базі оксидної системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$	80
3.3 Вибір складів та дослідження стекол на базі оксидної системи $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$	86
3.4 Висновки до 3-го розділу.....	91
РОЗДІЛ 4. НАДВИСОКОЧАСТОТНА РАДІОПРОЗОРА КЕРАМІКА, МОДИФІКОВАНА СКЛОМ СПОДУМЕНОВОГО СКЛАДУ.....	93
4.1 Дослідження керамічних матеріалів на основі кордієриту.....	93
4.2 Дослідження керамічних матеріалів на основі цельзіану.....	102
4.3 Висновки до 4-го розділу.....	111
РОЗДІЛ 5. НАДВИСОКОЧАСТОТНА РАДІОПРОЗОРА КЕРАМІКА КОРДІЄРИТОВОГО СКЛАДУ.....	113
5.1 Термодинамічні дослідження реакцій утворення кордієритової фази в евтектичних точках оксидної системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$	114
5.2 Дослідження кордієритових матеріалів з введенням стекол системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$	120
5.3 Дослідження надвисокочастотної радіопрозорої кераміки кордієритового складу.....	126
5.3.1 Вивчення фізико-технічних властивостей.....	126
5.3.2 Вивчення фазового складу і мікроструктури.....	135
5.4 Висновки до 5-го розділу.....	143
РОЗДІЛ 6. НАДВИСОКОЧАСТОТНА РАДІОПРОЗОРА КЕРАМІКА ЦЕЛЬЗІАНОВОГО СКЛАДУ.....	145
6.1 Термодинамічні дослідження реакцій утворення цельзіанової фази в евтектичних точках оксидної системи $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$	147

6.2 Дослідження надвисокочастотної радіопрозорості кераміки цельзіанового складу.....	154
6.2.1 Вивчення фізико-технічних властивостей.....	154
6.2.2 Вивчення фазового складу і мікроструктури.....	157
6.3 Висновки до 6-го розділу.....	161
РОЗДІЛ 7. ТЕХНОЛОГІЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ ЩОДО ОДЕРЖАННЯ КОРДІЄРИТОВОЇ І ЦЕЛЬЗІАНОВОЇ КЕРАМІКИ ДЛЯ ВИРОБІВ СПЕЦІАЛЬНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ.....	163
7.1 Опис технологічної схеми виробництва кордієритової і цельзіанової кераміки.....	163
7.2 Дослідно-промислові випробування розроблених керамічних матеріалів.....	168
7.3 Висновки до 7-го розділу.....	172
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ.....	173
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	177
ДОДАТОК А Список публікацій за темою дисертації	199
ДОДАТОК Б Акти виробничих та лабораторних випробувань.....	203
ДОДАТОК В Технологічна інструкція на виготовлення надвисокочастотної кераміки кордієритового та цельзіанового складів.....	212

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ

РПМ – радіопрозорі матеріали;

ДТА – диференційно-термічний аналіз;

РФА – рентгенофазовий аналіз;

СЕМ – скануюча електронна мікроскопія;

ТКЛР – температурний коефіцієнт лінійного розширення;

ДСТУ – державний стандарт України;

ISO – International Organization for Standardization;

ГОСТ – державний стандарт;

ОСТ – галузевий стандарт;

BAS – система BaO – Al₂O₃ – SiO₂;

MAS – система MgO – Al₂O₃ – SiO₂;

LAS – система Li₂O – Al₂O₃ – SiO₂;

LABS – система Li₂O – Al₂O₃ – B₂O₃ – SiO₂;

BABS – система BaO – Al₂O₃ – B₂O₃ – SiO₂;

MABS – система MgO – Al₂O₃ – B₂O₃ – SiO₂;

W – водопоглинання, %;

P – відкрита пористість, %;

ε – діелектрична проникність;

tgδ – тангенс кута діелектричний втрат;

ρ – уявна щільність, г/см³;

θ – термічна стійкість, °C;

σ_{ст} – межа міцності на стискання, МПа;

B – вогнетривкість;

d·10⁻¹⁰ – міжплощинна відстань, м.

ВСТУП

Актуальність теми. З огляду на необхідність підвищення рівня обороноздатності і національної безпеки України одним з пріоритетних напрямів матеріалознавства є розробка склокристалічних і керамічних матеріалів-діелектриків, зокрема радіопрозорих, які володіють комплексом спеціальних властивостей і здатні задовольнити зростаючі потреби, в першу чергу, у військовій галузі, а також електронній техніці і радіоелектроніці. Радіопрозорі склокристалічні і керамічні матеріали застосовують для створення засобів радіосупроводу в ракетній техніці, зокрема, носових антенних обтічників радіолокаційних головок самонаведення ракет різних класів. Такі матеріали повинні забезпечити надійність конструкції, необхідні діелектричні і термо-механічні характеристики, а також високу ерозійну стійкість та відносно низьку питому вагу (як фактор зниження маси).

Номенклатура термостійких склокристалічних і керамічних матеріалів радіотехнічного призначення є доволі широкою. Втім аналіз рівня функціональних можливостей різних видів склокристалічних і керамічних матеріалів показує, що на сьогодні в світовій практиці не існує матеріалів, які в повній мірі задовольняють широкому комплексу вимог, що висуваються до надвисокочастотних радіопрозорих виробів ракетної техніки.

Для виготовлення носових антенних обтічників в Україні використовують кварцову кераміку, а також літіймісні (сподуменові) ситал АС-418 і склокераміку. Кварцова кераміка, яка отримана з кварцового скла, при температурах вище 1200°C інтенсивно кристалізується. В результаті значно погіршується термостійкість. Тому для кварцової кераміки важко досягти високого ступеня спікання без погіршення її термічних показників. Як наслідок, через наявність пористості матеріал потребує додаткової герметизації для експлуатації в вологому середовищі. Крім того, кварцова кераміка відрізняється порівняно невисокими показниками механічної міцності. Використання склокристалічних матеріалів в системі $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ дозволяє досягти

високого ступеня спікання і наблизити щільність матеріалів до теоретичної. В той же час максимально допустима температура експлуатації таких виробів, як правило, не перевищує температуру 900°C, що суттєво обмежує номенклатуру ракетного озброєння.

Підвищення швидкостей і маневреності радіокерованих ракет потребує нових радіопрозорих матеріалів, які мають високу температуру експлуатації ($\geq 1100^\circ\text{C}$) і комплекс необхідних функціональних властивостей. Тому перспективними серед склокристалічних і керамічних радіопрозорих матеріалів є матеріали, які отримані на базі безлужних алюмосилікатних систем, зокрема кордієритового і цельзіанового складу. Вони володіють одночасно необхідним рівнем діелектричних характеристик, високими показниками механічної міцності, термостійкості, а також стійкістю до дії високих температур, що в певній мірі визначає аеродинамічні характеристики літальних апаратів і точність керування ними.

В світовій практиці щільноспечені склокристалічні матеріали на основі кордієриту і цельзіану традиційно виготовляють за двома технологіями: класичною ситаловою і керамічною (порошковою), які передбачають високі температури варіння вихідних стекол (1600–1700°C). Для досягнення щільної мікроструктури і покращення функціональних характеристик кордієритової і цельзіанової кераміки вводять модифікуючі добавки. Такі добавки діють за різними механізмами, інтенсифікуючи процес спікання при порівняно низьких температурах. В той же час відомі модифікуючі добавки не дозволяють досягти комплексу необхідних фізико-технічних показників.

Враховуючи вище викладене розроблення хімічних і речовинних складів та створення фізико-хімічних основ енергозберігаючої технології виготовлення нового класу вітчизняної радіопрозорої кераміки з регульованою мікроструктурою і фазовим складом для високоточного ракетного озброєння, здатної ефективно працювати в умовах швидкісного високотемпературного нагрівання (вище 1100°C) при максимальному пропусканні електромагнітних

хвиль в надвисокочастотному діапазоні визначає актуальність напрямку дисертаційних досліджень.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами та темами. Дисертаційна робота виконувалась на кафедрі хімічних технологій кераміки, скла та будівельних матеріалів Державного вищого навчального закладу «Український державний хіміко-технологічний університет» в рамках завдань прикладних держбюджетних науково-дослідних робіт Міністерства освіти і науки України: «Фізико-хімічні основи технології надвисокочастотної радіопрозорі кераміки та захисних склометалокерамічних покриттів для авіаційної та ракетно-космічної техніки» (№ ДР 0120U101969), а також в рамках виконання державного замовлення на найважливіші науково-технічні (експериментальні) розробки та науково-технічну продукцію «Розроблення складів і технології виготовлення кордієритової кераміки для надвисокочастотної авіаційної і ракетної техніки та носіїв каталізаторів» (ДЗ №126-2022, № ДР 0122U200743), «Надвисокочастотна радіопрозора кераміка та легкоплавкі стекла в системі $RO - R_2O_3 - SiO_2$ для виробів ракетної та авіаційної техніки» (№ ДР 0123U102006) в яких здобувач була виконавцем окремих етапів.

Мета і задачі досліджень. Метою дисертаційної роботи є розроблення хімічних і речовинних складів та створення фізико-хімічних основ енергозберігаючої технології виробництва радіопрозорих керамічних матеріалів кордієритового і цельзіанового складу з регульованою мікроструктурою і фазовим складом, які володіють комплексом спеціальних властивостей і використовуються для високоточного ракетного озброєння.

Для досягнення поставленої мети необхідне комплексне вирішення наступних завдань:

– визначити термодинамічні умови утворення кристалічних фаз кордієриту і цельзіану в евтектичних точках оксидних систем $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ і $BaO - Al_2O_3 - SiO_2$ відповідно;

– здійснити обґрунтований вибір складів порівняно легкоплавких стекел (температура варіння не вище $1400^\circ C$) в псевдопотрійних оксидних системах

$\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ і $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ в якості компонентів низькотемпературної кордієритової і цельзіанової кераміки; дослідити умови досягнення максимальної кристалізації стекол з частковим чи повним утворенням фаз з низьким термічним розширенням;

– здійснити цілеспрямовану модифікацію структури кордієритової і цельзіанової кераміки за допомогою скла псевдопотрійної оксидної системи $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ сподуменового складу; встановити фізико-хімічні закономірності формування мікроструктури і фазового складу кордієритової і цельзіанової кераміки, модифікованої склом сподуменового складу, в умовах низькотемпературного випалу у взаємозв'язку з основними фізико-технічними показниками, що зумовлюють якість надвисокочастотних радіопрозорих матеріалів;

– дослідити вплив стекол евтектичних складів в псевдопотрійних оксидних системах $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ і $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ на процеси структуро- та фазоутворення відповідно кордієритової і цельзіанової кераміки;

– встановити взаємозв'язок фізико-технічних властивостей кордієритової і цельзіанової кераміки, які визначають якість надвисокочастотних радіопрозорих матеріалів, з технологічними параметрами її виготовлення;

– розробити хімічний та речовинний складу кордієритової і цельзіанової кераміки, встановити технологічні параметри виготовлення на їх основі щільноспечених матеріалів з комплексом високих фізико-технічних показників для виготовлення засобів радіосупроводу в ракетній техніці (носових антенних обтічників радіокерованих ракет);

– розробити практичні рекомендації щодо виготовлення на основі розробленої радіопрозорої кераміки кордієритового і цельзіанового складів носових антенних обтічників радіокерованих ракет;

– провести дослідно-промислові випробування кордієритової і цельзіанової кераміки у виробництві носових антенних обтічників на Костянтинівському державному науково-виробничому підприємстві «Кварсит».

Об'єкт дослідження – фізико-хімічні і технологічні процеси одержання керамічних матеріалів на основі системи RO (MgO, BaO) – Al₂O₃ – SiO₂ з комплексом заданих властивостей для застосування в ракетній техніці.

Предмет дослідження – закономірності формування фазового складу і мікроструктури керамічних матеріалів кордієритового і цельзіанового складу в умовах низькотемпературного випалу; наукове обґрунтування методології їх одержання та технологічних параметрів виготовлення.

Методи дослідження. Основні розрахункові методи: термодинамічний аналіз можливості утворення кристалічних фаз кордієриту і цельзіану для реакцій в інваріантних точках системи MgO – Al₂O₃ – SiO₂ і BaO – Al₂O₃ – SiO₂ відповідно, розробка математичних моделей, які описують взаємозв'язок фізико-технічних властивостей дослідної кераміки з технологічними параметрами її виготовлення (температурою випалу, вмістом скла), виконана статистичними методами. Дослідження процесів фазоутворення, мікроструктури та фазового складу дослідних стекол і керамічних матеріалів здійснювалось з використанням комплексу сучасних взаємодоповнюючих методів фізико-хімічного аналізу: рентгенофазовий, диференційно-термічний, електронно-мікроскопічний. Для визначення параметрів досліджуваних діелектриків використовували залежності резонансної частоти і добротності біконічного резонатора від відносної діелектричної проникності і тангенсу кута діелектричних втрат, отриманих за допомогою методу кінцевих елементів (МКЕ). Фізико-технічні властивості керамічних матеріалів визначали згідно з вимогами діючих нормативних документів до силікатних матеріалів та виробів технічного призначення.

Дослідження здійснювали з використанням обладнання кафедри хімічних технологій кераміки, скла та будівельних матеріалів ДВНЗ УДХТУ, а також приладів та устаткування кафедри прикладної радіофізики, електроніки та наноматеріалів Дніпровського національного університету імені Олеся Гончара (м. Дніпро) та Інституту проблем матеріалознавства імені І.М. Францевича НАН України (м. Київ).

Наукова новизна результатів роботи полягає в створення фізико-хімічних основ технології радіопрозорих керамічних матеріалів кордієритового і цельзіанового складу в умовах низькотемпературного випалу з регульованою мікроструктурою і фазовим складом, які володіють комплексом спеціальних властивостей і використовуються для високоточного ракетного озброєння, а саме:

– доведено ефективну мінералізуючу дію LABS скла сподуменового складу на компоненти кордієритової і цельзіанової кераміки, що сприяє суттєвій інтенсифікації процесу спікання керамічних матеріалів і формуванню кристалічної фази α -кордієриту, а також забезпечує швидкий перехід гексагональної форми цельзіану в моноклінну форму. Фаза моноклінного цельзіану формується у вигляді плоско призматичних кристалів, розмір яких визначається вмістом LABS скла і температурою спікання. Тонкодисперсна кристалізація фази β -сподумену з вихідного LABS скла сприяє суттєвому зниженню ТКЛР керамічного матеріалу на основі кордієриту в цілому до $(12,4-17,8) \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, а керамічного матеріалу на основі цельзіану до $(23,5-24,8) \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ і, як наслідок, забезпечує високу термічну стійкість на рівні 900–950°C;

– проведеними термодинамічними розрахунками визначені умови утворення кордієритової фази для реакцій в інваріантних точках системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Встановлено, що кордієрит є єдиним кінцевим продуктом взаємодії компонентів стекол евтектичних складів М-1 і М-5, з підшихтовочними компонентами. Найбільш ймовірним є утворення кордієриту з мулітової фази, яка є продуктом перетворення метакаолініту. Рентгенофазовими дослідженнями повністю підтверджені результати термодинамічного аналізу, а саме: у випадку дотримання стехіометричного співвідношення єдиним кінцевим продуктом взаємодії компонентів дослідних евтектичних стекол MAS системи з підшихтовочними компонентами є кордієрит;

– встановлено, що введення частини компонентів кордієритової кераміки за допомогою порівняно легкоплавкого скла евтектичного складу, яке синтезоване в псевдопотрійній системі $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, дозволяє отримати щільноспечений матеріал при температурі 1300°C. Змінюючи вміст скла можна управляти

мікроструктурою і фазовим складом керамічних матеріалів. Зниження температури випалу кордієритової кераміки є наслідком рідкофазного спікання, а також утворення кордієритової фази за рахунок тонкодисперсної кристалізації дослідного скла і енергійної взаємодії компонентів дослідного скла з кристалічними наповнювачами;

– встановлено, що єдиною кристалічною фазою дослідної кордієритової кераміки є α -кордієрит, який і формує її структурну матрицю. Кристали кордієритової фази після випалу кераміки формуються у вигляді плоских призм правильної форми з розміром переважно 1–3 мкм. Проміжки між кристалами кордієриту повністю заповнені скловидною фазою, яка забезпечує їх міцне сполучення і як наслідок однорідну і щільну мікроструктуру матеріалу;

– виявлений взаємозв'язок фізико-технічних властивостей кордієритової кераміки з технологічними параметрами її виготовлення (температурою випалу, вмістом MABS скла). Визначено, що більш значимим фактором, який впливає на фізико-технічні властивості кордієритової кераміки (окрім ТКЛР) є температура випалу;

– визначені особливості перебігу хімічних реакцій за участю компонентів стекел евтектичних складів системи $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Виявлено, що у випадку дотримання стехіометричного співвідношення кінцевим продуктом взаємодії компонентів евтектичних стекел В-4, В-5 і В-6 з підшихтовочними компонентами є цельзіанова фаза. Найбільш ймовірним є утворення цельзіану при взаємодії компонентів евтектичних стекел ВАС системи з $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, який є продуктом дегідратації каолініту ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Встановлено, що ортосилікат барію у порівнянні з іншими силікатами барію проявляє найбільшу активність при взаємодії з підшихтовочними компонентами в напрямку утворення цельзіанової фази вже при температурі 750°C . При температурі 900°C відмічається активний перехід гексагональний цельзіан \rightarrow моноклінний цельзіан;

– встановлено, що введення частини компонентів цельзіанової кераміки склом евтектичного складу псевдопотрійної системи $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ дозволяє суттєво інтенсифікувати процес формування кристалічної фази моноклінного

цельзіану і отримати щільну мікроструктуру керамічного матеріалу при температурі 1450°C. Щільна однорідна мікроструктура цельзіанової кераміки формується за рахунок міцного сполучення плоско призматичних кристалів моноклінного цельзіану, які мають гексагональну форму і розмір переважно 3–5 мкм, тонкими прошарками залишкової скловидної фази.

Практичне значення одержаних результатів для авіаційної та ракетної галузей полягає у розробленні хімічного і речовинного складів надвисокочастотних радіопрозорих керамічних матеріалів на основі систем $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ і $BaO - Al_2O_3 - SiO_2$ для ракетної техніки, які за фізико-технічними показниками задовольняють вимогам ГОСТ 20419-83 (ОСТ 11 0309-86), зокрема:

- встановлений найбільш раціональний вміст LABS скла S (10–20 мас.%), який забезпечує комплекс високих фізико-технічних показників (водопоглинання 0,3–0,5%, відкрита пористість 0,6–0,7%, уявна щільність 2,16–2,18 г/см³, механічна міцність на стискання 166–203 МПа, ТКЛР $(16,6–17,8) \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, термостійкість 950°C, вогнетривкість 1400°C, діелектрична проникність $\epsilon = 3,8$, тангенс кута діелектричних втрат $\text{tg}\delta = 0,0014$) і зниження температури випалу керамічних матеріалів на основі кордієриту до 1300–1350°C;

- при знижених температурах 1300–1350°C і вмісті LABS скла S (20–30 мас.%). синтезовані сподумен-цельзіанові керамічні матеріали з комплексом високих фізико-технічних показників (нульові значення водопоглинання і відкритої пористості, уявна щільність 2,54–2,61 г/см³, механічна міцність на стискання (202–242 МПа, ТКЛР $(23,5–24,8) \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, термостійкість 900 °C, вогнетривкість 1460°C, діелектрична проникність $\epsilon = 5,3$, тангенс кута діелектричних втрат $\text{tg}\delta = 0,0007$);

- розроблені хімічні та речовинні склади і встановлені основні технологічні параметри, які дозволяють реалізувати низькотемпературний випал кордієритової кераміки при температурі 1300°C і отримати комплекс високих фізико-технічних показників (нульові значення водопоглинання і відкритої пористості, уявна щільність 2,33–2,37 г/см³, механічна міцність на стискання 294–314 МПа,

термостійкість 900°C, вогнетривкістю 1350–1370°C). За рівнем діелектричної проникності (4,3) і діелектричних втрат (0,001) розроблена кордієритова кераміка відповідає вимогам до сучасних діелектричних матеріалів;

– встановлений найбільш раціональний вміст ВABS скла В (40–50 мас.%), який забезпечує комплекс необхідних фізико-технічних показників (нульові значення водопоглинання і відкритої пористості, уявна щільність 2,52–2,69 г/см³, механічна міцність на стискання 150–157 МПа, ТКЛР (33–34)·10⁻⁷ °C⁻¹, термостійкість 700°C, вогнетривкістю 1540–1580°C, діелектрична проникність $\epsilon = 5,5$, тангенс кута діелектричних втрат $\text{tg}\delta = (5-6) \cdot 10^{-4}$) і зниження температури випалу цельзіанової кераміки до 1400–1450°C;

– розроблені склади надвисочастотної радіопрозорої кераміки дозволяють отримувати вироби різної складності форм. При цьому можуть бути використані всі традиційні методи формування, які застосовуються в керамічній технології. Мокрий спосіб приготування керамічної маси забезпечує її високий ступінь гомогенізації і, як наслідок, добру відтворюваність властивостей синтезованого матеріалу. Такі матеріали можна використовувати для виготовлення носових антенних обтічників радіолокаційних головок самонаведення ракет різних класів, які працюють в умовах швидкісного високотемпературного нагрівання;

– розроблено технологічні інструкції на виготовлення надвисокочастотної радіопрозорої кераміки кордієритового і цельзіанового складу для носових антенних обтічників радіолокаційних головок самонаведення ракет, виготовлені експериментальні зразки носових антенних обтічників, а також проведені виробничі випробування кордієритової і цельзіанової кераміки при виготовленні носових антенних обтічників на Костянтинівському державному науково-виробничому підприємстві «Кварсит» ДК «Укροоборонпром». Розроблені керамічні матеріали дозволяють розширити номенклатуру вітчизняних радіопрозорих матеріалів і підвищити їх робочі температури (понад 1100°C);

Особистий внесок здобувача. Всі наукові результати, що викладені в дисертації та винесені на захист, одержані здобувачем особисто. Серед них: аналіз наукової і патентної літератури; участь у плануванні та проведенні теоретичних і

експериментальних досліджень; аналіз та інтерпретація отриманих результатів. Постановка задач досліджень, аналіз і обговорення отриманих результатів, узагальнення отриманої інформації та формулювання висновків виконувались здобувачем спільно з науковим керівником.

Апробація результатів дисертації. Основні положення та результати дисертаційної роботи доповідалися на: Online 4-th EastWest Chemistry conference 2021 (м. Київ, 2021 р.); Міжнародній науково-практичній конференції присвяченій 100-річчю ХНУМГ ім. О. М. Бекетова «Актуальні питання хімії та інтегрованих технологій» (м. Харків, 2022 р.); XIV Всеукраїнській конференції молодих вчених, студентів та аспірантів з актуальних питань хімії (м. Харків, 2023 р.).

Публікації. Основні положення та наукові результати дисертаційної роботи опубліковано в 12 наукових працях, зокрема 7 статей у наукових виданнях, що індексуються в наукометричній базі даних Scopus, 2 статті у закордонних виданнях, 3 тез доповідей на міжнародних конференціях, 2 патенти України на винахід.

Структура і обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається з анотації двома мовами (українською та англійською), вступу, 7 розділів, загальних висновків, списку літератури, додатків. Загальний обсяг дисертації становить 231 сторінок, з них – 42 рисунки по тексту, 8 рисунків на 8 окремих сторінках, 23 таблиці по тексту, 2 таблиці на 3 окремих сторінках, списку використаних літературних джерел з 191 найменування на 23 сторінках, 3 додатки на 32 сторінках.

РОЗДІЛ 1

АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1 Сучасний стан розробок в галузі створення радіопрозорих матеріалів. Склокристалічні і керамічні радіопрозорі матеріали, вимоги до них

Радіопрозорі матеріали (РПМ) – діелектрики, що майже не змінюють амплітуду і фазу хвиль радіочастотного діапазону, що проходять крізь них. В авіації такі матеріали застосовуються, головним чином, для виготовлення антенних обтічників літальних апаратів, радіолокаційних станцій, що забезпечують захист антени від впливу навколишнього середовища, а також елементів фазованих антенних решіток (фазообертачів) для високочастотних пристроїв радіолокаційних станцій (рис. 1.1).



Рисунок 1.1 – Приклади застосування РПМ

До РПМ висуваються такі основні вимоги: забезпечення заданої міцності та стійкості конструкції в умовах впливу аеродинамічних навантажень при польоті та імпульсних перевантажень при зльоті та посадці літака; ерозійна стійкість під впливом ударів крапель дощу до теплової ерозії, забезпечення заданих радіотехнічних характеристик у робочих секторах кутів падіння та діапазоні

хвиль, висока температура експлуатації (інколи вище 1400°C) а також низька питома вага. Залежно від переважання тих чи інших вимог стінки обтічників можуть бути одношаровими або багатошаровими.

Прозорість РПМ для радіохвиль забезпечують вибором діелектриків з малими значеннями тангенсу кута діелектричних втрат ($\text{tg}\delta \leq 0,02$), підбором діелектричної проникності окремих шарів ($\epsilon \leq 10,0$) і відповідним електродинамічним розрахунком товщини шарів [1, 2].

Одношарові РПМ умовно ділять на [3]:

- тонкостінні (їх товщина дорівнює $0,02 - 0,05$ робочої довжини хвилі в діелектрику λ_0),
- напівхвильові (їх товщина дорівнює або кратна $\lambda_0/2$),
- компенсаційні (проміжної товщини).

У компенсаційні одношарові РПМ додатково вводять металеві конструкції у вигляді решіток, що чинять електромагнітній хвилі, що проходить, реактивний (індуктивний, ємнісний) опір. РПМ з одним шаром забезпечують високу радіопрозорість лише в порівняно вузькій смузі частот (ширина 3–4 % від середньої робочої частоти). Застосування тонкостінних і компенсаційних РПМ часом обмежено їх недостатньою міцністю.

Багатошарові (2-, 3-, 5-, 7-шарові) РПМ виготовляють так, щоб виконувався певний закон зміни діелектричної проникності шарів, що чергуються, вони характеризуються розширеним діапазоном робочих частот. Такі РПМ також можуть включати металеві конструкції.

Також для отримання РПМ використовують монолітні та пористі речовини. Монолітні речовини (пластичні маси – переважно склотекстоліти, кераміку, скло) застосовують в одношарових і як силові та узгоджувальні шари в багатошарових РПМ; їх щільність $1300-2800 \text{ кг/м}^3$ і більше, діелектрична проникність $\epsilon = 3-9$, тангенс кута діелектричних втрат $\text{tg}\delta \leq 0,02$, робочі температури від 200°C до 350°C – тривало; від 400°C до 1400°C – короткочасно.

Пористі речовини (сотопласти, пінопласти і т.д.) застосовують у багатошарових РПМ як такі, що мають низьку діелектричну проникність шарів,

що узгоджуються та для збільшення жорсткості РПМ, їх щільність 20–400 кг/м³, $\epsilon = 1,1\text{--}2,5$, $\text{tg}\delta \leq 0,01$, робочий інтервал температур від 150°C до 350°C (тривало) [3].

При розгляді сучасних радіопрозорих матеріалів, які представляють інтерес серед провідних фірм світу для застосування у виробництві антенних обтічників ракет та авіаційної техніки, з огляду на природу їх походження розрізняють два напрямки розробок: матеріали створені на органічних зв'язуючих та неорганічні матеріали. Класифікація РПМ представлена на рис. 1.2.

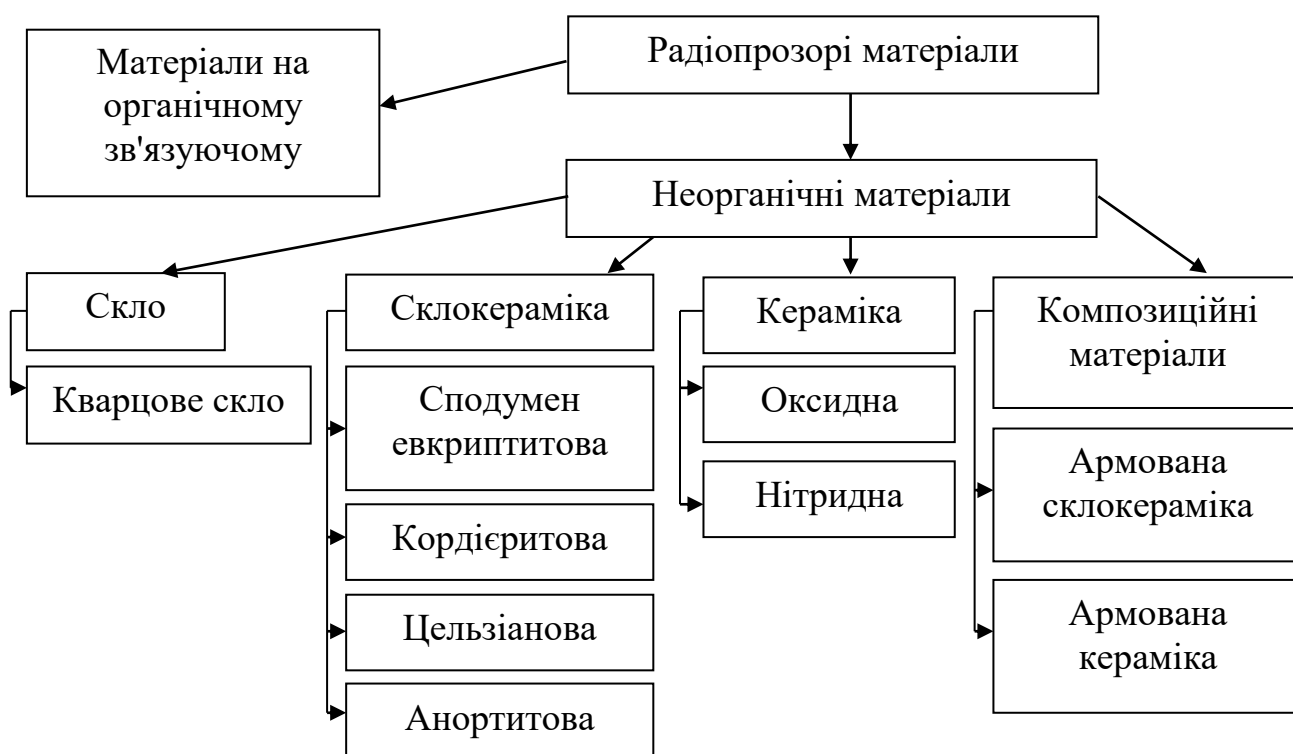


Рисунок 1.2 – Класифікація радіопрозорих матеріалів, які використовуються в ракетній та авіаційній техніці

Антенний обтічник є одним з важливих елементів сучасних ракет, керованих методом радіолокаційного наведення. Головний антенний обтічник не тільки захищає антенний блок від впливу кліматичних та аеродинамічних факторів, але й фактично визначає тактико-технічні характеристики ракети (ТТХ), формуючи її аеродинамічну якість, визначаючи точність наведення на ціль, сприймаючи на себе основні теплові та силові навантаження при маневрах.

Композиційні матеріали на основі полімерних матриць мають низькі значення тангенса кута діелектричних втрат $\text{tg}\delta \leq 0,01$ на основі. Такі матеріали забезпечують міцність конструкції при швидкості вітру до 50 м/с. В якості полімерних матриць використовують полімерні піни та поліамідні матеріали. Застосування полімерних пінь як заповнювача стінок багат шарової структури дозволяє отримувати конструкції, що відрізняються ізотропністю радіотехнічних характеристик, високими показниками прозорості та покращеними фізико-механічними властивостями. Поліамідні матеріали мають високі діелектричні властивості та механічні показники: діелектрична проникність ϵ не перевищує 3,6; тангенс кута діелектричних втрат $\text{tg}\delta$ становить від 0,005 до 0,006; межа міцності при розтягуванні – від 80 до 100 МПа [4].

Недоліком матеріалів цього класу є недостатньо висока температура експлуатації – не більше 500°C , що обумовлена низькими температурами плавлення полімерних компонентів композиційного матеріалу [4].

З розвитком швидкостей та маневреності ракет вимоги до обтічників та матеріалів обтічників значно зросли. Для ракет різних класів, що працюють на швидкостях 5–12 М, температура на поверхні обтічника може досягати 2000°C , а силові навантаження – до 10 т. Композиційні матеріали на основі полімерних матриць, які широко використовували для виготовлення обтічників перших ракет вже не задовольняють поставленим вимогам через недостатню вогнетривкість [5]. Тому ще з початку 60-х років минулого століття було розпочато роботи зі створення керамічних та склокристалічних матеріалів для обтічників високошвидкісних ракет. Розроблений широкий асортимент матеріалів: кераміка на основі оксидів силіцію, алюмінію, магнію, берилію та ін., нітридна кераміка, а також ситали та склокераміка – склокристалічні матеріали на основі скла.

Високочастотна кераміка та склокристалічні матеріали відрізняються тим, що вони мають дуже низькі втрати енергії при електричних коливаннях та зберігають свої властивості при зміні температур ($\text{tg}\delta < 0,01$). Наприклад, для певних видів кераміки діелектрична проникність практично не змінюється (не більш $\pm 1\%$), а втрати енергії змінюються мінімально ($\pm 20\%$) при зміні

температури від -60°C до $+1200^{\circ}\text{C}$. Крім того, точність виготовлення з них дуже висока, що дозволяє мінімізувати вплив їхньої форми на характеристики випромінювання антенних пристроїв. За рахунок цих властивостей, обтічники на основі кераміки і склокристалічних матеріалів ефективно використовуються в умовах високих швидкостей та витримують жорсткі термічні удари зі швидкістю нагрівання до $250\text{-}300^{\circ}\text{C}/\text{сек}$ [6].

1.1.1 Безкиснева кераміка

Безкисневою керамікою називають матеріали на основі сполук неметалів III – VI груп періодичної системи елементів, виключаючи кисень, один з одним і так званими перехідними металами, що володіють недобудованими електронними оболонками.

За своєю кристалічною структурою безкиснева кераміка дуже різноманітна та утворює два основні класи:

1. Металокераміка. Даний клас утворюють сполуки вказаних неметалів з перехідними металами, що мають структуру фаз впровадження.

2. Неметалічна кераміка. Цей клас поєднує з'єднання B, C, N, Si, халькогенів (крім O) один з одним, а також з деякими перехідними металами. Дані сполуки мають складну кристалічну структуру [7].

Безкиснева кераміка знаходить широке використання через унікальну комбінацію характеристик, насамперед, високу температуру плавлення та твердість. Дані матеріали потенційні кандидати для різноманітних конструкційних застосувань при високих температурах, включаючи двигуни, гіперзвукові апарати, плазмово-дугові електроди, ріжучі інструменти, тощо [8].

Наразі найбільш перспективною для конструкційного застосування вважається кераміка на основі SiC, Si₃N₄ і AlN – сполуки з великою часткою ковалентного зв'язку. В структурі кристалів цих сполук переміщення дислокацій утруднене, тому вони характеризуються стійкістю в умовах високих температур [9].

Кераміка на основі безкисневих сполук силіцію має менший коефіцієнт термічного розширення порівняно з оксидною керамікою, зокрема на основі оксидів магнію та алюмінію. Це означає, що кераміка виявляє більшу стійкість до термічних ударів [10].

Через необхідність наявності високотемпературних матеріалів для антенних обтічників радіокерованих ракет увагу дослідників привернула кераміка на основі силіцій нїтриду (Si_3N_4). Цей конструктивно важливий керамічний матеріал має високі механічні та теплотехнічні властивості в умовах дії високих робочих температур [11–14].

Серію матеріалів на основі нїтриду кремнію запропонувала фірма Ceradyne Inc. Компанія виробляє декілька видів антенних обтічників із матеріалів: IRBAS, Ceralloy 147-31N та Ceralloy 147-01EXP, що використовуються у ракетних системах, які зазнають високих механічних і термічних навантажень, їх діелектричні властивості стійкі до 1400°C [15].

Антенні обтічники з матеріалу IRBAS, виготовленого з Si_3N_4 , характеризуються високими показниками міцності на вигин (550 МПа). Діелектрична проникність ($\epsilon = 7,6$) матеріалу відносно стабільна при підвищенні температури, проте тангенс кута діелектричних втрат стрімко зростає після 1000°C ($\text{tg } \delta > 0,002$). Матеріал Ceralloy 147-31N (Si_3N_4) має більш високу чистоту, ніж матеріал IRBAS, кращі властивості міцності (800 МПа) та більш стабільні діелектричні характеристики ($\epsilon = 8$, $\text{tg } \delta = 0,002$). Матеріал Ceralloy 147-01EXP є реакційно-спеченим силіцій нїтридом. Його показники міцності значно нижчі (180 МПа), ніж у матеріалу 147-31N. В той же час діелектричні властивості ($\epsilon = 4\text{--}6$, $\text{tg } \delta = 0,002\text{--}0,005$) залишаються стабільними до 1400°C . Технологія отримання кераміки на основі Si_3N_4 включає приготування порошкової суміші, формування заготовки, її високотемпературне спікання (до 2000°C) та механічну обробку [15].

Фірмою Secretary of the Navy, (США) було розроблено матеріал для виробництва електромагнітних вікон, що виготовляється з кераміки складу Si_3N_4 . В якості зв'язуючого для зниження температури спікання Si_3N_4 кераміки використовуються сполуки AlPO_4 , ZrP_2O_7 або їх суміш [16].

Нітрид бора, отримують методами газозфазного осадження, активованого спікання і гарячого пресування. Найбільш високими властивостями володіє газозфазний BN, що має дрібнозернисту структуру без пор і високий ступінь анізотропії властивостей, яка пов'язана зі специфікою кристалізації з газової фази шарової графітоподібної решітки. Для цього матеріалу характерні високі значення електричної міцності, низький рівень діелектричних втрат в широкому діапазоні частот. Проте, газозфазний BN може бути отриманий у вигляді відносно тонких шарів і виробів (до 5 мм). Тому він використовується для виготовлення високоякісних діелектричних підкладок електронних схем, вікон для виводу СВЧ-енергії, радіопрозорих обтікачів антен. Масивні вироби із BN, отримані гарячим пресуванням або активованим спіканням, мають більш низькі електрофізичні властивості ніж газозфазний матеріал, через залишкову пористість, але електроізоляційні характеристики цих матеріалів достатньо високі. Порошкова технологія дозволяє отримувати із графітоподібного BN заготовки, з яких механічною обробкою виготовляють вироби складної форми. Широкого розповсюдження набули електроізоляційні матеріали на основі нітриду бору з добавками нітриду алюмінію і карбиду бора. Ці добавки, не знижуючи електроізоляційних властивостей основної фази, сприяють спіканню і підвищенню механічних характеристик [17, 18].

Кераміка на основі AlN володіє найбільш високою серед розглянутих матеріалів теплопровідністю, що наближається до теплопровідності берилієвої кераміки (на основі BeO) [19].

В роботі [20] за допомогою високоактивного порошку BN методом гарячого пресування були отримані щільноспечені композити AlN–BN з комплексом високих фізико-технічних показників (міцність на вигин 410 ± 21 МПа, в'язкість руйнування $4,21 \pm 0,19$ МПа·м^{1/2}, твердість за Віккерсом $7,7 \pm 0,2$ ГПа, діелектрична проникність 7,4 на частоті 1 МГц і 7,48 на частоті 18 ГГц, діелектричні втрати $6,7 \cdot 10^{-4}$ на частоті 1 МГц і $6,18 \cdot 10^{-3}$ на частоті 18 ГГц), без використання будь-яких добавок для спікання за температури спікання 1850°C.

Високі механічні показники, термічна та корозійна стійкість нітридної кераміки відкривають можливість використання матеріалів цієї групи для виготовлення електроізоляційних і діелектричних виробів, що експлуатуються в умовах підвищених термічних і механічних навантажень, які супроводжуються інтенсивними корозійними і ерозійними впливами [19].

На початку 70-х років з'явився новий клас керамічних матеріалів на основі нітриду кремнію SiAlON, який утворений твердим розчином четвертинної системи Si_3N_4 , Al_2O_3 , AlN і SiO_2 [21].

Цей різновид матеріалів демонструє високу міцність при підвищених температурах, хорошу корозійну та ерозійну стійкість, високий модуль пружності, хорошу стійкість до термічних ударів і високу твердість [22–24]. Вироби з β -sialon складної форми можуть бути синтезовані за низького тиску з міцністю 1000 МПа і в'язкістю руйнування 8 МПа $\text{m}^{1/2}$ [25]. Повністю щільний α -sialon має високу міцність ~ 20 ГПа [26]. SiAlON також є вдалим варіантом для застосування в радіопрозорих вікнах завдяки низькій діелектричній проникності та низькому тангенсу кута діелектричних втрат. Діелектрична проникність β -sialon змінюється від 7,5 до 8. Діелектрична проникність α -sialon дещо вища, а найнижчий $\epsilon = 8,6$ [27].

Компанією Lockheed Martin (США) [28] був запропонований багатофазний композит для радіопрозорих вікон. Матеріал містить: (від 47 до 52%) AlN, (від 23 до 27%) SiO_2 та (від 3 до 7%) Al_2O_3 , а решта – BN, його отримують методом реакційного спікання однорідної тонкодисперсної порошкової суміші. Як результат спікання алюміній нітриду, силіцій(IV) оксиду та глинозему утворюються продукти реакції при спіканні у вигляді оксинітридної сполуки $\text{Si}_2\text{Al}_4\text{O}_4\text{N}_4$, власне β -sialon.

Попри всі позитивні характеристики нітридної та сіалонової кераміки існує істотний недолік. Дані матеріали характеризуються високими температурами спікання (до 2000°C) та складною технологією виготовлення, а при високих температурах експлуатації зазнають значного зниження міцності через їх схильність до окиснення.

1.1.2 Оксидна кераміка

Оксидною керамікою називають матеріали виготовлені на основі діоксидів силіцію, цирконію, а також оксидів алюмінію, берилію, магнію та інших.

Серед класу оксидної кераміки в якості матеріалів, властивості яких найбільше задовольняють вимогам до термостійких РПМ, що ефективно працюють в надвисокочастотному діапазоні (3–30 ГГц) і характеризуються порівняно невисокою вартістю необхідно виділити кварцову кераміку [29]. Кварцова кераміка виготовляється з кварцового скла методом шлікерного лиття в пористі форми і володіє високими показниками термічної стійкості (до 1000°C), низькою теплопровідністю (0,8 Вт/м·К) і відмінними діелектричними властивостями ($\epsilon = 3,0\text{--}3,5$; $\text{tg } \delta = 0,0005\text{--}0,001$) [30].

Кварцова кераміка має відносно низьку міцність, що залежить від способу виготовлення та розмірів (габаритів) виробу. Іншою важливою рисою цього матеріалу є висока пористість, яка впливає не лише на міцність, але й погіршує характеристики при експлуатації на відкритому повітрі [31, 32].

У середині дев'яностих років у виробництві обтічників американських радіокерованих ракет Patriot і Standard використовували кварцову кераміку [33, 34]. Пористість таких матеріалів становила до 18%, що обумовлювало недостатню механічну міцність і низьку стійкість до ерозії, хоча діелектричні властивості зберігались на належному рівні.

Одним із підходів до подолання цього недоліку є нанесення на поверхню виробів покриттів з різних матеріалів. Здебільшого кварцова кераміка покривається кремнійорганічними сполуками, що певною мірою покращує міцність. З іншого боку, було досягнуто суттєве зниження пористості матеріалу за рахунок того, що дрібні частинки заповнюють пори, які утворені упаковкою частинок більшого розміру [35].

Інший підхід – це виготовлення композиційного матеріалу, яке здійснюється шляхом армування кварцової кераміки кремнеземним волокном.

Для підвищення міцності кварцової кераміки додають ZrO_2 , Al_2O_3 , Si_3N_4 , а також β -sialon та BN. Серед них композити кварцове скло – BN характеризуються

найнижчими значеннями $\epsilon = 3,8$; пористістю $< 2,5\%$ і максимальними значеннями міцності на вигин 186 МПа [34, 36].

До суттєвих недоліків кварцової кераміки також слід віднести різке зростання тангенсу кута діелектричних втрат при температурі вище 1000°C , що необхідно враховувати при проектуванні системи «антена – обтікач» [30].

Особливістю матеріалів на основі кварцового скла є їх схильність до кристалізації кристобаліту під час випалу. Кристобаліт різко знижує термостійкість виробів [37].

Кераміка на основі ZrO_2 – має хімічну і корозійну стійкість, високу температуру плавлення (близько 2700°C), міцність (690 МПа [38]) та низьку теплопровідність близько $2\text{--}3 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ при кімнатній температурі, характеризується низьким ТКЛР, що становить $(8\text{--}10)\cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, а тангенс кута діелектричних втрат знаходиться в діапазоні $0,0001\text{--}0,001$ [39].

Саме тому цирконієва кераміка стала вигідним вибором для високотемпературних застосувань, таких як виробництво керамічних відливок, деталей турбін літальних двигунів та інших високонавантажених систем. До того ж властивості цирконієвої кераміки уможливають її використання у сфері електроніки та зв'язку [40].

Однак, на додаток до цих переваг, кераміка ZrO_2 також має свої недоліки, які важливо враховувати [41]:

1. Висока крихкість: хоча кераміка ZrO_2 має високу міцність, вона все ж може бути крихкою під впливом деяких умов. Навіть незначні дефекти в матеріалі можуть призвести до розривів та поломок, особливо при роботі у високонавантажених умовах.

2. Висока вартість виробництва: процес виготовлення кераміки на основі ZrO_2 є складним і вимагає високих температур та спеціалізованого обладнання. Це може призвести до високих витрат на виробництво та високої вартості кінцевого продукту.

3. Висока температура плавлення: висока температурна стабільність ZrO_2 може бути як перевагою, так і недоліком. Вона може призводити до проблем з обробкою та формуванням деталей з цього матеріалу.

4. Ризик гравітаційної сегрегації: у випадках високотемпературного виробництва, ZrO_2 може піддаватись гравітаційній сегрегації, що може впливати на механічні властивості кераміки.

Завдяки введенню нових методів отримання вихідних порошків, процес формування і спікання виробів з корундової кераміки став доступнішим. Зараз ця високоміцна кераміка на базі Al_2O_3 застосовується у виробництві деталей для машинобудування, авіаційних і космічних технологій [42, 43].

З усіх доступних оксидів металів використання оксиду алюмінію (Al_2O_3) в обтічниках було ретельно досліджено, і різноманітні форми обтічників з цього матеріалу використовуються в сучасних ракетах для швидкостей, що перевищують 2 М [11, 42, 43]. На підставі висновків центру дослідження матеріалів у США, обтічники виготовляють з Al_2O_3 , який має чистоту вище 97 мас.% і може застосовуватись при температурі вище $1750^\circ C$. Додаткове введення до складу корундової кераміки магній оксиду перешкоджає зростанню зерен і сприяє досягненню високою щільності і міцності матеріалу [44, 5].

Корундова кераміка характеризується високою стійкістю до дії вологи та хімічних реагентів. Діелектрична проникність чистого алюміній оксиду при кімнатній температурі в частотному діапазоні $0,8 \cdot 10^{10} - 2,5 \cdot 10^{10}$ Гц становить 9,6. Тангенс кута діелектричних втрат знаходиться в межах 0,0005–0,001 [45,46].

Високі температури спікання, значна усадка заготовки при спіканні, короблення та деформація, невисока термічна стійкість, складність механічної обробки та висока діелектрична проникність є недоліками, що обмежують використання корундової кераміки при виготовленні обтічників високошвидкісних ракет та літаків [45, 46].

До високотемпературних видів оксидної кераміки відносять матеріали на основі магній оксиду з температурою плавлення $2800^\circ C$. Для даного типу керамічних матеріалів характерною особливістю є те, що діелектричні показники

зі зростанням температури підвищуються, тож прозорість для радіохвиль погіршується. Кераміка на основі MgO, відзначається високою щільністю ($3,58 \text{ г/см}^3$) та міцністю від 110 до 170 МПа, але ці показники суттєво знижуються при температурах понад 1000°C , до 35–100 МПа. Діелектрична проникність складає 6,5, а тангенс кута діелектричних втрат – 0,0006. ТКЛР в температурному інтервалі 20– 1000°C знаходиться в межах $(12\text{--}14,5)\cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, а теплопровідність досягає $40 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ [47].

Також відома як радіопрозора, берилієва кераміка яка є важливим матеріалом у галузі електроніки та телекомунікацій. Її щільність становить $3,0 \text{ г/см}^3$. Вона відзначається високими показниками міцності на згин, які коливаються від 110 до 280 МПа, при цьому ТКЛР становить $(8,2\text{--}10,3)\cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. Діелектричні властивості берилієвої кераміки при частоті 10^{10} Гц виражаються значеннями $\varepsilon = 6,5$ і $\text{tg}\delta = 0,0004$. Її теплопровідність дорівнює $222 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ [38].

Кераміка на основі оксиду магнію та берилію використовується у виробництві теплообмінних елементів для високотемпературних процесів, теплообмінних підкладок для напівпровідникових пристроїв, ізоляційних матеріалів для високовольтних пристроїв, а також для виготовлення медичних пристроїв та імплантатів. Крім того, ця кераміка використовується як теплоізоляційний матеріал для космічних апаратів та для вогнетривких облицювальних робіт.

Таким чином, оксидна кераміка переважно володіє високою механічною міцністю, стійкістю до дії високих температур і хімічних агентів, що робить її стійкою в екстремальних умовах експлуатації і дозволяє використовувати в якості радіопрозорих матеріалів. Така кераміка також характеризується діелектричними властивостями, які дозволяють використовувати її в радіочастотних пристроях і системах зв'язку.

Проте, оксидна кераміка (крім кварцової) володіє порівняно низькою термостійкістю і отримується в умовах високотемпературного випалу (понад 1700°C) [47]. Надвисокі показники міцності окремих видів оксидної кераміки суттєво ускладнюють процес її механічної обробки. До недоліків деяких видів

оксидної кераміки слід віднести високу пористість, що потребує додаткового захисту поверхні. Альтернативою оксидній кераміці при виготовленні радіопрозорих матеріалів може бути використання різних видів алюмосилікатних склокристалічних і керамічних матеріалів, які володіють низькими значеннями діелектричної проникності і тангенсу кута діелектричних втрат, високими показниками термічної стійкості і механічної міцності, водонепроникністю та стійкістю до впливів навколишнього середовища.

1.1.3 Склокристалічні і керамічні матеріали на основі алюмосилікатних систем

Ще у 1956 році Рутгерський університет виступив із пропозицією використовувати керамічні матеріали як обтічники для керованих ракет, оскільки армований склокерамікою пластик не міг забезпечити необхідні механічні, термічні та аеродинамічні властивості при швидкостях та маневреності ракети. Матеріали для проектування та виробництва обтічників, які функціонують у критичних умовах, повинні володіти низькою діелектричною проникністю і тангенсом кута діелектричних втрат, високими показниками термічного опору, міцності для протистояння структурним, аеродинамічним і аеротермічним навантаженням, стійкістю до впливів навколишнього середовища, водонепроникністю та невисокою питомою вагою [46].

Комплексу зазначених властивостей задовольняють керамічні і склокристалічні матеріали, виготовлені на основі алюмосилікатних систем. Такі матеріали знаходять широке застосування в електроніці, машинобудуванні, енергетичній галузі, а також при виготовленні авіаційної і ракетної техніки [48].

Літієві алюмосилікатні склокерамічні матеріали в системі ($\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$) є добре відомими і характеризуються низьким коефіцієнтом теплового розширення, що є корисно при різких змінах температури та для високотемпературних застосувань, зберігання радіоактивних відходів, тощо [49–54].

Досягнення необхідних фізико-хімічних параметрів зазначеної кераміки стає можливим завдяки використанню властивостей основних потрійних сполук, які можуть бути синтезовані для розробки матеріалів з заданими характеристиками. Загалом в системі $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ існують наступні потрійні сполуки [55]: петаліт $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$, який може бути як природного походження (α -форма), так і отриманий штучним шляхом (β -форма); сподумен $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ має дві форми: α -сподумен, що існує в природі як мінерал, який при нагріванні до 900°C швидко переходить у високотемпературний β -сподумен; евкрептит LiAlSiO_4 , який також має дві модифікації: β -форма, яка утворює серію твердих розчинів з SiO_2 , при цьому утворюється високотемпературний кварц.

Всі ці сполуки мають низький або навіть від'ємний коефіцієнт термічного розширення (при підвищенні температури вони не розширюються, а навпаки, стискаються). Через свої термічні властивості літєві алюмосилікати можуть використовуватись для виготовлення високотемпературних керамічних матеріалів.

Завдяки високій термічній стійкості склокристалічні матеріали на основі LAS системи відповідають вимогам до застосування їх за різких змін температури. Під час процесу охолодження термоградієнт, що виникає внаслідок різниці в тепловому розширенні між матеріалами та навколишнім середовищем або всередині та на поверхні склокристалічного матеріалу, може призвести до внутрішніх напруг, які спричиняють утворення мікротріщин на поверхні [56–58]. Крім того, відбувається деформація матеріалів через високу температуру та стискаючі напруги, що знімає внутрішні напруги шляхом утворення мікротріщин. «Розтягуючі» напруги в матеріалах спричиняють зародження або поширення поверхневих тріщин, що призводить до зниження пружної міцності [59]. Найважливішим фактором для застосування кераміки при різких температурних перепадах є стійкість до термічного шоку. Властивості стійкості до термічного шоку склокристалічних матеріалів LAS системи залежать не лише від ТКЛР, але і від пружної міцності [60]. Для уникнення можливих тріщин та руйнування через

термічні напруги, важливою є висока міцність на стискання для поліпшення властивостей стійкості до термічного шоку.

Міцність склокристалічних матеріалів на основі LAS системи залежить від основної кристалічної фази. Пружна міцність β -кварцу та β -сподумену знаходиться в діапазоні від 100 МПа до 140–150 МПа відповідно [54, 61]. Проведеними дослідженнями встановлені наступні показники міцності склокристалічних матеріалів на основі LAS системи: на рівні 90 МПа ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ та $\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$) [62], 118 МПа ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) [63] та 151 МПа ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) [64].

В роботі [65] при температурі 1350°C синтезована і досліджена кераміка β -евкриптитового складу з застосуванням принципу реакційного формування структури матеріалу. Фаза β -евкриптиту, яка утворюється в процесі випалу кераміки, має чіткі призматичні кристали гексагональної форми розміром 4–7 мкм. Розроблена кераміка має наступні фізико-технічні характеристики: $\sigma_{\text{ст}} = 167$ МПа, $\text{ТКЛР}_{20-400^\circ\text{C}} = 13,1 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, термостійкість 1050°C, $\varepsilon = 7,8$ та $\text{tg}\delta = 0,01$.

Проте ефективне використання склокристалічних матеріалів, зокрема сподуменового і евкриптитового складів, як правило, обмежується температурами 900–1000°C через низьку стабільність їх основних фізико-технічних характеристик за умов високих температур [66–68].

Матеріали на базі кордієриту ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) мають свої переваги, оскільки вони є комерційними матеріалами, які є відносно дешевими і легкодоступними.

Відомим представником кордієритових матеріалів є пірокерам, який був виготовлений у 1950-х роках компанією Corning Glass під час її обширних досліджень світлочутливого скла. Незабаром NASA класифікувала його як першу в історії синтетичну склокераміку, яка утворена шляхом контрольованої кристалізації [69].

Перший пірокерам був представлений під торговою назвою Pyroceram 9606 і представляв собою склокристалічний матеріал з питомою вагою 2,40–2,62 г/см³. Обтічники з пірокераму характеризуються низькими значеннями діелектричних показників ($\varepsilon \leq 5,7$; $\text{tg } \delta \leq 0,0002$ при 20°C), високими показниками стійкості до

теплого удару ($TKLP = 57 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$), до корозії та стирання, твердості та міцності на вигин (120–260 МПа). Пірокерам більш стабільний при коливаннях температури, отже, краще розсіює тепло при вищих температурах, тому поверхня пірокерамічного обтічника досягає максимуму 700°C під час польоту при швидкості 5 М на висоті 30 км. Зрештою обтічники різної форми Pyrocera 9606 використовуються в тактичних цілях на ракетах Phoenix, Sparrow і Standard [70].

Розроблені склади кордієритової кераміки і склокристалічних матеріалів не обмежуються лише матеріалами з пірокераму. Кордієритові матеріали мають високу стійкість до теплого удару за рахунок низьких значень $TKLP (15\text{--}25) \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ та діелектричних показників ($\epsilon \leq 5,6$; $\text{tg } \delta \leq 0,004$ за температури 20°C). При цьому кордієритові матеріали мають низьку питому вагу $2,5 \text{ г/см}^3$ порівняно з іншими безлужними алюмосилікатними матеріалами. Низька питома вага для надвисокочастотних РПМ є однією з ключових умов підвищення швидкості та маневреності літальних апаратів. Крім цього, кордієрит має достатньо високу механічну міцність та стійкий до ерозії [71, 72].

Сучасним напрямом досліджень, що викликають і практичний інтерес є склади склокераміки розробленої на основі системи $\text{SrO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (SAS), що є насамперед жаростійкими, термо- і хімічно стійкими, міцними та при цьому мають низькі значення діелектричних характеристик. Отримання комплексу високих фізико-технічних показників забезпечується завдяки кристалічній фазі стронцієвого анортиту (славсоніту $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Температура плавлення алюмосилікату стронцію становить 1654°C . Такий показник значно вище за температури плавлення таких мінералів як кордієрит, сподумен та евкриптит, на основі яких одержують технічну кераміку та ситали для промислового використання. Стронцієвий анортит забезпечує наступні значення діелектричних показників $\epsilon = 6,2\text{--}6,8$, $\text{tg } \delta = 0,001\text{--}0,005$ при 1 МГц. Щільність склокристалічних матеріалів на рівні $3,08 \text{ г/см}^3$, а $TKLP = 48 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ [73]. Крім того, стронцій-анортитові матеріали володіють високою вогнестійкістю (може витримувати температури до $1400\text{--}1500^\circ\text{C}$ без істотного погіршення механічних властивостей) [1]. Властивості стронцій-анортитових склокристалічних і

керамічних матеріалів дозволяють їх ефективно використовувати при виготовленні високотемпературних склокерамічних матриць для композитних матеріалів, а також знаходять застосування у виробництві радіопрозорих виробів, які вимагають високої міцності та вогнестійкості. Застосовують такі матеріали і в будівництві печей, для термоізоляційних цілей окремих споживачів, в електроніці та електротехніці, аерокосмічній техніці (в якості окремих деталей двигунів, тощо) [74].

За даними авторів [75] для отримання радіопрозорої кераміки зі зниженою температурою випалу (1523 K) і заданими радіофізичними властивостями ($\epsilon = 6,5-7,0$; $\text{tg}\delta = 10^{-3}-10^{-5}$) доцільним є використання наступного співвідношення компонентів, мас. %: $\text{SiO}_2 - 40$, $\text{SrO} - 35$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - 25$, для формування в матеріалі стронцієвого анортиту в кількості $\sim 73\%$ та склофази $\sim 24\%$, що забезпечує максимальний рівень спікання матеріалу. З використанням природної сировини (кварцового піску, технічного глинозему та карбонату стронцію) і спікаючої добавки 2 мас. % SnO_2 (понад 100 мас.%) при температурі 1350°C отримано матеріал з водопоглинанням, близьким до 0, показниками діелектричної проникності $\epsilon = 6,29$ та діелектричних втрат $\text{tg}\delta = 38 \cdot 10^{-4}$.

В роботах [77, 78] акцентується увага на важливості уникнення утворення гексагональної модифікації стронцієвого анортиту, оскільки вона супроводжується зворотнім фазовим переходом в орторомбічну модифікацію, що характеризується зміною об'єму 3% через різницю коефіцієнта термічного розширення.

Одним з головних недоліків використання стронцій-анортитових склокристалічних і керамічних матеріалів є порівняно високі значення ТКЛР, що обумовлюють зниження термічної стійкості виробів. Як окремий недолік склокристалічних і керамічних матеріалів стронцій-анортитового складу можна виділити і той факт, що стронцієвий анортит схильний до поліморфних перетворень і має кілька модифікацій, які мають свої особливості і відмінності у структурі і властивостях. Це також треба враховувати при виготовленні матеріалів стронцій-анортитового складу.

Для досягнення високотемпературної стійкості радіопрозорих матеріалів доцільним є використання ще однієї безлужної алюмосилікатної системи $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (BAS).

Матеріали зазначеної системи володіють одночасно низькими значеннями діелектричних характеристик, високими показниками механічної міцності, хімічної стійкості, термостійкості, а також стійкістю до дії високих температур (до 1400°C і вище). Досягнення комплексу необхідних фізико-хімічних показників можливе завдяки властивостям основної кристалічної фази – моноклінного цельзіану ($\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Температура плавлення чистого мінералу цельзіану становить 1740°C [79, 80].

Враховуючи вище зазначене, склокристалічні матеріали на основі цельзіану можуть бути успішно використані для виготовлення надвисокочастотних виробів радіотехнічного призначення, стійких до дії екстремально високих температур.

Цельзіан має три поліморфні модифікації: моноклінну, гексагональну та орторомбічну. Гексагональний цельзіан відрізняється низькою стійкістю до термоудару за рахунок структурного переходу з α - в β -модифікацію при температурах $280\text{--}320^\circ\text{C}$. Моноклінна форма не зазнає жодного поліморфного переходу і характеризується низькими значеннями $\text{TKLP} = 27 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, діелектричних характеристик ($\epsilon = 7,0\text{--}7,2$; $\text{tg } \delta = 0,0001\text{--}0,003$) в широкому діапазоні температур і частот в порівнянні з гексагональними формами, що і пояснює можливість ефективного використання для виготовлення антенних обтічників. Проте, моноклінний цельзіан термодинамічно стійкий нижче 1650°C , тоді як гексагональна форма цельзіану стабільна до 1760°C . Через цю термодинамічну нестабільність існують складнощі в отриманні моноклінної форми цельзіану в чистому вигляді. Гексагональний цельзіан завжди утворюється першим. Тому розробка антенних обтічників з керамічних матеріалів цельзіанового складу обмежена лише невеликою кількістю серійних зразків [81–84].

Ряд досліджень [84–87] показують, що модифікування цельзіанової кераміки стронцій оксидом значно полегшує стабілізацію моноклінної форми

цельзіану. При цьому утворюється твердий розчин на основі цельзіану, що сприяє зниженню діелектричної проникності з 6,5 до 5,6.

У патенті запропонованому американськими вченими [88] запропонований матеріал антенного обтічника, що містить 80–95% мас. Si_3N_4 та 5–15 % мас. алюмосилікату барію, із щільністю від 2,5 до 2,9 г/см³ та діелектричною проникністю 5,7–6,4. Процес виготовлення включає ізостатичне пресування, механічну обробку з наступним термоцикуванням для видалення зв'язуючого і спікання при температурі 1500–1650°C в атмосфері азоту.

Ceradyne Thermo Materials виробила матеріал обтічника на основі Si_3N_4 та BAS під торговою маркою IRBAS за ліцензією ракетних систем Lockheed Martin [89]. Керамічний матеріал під торговою маркою IRBAS має високі механічні властивості при високих температурах, які необхідні для додатків з високими механічними та аеротермічними навантаженнями. Крім того, відносно стабільна діелектрична проникність та низький тангенс кута діелектричних втрат при температурі вище 1000°C зробили обтічник на основі керамічного матеріалу IRBAS придатним для застосування в ракетних системах PAC-3.

З огляду на високі фізико-механічні, термічні та діелектричні показники, що залишаються стабільними при експлуатації в екстремальних умовах, доцільними є подальші дослідження в напрямку розробки хімічних і речовинних складів радіопрозорих склокристалічних і керамічних матеріалів в різних алюмосилікатних системах для виготовлення антенних обтічників літальних апаратів, радіолокаційних станцій, що забезпечують захист антени від впливу навколишнього середовища, а також елементів фазованих антенних решіток для високочастотних пристроїв радіолокаційних станцій. Серед зазначених матеріалів особливу увагу привертають матеріали на основі кордієриту і цельзіану. Кордієритові і цельзіанові матеріали повністю задовольняють вимогам, які висуваються до термостійких радіопрозорих матеріалів. Крім того, кордієритові матеріали у порівнянні з іншими видами безлужних алюмосилікатних матеріалів характеризуються порівняно низькою питомою вагою, що суттєво знижує загальне навантаження на конструкцію радіокерованих ракет. Характерною

особливістю керамічних і склокристалічних матеріалів цельзіанового складу у порівнянні з іншими видами радіопрозорих алюмосилікатних матеріалів є можливість досягнення найвищої температурної стійкості (до 1400°C і вище) при одночасно високих показниках термічної стійкості ($TKLP = 27 \cdot 10^{-7}$ град⁻¹). Ця особливість цельзіанової кераміки дозволяє розширити номенклатуру ракетного озброєння, для виготовлення якого використовують керамічні і склокристалічні матеріали алюмосилікатного складу.

1.2 Аналіз основних способів виготовлення склокристалічних матеріалів

Щільноспечені склокристалічні матеріали в системах $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ і $BaO - Al_2O_3 - SiO_2$ виготовляють переважно за двома технологіями: за класичною скляною і керамічною (порошковий метод).

Скляна технологія включає: варіння скла, формування виробів з розплавленої скломаси, їх відпал та контрольовану кристалізацію. Головною перевагою є можливість автоматизації технологічних процесів формування скла та перетворення в кристалічний продукт шляхом належного режиму термічної обробки [18, 90].

Термообробка, що відбувається за процесом формування традиційними для скла методами, складається із двох стадій:

1. Створення великої кількості центрів кристалізації.
2. Зростання розмірів кристалів з підвищенням температури.

Зростання розмірів кристалів продовжується до тих пір, поки не залишиться мала кількість (до 2 мас.%) склоподібної фази. Кристали великого розміру можуть викликати розтріскування заготовок [91].

Простота та автоматизованість процесів виробництва є позитивними аспектами на користь застосування скляної технології, але є і ряд суттєвих недоліків. Це високі температури варіння вихідних стекол (для стекол MAS і BAS системи становить переважно 1600–1700°C). Необхідне жорстке дотримання вимог щодо варильних та формувальних властивостей стекол, а також контроль

температурно-часового режиму їх обробки під час випалу та кристалізації. Крім того, традиційна скляна технологія вносить обмеження на можливість варіювання фазового складу матеріалів і складність форм самих виробів [92–94]. Також введення каталізаторів кристалізації впливає на хімічний склад стекел і як наслідок склокристалічних матеріалів та їх властивості [95].

Водночас активного розвитку і більш широкого застосування набуває порошковий метод, що заснований на принципах керамічної технології. Дана технологія дозволяє використовувати вихідні стекла заданого складу з різною кристалізаційною здатністю, що дозволяє розширити діапазон складів вихідних стекел. Уможлиблюється також застосування стекел, що зазвичай, є непридатними для класичної скляної технології: так звані «короткі» та високов'язкі. Подальшими стадіями є приготування шлікерів, та лиття виробів в пористі форми необхідної конфігурації. За рахунок методів гарячого і шлікерного лиття розширюється номенклатура продукції, що випускається шляхом підвищення складності форм готових виробів. Керамічний спосіб покращує відтворюваність та стабільність фізико-технічних властивостей матеріалів нульової пористості [96–100].

Однак, не дивлячись на незаперечні переваги, технологія виробництва виробів із склокераміки теж має істотні недоліки, які не дозволяють реалізувати в повній мірі всі її можливості [101]. А саме, притаманні як і для скляного способу високі температури варіння вихідних стекел, що доповнюється і складністю приготування водних шлікерів з необхідними реологічними властивостями, низькою щільністю відлитих заготівок, що є фактором недостатньої міцності. До того ж існує проблема складності вилучення заготівок із форм в результаті малої усадки. Ще одним негативним фактором є різниця зернового складу дисперсної фази керамічних шлікерів, що може стати причиною отримання виробів (особливо крупногабаритних) з ділянками різної щільності. Все це суттєво ускладнює забезпечення стабільності і відтворюваність фізико-технічних властивостей продукції. Важливим аспектом є оптимізація стадій термічної обробки з метою направленою регулювання процесів кристалізації і спікання, що

є взаємно конкуруючими, при отриманні матеріалу з заданою структурою і властивостями [98, 102].

Дослідження в області відпрацювання режимів випалу, зародкоутворення з подальшою кристалізацією довели можливість значного зниження тривалості термічної обробки, зокрема β -сподуменових склокерамічних матеріалів, шляхом визначення найбільш оптимальної швидкості підвищення температури і часу витримки на всіх стадіях термообробки [103].

В цілому за даними авторів [104] склокристалічні матеріали, що отримують за порошковим методом, вирізняються більш високим рівнем таких властивостей, як термостійкість, тріщиностійкість і міцність.

Велику кількість високотемпературних радіопрозорих матеріалів виробляють саме за керамічною технологією. Так, вченими з США в роботі [105] запропоновано метод синтезу склокерамічних матеріалів в MAS системі з основною кристалічною фазою кордієриту, що складається з етапів: варки скла, його подрібнення і подальшого спікання.

Таким чином, можна зробити висновок, що щільноспечені склокристалічні матеріали переважно отримують за двома технологіями: класичною скляною і керамічною. Ці способи крім беззаперечних переваг мають суттєві недоліки і обмеження, серед яких, в першу чергу, високі температури варіння вихідних стекол (в залежності від обраної системи коливаються в межах 1550–1700°C). Крім цього, у випадку скляної технології висуваються жорсткі вимоги до стекол щодо їх варильних і формувальних властивостей, необхідності чіткого дотримання режиму термічної обробки (при відпалі і кристалізації виробів), вносяться обмеження на можливість варіювання фазового складу матеріалів і складність форм самих виробів. Основними проблемами при застосуванні керамічної технології є складність приготування шлікерів з необхідними реологічними властивостями, недостатня міцність відлитих заготовок. Крім того, різниця в зерновому складі дисперсної фази керамічних шлікерів може бути причиною отримання виробів (особливо крупногабаритних) з ділянками різної щільності, що значно ускладнює забезпечення стабільності і відтворюваності їх

фізико-технічних властивостей. Враховуючи вище зазначене існує необхідність створення більш досконалого технологічного прийому при розробці складів щільноспечених склокристалічних матеріалів.

1.3 Огляд діаграм стану трикомпонентних систем обраних для досліджень

1.3.1 Система $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

Про важливість системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ для виробництва різних видів вогнетривких, керамічних і склокристалічних матеріалів свідчить велика кількість теоретичних і експериментальних досліджень [106–109], проведених в цій системі протягом кількох десятиліть [110].

Система MAS має велике значення для технології отримання різних вогнетривів (периклазових, шпінелевих, корундових, форстеритових), спеціальних керамічних виробів (кордієритових, стеатитових), склокристалічних матеріалів і, зокрема, відіграє особливу роль для отримання керамічних і склокристалічних матеріалів з низьким і навіть негативним коефіцієнтом термічного розширення з урахуванням кордієриту при досягненні високої механічної міцності та жаростійкості та зберігаючи низьку питому вагу [111, 112].

Вигляд діаграми MAS був запропонований багатьма вченими, що вдосконалювали знання про неї впродовж років [109, 110, 112], та розглянуто в багатьох літературних джерелах [106 – 108, 110, 55].

В системі $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (рис. 1.3) існують наступні бінарні сполуки – силікати магнію (форстерит $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$, кліноенстатит $\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$), муліт ($3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot2\text{SiO}_2$) та магнезіальна шпінель ($\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$).

В системі $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ є дві потрібні сполуки представлені кордієритом $2\text{MgO}\cdot2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot5\text{SiO}_2$ та сапфірином $4\text{MgO}\cdot5\text{Al}_2\text{O}_3\cdot2\text{SiO}_2$ [112].

При 1435°C кордієрит плавиться з розкладанням на муліт та магнезіальне скло. Теоретичний склад кордієриту, мас. %: $\text{MgO} - 13,7$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 34,9$; $\text{SiO}_2 - 51,4$; щільність становить $2,8 \text{ г/см}^3$, твердість за шкалою Мооса – $7-7,5$. Відомі види кордієриту різного хімічного складу: магнезіальний (застосовується у

виробництві радіокераміки) $Mg_2[Al_4Si_5O_{18}]$, залізистий $Fe_2[Al_4Si_5O_{18}]$, марганцевистий $Mn_2[Al_4Si_5O_{18}]$ [113].



Рисунок 1.3 – Діаграма стану системи $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ [114]

Кордієрит відрізняється складним поліморфізмом, утворюючи кілька поліморфних форм і проміжних фаз, крім того, для нього характерне утворення областей однорідності (твердих розчинів). Іноді всі ці різновиди називають кордієрїтоподібними фазами [112].

Симетрія кристалів при кімнатній температурі – ромбічна, ромбодипірамідального вигляду. Структура кордієриту (рис. 1.4) схожа на структуру берилу. Позиції катіонів берилію в ній займають катіони алюмінію, і деяка частина іонів алюмінію містить катіони кремнію [113].

Структура кордієриту інтерпретується як ряд проміжних утворень між високотемпературною гексагональною модифікацією та низькотемпературною ромбічною модифікацією [115].

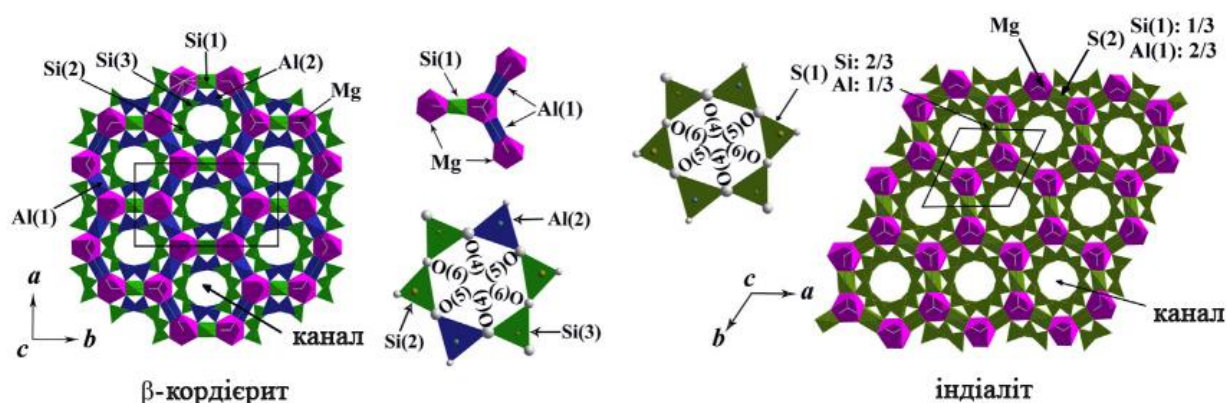


Рисунок 1.4 – Кристалічна решітка фазових модифікацій кордієриту [113]

Є дані про існування наступних кордієрітоподібних фаз:

1. Високотемпературний гексагональний α -кордієрит (індіалітова фаза – за назвою структурно подібного до штучного α -кордієриту природним мінералом індіалітом, що має склад кордієриту). Модифікація α -кордієриту являє собою неупорядковану фазу, в структурі якої іони Al^{3+} , що заміщують іони Si^{4+} у тетраедричних групах $[SiO_4]^{4-}$, розподілені статистично. Модифікація α -кордієриту утворюється при високотемпературній (1000 – 1300°C) швидкій кристалізації скла складу кордієриту або близького до нього і розглядається як метастабільна кордієрітоподібна фаза, оскільки при термообробці в широкому інтервалі температур через серію проміжних сполук перетворюється на β -кордієрит. У гідротермальних умовах залежно від складу фазовий перехід «кордієрит – індіаліт» здійснюється при 650 – 700 °C. Індіаліт має псевдогексагональну сингонію, ТКЛР = $(0,5 - 1,0) \cdot 10^{-6} \text{ C}^{-1}$ [112, 113, 116].

2. Низькотемпературний ромбічний β -кордієрит – упорядкований і в широкому інтервалі температур більш стабільний, ніж α -кордієрит, різновид кордієриту. Отримують низькотемпературною (нижчою за 950 °C) тривалою

кристалізацією скла кордієритового складу. Модифікація β -кордієриту стабільна при низьких температурах, має $\text{TKLP} = (3,5 - 3,8) \cdot 10^{-6} \text{ C}^{-1}$.

3. Осумілітова гексагональна фаза (має схожість з мінералом осумілітом) являє собою кордієритоподібну метастабільну фазу, що утворюється при кристалізації скла, яке містить дещо більше силіцій(IV) оксиду, ніж у кордієриті.

4. Петалітова фаза (у структурному відношенні подібна до мінералу петаліту $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$) – кордієритоподібний метастабільний різновид, що утворюється при кристалізації скла, багатого магній і силіцій(IV) оксидами [112, 55, 116].

5. μ -Кордієрит – нестійка при нагріванні модифікація до $950 - 1150^\circ\text{C}$ монотропно перетворюється на α -кордієрит, має $\text{TKLP} 4,7 \cdot 10^{-6} \text{ C}^{-1}$ [117]. Має змінний склад від 2:2:5 до 1:1:3 ($\text{MgO} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$), подібна за структурою з сподуменом $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ [112, 116].

Фазові співвідношення між різними різновидами кордієриту ускладнюються утворенням проміжних фаз з різним ступенем упорядкованості. Температурні області стабільного чи метастабільного існування окремих кордієритоподібних фаз можуть змінюватись в залежності від їх складу. М.А. Торопов [116] встановив, що гексагональний α -кордієрит після тривалої витримки при температурі 1400°C переходить в ромбічний β -кордієрит, стійкий до 1440°C . При 1460°C відбувається зворотний перехід β -кордієриту у високотемпературну α -форму. Оскільки цей перехід зворотній, можна припустити, що α -кордієрит має за високих температур область стабільного існування.

Другим позначенням на діаграмі стану системи MAS потрійним з'єднанням є сапфірин $4\text{MgO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (пропонуються і інші формули сапфірину з дещо іншим співвідношенням оксидів). Ця сполука плавиться інконгруентно близько 1475°C , розкладаючись на рідину та шпінель. В області температур $1450 - 1475^\circ\text{C}$ відбувається реакція сапфірин + корунд \rightleftharpoons шпінель + муліт, при більш високих температурах неможлива асоціація на лівій стороні рівняння, при більш низьких на правій. Сапфірин має дуже мале трикутне поле первинної кристалізації [112, 55].

Відомо і ще кілька алюмосилікатів магнію, хоча жоден з них не може за нормального тиску існувати стабільно в контакті з розплавами даної системи. До таких сполук належить, зокрема, піроп $3\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2$, що зустрічається в природі, відноситься до групи гранатів. Піроп був синтезований при підвищеному тиску 6 – 12 ГПа і температурі $1500 \pm 150^\circ\text{C}$ [112].

Кордієрит є однією з важливих фаз MAS системи, що використовується в багатьох промислових галузях [117]. Завдяки своїм характеристикам, кордієритові матеріали використовуються, як каталізатори, в мікроелектроніці, в вогнетривких виробках, в якості підкладок інтегральних схем, в теплообмінниках для газових турбін, термоударостійкий посуд, тощо [118].

1.3.2 Система $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

Потрійна система $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ є актуальним джерелом для синтезу нових матеріалів, що мають цінні і в той же час специфічні властивості, такі як корозійна стійкість, механічна міцність, термічна стабільність, непроникність для газів і води і навіть захист від іонізуючих випромінювань. Склади керамічних і склокристалічних матеріалів BAS системи використовують для виготовлення радіотехнічних матеріалів і виробів, які працюють в надвисокочастотному діапазоні [119]. Систему $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ було неодноразово вивчено вченими [120 – 124].

BAS система представлена на рис. 1.5 в загальному вигляді відповідно до [123]. Основною потрійною сполукою в системі виступає цельзіан $\text{BaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$. Він має високу температуру плавлення – 1740°C . Окрім цельзіану, поля кристалізації в системі утворюють чотири барієво-силікатні подвійні сполуки: дисилікат барію (санборніт) $\text{BaO}\cdot 2\text{SiO}_2$, дибарієвий трисилікат $2\text{BaO}\cdot 3\text{SiO}_2$, метасилікат барію (моносилікат барію) $\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2$ та дибарієвий силікат $2\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2$; муліт і три подвійних барієвих алюмінатів: трибарієвий алюмінат $3\text{BaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, моноалюмінат барію $\text{BaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ та гексаалюмінат барію $\text{BaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, а також три однокомпонентні сполуки: BaO , SiO_2 , Al_2O_3 [124].

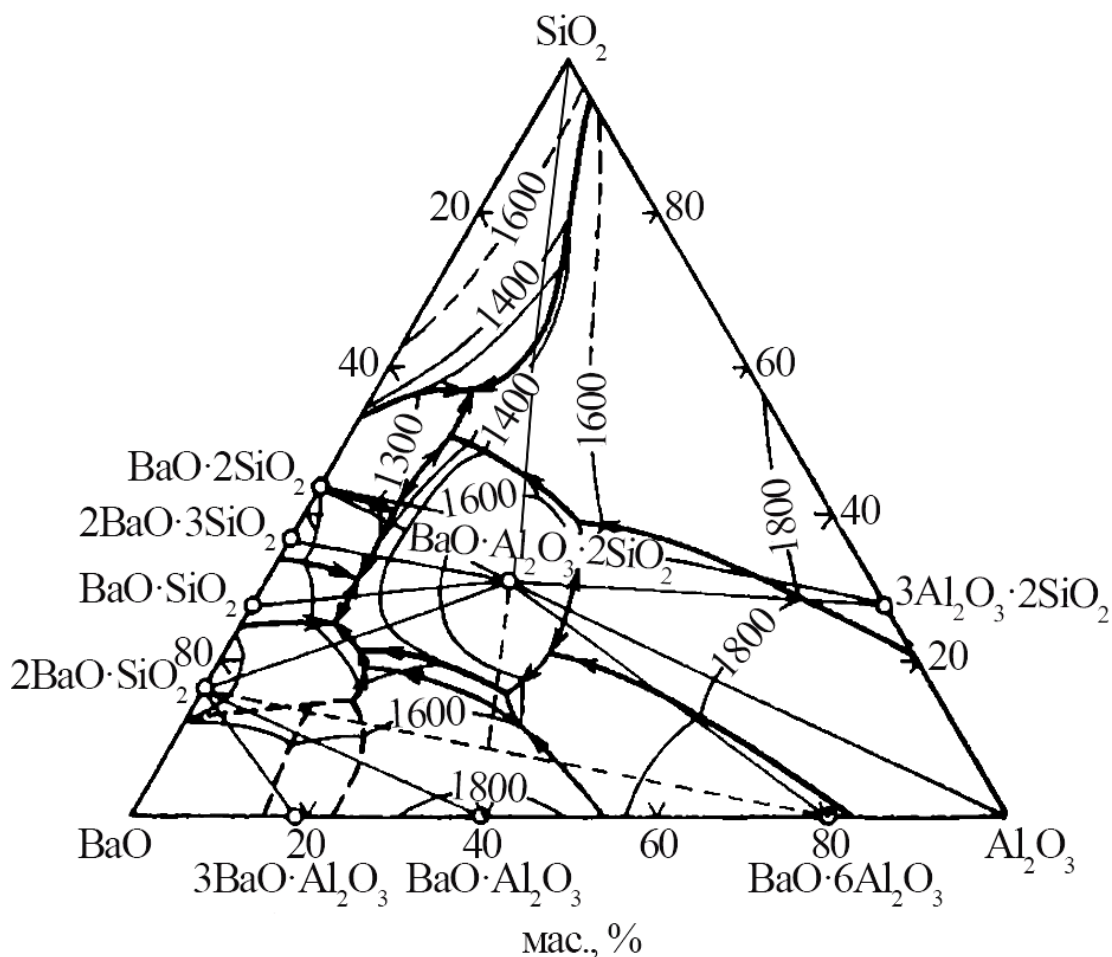


Рисунок 1.5 – Діаграма стану системи $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

На діаграмі також показані області два різновиди твердих розчинів:

1) потрійний твердий розчин, що обмежується ділянкою $2\text{BaO} \cdot 3\text{SiO}_2 - \text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (BAS_2);

2) твердий розчин на основі сполуки $3\text{BaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ($\text{B}_3\text{A}_3\text{S}_2$) та метасилікату барію ($\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$). Кристалізується в точці евтектики наряду з цельзіаном і $2\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$. Сполука $3\text{BaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ плавиться з розкладанням при 1550°C на моноалюмінат барію та рідину.

Тороповим М.А. встановлено область існування потрійних твердих розчинів, які утворені цельзіаном, дибарієвим трисилікатом і дисилікатом барію (санборнітом), що розташовується вздовж від лінії, яка з'єднує $\text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ і $2\text{BaO} \cdot 3\text{SiO}_2$, в бік глинозему, доходячи до 10 мас.% Al_2O_3 . При збільшенні вмісту глинозему розпочинається ділянка кристалізації первинного цельзіану [125].

Відомо, що цельзіану характерно явище складного поліморфізму. Штучно отримано дві поліморфні форми: високотемпературна гексагональна (α -цельзіан) і низькотемпературна моноклінна (β -цельзіан), кристалічні структури яких представлені на рис. 1.6 [126].

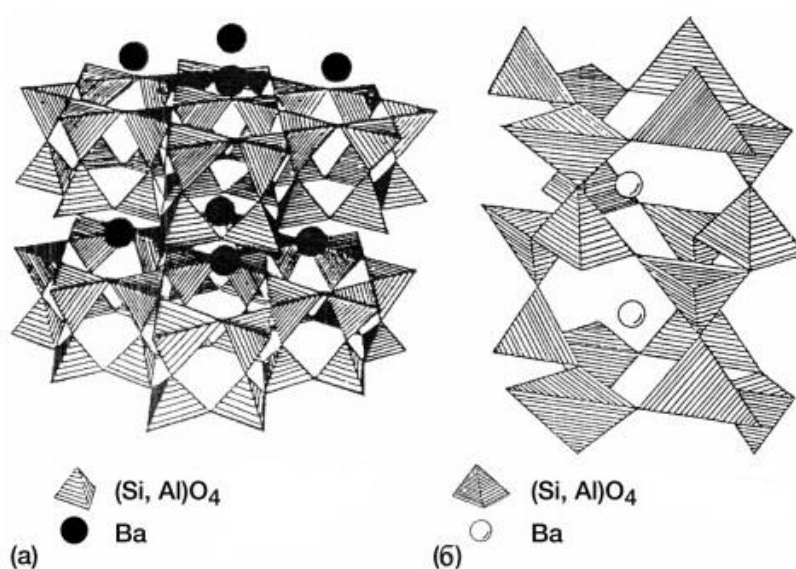


Рисунок 1.6 – Кристалічна структура гексагонального (а) та моноклінного (б) цельзіану

Тривалі експерименти з безводним та гідротермальним нагріванням, проведені з природними та синтетичними матеріалами показали, що моноклінний цельзіан стабільний від кімнатної температури до температури 1590°C, вище якої він повільно та зворотно переходить в гексагональну форму. Останній, стійкий до температури плавлення (близько 1760°C), легко зберігається метастабільним при охолодженні нижче 1590°C, швидко і зворотно переходить в ромбічну форму при охолодженні до 300°C. Кристалічна структура парацельзіана зображена на рис. 1.7 (δ -модифікація), імовірно, є метастабільною фазою і монотропно перетворюється в гексацельзіан при температурах принаймні до 500°C і, можливо, при нижчих температурах [55, 124, 127].

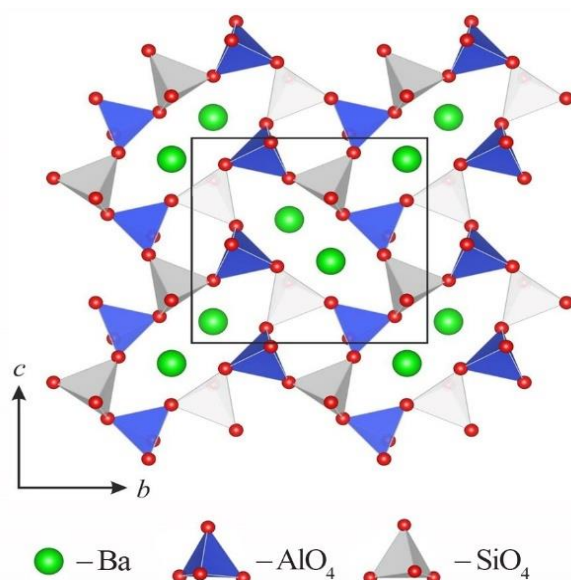


Рисунок 1.7 – Кристалічна структура парацельзіана в умовах навколишнього середовища, що розглядається уздовж осі [128]

Проте існують і інші точки зору на поліморфізм цельзіану, згідно яких гексацельзіан є метастабільною або низькотемпературною формою [129, 130].

Цельзіан зустрічається в природі. Належить до групи польових шпатів. Кристалізується в моноклінній сингонії. Щільність – 3,21– 3,28 г/см³.

Цельзіанова кераміка містить переважну кількість цельзіану. Виробництво її засновано на синтезі цельзіану з природних глин, каолінів і технічного вуглекислого барію. Випал виробів здійснюють при температурах 1380–1400°C.

Важливі властивості цельзіанової кераміки (особливо термостійкість), що забезпечуються фазою моноклінного цельзіану дозволяють застосовувати її в радіотехніці, високочастотній техніці та в якості радіопрозорих матеріалів.

1.4 Методи інтенсифікації процесів спікання і зміцнення склокристалічних і керамічних матеріалів кордієритового і цельзіанового складів

В процесі випалу алюмосилікатної кераміки для виробів авіаційної і ракетної техніки необхідно створити умови для максимального виходу заданих кристалічних фаз, які надають комплекс спеціальних властивостей, і досягнення

максимального ступеня спікання, що забезпечує необхідні фізико-технічні властивості, такі як водонепроникність, щільність, міцність.

Численні фактори, що впливають на інтенсифікацію та повноту спікання, можна поділити на механічні, теплотехнічні та хімічні.

Значний вплив на спікання виявляє механічна активізація сировинних компонентів, які використовують для виготовлення кераміки. Це пояснюється збільшенням вільної енергії, викривленням частинок, що полегшує дифузійні процеси і позитивно впливає на спікання. Слід зауважити, що інтенсифікація процесу спікання залежить не так від тонини помелу, як від морфології частинок поверхневого шару. Встановлено, що продукти тривалого сухого помелу (як кристалічні, так і аморфні) більш активні до спікання (реакційно здатні), ніж продукти мокрого помелу при однаковій дисперсності. Це багато в чому пов'язано з дефектністю поверхневого шару, в якому при спіканні проявляються дифузійні процеси [112].

Довготривала механоактивація сировинної суміші стехіометричного складу, яка складалась з SrCO_3 , SiO_2 і Al_2O_3 , протягом 12 год забезпечила практично повне зв'язування вихідних компонентів в фазу Sr-анортиту при температурі випалу 1100°C . Однак ступінь ущільнення і механічні властивості синтезованих матеріалів також були не достатніми [131].

Процес спікання матеріалу активізується головним чином завдяки двом факторам: перш за все, максимальна температура, яка визначається властивостями вихідних матеріалів і вимогами до структури, яку має мати кінцевий продукт. Другий фактор - швидкість підйому температури, яка має бути такою, щоб забезпечити рівномірне прогрівання всього матеріалу без появи дефектів у вигляді нерівномірності температури чи випадкових дефектів у структурі виробу [132]. Швидкість нагрівання та природу газового середовища встановлюють з урахуванням фізико-хімічних процесів, що проходять при спіканні. Періоди нагрівання та охолодження є найбільш відповідальними за якість спікання, так як у першому мають місце процеси руйнування структури сировинних матеріалів, що позитивно впливає на спікання, а в другому йде

стабілізація структури, що утворилася, і його швидкість впливає на співвідношення кристалічної і склоподібної фаз [133, 134].

Таким чином, швидкість і ступінь спікання збільшуються з підвищенням температури, а при заданій температурі з часом витримки. Залежність швидкості спікання від часу витримки при заданій температурі є справедливою до певної межі, при переході якої, швидкість спікання різко знижується. Тому намагання підвищити ступінь спікання керамічних матеріалів за рахунок збільшення тривалості випалу часто виявляється недоцільними [112].

Хімічна активізація процесу спікання зводиться до запровадження двох типів добавок:

1) добавки, що утворюють рідку фазу з малою в'язкістю, яка повинна добре змочувати тверду фазу;

2) добавки, що не утворюють рідкої фази, які поділяються на: добавки, що активізують процес спікання та одночасно прискорюють рекристалізацію; добавки, що уповільнюють спікання, але уповільнюють процес рекристалізації; добавки, що уповільнюють процес спікання та гальмують зростання зерен.

Механізм дії добавок першої групи полягає в тому, що вони утворюють з компонентами кераміки тверді розчини. При цьому створюються різні типи точкових та електронних дефектів, які прискорюють процес дифузії найповільнішого іона.

Механізм дії другої групи складніший. Типовим прикладом є спікання Al_2O_3 з додаванням 0,3 мас.% MgO , що вступає в дію на останньому етапі спікання, коли зростання кристалів починає заважати видаленню пор, а добавка MgO уповільнює зростання зерен Al_2O_3 [132].

Характерною ознакою для добавок всіх типів є те, що вони сильно впливають на процес спікання при порівняно невисоких концентраціях і значно знижують температуру спікання.

Питанню інтенсифікації процесів спікання кордієритових склокристалічних і керамічних матеріалів присвячено багато робіт [135–138].

Властивості MAS склокристалічних матеріалів визначаються вмістом кордієритової фази та мікроструктурою, які залежать від складу вихідного скла, а також від вибору зародків-утворювачів [139]. Зазвичай в склокристалічних матеріалах системи MAS як зародкоутворювачі використовуються P_2O_5 , TiO_2 і ZrO_2 .

Добавка P_2O_5 може сприяти фазовому розділенню скла, збільшенню розміру сферичних крапель фазового розділення та зниженню температури кристалізації [140]. Крім того, температури плавлення, спікання та відпалу стекол MAS, легованих P_2O_5 зменшуються [141]. Титан(IV) оксид є агентом нуклеації оксидів, який широко використовується, оскільки він збільшує розділення фаз, зменшує енергію активації процесу кристалізації та сприяє рівномірній кристалізації основного скла [142]. Цирконій(IV) оксид може виділятися з MAS скла та сприяти виділенню твердих розчинів на основі α - і β -кварцу. Причому виявлено, що більша концентрація ZrO_2 підвищує мікротвердість до 13,3 ГПа [143]. Однак стекла з ZrO_2 мають високі температури варіння [144], значно збільшуючи собівартість промислового виробництва [145]. Температурний діапазон утворення розплаву MAS скла з зародкоутворювачами ZrO_2 і TiO_2 становить 1580–1700°C [146–148]. Крім того, низька розчинність ZrO_2 призводить до координації з вільними оксидами в скляних системах при високих температурах з утворенням фази, багатой цирконієм, що зменшує рухливість структурних елементів у склі та, зрештою, підвищує ще і температуру кристалізації [144].

У дослідженні [139] вивчали вплив заміни P_2O_5 різними кількостями TiO_2 на кристалізацію, структуру та механічні властивості склокристалічних матеріалів системи MAS. Результати показали, що додавання TiO_2 сприяє виділенню дрібних кристалів кордієриту і значно підвищує твердість за Віккерсом, модуль Юнга та в'язкість руйнування склокристалічних матеріалів.

При використанні механічної суміші природних матеріалів: каолініту, тальку і кристалічної форми оксиду алюмінію для виготовлення кордієритової кераміки температура початку утворення кордієриту знаходиться в області температур 1160–1270°C. Проте синтез кордієритової кераміки без

інтенсифікаторів спікання навіть при температурі 1450°C протягом 20–60 год не дозволяє отримати щільний матеріал. При температурі вище 1450°C відбувається деградація кристалічної структури кордієриту з подальшим інконгруентним плавленням. Кордієрит, який отриманий таким чином містить значну кількість (до 20 мас.%) домішкових фаз шпінелі, муліту, кліноенстатиту, які погіршують експлуатаційні властивості кераміки [149, 150].

Сприятливий вплив на утворення кордієриту надають катіони II групи періодичної системи та інші елементи, іонний радіус яких лежить в інтервалі 0,61–0,83 Å. У цей інтервал попадають катіони Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} і Mn^{2+} . Вони утворюють тверді розчини при заміщенні іонів Mg^{2+} в структурі кордієриту. Ізоморфні тверді розчини створюють дефекти, які прискорюють процеси дифузії компонентів і кристалізації α -кордієриту, поки концентрація добавки не перевищить межу розчинності. Для FeO при 1100°C межа розчинності знаходиться в інтервалі 0,25–0,65 мас.%, для CoO – 0,65–0,75 мас.%, для NiO – 0,7–1,0 мас.%. Збільшення вмісту добавок веде до утворення нових кристалічних фаз (шпінелей, силікатів) і може відчутно змінювати властивості кордієритової кераміки.

Авторами [151] встановлений позитивний вплив модифікуючої добавки TiO_2 в кількості 10 мас.% на механічні властивості кордієритової кераміки. При цьому температура спікання знижується до 1300°C, але температурний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР) є достатньо високим і становить $36,1 \cdot 10^{-7}$ град⁻¹.

Дослідженням [152] було розглянуто можливість виготовлення кордієритової склокераміки методом спікання із застосуванням ZrO_2 і TiO_2 як зародкоутворювачів та $CaCO_3$, як допоміжної речовини для спікання. Склокераміка з кордієриту, отримана шляхом спікання та кристалізації при 1100 °C протягом 1 години, демонструє найкращі наступні характеристики: насипна щільність 2,41 г/см³, відкрита пористість 4,11%, міцність на згин 95 МПа, в'язкість руйнування 1,56 МПа·м^{1/2}, твердість за Віккерсом 5,06 ГПа, ТКЛР $2,99 \times 10^{-6}$ °C⁻¹ і хімічна розчинність 60 мкг/см², відповідно.

На кристалізацію кордієритової склокераміки стехіометричного складу в присутності добавок ВаО та Al_2O_3 позитивно впливає V_2O_5 в якості зародкоутворювача [153]. Додавання 3,0 мас.% V_2O_5 і 1,5 мас.% ВаО є оптимальним для ефективної поверхневої та об'ємної кристалізації у вищевказаній склокераміці. Це призводить до утворення ~90 мас.% кордієритової фази після термічної обробки при 1020 °С протягом 3 год. Зразки з надлишком Al_2O_3 4–5 мас. % у порівнянні з стехіометричним складом кордієриту в інтервалі температур 1045–1055°С разом з кордієритом утворювали муліт, а в зразках з надлишком Al_2O_3 6 мас.% муліт був виявлений вже як єдиний продукт кристалізації.

В роботі [154] для активізації процесу спікання вихідної суміші стехіометричного кордієритового складу проводили її механоактивацію у вібраційному млині, а також додатково вводили 2,5 мас.% Bi_2O_3 . Рідкофазне спікання, яке викликане присутністю вісмуту(III) оксиду, знижує температуру утворення щільної структури кордієритової кераміки до 1350–1400°С, а час – до 2 год.

Для інтенсифікації процесів утворення α -кордієриту і ущільнення кордієритової кераміки також було досліджено дію свинцевоборосилікатного скла. З додаванням такого скла керамічний матеріал може бути ущільнений при зниженій температурі (1350°С). Така добавка дещо погіршує діелектричні характеристики кераміки. При цьому важливо, щоб процес спікання не супроводжувався утворенням надлишкової кількості активної склофази, присутність якої негативно позначається на властивостях кордієритового матеріалу [155].

Для отримання щільної структури цельзіанової кераміки також вводять модифікуючі добавки, які діють за різними механізмами, інтенсифікуючи процес спікання при більш низьких температурах.

В роботі [156] встановлено ефективну мінералізуючу дію на цельзіанову кераміку літій оксиду, який вводився за допомогою скла системи $Li_2O - B_2O_3$ (5–7 мас.%). При цьому основною кристалічною фазою синтезованої кераміки є

моноклінний цельзіан. Іони Li^+ надають ефективну дію на процес спікання та модифікаційний перехід гексагональний цельзіан \rightarrow моноклінний цельзіан у склокераміці BAS, яка отримана золь-гель методом [157]. Перехід гексагональної форми цельзіану в моноклінну форму та інтенсивне спікання завершується за температури 1400°C . Проте, в процесі випалу зазначених видів кераміки і склокераміки утворюються алюмосилікати літію, що знижує температуру ефективної експлуатації таких матеріалів і дещо підвищує їх діелектричні втрати.

Для зниження температури випалу та інтенсифікації процесу утворення цельзіану вводять добавки CaCO_3 , ашариту $2\text{MgO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ та інші. Ці добавки сприяють утворенню моноклінної модифікації цельзіану.

В роботі [158] було досліджено вплив добавок на інтенсифікацію процесу спікання керамічних матеріалів на основі BAS системи. Було обрано ряд добавок, що діють за різними механізмами: MgO , Cr_2O_3 , ZrSiO_4 та TiO_2 (модифікатори) та CaCO_3 , B_2O_3 , MoO_3 та $\text{SnO}_2 : \text{Li}_2\text{O}$ (мінералізатори). Встановлено, що найбільш перспективним інтенсифікатором для процесу спікання цельзіану є евтектична добавка $\text{SnO}_2 : \text{Li}_2\text{O}$ у кількості 1,0 мас.%, введення якої до складу шихти вже при 1200°C показало наявність цельзіану у матеріалі. Додавання інших дослідних добавок призвело до незначного збільшення пористості структури.

Сприятливий вплив на процеси твердофазного спікання цельзіанової кераміки і утворення моноклінного цельзіану надає зола від спалювання вугілля [159]. Така зола містить 75–78 мас.% скловидної фази, збагаченої силіцій(IV) оксидом, а також кристалічні фази муліту, кварцу, магнетиту. Ступінь спікання і швидкість реакції перетворення гексагонального цельзіану в моноклінний цельзіан зростають зі збільшенням часу механічної активації сировинної суміші (до 12 год) і температури випалу кераміки (до 1300°C). Однак така кераміка не може бути використана для виготовлення радіотехнічних виробів внаслідок вмісту достатньо великої кількості оксидів феруму у вигляді магнетиту (1,9 мас.%).

Авторами [160] було розглянуто вплив нітриду бору на фазовий склад, мікроструктуру і механічні властивості цельзіанової кераміки. Показано, що

введення BN істотно прискорює перехід гексагональної форми в моноклінну. При цьому високий ступінь спікання композиційної кераміки BAS – BN досягається лише при введенні нітриду бору в кількості до 30 мас.% і температурі випалу 1500°C.

В роботі [161] запропоновано спосіб отримання щільноспеченої цельзіанової склокераміки методом твердофазного спікання на основі BAS скла евтектичного складу. З метою отримання моноклінної форми цельзіану до її складу додатково вводили порошки $BaAl_2O_4$ і $SrAl_2O_4$. До основного недоліку синтезованої кераміки слід віднести високі значення ТКЛР (не нижче $49 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$), що погіршує термостійкість матеріалу. Крім того, вихідне BAS скло характеризується високою температурою евтектики (1400°C), що значно збільшує енергетичні витрати на процес його варіння.

Введення до складу кераміки серії SAS і BAS добавки TiO_2 у кількості 3,0 мас.% забезпечує синтез заданої кристалічної фази (цельзіану та стронцієвого анортиту) при 1350°C і дозволяє отримати нульове водопоглинання [1]. Однак показники міцності кераміки (межа міцності при стисканні становить 97,1 МПа) залишаються низькими.

Резюмуючи вище зазначене, слід сказати, що існуючі методи отримання щільноспечених склокристалічних і керамічних матеріалів кордієритового складу переважно базуються на високотемпературній тепловій обробці або не дозволяють досягти комплексу високих фізико-технічних показників. Тому актуальною залишається проблема створення більш досконалого і енергоефективного технологічного прийому при розробці щільноспечених матеріалів кордієритового складу.

1.5 Висновки з аналітичного огляду літератури. Мета та задачі досліджень

Огляд літературних даних показав, що для сучасного матеріалознавства в галузі радіопрозорих матеріалів актуальним є розробка склокристалічних і керамічних матеріалів, які володіють одночасно низькою діелектричною

проникністю та малими діелектричними втратами, стійкістю до теплового удару і високою температурою експлуатації (вище 1200°C), високою механічною міцністю та ерозійною стійкістю до впливу дощу, пилу та газів при польотах на високих швидкостях. Розроблений широкий асортимент такого роду матеріалів: нітридна та сіалонова кераміка, кераміка на основі оксидів силіцію, алюмінію, магнію, берилію та ін., а також ситали та склокераміка – склокристалічні матеріали на основі скла.

Попри всі позитивні характеристики нітридної та сіалонової кераміки існує істотний недолік. Дані матеріали характеризуються високими температурами спікання (до 2000) та складною технологією виготовлення, а при високих температурах експлуатації зазнають значного зниження міцності через їх схильність до окиснення.

Оксидна кераміка (крім кварцової) володіє порівняно низькою термостійкістю і отримується в умовах високотемпературного випалу (понад 1700°C). Надвисокі показники міцності окремих видів оксидної кераміки суттєво ускладнюють процес її механічної обробки. До недоліків деяких видів оксидної кераміки слід віднести високу пористість, що потребує додаткового захисту поверхні.

Доволі перспективними з точки зору зниження собівартості виробництва радіопрозорих матеріалів за рахунок відносної простоти технології, зниження енергоємності виробництва, використання порівняно дешевих сировинних матеріалів, при одночасному досягненні комплексу високих фізико-технічних показників є високочастотні склокристалічні і керамічні матеріали на основі алюмосилікатних систем. Однак і в цьому випадку є певні обмеження і недоліки. Зокрема, літійалюмосилікатні матеріали відрізняються недостатньою температурною стабільністю діелектричних і механічних властивостей, тому їх ефективне використання не можливе при температурі вище 900°C , а для стронцій-анортитових склокристалічних і керамічних матеріалів характерним є порівняно високі значення ТКЛР, що обумовлюють зниження термічної стійкості виробів.

Функціональні властивості склокристалічних і керамічних матеріалів обумовлені їх фазовим складом і структурою. Серед радіопрозорих склокристалічних і керамічних матеріалів особливу увагу привертають матеріали на основі кордієриту і цельзіану. Кордієритові і цельзіанові матеріали повністю задовольняють вимогам, які висуваються до термостійких радіопрозорих матеріалів. Крім того, кордієритові матеріали у порівнянні з іншими видами безлужних алюмосилікатних матеріалів характеризуються порівняно низькою питомою вагою, що суттєво знижує загальне навантаження на конструкцію радіокерованих ракет. Характерною особливістю керамічних і склокристалічних матеріалів цельзіанового складу у порівнянні з іншими видами радіопрозорих алюмосилікатних матеріалів є можливість досягнення найвищої температурної стійкості (до 1400°C і вище) при одночасно високих показниках термічної стійкості ($TKLP = 27 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$). Ця особливість цельзіанової кераміки дозволяє розширити номенклатуру ракетного озброєння, для виготовлення якого використовують керамічні і склокристалічні матеріали алюмосилікатного складу.

Висока стійкість до пилової і дощової ерозії радіопрозорих склокристалічних і керамічних матеріалів, в першу чергу, визначається їх ступенем спікання і, як наслідок, водонепроникністю. Щільноспечені склокристалічні матеріали в системі $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ і $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ відповідно кордієритового і цельзіанового складу переважно отримують за двома технологіями: класичною скляною і керамічною (порошковою). Обидві технології виготовлення склокристалічних матеріалів передбачають високі температури варіння вихідних стекол (для стекол MAS і BAS систем 1550–1700°C). У випадку класичної скляної технології висуваються жорсткі вимоги і обмеження щодо варильних і формувальних властивостей стекол, а також фазового складу матеріалів і складності форм самих виробів. Крім того, введення каталізаторів кристалізації змінює хімічний склад стекол. Порошкова технологія склокристалічних матеріалів дозволяє значно розширити діапазон складів вихідних стекол, номенклатуру виробів, які виготовляються, і підвищити складність їх форм. Однак, складність забезпечення заданих реологічних

властивостей і різниця в зерновому складі дисперсної фази водних шлікерів може бути причиною отримання виробів (особливо крупногабаритних) з ділянками різної щільності. Це значно ускладнює забезпечення стабільності і відтворюваності фізико-хімічних характеристик виробів.

Температура спікання керамічних матеріалів кордієритового складу обмежується порівняно невисокою температурою плавлення кристалічної фази кордієриту (1430°C). Тому досягти високого ступеня спікання кордієритової кераміки, яка отримана традиційним способом, не є можливим. Крім того, в процесі випалу утворюється до 20 мас.% домішкових фаз (шпінель, муліт, кліноенстатит). Такі кристалічні фази погіршують експлуатаційні властивості кордієритової кераміки.

Головним недоліком виготовлення цельзіанової кераміки порошковим методом з використанням традиційної природної і технічної сировини є неможливість досягнення високих фізико-технічних показників матеріалу внаслідок його незадовільного спікання навіть при температурах $1380\text{--}1400^{\circ}\text{C}$ протягом тривалого часу.

Існуючі методи інтенсифікації процесів спікання керамічних матеріалів кордієритового і цельзіанового складу переважно базуються на високотемпературній тепловій обробці або не забезпечують необхідний рівень фізико-технічних показників. Тому створення більш досконалого і енергоефективного технологічного прийому при розробці щільноспечених керамічних матеріалів кордієритового і цельзіанового складів є актуальною науково-технічною задачею.

У зв'язку з вище викладеним метою дисертаційної роботи є розроблення хімічних і речовинних складів та створення фізико-хімічних основ енергозберігаючої технології виробництва радіопрозорих керамічних матеріалів кордієритового і цельзіанового складу з регульованою мікроструктурою і фазовим складом, які володіють комплексом спеціальних властивостей і використовуються для високоточного ракетного озброєння.

Для досягнення поставленої мети необхідне комплексне вирішення наступних завдань:

– визначити термодинамічні умови утворення кристалічних фаз кордієриту і цельзіану в евтектичних точках оксидних систем $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ і $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ відповідно;

– здійснити обґрунтований вибір складів порівняно легкоплавких стекел (температура варіння не вище 1400°C) в псевдопотрійних оксидних системах $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ і $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ в якості компонентів низькотемпературної кордієритової і цельзіанової кераміки; дослідити умови досягнення максимальної кристалізації стекел з частковим чи повним утворенням фаз з низьким термічним розширенням;

– здійснити цілеспрямовану модифікацію структури кордієритової і цельзіанової кераміки за допомогою скла псевдопотрійної оксидної системи $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ сподуменового складу; встановити фізико-хімічні закономірності формування мікроструктури і фазового складу кордієритової і цельзіанової кераміки, модифікованої склом сподуменового складу, в умовах низькотемпературного випалу у взаємозв'язку з основними фізико-технічними показниками, що зумовлюють якість надвисокочастотних радіопрозорих матеріалів;

– дослідити вплив стекел евтектичних складів в псевдопотрійних оксидних системах $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ і $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ на процеси структуро- та фазоутворення відповідно кордієритової і цельзіанової кераміки;

– встановити взаємозв'язок фізико-технічних властивостей кордієритової і цельзіанової кераміки, які визначають якість надвисокочастотних радіопрозорих матеріалів, з технологічними параметрами її виготовлення;

– встановити взаємозв'язок мікроструктури і фазового складу кордієритової і цельзіанової кераміки в умовах низькотемпературного випалу з її основними фізико-технічними показниками, які визначають якість надвисокочастотних радіопрозорих матеріалів;

– розробити хімічний та речовинний склади кордієритової і цельзіанової кераміки, встановити технологічні параметри виготовлення на їх основі щільноспечених матеріалів з комплексом високих фізико-технічних показників для виготовлення засобів радіосупроводу в ракетній техніці (носових антенних обтічників радіокерованих ракет);

– розробити практичні рекомендації щодо виготовлення на основі розробленої радіопрозрадної кераміки кордієритового і цельзіанового складів носових антенних обтічників радіокерованих ракет;

– провести дослідно-промислові випробування кордієритової і цельзіанової кераміки у виробництві носових антенних обтічників на Костянтинівському державному науково-виробничому підприємстві «Кварсит».

РОЗДІЛ 2

ХАРАКТЕРИСТИКА СИРОВИННИХ МАТЕРІАЛІВ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Характеристика сировинних матеріалів; приготування керамічних шлікерів і зразків дослідної кераміки, варіння скла і випал керамічних матеріалів

В якості вихідних компонентів для виготовлення надвисокочастотної радіопрозрадної кераміки кордієритового і цельзіанового складу використовували: скло в системі $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (LABS) сподуменового складу, скло в системах $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (BABS) і $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (MABS) евтектичних складів, а також каолін збагачений марки zref-1 (Україна), глинозем технічний марки Г-0 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 98$ мас.%), магній гідроксид марки А ($\text{Mg}(\text{OH})_2 \geq 99$ мас.%), барій карбонат марки Ч ($\text{BaO} \geq 77,0$ мас.%), силіцію(IV) оксид марки А ($\text{SiO}_2 \geq 99,5$ мас.%), шамот кордієритовий та шамот каоліновий.

Введення до складу дослідних композицій глинистого матеріалу (каоліну) дозволяє досить легко управляти реологічними властивостями водних шлікерів і отримувати (після розбирання форм) заготовки з міцністю, достатньою для подальших технологічних етапів. Крім того, повітряна усадка, яка супроводжує процес сушіння заготовок, забезпечує їх легке вилучення з гіпсових форм (рис. 2.1).

Для варіння LABS, MABS і BABS скла були використані матеріали технічної чистоти: літій вуглекислий ($\text{Li}_2\text{CO}_3 \geq 99,9$ мас.%), тальк марки 5SSW (Індія), глинозем технічний марки Г-0, силіцію(IV) оксид марки А, борна кислота ($\text{H}_3\text{BO}_3 \geq 99,8$ мас.%), барій карбонат марки Ч. Варіння скла проводили в електричній печі з карбідкремнієвими нагрівачами протягом 1 год при температурі 1350 °С для LABS скла, $1375 - 1400$ °С для MABS скла та 1380 °С для BABS скла. Введення в силікатні системи бор оксиду (10 мас. ч. понад 100 мас. %) забезпечує зниження температури варіння дослідних силікатних стекел і при цьому не змінює їх мінералогічний склад в процесі кристалізації. Бор

оксид також сприяє покращенню змочувальної здатності стеклол по відношенню до кристалічних фаз [162, 163]. Для варіння використовували корундові тиглі.



Рисунок 2.1 – Гіпсові форми для лиття зразків дослідної кераміки

«Кордієритовий шамот» і каоліновий шамот до складу дослідної кераміки вводили в якості опіснювача з метою зниження схильності до деформації і утворення тріщин в процесі сушіння зразків, а також зниження їх вогневої усадки.

Шамот каоліновий отримували шляхом прожарювання при 1200 °С каоліну збагаченого марки zref-1.

Склад композиції для приготування кордієритового шамоту представлений в табл. 2.1.

Таблиця 2.1 – Склад композиції для приготування кордієритового шамоту, мас.%

Найменування компонентів	Вміст компонентів, мас.%
Каолін збагачений марки zref-1	47,14
Тальк індійський марки 5SSW	39,56
Глинозем технічний марки Г-0	13,30

Для приготування шамоту кордієритового застосовували каолін збагачений марки zref-1, тальк марки 5SSW і технічний глинозем марки Г-0 у співвідношенні, необхідному для отримання стехіометричного кордієриту. Шамот кордієритовий готували спільним мокрим помелом ($W = 35\%$) сировинних компонентів в кульовому млині до повного проходження через сито з розміром вічка 63 мкм. Після сушіння проводили спікання сировинної суміші при температурі 1200 °С з ізотермічної витримкою протягом 1 год. Шамот кордієритовий та каоліновий попередньо подрібнювали в кульовій млині до повного проходження через сито з розміром вічка 100 мкм. Потім вводили до складу кераміки замість відповідної кількості оксидів магнію, алюмінію і силіцій(IV) оксиду.

Керамічні шлікери для формування зразків дослідної кераміки готували методом спільного мокрого помелу сировинних матеріалів в порцелянових кульових млинах періодичної дії. Об'єм лабораторного млина 2 дм³. Співвідношення матеріалу і тіл для помелу складає 1:2. Завантажували всі сировинні матеріали у заданому кількісному співвідношенні, а також дистильовану воду до необхідної вологості шлікерів. Тонкість помелу керамічного шлікеру контролюють повним проходженням через сито з розміром вічка 63 мкм. З приготовлених шлікерів після вистоювання протягом 2 год відливали зразки в гіпсові форми.

Зразки мали форму циліндрів ($d = h = 10$ мм), штапиків квадратного перетину розміром ($5 \times 5 \times 50$ мм), штапиків з перетином у вигляді кола ($d = 8$ мм, $h = 80$ мм), круглих дисків ($d = 50$ мм, $s = 5$ мм). Зразки для піроскопів виготовляли у вигляді усіченої трикутної піраміди з висотою 30 мм, стороною нижньої основи 8 мм і верхньої основи 2 мм. Висушені до залишкової вологості 0,5 – 1,0 % зразки випалювали в електричній печі в середовищі повітря згідно заданого температурно-часового режиму. Для випалу використовували електричну піч з карбідкремнієвими нагрівачами. Швидкість підвищення температури в середньому становила 4 °С/хв. Випал дослідних керамічних матеріалів проводили ступінчасто. Тривалість нагрівання та витримки керамічних зразків при максимальній температурі з ізотермічною витримкою протягом 1 год

становила 6,0 – 7,0 год. Охолодження керамічних зразків відбувалось повільно разом з піччю. Після випалу для керамічних зразків застосовували механічну обробку для доведення до необхідних розмірів і забезпечення гладкості поверхні.

2.2 Методи досліджень скла і керамічних матеріалів

Властивості зразків дослідної кераміки визначали за стандартними методиками. Показники властивостей, отримані в ході експериментальних досліджень, приймали як середнє арифметичне між 3 – 5 паралельними випробуваннями зразків.

Водопоглинання (W), відкриту пористість (Π) і уявну щільність (ρ) визначали методом насичення та вакуумування з подальшим зважуванням на повітрі та у воді згідно з ДСТУ ISO 5017:2014 [164].

Межу міцності на стискання ($\sigma_{ст}$) зразків кераміки у вигляді циліндрів визначали на гідравлічному пресі ПСУ-10.

Температурний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР) зразків кераміки та дослідного скла визначали за допомогою автоматичного кварцового дилатометра ДКВ-5А. Вимірювання здійснювалось шляхом фіксації відносного подовження керамічних зразків (Δl) в залежності від температури. Отримані дані використовували для розрахунку середнього значення ТКЛР в діапазоні 20 – 400 °С при швидкості нагріву 10 °С/хв.

Термічну стійкість кераміки визначали за максимальним температурним перепадом, K , який витримують зразки до прояву ознак пошкоджень згідно ГОСТ 11103:2018.

Вогнетривкість зразків кераміки визначали за максимальною температурою, яку зразки витримують без деформації, °С, за ДСТУ ISO 528:2018 [165], тобто методом «падіння» піроскопу, виготовленого з порошку дослідного матеріалу. Під «падінням» піроскопу розуміли момент, коли внаслідок його дугоподібного вигинання в заданих умовах нагрівання, вершина піроскопу торкнеться горизонтальної площини підставки, на якій він встановлений.

Вимірювання відносної діелектричної проникності (ϵ) і тангенсу кута діелектричних втрат ($\text{tg}\delta$) проводили на вимірювальній установці, яка складалась з генератора Г4-83, аналізатора спектру С4-11 і біконічного резонатора. Резонатор підключався за схемою на прохід. Вимірювання проводили на частоті 10^{10} Гц при температурі $20\text{ }^\circ\text{C}$ [166].

Розміщення зразка радіопрозорі кераміки в біконічному резонаторі при визначенні діелектричних властивостей показано на рис. 2.2.

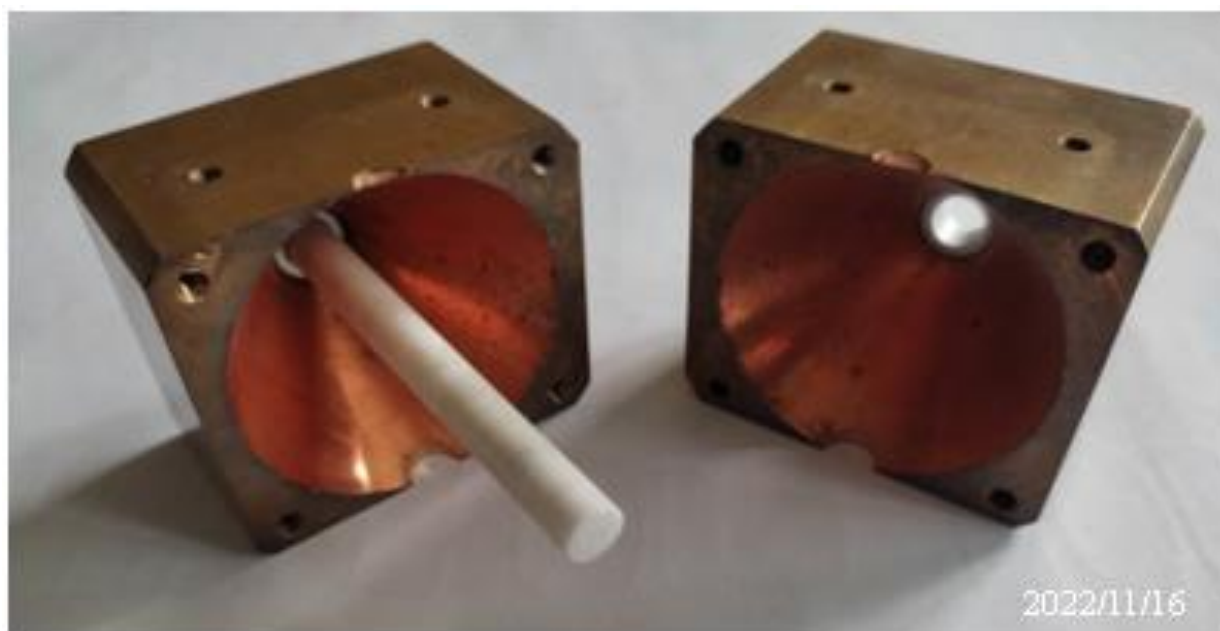


Рисунок 2.2 – Біконічний резонатор зі зразком кераміки

Дослідження кристалізаційної здатності порошків дослідного скла здійснювали методом диференційно-термічного аналізу (ДТА) на дериватографі Q-1500D в інтервалі температур $20\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$ при швидкості нагрівання $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{хв}$. В якості еталону застосовували прожарений при температурі $1450\text{ }^\circ\text{C}$ глинозем.

Якісний кристалофазовий склад дослідної кераміки та закристалізованого скла здійснювали на дифрактометрі ДРОН-3 в Co-K_α випромінюванні. При ідентифікації кристалічних фаз було використано картотеку ASTM [167].

Електронно-мікроскопічні дослідження зразків кераміки в зламі проводили на скануючому електронному мікроскопі TESCAN Mira 3 LMU.

Текучість (час витікання) керамічних шлікерів визначали за допомогою віскозиметра Енглера.

2.3 Розрахункові методи

В роботі при плануванні досліджень для побудови математичних моделей щодо визначення основних техніко-експлуатаційних властивостей кераміки в залежності від технологічних параметрів її виготовлення (вмісту скла евтектичного складу і температури випалу) використовували метод факторного планування експерименту – повний факторний експеримент (ПФЕ 3^2). Повний факторний експеримент використовує схему дисперсійного аналізу, в якому при проведенні експерименту реалізуються всі можливі комбінації з рівнів факторів. Обробку експериментальних даних проводили за допомогою пакета прикладних програм для математичних обчислень Mathcad з використанням методів математичної статистики згідно [168, 169].

Вивчення процесів утворення кристалічних фаз кордієриту і цельзіану за участю компонентів скла евтектичних складів системи $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ (MAS) і $BaO - Al_2O_3 - SiO_2$ (BAS) здійснювали за допомогою термодинамічного аналізу. При проведенні термодинамічних розрахунків визначали зміни енергії Гіббса (ΔG_T^0) для можливих реакцій утворення кордієритової і цельзіанової фаз за участю компонентів дослідних MAS і BAS стекол. Принципова можливість і ймовірний напрямок перебігу будь-якого фізико-хімічного процесу визначається величиною і знаком зміни енергії Гіббса. З різних процесів, які можуть відбуватись в системі, термодинамічно найбільш вірогідним є той, який супроводжується найбільшим від'ємним значенням ΔG_T^0 .

РОЗДІЛ 3

ВИБІР СКЛАДІВ СКЛОЗВ'ЯЗОК ДЛЯ НАДВИСОКОЧАСТОТНОЇ РАДІОПРОЗОРОЇ КЕРАМІКИ КОРДІЄРИТОВОГО І ЦЕЛЬЗІАНОВОГО СКЛАДУ

До надвисокочастотних радіопрозорих керамічних і склокристалічних матеріалів висуваються жорсткі вимоги. Серед найголовніших є високі радіотехнічні і термо-механічні характеристики, здатність працювати при високих температурах, а також ерозійна стійкість і забезпечення мінімальної ваги конструкції [170]. Висока стійкість до пилової і дощової ерозії радіопрозорих матеріалів, в першу чергу, визначається їх ступенем спікання і, як наслідок, водонепроникністю. З точки зору досягнення комплексу необхідних експлуатаційних показників радіопрозорих керамічних і склокристалічних матеріалів при відносній дешевизні доцільним є використання різних алюмосилікатних систем.

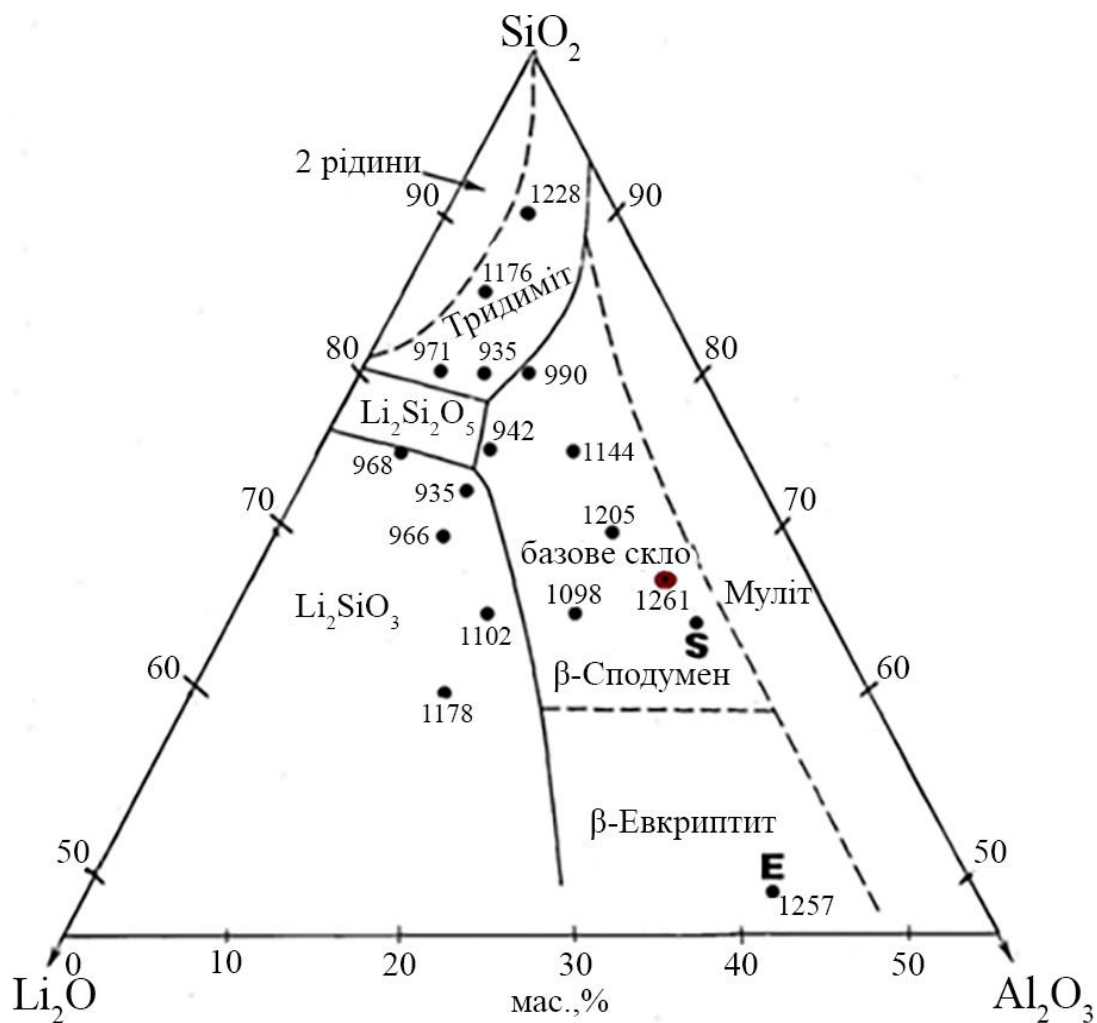
Щільноспечені склокристалічні матеріали кордієритового і цельзіанового складу переважно отримують за двома технологіями: класичною скляною і керамічною (порошковою). У випадку класичної скляної технології висуваються жорсткі вимоги і обмеження щодо варильних і формувальних властивостей стекол, а також фазового складу матеріалів і складності форм самих виробів [93, 94]. Крім того, введення каталізаторів кристалізації змінює хімічний склад стекол [171]. Порошкова технологія склокристалічних матеріалів дозволяє значно розширити діапазон складів вихідних стекол, номенклатуру виробів, які виготовляються, і підвищити складність їх форм [96, 162]. Однак, складність забезпечення заданих реологічних властивостей і різниця в зерновому складі дисперсної фази водних шлікерів може бути причиною отримання виробів (особливо крупногабаритних) з ділянками різної щільності. Це значно ускладнює забезпечення стабільності і відтворюваності фізико-хімічних характеристик виробів.

Для кордієритової і цельзіанової кераміки, виготовленої порошковим методом з використанням традиційної природної і технічної сировини, неможливо досягнути високого ступеня спікання при температурах нижче 1400–1500°C. Крім того, температура спікання кераміки кордієритового складу обмежується порівняно невисокою температурою плавлення кристалічної фази кордієриту (1430°C). Тому доцільним є пошук шляхів модифікації структури алюмосилікатної кераміки для зниження температури її спікання.

3.1 Вибір складів та дослідження стекол на базі оксидної системи $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

З метою інтенсифікації процесів спікання, направленою регулювання мікроструктури і фазового складу кераміки на основі кордієриту і цельзіану були розглянуті порівняно легкоплавкі стекла в псевдопотрійній системі $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ з постійним вмістом B_2O_3 (10 мас.%) – рис. 3.1. Склади стекол відповідали стехіометричному сподумену і евкриптиту, а також знаходились в безпосередній близькості до евтектик з температурами відповідно 1261°C і 1257°C. Виділення в процесі термічної обробки дослідних стекол кристалічних фаз β -сподумену і β -евкриптиту, для яких характерне низьке термічне розширення, дозволять суттєво знизити показник термічного розширення кордієритової і, особливо, цельзіанової кераміки, тим самим підвищуючи термічну стійкість.

Точки складів базових стекол в псевдопотрійній системі $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ розташовані безпосередньо в полі первинної кристалізації β -сподумену (склад S) і β -евкриптиту (склад E). Тому процес кристалізації стекол повинен відбуватись з утворенням саме цих кристалічних фаз. Хімічний склад базових стекол приведений в табл. 3.1.



* точками позначені евтектики

S – скло сподуменового складу; E – скло евкриптитового складу

Рисунок 3.1 – Висококремнеземиста частина псевдопотрійної системи $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ з постійним вмістом B_2O_3 (10 мас.%)

Таблиця 3.1 – Хімічний склад та ТКЛР базових стекол в системі $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

Номера складів	Найменування компонентів та їх вміст, мас.%				ТКЛР ₂₀₋₄₀₀ скла, $\times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	
	Li ₂ O	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	SiO ₂	вихідного	закристалізо-
						ваного
S	7,30	24,91	9,09	58,70	60,0	13,2
E	10,78	36,79	9,09	43,34	88,3	20,1

Варіння вихідних літійалюмоборосилікатних (LABS) стекел здійснювали в силітовій електричній печі в корундових тиглях при температурі 1350 °С протягом 1 год [172].

Згідно результатів диференційно-термічного аналізу (рис. 3.2) розм'якшенню вихідних стекел відповідають ендотермічні ефекти з мінімумами при температурі 600°С, а їх кристалізації – інтенсивні екзо ефекти при температурах 760°С (скло S) і 680°С (скло E).

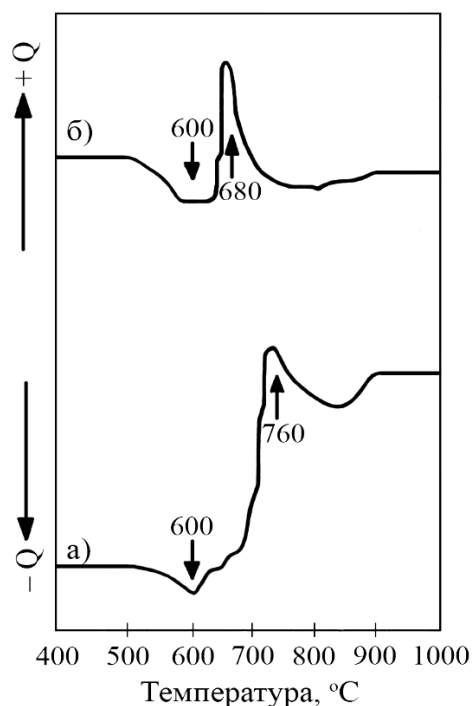


Рисунок 3.2 – Криві диференційно-термічного аналізу LABS стекел (а – скла S; б – скла E)

Для встановлення якісного мінералогічного складу базові стекла піддавали ступінчастій термічній обробці до максимальної температури 1000°С з ізотермічною витримкою протягом 1 год при температурах, які відповідають його розм'якшенню і кристалізації (рис. 3.2), і подальшим повільним охолодженням.

Кристаллофазовий склад скла S (рис. 3.3) представлений β -сподуменом ($d \cdot 10^{-10} = 3,89; 3,47; 3,14; 1,87$ м), а скла E – β -евкрипитом ($d \cdot 10^{-10} = 4,47; 3,47; 2,60; 1,88; 1,63$ м).

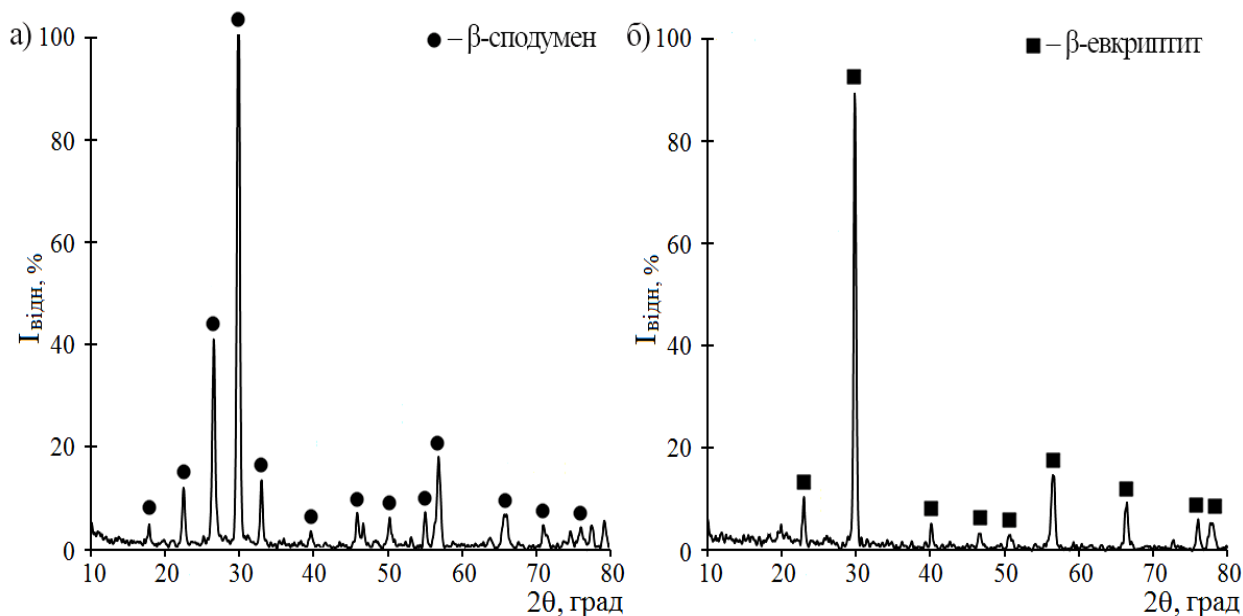


Рисунок 3.3 – Рентгенограми термооброблених LABS стекол: а) – сподуменового складу S; б) – евкриптитового складу E

Враховуючи результати дилатометричних вимірювань для подальших експериментальних досліджень було обране скло сподуменового складу S, яке після термічної обробки за заданим температурно-часовим режимом володіло меншим значенням ТКЛР в діапазоні 20 – 400°C, що складає $13,2 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. ТКЛР термообробленого скла евкриптитового складу E вище і становить $20,1 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

3.2 Вибір складів та дослідження стекол на базі оксидної системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

Для інтенсифікації процесів спікання і направленою регулювання мікроструктури кордієритової кераміки передбачалось введення частини її компонентів за допомогою скла в псевдопотрійній системі $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$.

На рис. 3.4 представлена частина системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ з зазначенням температур інваріантних точок 1–5, в яких однією з кристалічних фаз є кордієрит [173]. Тонкодисперсна кристалізація дослідного скла з утворенням кордієритової фази сприятиме підвищенню показників механічної міцності кераміки. Крім того, передбачали реалізацію принципу реакційного формування

мікроструктури кераміки. Кордієритова фаза повинна формуватись в процесі спікання за рахунок взаємодії частини компонентів дослідного скла з кристалічними наповнювачами. Така взаємодія відбувається значно інтенсивніше, ніж перебіг реакцій в твердій фазі.

Інваріантні точки характеризуються найнижчими температурами утворення розплаву в системі, що доцільно використовувати при проектуванні складів кордієритової кераміки з використанням MAS скла.



Рисунок 3.4 – Частина системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ з інваріантними точками 1–5, в яких однією з кристалічних фаз є кордієрит

Інваріантні точки 1–5 представлені різними кристалічними фазами. Тому при реалізації принципу реакційного формування структури кордієритової кераміки існує велика кількість варіантів перебігу хімічних реакцій з утворенням фази кордієриту, що було враховано при подальшому проведенні термодинамічного аналізу.

Для досліджень у складі кордієритової кераміки були вибрані стекла М-1 і М-5 в точках потрійної евтектики системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ з температурою 1345°C і 1360°C відповідно.

Хімічний склад дослідних МABS стекел приведений в табл. 3.2.

Варіння MABS стекол проводили в електричній печі з карбідкремнієвими нагрівачами при температурах 1375 – 1400°C протягом 1 год. Для варіння використовували корундові тиглі.

Таблиця 3.2 – Хімічний склад дослідних MABS стекол

Номера складів	Найменування компонентів та їх вміст, мас.%			
	MgO	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	SiO ₂
М-1	18,4	16,7	9,1	55,8
М-5	23,4	18,7	9,1	48,8

Диференційно-термічний аналіз дослідних MABS стекол представлений на рис. 3.5.

Згідно з результатами диференційно-термічного аналізу (рис. 3.5) розм'якшенню дослідного скла М-5 відповідає ендотермічний ефект з мінімумом при температурі 770°C, а його ступінчастій кристалізації – екзоефекти при температурах 840°C і 950°C. Розм'якшення дослідного скла М-1 відбувається при температурі 760°C, а його інтенсивна кристалізація при температурі 990°C.

Дослідні MABS стекла, зварені в корундових тиглях, характеризується властивостями, представленими в табл. 3.3.

Для виявлення якісного кристалофазового складу дослідні MABS стекла М-1 і М-5 піддавали ступінчастій термічній обробці з ізотермічною витримкою протягом 1 год при температурах, які відповідають їх розм'якшенню і кристалізації (табл. 3.3).

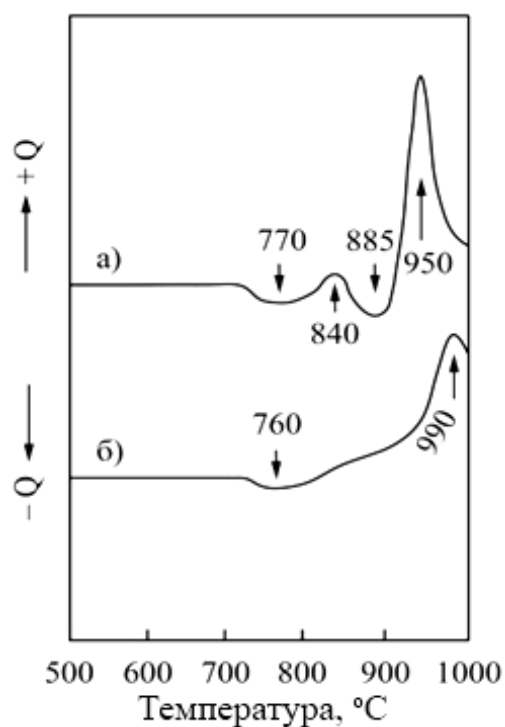


Рисунок 3.5 – Крива диференційно-термічного аналізу дослідного MABS скла: а – М-5; б – М-1

Таблиця 3.3 – Характеристика дослідних MABS стекл

Номер скла	Температура варіння, °C	Температура розм'якшення, °C	Температури кристалізації, °C	ТКЛР ₂₀₋₄₀₀ скла, $\times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$
М-1	1400	760	990	43,0
М-5	1375	770	950, 840	51,5

Після термічної обробки скла М-1 (рис. 3.6) його кристалофазовий склад переважно представлений β -кварцом ($d \cdot 10^{10} = 4,25; 3,34; 2,47; 1,55; 1,45; 1,38$ м) і кліноенстатитом ($d \cdot 10^{10} = 6,59; 3,52; 3,22; 3,11; 2,83; 2,47$ м), що підтверджується порівняно високою інтенсивністю відповідних дифракційних максимумів. Кристалізація кордієритової фази зі скла М-1 за заданих умов термічної обробки відбувається повільно, що виражається в низькій інтенсивності основних дифракційних максимумів, характерних для цієї сполуки при $d \cdot 10^{10} = 8,63; 3,93; 3,34; 3,11; 2,69; 1,95$ м.

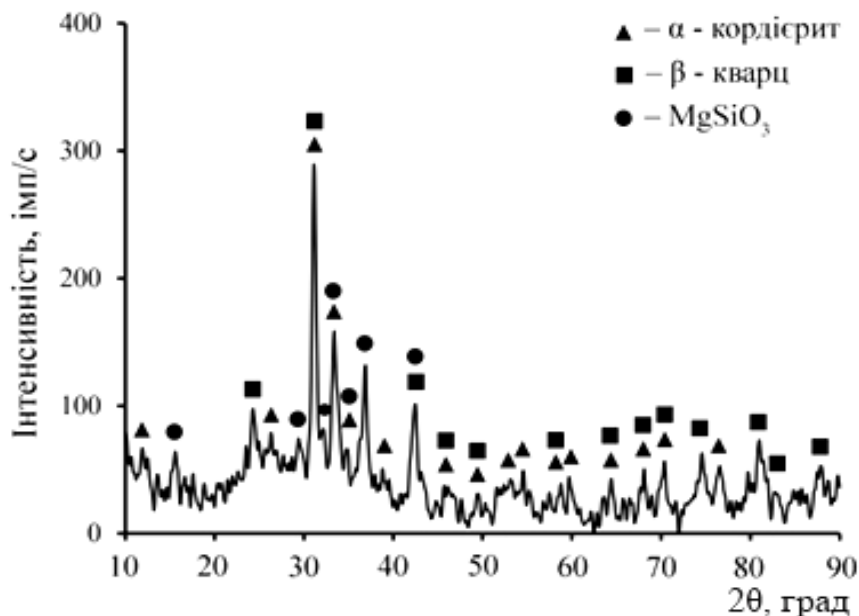


Рисунок 3.6 – Рентгенограма закристалізованого скла М-1

Виходячи з результатів рентгенофазових досліджень розрахунковий вміст кристалічних фаз, які є продуктами кристалізації дослідного скла М-1 після його термічної обробки, становить мас. %: кордієрит – 47,72; кліноенстатит – 29,59; тридиміт – 13,60.

Приклад розрахунку кількісного мінералогічного складу дослідного скла М-1, після його кристалізації, представлений нижче.

Хімічний склад дослідного скла відповідно до табл. 3.2 (мас. %): MgO – 18,4; Al₂O₃ – 16,7; В₂O₃ – 9,1; SiO₂ – 55,8.

Для утворення кордієриту ($M_{2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2} = 585,05$ г/моль) необхідно:

$$2 \cdot 102 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 2 \cdot 40,3 \text{ MgO};$$

$$16,7 \text{ Al}_2\text{O}_3 - x; \underline{x = 6,57 \text{ мас. \% MgO.}}$$

$$2 \cdot 102 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 5 \cdot 60,08 \text{ SiO}_2;$$

$$16,7 \text{ Al}_2\text{O}_3 - y; \underline{y = 24,51 \text{ мас. \% SiO}_2.}$$

Вміст кордієритової фази у складі дослідного скла:

$$6,57 \text{ MgO} + 16,64 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 24,51 \text{ SiO}_2 = 47,72 \text{ мас. \%}.$$

З урахуванням вмісту кордієриту залишок MgO і SiO₂ складає:

$$\text{MgO} = 18,45 - 6,57 = 11,88 \text{ мас. \%};$$

$$\text{SiO}_2 = 55,82 - 24,51 = 31,31 \text{ мас. \%}.$$

Для утворення кліноенстатиту ($M_{MgO \cdot SiO_2} = 100,4$ г/моль) необхідно:

40,3 MgO – 60,09 SiO₂;

11,88 MgO – x; $x = 17,71$ мас.% SiO₂.

Таким чином, вміст кліноенстатитової фази становить:

11,88 MgO + 17,71 SiO₂ = 29,59 мас.%.

Залишок SiO₂, що бере участь в утворенні фази тридиміту ($M_{SiO_2} = 60,8$ г/моль), складає:

55,82 – 24,51 – 17,71 = 13,60 мас.%.

В результаті наведено повний розрахунок мінералогічного складу закристалізованого скла М-1.

Кристалофазовий склад термообробленого скла М-5 (рис. 3.7) переважно представлений α -кордієритом ($d \cdot 10^{10} = 8,30; 4,70; 3,98; 3,30; 3,08; 2,96; 1,67$ м). Також фіксується низькотемпературна форма кліноенстатиту і невелика кількість форстериту, з характерними для цих сполук дифракційними максимумами при ($d \cdot 10^{10} = 3,30; 2,96; 2,81; 1,60$ м) і ($d \cdot 10^{10} = 5,20; 3,40; 2,73; 2,50$ м) відповідно.

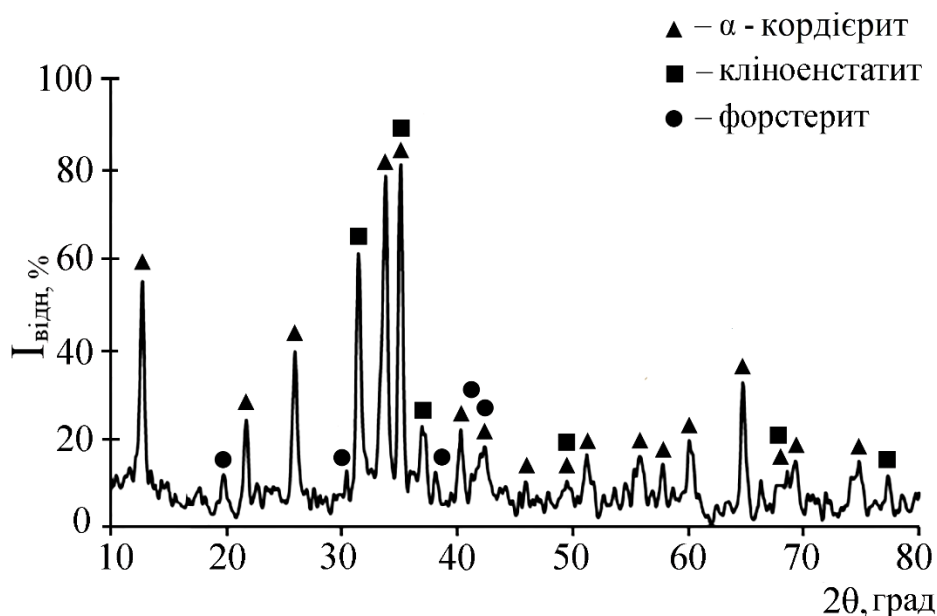


Рисунок 3.7 – Рентгенограма закристалізованого скла М-5

Розрахунковий вміст кристалічних фаз, які є продуктами кристалізації дослідного скла М-5 після його термічної обробки, наступний, мас. %: кордієрит – 53,73; кліноенстатит – 31,22; форстерит – 5,92.

Таким чином, одержаний хімічний склад стекел для виготовлення щільноспеченої кордієритової кераміки, які характеризують ТКЛР – $(43,0 - 51,5) \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, невисокими температурами варіння (1375 – 1400 $^\circ\text{C}$) та кристалізації (840 – 990 $^\circ\text{C}$).

Внаслідок термічної обробки стекел крім безпосередньо кордієриту кристалізуються фази, які можуть брати участь в утворенні кордієритової фази: форстерит, кліноенстатит, α -тридиміт.

3.3 Вибір складів та дослідження стекел на базі оксидної системи BaO – Al₂O₃ – SiO₂

Для направленою регулювання мікроструктури цельзіанової кераміки, а також інтенсифікації процесів спікання і утворення кристалічної фази моноклінного цельзіану передбачалось введення частини компонентів цельзіанової кераміки за допомогою скла в псевдопотрійній системі BaO – Al₂O₃– SiO₂ [174].

На рис. 3.8 представлена частина системи BaO – Al₂O₃ – SiO₂ з зазначенням температур евтектичних точок, в яких однією з кристалічних фаз є цельзіан [173].

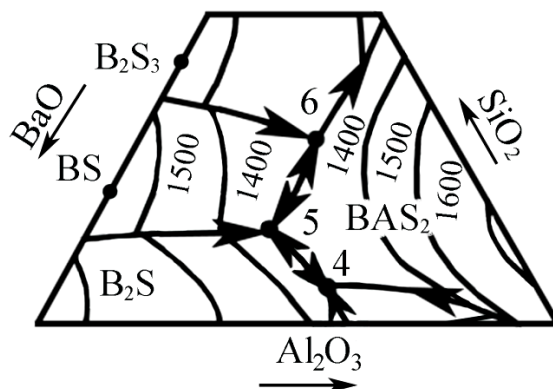


Рисунок 3.8 – Частина системи BaO – Al₂O₃ – SiO₂ з евтектичними точками 4 – 6, в яких однією з кристалічних фаз є цельзіан

Згідно даних [173] в BAS системі існує три евтектичні точки, в яких однією з кристалічних фаз є цельзіан (рис. 3.8). Тонкодисперсна кристалізація цельзіанової фази зі скла може забезпечити підвищення показників механічної міцності керамічних матеріалів. В евтектичних точках 4 – 6 повинна відбуватись одночасна кристалізація трьох фаз. Крім цельзіану і барій метасилікату ($\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$) в точці 5 кристалізується сполука барій ортосилікат ($2\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$), а в точці 6 – сполука дібарій трисилікат ($2\text{BaO} \cdot 3\text{SiO}_2$). В евтектичній точці 4 за даними Белянкіна та інші [173] наряду з цельзіаном і $2\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$ кристалізується твердий розчин на основі потрійної сполуки $3\text{BaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ($\text{B}_3\text{A}_3\text{S}_2$). Ці автори відзначають, що фаза $\text{B}_3\text{A}_3\text{S}_2$ має нестехіометричний склад і плавиться інконгруентно при температурі 1550°C . Інших даних про наявність фази $\text{B}_3\text{A}_3\text{S}_2$ в літературі не знайдено.

Хімічний склад дослідних BABS стекол приведений в табл. 3.4.

Варіння BABS стекол здійснювали в силітовій електричній печі в корундових тиглях при температурі 1380°C протягом 1 год.

З метою проведення якісного кристалофазового аналізу дослідні BABS стекла В-4 – В-6 піддавали термічній обробці (двогодинна витримка при температурах, що відповідають їх розм'якшенню і кристалізації) (табл. 3.5). Режим термічної обробки кожного з евтектичних стекол був вибраний з огляду на результати диференційно-термічного дослідження (рис. 3.9 а – 3.11 а).

Таблиця 3.4 – Хімічний склад досліджуваних BABS стекол

Номера складів	Найменування компонентів та їх вміст, мас.%			
	SiO_2	Al_2O_3	BaO	B_2O_3
В-4	20,4	13,2	57,3	9,1
В-5	23,6	9,1	58,2	9,1
В-6	29,1	9,1	52,7	9,1

За результатами рентгенофазового аналізу закристалізованого скла дослідних складів В-4 – В-6 (рис. 3.9 б – 3.11 б) наявність фази $V_3A_3S_2$ також не зафіксована.

На кривій ДТА для скла В-4 (рис. 3.9 а) зафіксований ендотермічний ефект при 660°C , а також екзотермічний ефект з максимумом при 810°C , які відповідають за розм'якшення і кристалізацію скла. Продуктами кристалізації скла В-4 є гексагональна форма ($d \cdot 10^{10} = 7,67; 3,90; 2,94; 2,62; 2,18$ м) і моноклінна форма ($d \cdot 10^{10} = 6,6; 3,56; 3,48; 3,33; 2,76$ м) цельзіану. Крім того, зафіксований барій ортосилікат $2BaO \cdot SiO_2$ ($d \cdot 10^{10} = 3,33; 3,13; 2,83; 2,51; 2,05$ м).

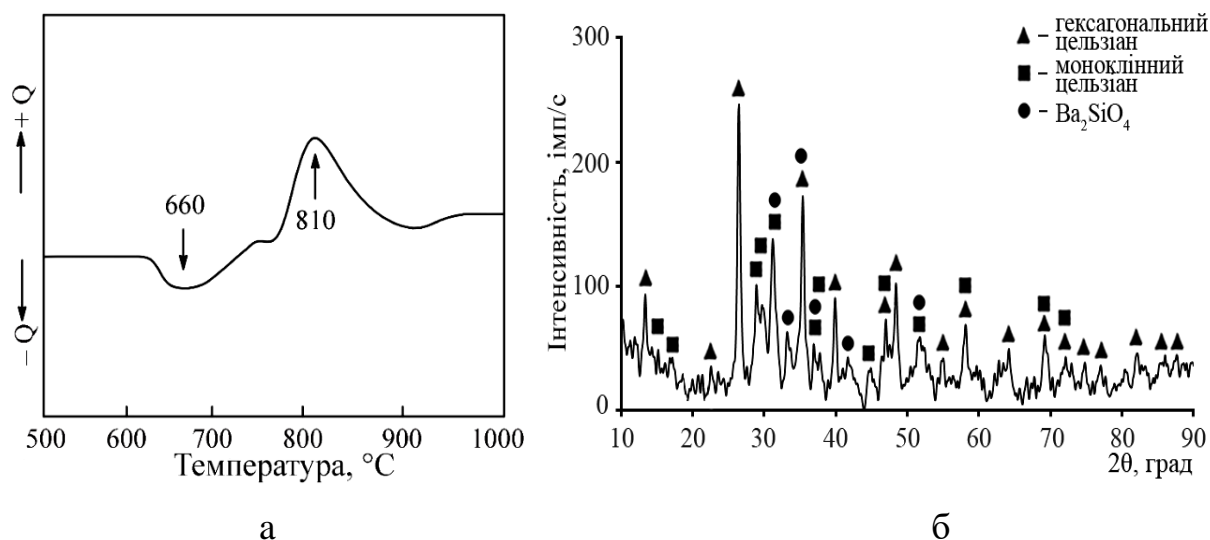


Рисунок 3.9. Диференційно-термічні (а) і рентгенофазові (б) дослідження скла В-4

За результатами диференційно-термічного аналізу (рис. 3.10 а) розм'якшення дослідного скла В-5 відбувається при температурі 660°C , а процес кристалізації при температурі 840°C . Продуктами кристалізації скла В-5 є гексагональна форма ($d \cdot 10^{10} = 7,73; 3,92; 2,95; 2,61; 2,18$ м) і моноклінна форма ($d \cdot 10^{10} = 6,51; 5,88; 3,67; 3,49; 3,36; 2,76$ м) цельзіану. При цьому також зафіксовані силікати барію: барій метасилікат $BaO \cdot SiO_2$ ($d \cdot 10^{10} = 3,67; 2,95; 2,35; 2,24; 1,77; 1,40$ м) та барій ортосилікат ($d \cdot 10^{10} = 3,36; 3,12; 2,95; 2,49; 2,12$ м).

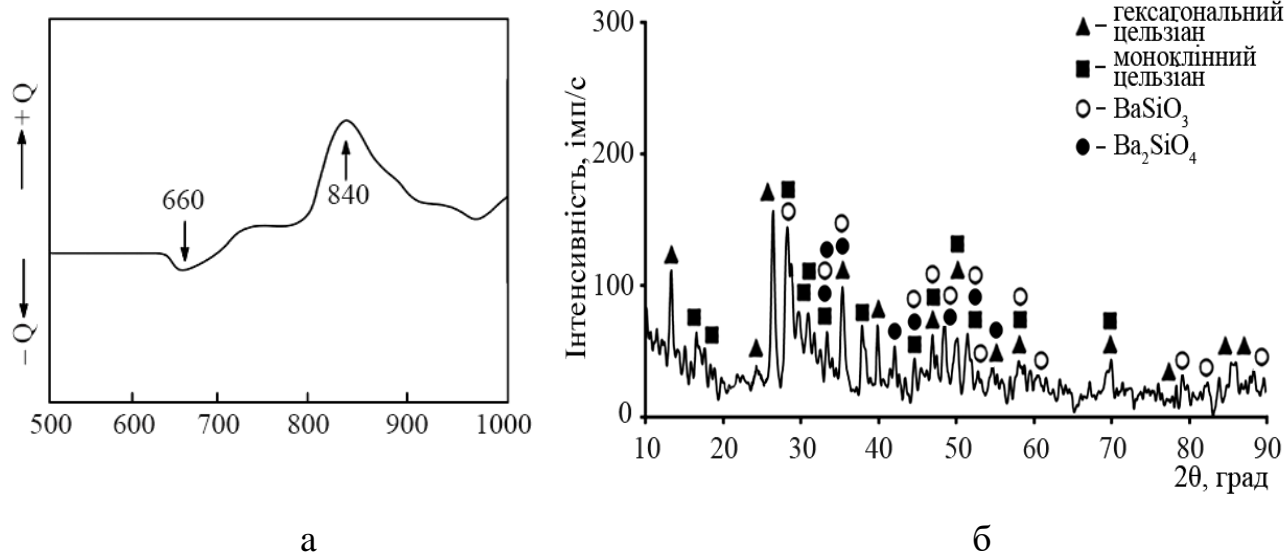


Рисунок 3.10. Диференційно-термічні (а) і рентгенофазові (б) дослідження скла В-5

Для скла В-6 (рис. 3.11 а) характерні більш високі температури розм'якшення і кристалізації (700°C і 890°C відповідно). Продукти кристалізації скла В-6 представлені гексагональною і моноклінною формами целезіану. Також ідентифікуються кристалічні фази $BaO \cdot SiO_2$ ($d \cdot 10^{10} = 3,00; 2,24; 2,17; 1,79; 1,34$ м) і дібарій трисилікат $2BaO \cdot 3SiO_2$ ($d \cdot 10^{10} = 4,30; 3,75; 3,24; 2,75; 2,31$ м).

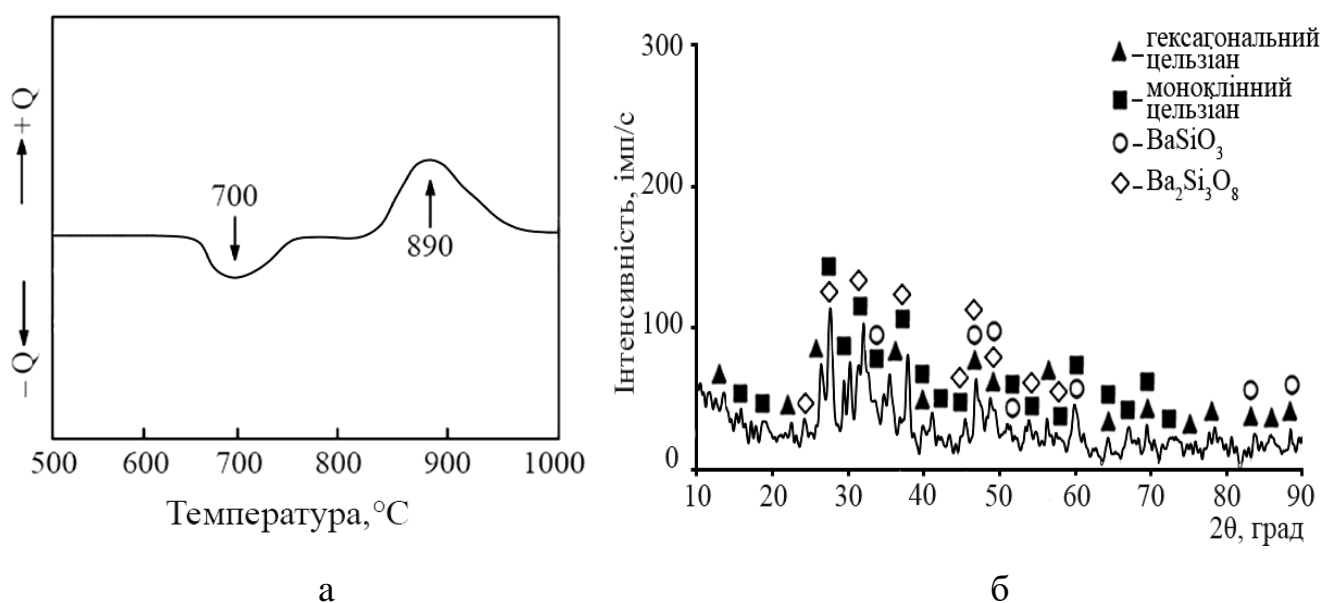


Рисунок 3.11. Диференційно-термічні (а) і рентгенофазові (б) дослідження скла В-6

Таким чином, єдиною стійкою потрійною сполукою в BAS системі є цельзіан.

Термічні властивості BABS стекол представлені в табл. 3.5.

Таблиця 3.5 – Характеристика дослідних BABS стекол

Номер скла	Температура варіння, °C	Температура розм'якшення, °C	Температура кристалізації, °C	ТКЛР ₂₀₋₄₀₀ скла, $\times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
В-4	1380	660	810	91
В-5	1380	660	840	90
В-6	1380	700	890	82

Розрахунковий вміст кристалічних фаз, які є продуктами кристалізації дослідних BABS стекол узгоджується з результатом якісного кристалофазового аналізу, представлений в табл. 3.6.

Таблиця 3.6 – Розрахунковий вміст кристалічних фаз, які є продуктами кристалізації BABS стекол

Позначення скла	Вміст кристалічної фази, мас.%			
	$\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	$2\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$	$\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$	$2\text{BaO} \cdot 3\text{SiO}_2$
В-4	48,52	30,09	–	–
В-5	33,46	27,58	29,87	–
В-6	33,46	–	32,58	24,87

Таким чином, одержані хімічні склади BABS стекол, які характеризуються ТКЛР – $(82,0-91,0) \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, порівняно невисокою температурою варіння (1380°C) та кристалізації (810–890°C) і рекомендуються для подальшого їх дослідження у складі цельзіанової кераміки. Внаслідок термічної обробки стекол крім безпосередньо цельзіану кристалізуються фази, які можуть брати участь в його утворенні, а саме: барій ортосилікат, барій метасилікат і дібарій трисилікат.

3.4 Висновки до 3-го розділу

1. Розроблено склади порівняно легкоплавких стекол в псевдопотрійних системах $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ і $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ з постійним вмістом B_2O_3 (10 мас.ч. понад 100 мас.%) для подальшого використання в якості компонентів при виготовленні щільноспеченої радіопрозорі кераміки кордієритового і цельзіанового складів.

2. Встановлено, що значення ТКЛР дослідного LABS скла сподуменового складу після його кристалізації дорівнюють $13,2 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ і є нижчими у порівнянні з ТКЛР скла евкриптитового складу ($20,1 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$), що визначає вибір саме сподуменового скла в якості модифікуючої добавки у складі кордієритової і цельзіанової кераміки для подальших експериментальних досліджень. Температура варіння таких стекол становить 1350°C , що в середньому на $150\text{--}200^\circ\text{C}$ нижче за температури варіння сподуменових і евкриптитових стекол стехіометричного складу.

3. Запропонований хімічний склад стекол для виготовлення щільноспеченої радіопрозорі кераміки кордієритового складу з наступними межами вмісту компонентів, мас. %: MgO 18,4–23,4; Al_2O_3 16,6–18,7; B_2O_3 9,1; SiO_2 48,8–55,8. MABS стекла характеризуються невисокими температурами кристалізації ($940\text{--}990^\circ\text{C}$) та ТКЛР – $(43,0\text{--}51,5) \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Температура варіння таких стекол становить $1375\text{--}1400^\circ\text{C}$, що в середньому на $200\text{--}250^\circ\text{C}$ нижче за температури варіння відомих кордієритових стекол стехіометричного складу. Продуктами кристалізації розроблених стекол є безпосередньо кордієрит, а також кристалічні фази, які будуть вихідними компонентами в твердофазних реакціях утворення кордієриту: форстерит, кліноенстатит, α -тридиміт.

4. Запропонований хімічний склад стекол для виготовлення щільноспеченої радіопрозорі кераміки цельзіанового складу з наступними межами вмісту компонентів, мас. %: BaO 52,7–57,3; Al_2O_3 9,1–13,2; B_2O_3 9,1; SiO_2 20,4–29,1. BABS стекла характеризуються порівняно низькими температурами кристалізації ($810\text{--}890^\circ\text{C}$), а ТКЛР змінюється в межах $(82,0\text{--}91,0) \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Температура

варіння таких стекол становить 1380°C , що в середньому на $220\text{--}270^{\circ}\text{C}$ нижче за температури варіння відомих стекол стехіометричного цельзіанового складу. Цельзіан є єдиною потрібною сполукою в BAS системі. Крім цельзіанової фази продуктами кристалізації розроблених VABS стекол також є різні силікати барію, які будуть вихідними компонентами в твердофазних реакціях утворення цельзіану.

РОЗДІЛ 4

НАДВИСОКОЧАСТОТНА РАДІОПРОЗОРА КЕРАМІКА, МОДИФІКОВАНА СКЛОМ СПОДУМЕНОВОГО СКЛАДУ

4.1 Дослідження керамічних матеріалів на основі кордієриту

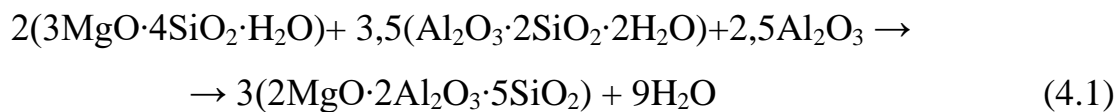
Температура спікання кераміки кордієритового складу обмежується порівняно невисокою температурою плавлення кристалічної фази кордієриту (1430°C). Тому досягти високого ступеня спікання кордієритової кераміки, яка отримана порошковим методом з використанням традиційної природної і технічної сировини, не є можливим. Крім того, в процесі випалу утворюється до 20 мас.% домішкових фаз (шпінель, муліт, кліноенстатит). Такі кристалічні фази погіршують експлуатаційні властивості кордієритової кераміки [150, 175].

Для отримання щільноспеченої кордієритової кераміки при знижених температурах випалу і мінімальному вмісті домішкових фаз використовують різні модифікуючі добавки.

З метою отримання щільноспеченої кордієритової кераміки до її складу вводили порівняно легкоплавке LABS скло S. У перерахунку на псевдопотрійну систему $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ склад скла S відповідав стехіометричному β -сподумену і знаходився в безпосередній близькості до евтектики з температурою 1261°C (рис. 3.1, розділ 3). Фаза β -сподумену, яка утворюється під час кристалізації скла S, володіє низьким ТКЛР ($9 \cdot 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$) і може забезпечити додаткове зниження показника термічного розширення керамічного матеріалу на основі кордієриту. Крім того, введення LABS скла може мати мінералізуючу дію на компоненти дослідної кордієритової кераміки і сприяти суттєвому прискоренню реакцій в твердій фазі з утворенням α -кордієриту.

Вміст LABS скла S у складі дослідної кордієритової кераміки СК-1 – СК-4 варіювали в межах від 10 мас.% до 40 мас.%. Для отримання кордієриту використовували каолін збагачений марки zgef-1, тальк індійський і технічний глинозем в стехіометричному співвідношенні.

Результуючий процес формування кордієриту можна представити наступним рівнянням:



Для порівняння отриманих результатів також була приготовлена композиція К-0, склад якої відповідав стехіометричному кордієриту і не містив дослідного LABS скла. З метою зниження схильності до деформації і утворення тріщин в процесі сушіння частину компонентів дослідної кераміки вводили за допомогою «кордієритового шамоту».

Склад кордієритової композиції складу К-0 відповідає складу «кордієритового шамоту» і наведений в табл. 2.1, розділ 2.

«Кордієритовий шамот» вводили до складу дослідної кераміки в кількості від 10 мас.% до 40 мас.% замість відповідної кількості каоліну, тальку і технічного глинозему. Концентрацію «кордієритового шамоту» визначали з огляду на вміст LABS скла, яке на стадії сушіння керамічних зразків також виконує функцію опіснювача. Склади дослідної кераміки на основі кордієриту наведено в табл. 4.1. Вологість керамічних шлікерів коливалась в межах 29–35 % і знижувалась з підвищенням вмісту дослідного LABS скла.

Однією з найважливіших стадій технології склокристалічних матеріалів є процес їх термічної обробки з метою забезпечення спрямованої кристалізації та подальшого спікання з утворенням заданої мікроструктури матеріалу. Причому процеси кристалізації та ущільнення є конкуруючими та можуть протікати як послідовно, так і одночасно. Тому необхідне встановлення найбільш раціональних параметрів термообробки, що забезпечують формування заданого фазового складу і комплексу високих фізико-технічних показників.

Враховуючи дані диференційно-термічних досліджень вихідного LABS скла S (рис. 3.2, розділ 3), проводили ступінчатий випал сподумен-кордієритової кераміки. Зразки виготовляли методом шлікерного лиття в гіпсові форми. Відлиті

зразки після сушіння піддавали випалу з ізотермічною витримкою протягом 1 год спочатку при температурах розм'якшення (600°C) і кристалізації (760°C) вихідного скла, а потім в температурному інтервалі 1150–1350°C (до досягнення максимального спікання дослідної кераміки) з витримкою впродовж 1 год.

Таблиця 4.1 – Склади дослідної сподумен-кордієритової кераміки, мас.%

Найменування компонентів	Номери складів				
	К-0	СК-1	СК-2	СК-3	СК-4
LABS скло S	–	10,0	20,0	30,0	40,0
Каолін збагачений	28,28	28,28	28,28	28,28	28,28
Тальк	23,74	23,74	23,74	23,74	23,74
Технічний глинозем	7,98	7,98	7,98	7,98	7,98
«Кордієритовий шамот»	40,0	30,0	20,0	10,0	–

Зміни фізико-технічних властивостей дослідної кераміки від температури випалу представлені в табл. 4.2.

Експериментально встановлено, що з підвищенням температури випалу композиції складу К-0 від 1200°C до 1350°C відбувається інтенсифікація процесу спікання. Це викликає поступове зниження показника водопоглинання і відкритої пористості до 15,8 % і 27,8 % відповідно. При цьому підвищується уявна щільність від 1,44 г/см³ до 1,77 г/см³ і як наслідок межа міцності на стискання від 21 до 90 МПа відповідно.

Істотні зміни зазнає і кристалофазовий склад отриманих матеріалів. Так, після випалу при температурі 1200°C в складі композиції фіксується цілий ряд кристалічних новоутворень в формі β-кристобаліту ($d \cdot 10^{-10} = 4,00; 3,12; 2,47; 1,43$ м), кліноенстатиту $MgO \cdot SiO_2$ ($d \cdot 10^{-10} = 2,11; 2,84; 2,94; 3,12$ м), муліту $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ($d \cdot 10^{-10} = 5,34; 3,40; 3,34; 2,66; 2,18$ м) і лише невеликої кількості α-кордієриту $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ ($d \cdot 10^{-10} = 8,21; 3,34; 2,94; 1,67$ м) – див. дані РФА (рис. 4.1). Після випалу при температурі 1350°C в композиції складу К-0 практично завершується формування кордієритової фази, про що

свідчать дані рентгенофазового аналізу, а також результати дилатометричних вимірювань ($\text{ТКЛР}_{20-400} = 32,5 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$).

Таблиця 4.2 – Результати визначення властивостей дослідної сподумен-кордієритової кераміки, випаленої в температурному інтервалі 1150–1350°C

Номер складу	Температура випалу, °C	Властивості матеріалів				
		В, %	П, %	ρ , г/см ³	$\sigma_{\text{ст}}$, МПа	ТКЛР_{20-400} , $\times 10^{-7}$ град ⁻¹
К-0	1200	31,4	45,2	1,44	21	77,9
	1250	31,0	45,0	1,45	24	50,3
	1300	18,6	31,0	1,66	47	40,0
	1350	15,8	27,8	1,77	90	32,5
СК-1	1250	9,7	19,1	1,96	113	19,3
	1300	4,4	9,3	2,13	123	21,7
	1350	0,3	0,7	2,18	203	16,6
СК-2	1200	9,7	18,5	1,91	96	14,8
	1250	1,2	2,7	2,10	126	22,3
	1300	0,3	0,6	2,16	166	17,8
СК-3	1200	8,6	16,9	1,96	96	13,8
	1250	0,3	0,7	2,06	159	17,6
	1300*	0,4	0,9	2,01	–	14,6
СК-4	1150	20,5	32,98	1,61	67	10,4
	1200	0,5	1,0	2,05	126	12,4
	1250*	0,6	1,1	2,00	–	16,5

* для зразків кераміки не можливо було визначити $\sigma_{\text{ст}}$ внаслідок їх спучування

Введення і поступове збільшення вмісту LABS скла S до 40 мас. % у складі дослідної кераміки викликає суттєву інтенсифікацію процесу формування

кордієритової фази, а також спікання матеріалу в цілому, що свідчить про мінералізуючу дію скла.

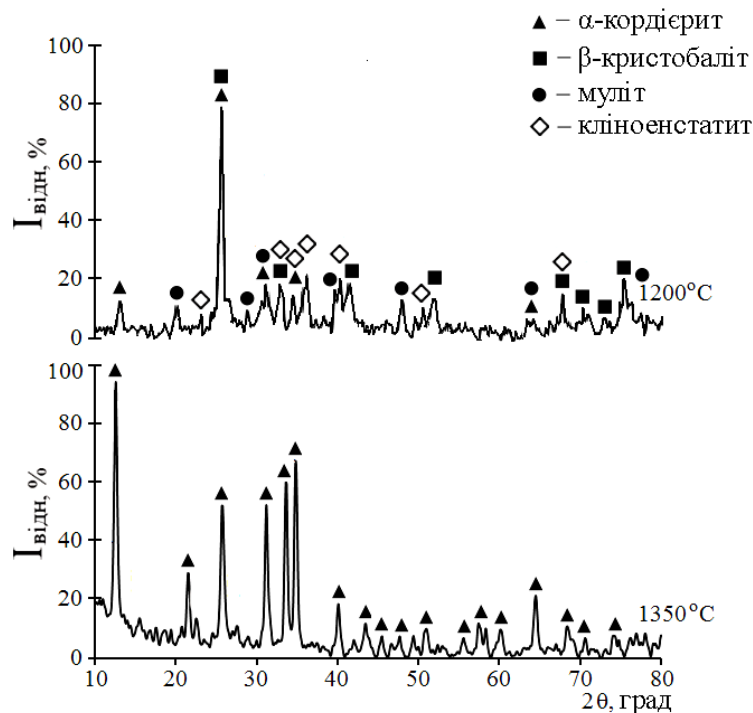


Рисунок 4.1 – Дифрактограми кордієритової композиції складу К-0, випаленої при різних температурах

При введенні LABS скла в кількості 30–40 мас.% (склади СК-3 і СК-4) для досягнення комплексу високих фізико-технічних показників найбільш раціональним є температурний інтервал випалу в межах 1200–1250°C. Отримані при цьому керамічні матеріали характеризуються мінімальними значеннями водопоглинання 0,3–0,5% і відкритої пористості 0,7–1,0%, а також максимальними значеннями уявної щільності 2,04–2,06 г/см³ і межі міцності на стискання 126–159 МПа. ТКЛР при цьому становить $(12,4–17,6) \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

Кристалофазовий склад отриманих матеріалів (рис. 4.2) представлений α -кордієритом ($d \cdot 10^{-10} = 8,22; 4,02; 3,33; 2,99$ м) і β -сподуменом ($d \cdot 10^{-10} = 3,85; 3,42; 3,10; 2,26$ м), який є продуктом кристалізації дослідного LABS скла S.

Подальше підвищення температури випалу таких композицій до 1250–1300°C не є доцільним внаслідок їх сильної деформації. Її причиною,

вочевидь, є високий вміст і суттєве зниження в'язкості залишкової склофази, в результаті чого має місце достатньо активне розчинення кристалічних фаз кордієриту і β -сподумену в склорозплавi. Про розчинення кристалічних фаз кордієриту і β -сподумену в склорозплавi свiдчить суттєве зниження iнтенсивностi основних рефлексiв, якi вiдповiдають цим сполукам на дифрактограмi зразка СК-3, випаленого при 1250°C (рис. 4.2).

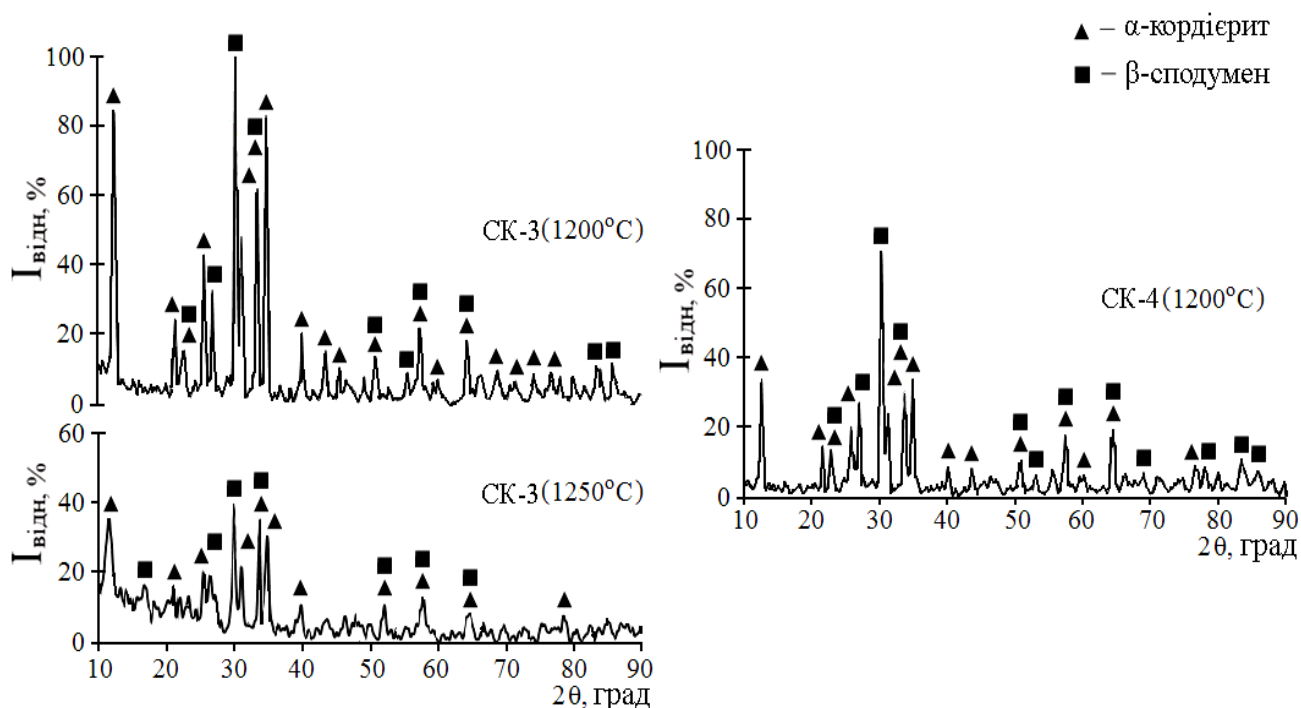


Рисунок 4.2 – Дифрактограми сподумен-кордієритової кераміки СК-3 і СК-4, випаленої при різних температурах

При введенні дослідного скла в кількості 10–20 мас.% (склади СК-1 та СК-2) найбільш раціональними з точки зору досягнення комплексу високих фізико-технічних показників є температури випалу в діапазоні 1300–1350°C. В результаті отримана сподумен-кордієритова кераміка, яка характеризується низькими значеннями водопоглинанням 0,3%, відкритою пористістю 0,6–0,7% і уявною щільністю 2,16–2,18 г/см³, що зумовлює зростання значень межі міцності на стискання до 166–203 МПа.

Мінералогічний склад керамічних матеріалів за даними рентгенофазового аналізу (рис. 4.3, рис. 4.4) переважно представлений α -кордієритом, про що

свідчить висока інтенсивність основних дифракційних максимумів, які йому відповідають з $d \cdot 10^{-10} = 8,29; 3,99; 3,31; 3,08; 2,98$ м. В кераміці складу СК-2, що містить 20 мас.% LABS скла, також фіксується досить велика кількість β -сподумену ($d \cdot 10^{-10} = 3,83; 3,42; 3,10; 1,92$ м) (рис. 4.4). Для кераміки складу СК-1, яка містить 10 мас.% дослідного скла, присутність β -сподумену відзначено тільки після випалу при температурі 1250°C (рис. 4.3). Подальше збільшення температури спікання до 1300°C викликає розчинення сподуменової, а до 1350°C і часткове розчинення кордієритової фази в склорозплаві, в'язкість якого з підвищенням температури знижується.

Для ТКЛР сподумен-кордієритової кераміки відзначений екстремальний стрибок показників в залежності від температури випалу. Так, з підвищенням температури випалу до $1250\text{--}1300^\circ\text{C}$ має місце зростання значень ТКЛР від $(14,8\text{--}19,3) \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ до $(21,7\text{--}22,3) \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. Подальше ж спікання при температурах $1300\text{--}1350^\circ\text{C}$ викликає зниження ТКЛР в діапазоні $20\text{--}400^\circ\text{C}$ до $(16,6\text{--}17,8) \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, яке, очевидно, викликано зменшенням вмісту кристалічної фази кордієриту внаслідок його часткового розчинення в склорозплаві. Збільшення кількості активної склофази в структурі сподумен-кордієритової кераміки складів СК-1 і СК-2 при підвищенні температури випалу до $1300\text{--}1350^\circ\text{C}$ обумовлює їх ущільнення ($\rho = 2,16\text{--}2,18 \text{ г/см}^3$) і суттєве зростання значень межі міцності на стискання до $166\text{--}203 \text{ МПа}$.

Для складу СК-1, що характеризується найвищим показником міцності на стискання, були визначені діелектрична проникність ϵ і тангенс кута діелектричних втрат $\text{tg } \delta$, які на частоті 10^{10} Гц і при температурі 20°C складають відповідно $3,8$ і $0,0014$. Низькі значення ϵ і $\text{tg } \delta$ свідчать про те, що розроблена при порівняно низьких температурах сподумен-кордієритова кераміка відповідає вимогам, що висуваються до сучасних радіопрозорих матеріалів.

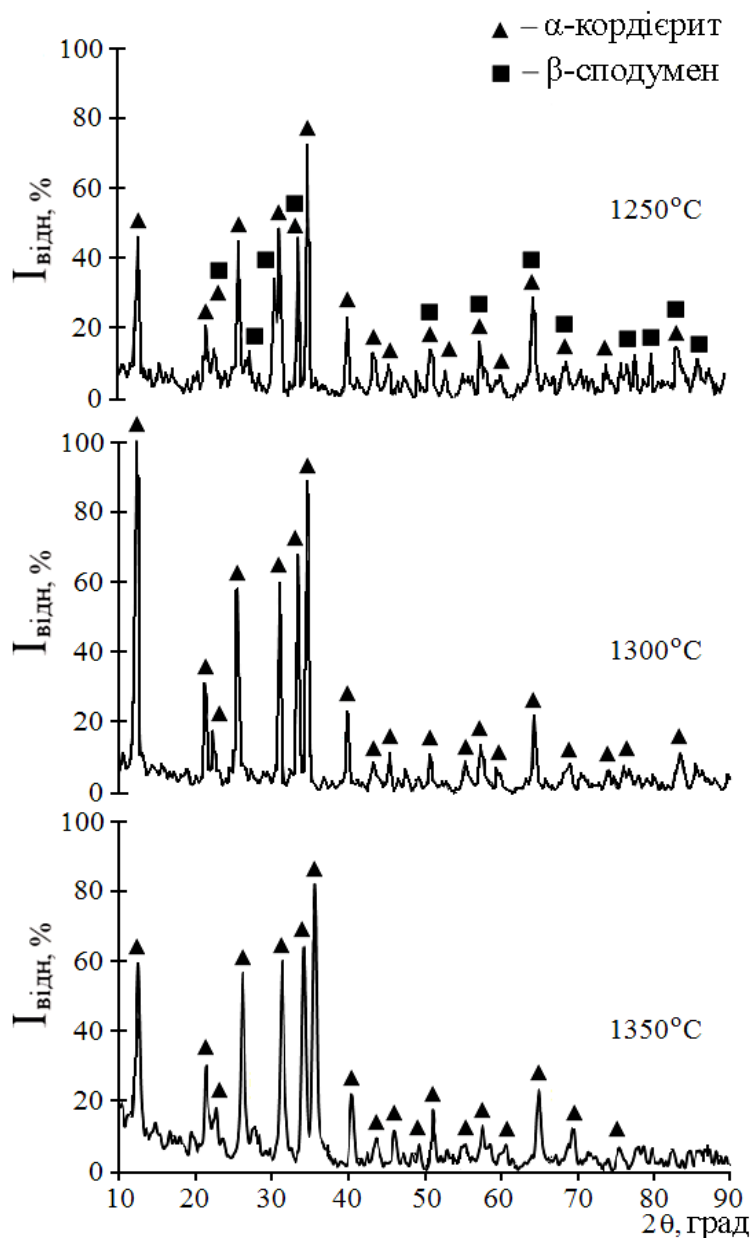


Рисунок 4.3 – Дифрактограми сподумен-кордієритової кераміки СК-1, випаленої при різних температурах

Для складу СК-1 також визначено термостійкість – 950°C. Кераміка складу СК-1, спечена при температурі 1350°C окрім також володіє достатньо високою вогнетривкістю 1400°C.

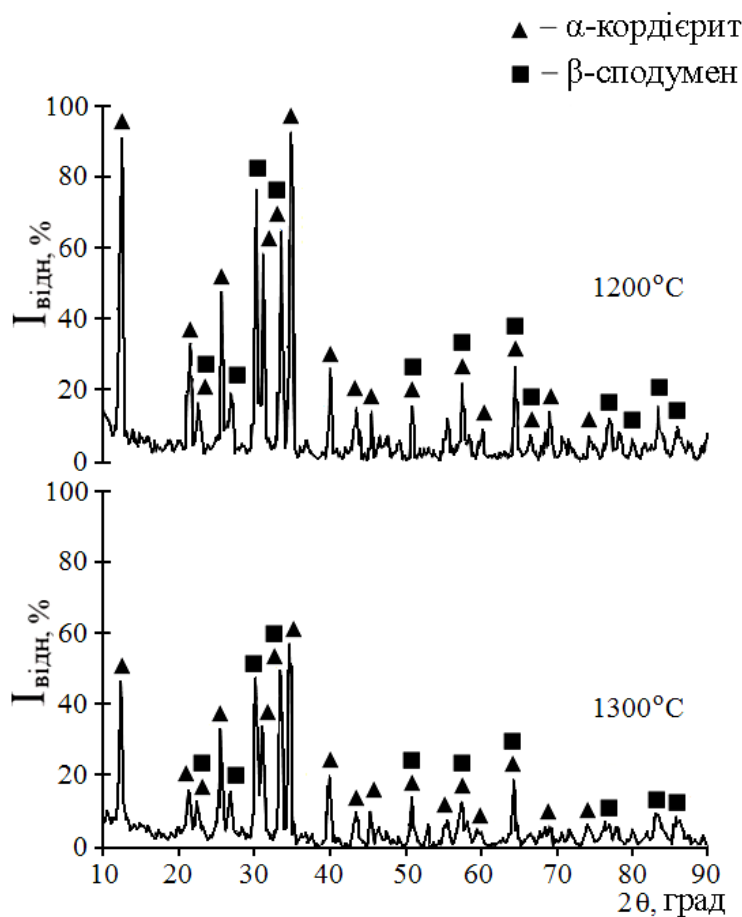


Рисунок 4.4 – Дифрактограми композиції складу СК-2, випаленої при температурах 1200°C та 1300°C

Таким чином, в ході експериментальних досліджень встановлено, що введення до складу кордієритової кераміки LABS скла сприяє суттєвій інтенсифікації процесу формування кристалічної фази α -кордієриту, а також спіканню керамічних матеріалів. Продуктом кристалізації вихідного LABS скла є β -сподумен, який сприяє зниженню ТКЛР розробленої кераміки в цілому до $(12,4 - 17,8) \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Для досягнення найбільш високих показників механічної міцності на стискання (166–203 МПа) та термічної стійкості (950 °C), а також вогнетривкості (1400°C) найбільш раціональний вміст LABS скла складає 10 – 20 мас.%. При цьому водопоглинання становить 0,3 %, уявна щільність знаходиться в межах 2,16 – 2,18 г/см³, ТКЛР $(16,6 - 17,8) \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Дослідження електрофізичних властивостей сподумен-кордієритової кераміки на частоті 10¹⁰ Гц показали, що за рівнем діелектричної проникності ($\epsilon = 3,8$) та діелектричних

втрат ($\operatorname{tg} \delta = 0,0014$) матеріал, синтезований в температурному інтервалі $1300 - 1350^\circ\text{C}$, в повній мірі відповідає вимогам до сучасних радіопрозорих матеріалів.

4.2 Дослідження керамічних матеріалів на основі цельзіану

Останнім часом увага дослідників прикута до термостійких склокристалічних матеріалів, які відрізняються невисоким вмістом лужних оксидів, а також матеріалів, які не містять лужних оксидів, зокрема на основі системи $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Перспективність застосування даного класу склокристалічних матеріалів продиктована тим, що кристалічна фаза цельзіану ($\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) характеризується високою температурою плавлення (1740°C), низькими значеннями діелектричних характеристик і достатньо високими показниками термічної стійкості. Суттєвим недоліком цельзіанової кераміки є порівняно невисока механічна міцність [176, 177].

Цельзіан може кристалізуватись в двох формах: моноклінній і гексагональній. Гексагональна форма має α і β -модифікації. Зворотній перехід з однієї модифікації в другу здійснюється при температурі 300°C . В результаті, має місце об'ємне розширення більше 0,3 %, що може призвести до утворення напружень і тріщин в матеріалі. Моноклінна форма модифікаційних перетворень не має і володіє вищими електроізоляційними, термічними і механічними показниками властивостей [80]. Тому при синтезі термостійкої BAS кераміки необхідним є формування саме моноклінної форми цельзіану.

Відомо [178], що випал цельзіанової кераміки, виготовленої порошковим методом з традиційної природної і технічної сировини (барію карбонату, каоліну, алюмінію і кремнію(IV) оксидів), навіть при високій температурі 1450°C протягом тривалого часу (10 год) не дозволяє досягти високих фізико-технічних показників матеріалу внаслідок його незадовільного спікання. В той же час щільна структура матеріалів є критичним фактором при їх застосуванні в якості радіопрозорих.

Для отримання щільної структури цельзіанової кераміки вводять модифікуючі добавки, які діють за різними механізмами, інтенсифікуючи процес спікання при порівняно невисоких температурах.

Спрямоване регулювання мікроструктури і фазового складу цельзіанової кераміки здійснювали шляхом введення порівняно легкоплавкого LABS скла S в основну матрицю керамічного матеріалу BAS системи цельзіанового складу. Роль LABS скла в процесі випалу цельзіанової кераміки полягатиме в інтенсифікації реакцій у твердій фазі у напрямку формування заданого мінералогічного складу і щільної мікроструктури. Введення LABS скла також має забезпечити тонкодисперсну кристалізацію фази β -сподумену з низьким термічним розширенням, що сприятиме зниженню ТКЛР керамічних матеріалів на основі цельзіану.

В процесі випалу дослідної сподумен-цельзіанової кераміки, очевидно, може відбуватись зміна складу залишкової склофази за рахунок часткового розчинення в ній компонентів BAS системи. Варто зауважити [179], що іони Ba^{2+} характеризується здатністю блокувати рухливість лужних катіонів. При цьому іони Ba^{2+} різко підвищують опір стекол і сприятимуть поліпшенню діелектричних властивостей кераміки. Введення до складу скла B_2O_3 також сприяє збільшенню електричної міцності. Таким чином, введення LABS скла не повинно негативно вплинути на діелектричні властивості цельзіанової кераміки.

Вміст LABS скла S у складі дослідної сподумен-цельзіанової кераміки С-1 – С-3 варіювали в межах від 10 мас.% до 30 мас.% (табл. 4.3).

Для отримання в структурі керамічного матеріалу цельзіанової фази застосовували вуглекислий барій і збагачений каолін в стехіометричному співвідношенні. Результуючий процес формування цельзіану можна описати наступним рівнянням:



Таблиця 4.3 – Речовинні склади сподумен-цельзіанової кераміки, мас.%

Найменування компонентів	Номери складів		
	С-1	С-2	С-3
LABS скло S	10,0	20,0	30,0
Барій карбонат	38,99	34,66	30,32
Каолін збагачений	21,01	25,36	29,68
Шамот каоліновий	25,8	17,21	8,60

Вміст каоліну дозволяє досить легко керувати реологічними властивостями водних шлікерів і отримувати (після розбирання форм) заготовлі з міцністю, достатньою для подальших технологічних етапів.

Для зменшення схильності до деформації та утворення тріщин каолін частково замінювали шамотом. Шамот вводили до складу дослідних шихт до 25 мас.% замість відповідної кількості каоліну в перерахунку на Al_2O_3 і SiO_2 . Вміст шамоту у складі визначався з огляду на вихідну кількість каоліну в керамічній масі, необхідну для повного зв'язування вуглекислого барію в цельзіанову фазу.

Дуже важливою технологічною стадією отримання склокристалічних матеріалів залишається їх термічна обробка. З урахуванням даних диференціально-термічних досліджень вихідного скла, проводили ступінчастий випал дослідних матеріалів. Спочатку при температурах розм'якшення ($600^\circ C$) та кристалізації ($760^\circ C$) вихідного скла з ізотермічною витримкою протягом 1 год, а потім у температурному інтервалі $1250-1350^\circ C$ витримкою впродовж 1 год.

Результати визначення фізико-технічних показників спеченої сподумен-цельзіанової кераміки у вигляді графічних залежностей представлені на рис. 4.5.

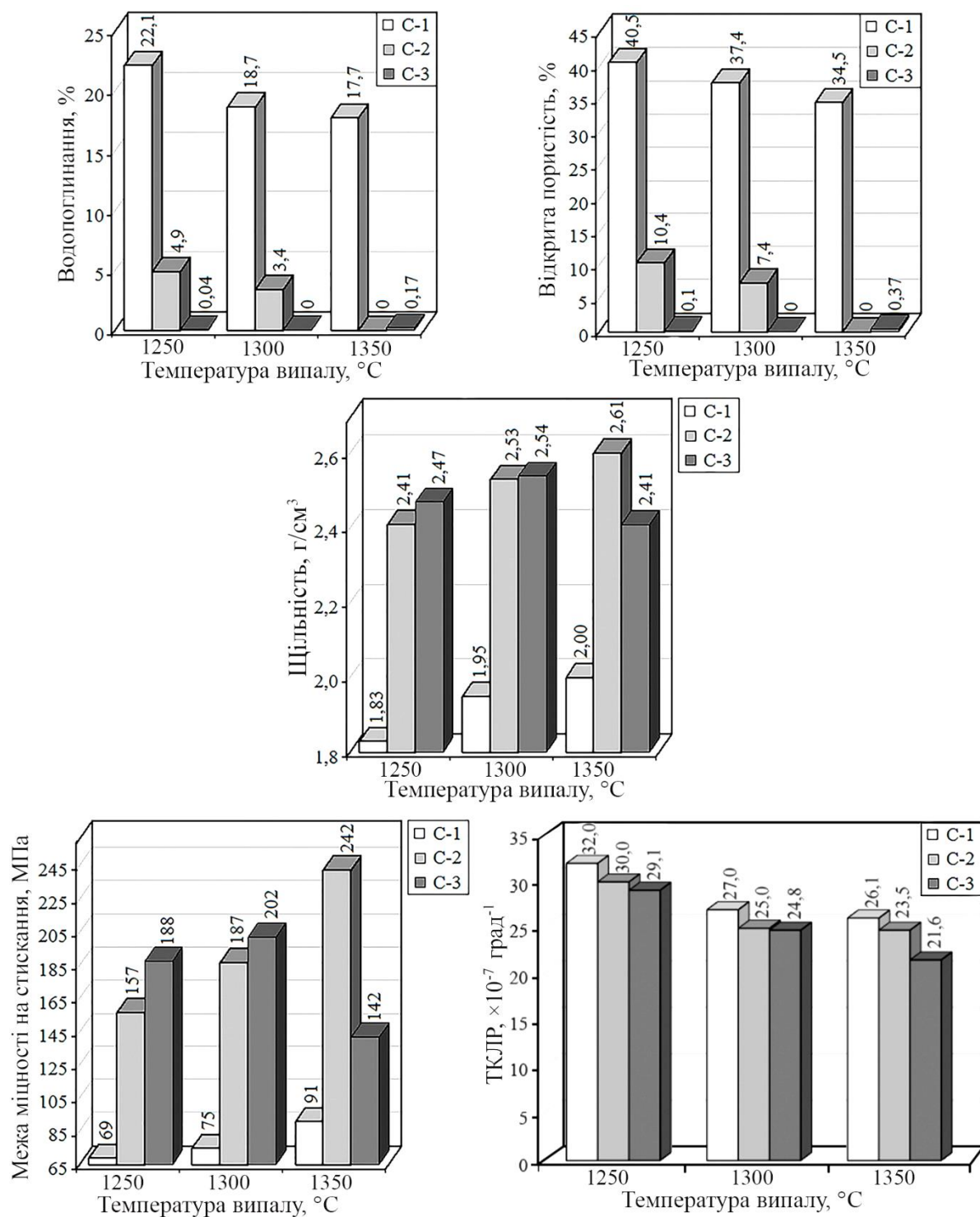


Рисунок 4.5 – Залежності фізико-технічних показників сподуменцельзіанової кераміки від вмісту LABS скла S та температури випалу

Експериментально встановлено, що підвищення вмісту LABS скла (від 10 до 30 мас.%) і температури випалу дослідних композицій (від 1250°C до 1350°C) обумовлює істотну інтенсифікацію процесів формування цельзіанової фази і спікання кераміки.

Слід зазначити, що вміст дослідного скла у складі сподумен-цельзіанової кераміки в кількості 10 мас.% (композиція С-1) є недостатнім, так як не забезпечує необхідний ступінь спікання, навіть при температурі 1350°C. Такий матеріал характеризується високим водопоглинанням 17,7 % та відкритою пористістю 34,5 %. Значення уявної щільності кераміки при цьому не перевищують 2,00 г/см³, а міцність на стискання – 90,8 МПа. ТКЛР характеризується максимальним значенням у ряді серії складів (С-1 – С-3) і становить $32,0 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.

При введенні скла в кількості 20 мас.% (склад С-2) найбільш раціональною для досягнення комплексу високих фізико-технічних показників є температура випалу 1350°C. Отримана кераміка характеризується нульовими значеннями водопоглинання та відкритої пористості, а також максимально високими ρ (2,61 г/см³) та $\sigma_{\text{ст}}$ (242 МПа). ТКЛР у діапазоні 20–400°C доволі низький і становить $23,5 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.

Мінералогічний склад синтезованих матеріалів переважно представлений цельзіаном, який кристалізується у моноклінній системі (рис. 4.6). З підвищенням температури випалу дослідних композицій С-1 та С-2 від 1250°C до 1350°C, а також зі збільшенням кількості LABS скла від 10 мас.% до 20 мас.% інтенсивність основних дифракційних максимумів моноклінного цельзіану ($d \cdot 10^{10} = 6,39; 4,50; 3,42; 3,30; 2,98; 2,55$ м) зростає.

Посилення інтенсивності дифракційної картини для композиції складу С-2 обумовлено формуванням кристалів цельзіанової фази досконалішої структури. Про це свідчать результати СЕМ (рис. 4.7).

Мікроструктура зразків кераміки С-1 (1350°C), що містить 10 мас.% скла (рис. 4.7 а), представлена поєднанням зерен уламкової морфології. Мікроструктура кераміки складу С-2 (1350°C) щільніша і переважно складається з рівномірно розподілених плоскопризматичних кристалів цельзіану округлої форми. Їх розмір в середньому становить 2–4 мкм (рис. 4.7 б). Кристали цельзіану зв'язані склоподібною фазою. Її кількість помітно зростає із підвищенням вмісту скла. У зламі зразків також чітко проглядаються окремі дрібнозернисті кристали

β -сподумена розміром 0,5 мкм і менше, а також їх скупчення у вигляді агрегатів. Вони є продуктами кристалізації вихідного LABS скла.

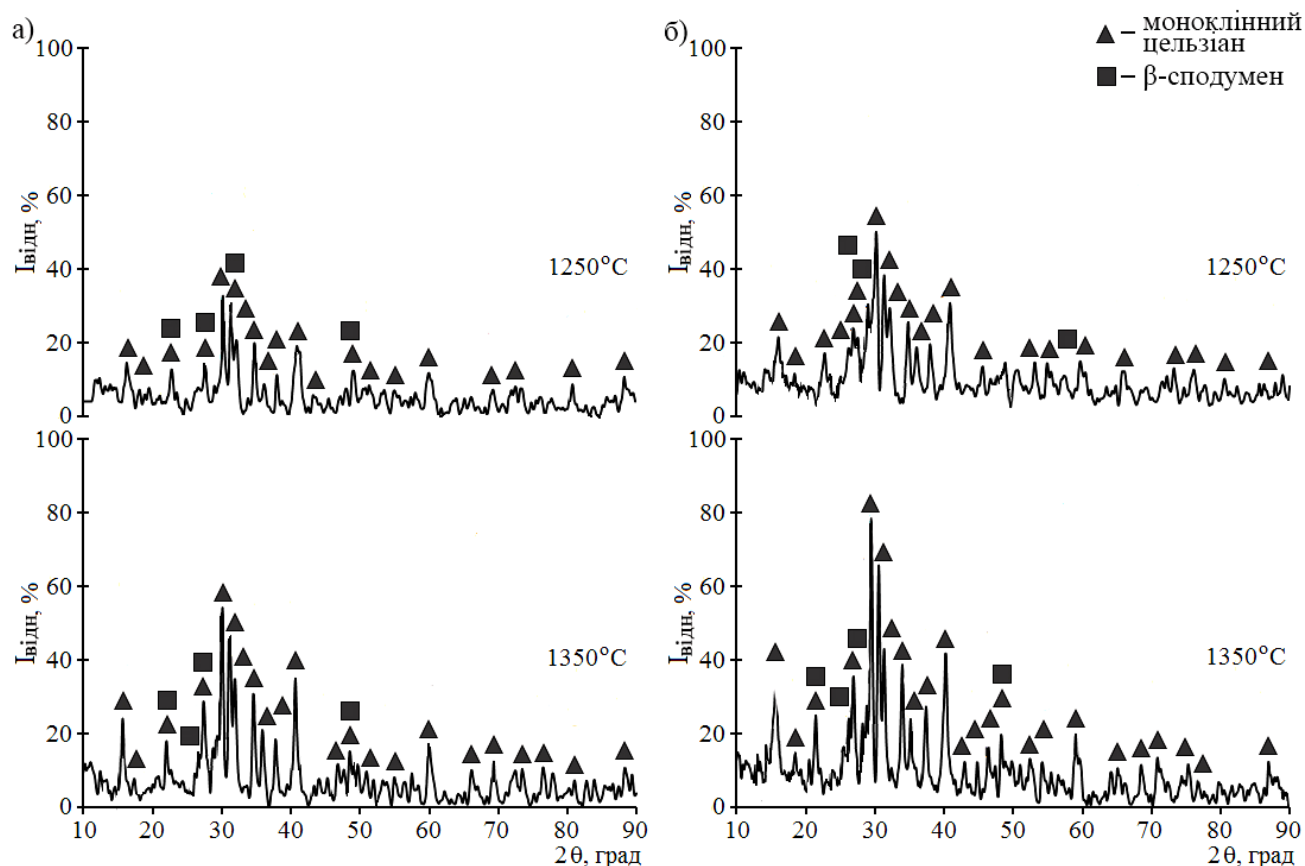
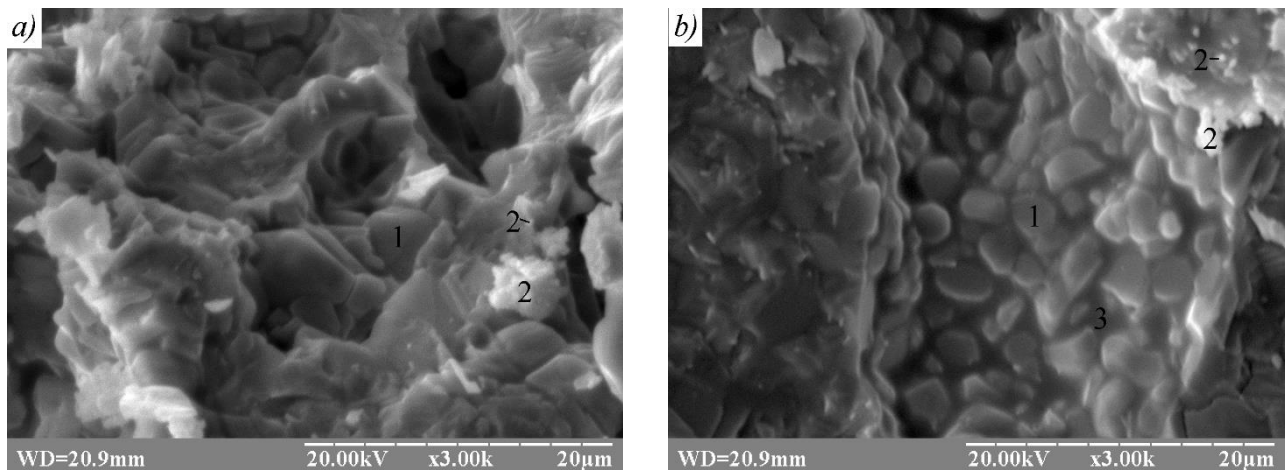


Рисунок 4.6 – Рентгенограми сподумен-цельзіанової кераміки складів С-1 (а) та С-2 (б), випалених при температурах 1250°C і 1350°C

Іони Li^+ , що містяться у вихідному склі, зумовлюють швидкий перехід гексагонального цельзіану в моноклінний. На думку авторів [180] мінералізуючий ефект у системі BAS від введення іонів Li^+ зводиться до розриву зв'язків Ba – O і (Al, Si) – O, що сприяє протіканню процесу поліморфного перетворення. В результаті формується більш складніша в структурному відношенні моноклінна форма цельзіану.



1 – кристали целз'яну; 2 – окремі кристали β -сподумена та їх скупчення;
3 – склофаза

Рисунок 4.7 – Мікроструктура ($\times 3000$) сподумен-цельзіанової кераміки складів С-1 (а) та С-2 (b), випаленої при температурі 1350 °С

У той же час підвищення температури випалу до 1350°C викликає деяке зменшення вмісту фази β -сподумена ($d \cdot 10^{10} = 4,59; 3,87; 3,49; 2,17; 1,87$ м), який є продуктом кристалізації LABS скла S. Це, очевидно, може бути пов'язано з частковим розчиненням β -сподумена у склофазі кераміки.

Введення дослідного скла у кількості 30 мас.% (склад С-3) дозволяє досягати високих показників властивостей у температурному інтервалі 1250 – 1300°C. Отримана сподумен-цельзіанова кераміка характеризується нульовими значеннями водопоглинання і відкритої пористості. Показники уявної щільності змінюються в діапазоні 2,47 – 2,54 г/см³, а межі міцності на стискання становить 188 – 202 МПа. Значення ТКЛР у ряді серії дослідних складів сподумен-цельзіанової кераміки є мінімальними $(21,6-29,1) \cdot 10^{-7}$ град⁻¹.

Відповідно до даних рентгенофазового аналізу (рис. 4.8) мінералогічний склад кераміки, отриманої введенням 30 мас.% LABS скла S, також представлений переважно моноклінним целз'яном. Інтенсивність дифракційних максимумів цельзіанової фази залежить від температури випалу і збільшується з підвищенням до 1350°C. Крім того, у складі сподумен-цельзіанової кераміки С-3 фіксується β -сподумен ($d \cdot 10^{10} = 4,56; 3,88; 3,49; 2,17$ м).

Підвищення температури випалу кераміки сподумен-цельзіанового складу С-3 до 1350°C недоцільно внаслідок погіршення її фізико-технічних показників. Зокрема, відзначено відчутне зниження уявної щільності до 2,41 г/см³ (рис. 4.5), а межі міцності на стискання до 142 МПа (рис. 4.5). При підвищенні температури випалу сподумен-цельзіанової кераміки складу С-3 до 1350°C, очевидно відбувається, зниження в'язкості залишкової склофази. При цьому може захоплюватися газова фаза, що є причиною погіршення показників властивостей.

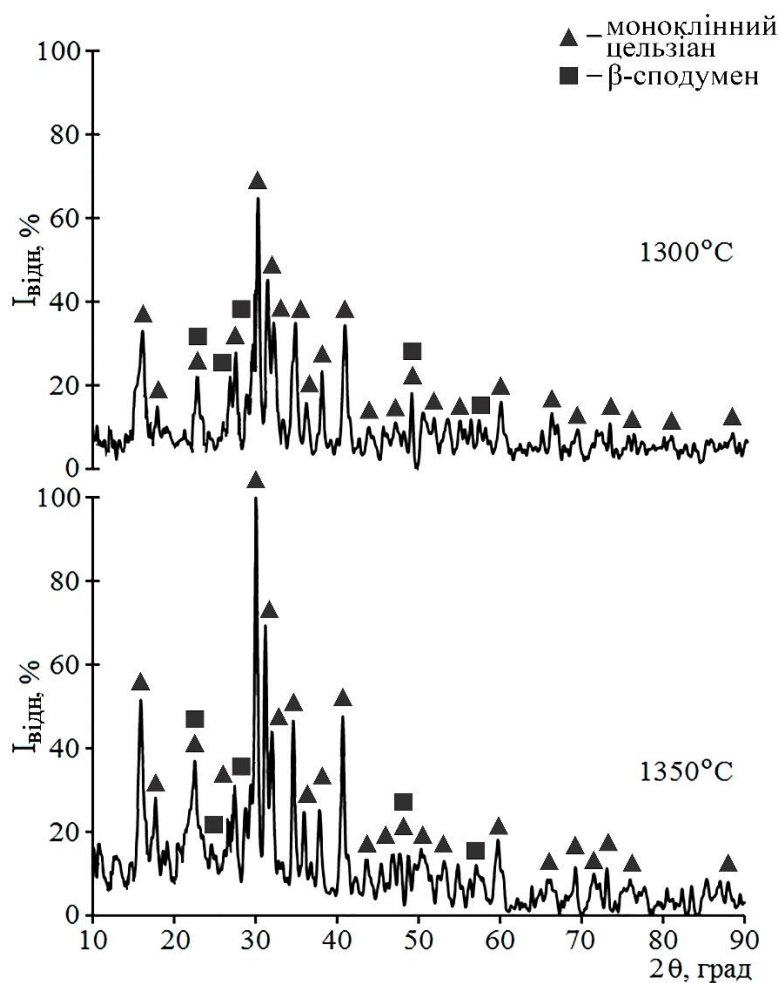
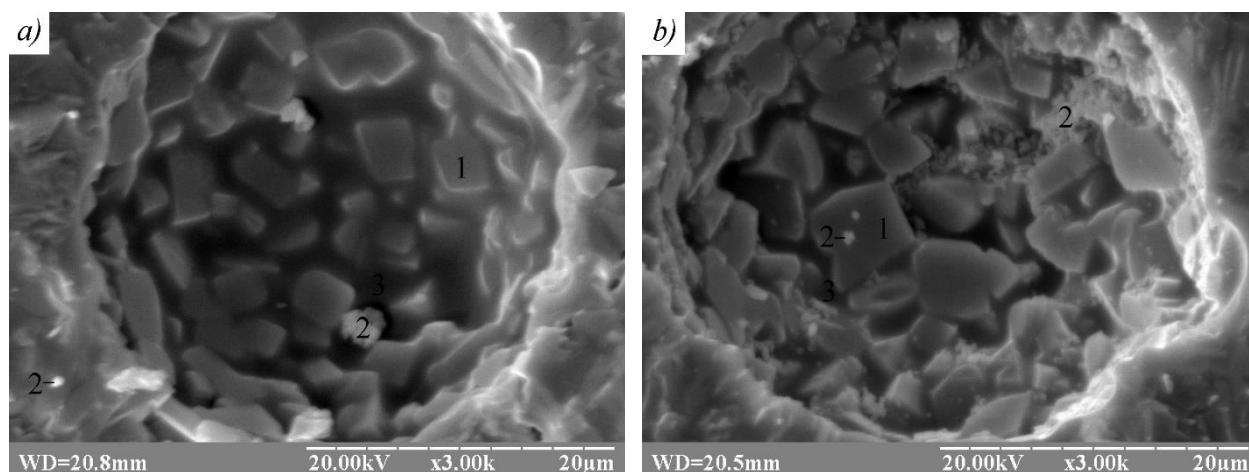


Рисунок 4.8 – Рентгенограми сподумен-цельзіанової кераміки С-3, випаленої при температурах 1300°C і 1350°C

Результати вимірювань фізико-технічних властивостей цельзіанової кераміки складу С-3 (рис. 4.5) та рентгенофазового аналізу (рис. 4.8) добре узгоджуються з даними електронно-мікроскопічних досліджень (рис. 4.9).

Мікроструктура сподумен-цельзіанової кераміки, що містить 30 мас.% дослідного скла, менш щільна в порівнянні з сподумен-цельзіановою керамікою складу С-2. При цьому форма кристалів цельзіанової фази переважно чотирикутна плоскопризматична. Їх розмір при підвищенні температури до 1350°C збільшується в середньому від 3–4 мкм до 5–7 мкм (рис. 4.9).



1 – кристали цельзіану; 2 – окремі кристали β -сподумена та їх скупчення;
3 – склофаза

Рисунок 4.9 – Мікроструктура ($\times 3000$) сподумен-цельзіанової кераміки складу С-3, випаленої при температурах 1300°C (a) і 1350°C (b)

Для кераміки складу С-2, що характеризується комплексом найбільш високих фізико-технічних показників, були визначені діелектрична проникність і тангенс кута діелектричних втрат, які на частоті 10^{10} Гц і при температурі 20 °С становлять відповідно 5,3 і 0,0007. Максимальний перепад температур, який витримує дослідна кераміка, до появи тріщин (термостійкість) становить 900°C. Розроблена сподумен-цельзіанова кераміка також володіє високою вогнетривкістю до 1460°C.

Отже, результати експериментів [172, 174, 181] вказують на значний позитивний вплив LABS скла на формування моноклінної цельзіанової фази в досліджуваній кераміці. Внаслідок кристалізації S скла утворюється β -сподумен, що спричиняє зниження ТКЛР керамічних складів до $(21,6 - 32,0) \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

Рекомендований вміст LABS скла становить 20 – 30 мас.%, оскільки це забезпечує оптимальні показники міцності на стиск, відсутність водопоглинання та пористості, і підтверджується уявною щільністю в межах 2,47 – 2,61 г/см³ та ТКЛР $(23,5 – 24,8) \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Ці характеристики сприяють термостійкості до 900 °С і вогнетривкості до 1460 °С. Значення $\epsilon = 5,3$ і $\text{tg } \delta = 0,0007$ свідчать про відповідність розробленої кераміки вимогам сучасних діелектричних матеріалів для захисту радіотехнічного обладнання, навіть при порівняно невисокій температурі виробництва.

4.3 Висновки до 4-го розділу

1. В ході експериментальних досліджень була встановлена ефективність дії LABS скла сподуменового складу на процеси спікання кордієритової і цельзіанової кераміки, а також формування кристалічних фаз α -кордієриту і моноклінного цельзіану при знижених температурах.

2. Найбільш раціональний вміст LABS скла S, який забезпечує комплекс високих фізико-технічних показників і зниження температури випалу керамічних матеріалів на основі кордієриту до 1300 – 1350°С, становить 10 – 20 мас.%. При цьому отримані керамічні матеріали з низькими значеннями водопоглинання (0,3 – 0,5 %) і відкритої пористості (0,6 – 0,7%), що обумовлює їх високу уявну щільність (2,16 – 2,18 г/см³) і механічну міцність на стискання (166 – 203 МПа), а також вогнетривкість до 1400 °С. Введення LABS скла сподуменового складу також сприяє суттєвому зниженню ТКЛР кордієритової кераміки до $(16,6 – 17,8) \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ і як наслідок забезпечує її високу термічну стійкість (950 °С). За рівнем діелектричної проникності ($\epsilon = 3,8$) і діелектричних втрат ($\text{tg } \delta = 0,0014$) розроблена сподумен-кордієритова кераміка відповідає вимогам до сучасних діелектричних матеріалів.

3. Встановлено, що вміст LABS скла S та температура випалу сподумен-цельзіанової кераміки безпосередньо визначають її фазовий склад, мікроструктуру та фізико-технічні показники. Як наслідок при знижених

температурах 1300–1350°C синтезовані керамічні матеріали з комплексом високих показників властивостей, зокрема, нульовими значеннями водопоглинання і відкритої пористості, уявною щільністю (2,47 – 2,61 г/см³), а також вогнетривкістю до 1460 °C. При цьому для досягнення найбільш високих показників механічної міцності на стискання (202 – 242 МПа) найбільш раціональний вміст LABS скла S становить 20 – 30 мас.%. Введення LABS скла сподуменового складу також сприяє суттєвому зниженню ТКЛР цельзіанової кераміки до рівня $(23,5 – 24,8) \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ і як наслідок забезпечує її високу термічну стійкість (900 °C). За рівнем діелектричної проникності ($\epsilon = 5,3$) і діелектричних втрат ($\text{tg } \delta = 0,0007$) розроблена сподумен-цельзіанова кераміка відповідає вимогам до сучасних діелектричних матеріалів.

Результати досліджень, що представлені в розділі 4, опубліковані в [172, 174, 181].

РОЗДІЛ 5

НАДВИСОКОЧАСТОТНА РАДІОПРОЗОРА КЕРАМІКА КОРДІЄРИТОВОГО СКЛАДУ

Кордієритова кераміка серед інших видів безлужної алюмосилікатної кераміки, яка використовується в якості радіопрозорих матеріалів, відрізняється, перш за все, високою термостійкістю і показниками міцності [96]. Крім того, для кордієриту характерна невисока питома вага. Низька питома вага для радіопрозорих матеріалів виступає важливим критерієм зниження їх маси.

При синтезі кордієриту за класичною керамічною технологією з використанням механічної суміші традиційних сировинних матеріалів (каолініту, тальку і кристалічної форми оксиду алюмінію) температура початку утворення кордієриту знаходиться в області температур 1160–1270°C. Проте синтез чистої кордієритової кераміки навіть при температурі 1450°C протягом 20–60 год не дозволяє отримати щільний матеріал. При температурі вище 1450°C відбувається деградація кристалічної структури кордієриту з подальшим інконгруентним плавленням. Отриманий таким способом кордієрит містить значну кількість (до 20 мас.%) домішкових фаз шпінелі, муліту, кліноенстатиту, які погіршують експлуатаційні властивості кордієритової кераміки [150, 175].

Для отримання щільноспеченої кордієритової кераміки при знижених температурах випалу і мінімальному вмісті домішкових фаз використовують різні модифікуючі добавки, які не дозволяють досягти комплексу необхідних фізико-технічних і технологічних показників.

В розділі 4.1 з метою отримання щільноспеченої кордієритової кераміки до її складу додатково вводили порівняно легкоплавке LABS скло S сподуменового складу. Як результат отримана щільноспечена кераміка на основі кордієриту, яка характеризується високою термічною стійкістю (900°C). Однак, показники механічної міцності на стискання (166–203 МПа) та вогнетривкості (1400°C) є недостатньо високими.

Тому нами запропонований технологічний прийом, який дозволяє отримати щільноспечену кераміку кордієритового складу з підвищеними показниками міцності. Суть цього прийому полягає в тому, що частину компонентів кордієритової кераміки вводять за допомогою порівняно легкоплавкого скла евтектичного складу, яке синтезоване в псевдопотрійній системі $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$. Змінюючи вміст скла і його склад можна управляти мікроструктурою і фазовим складом керамічних матеріалів. Утворення кордієриту при цьому частково відбувається за рахунок процесу тонкодисперсної кристалізації дослідного скла, що сприяє підвищенню показників механічної міцності кераміки. Крім того, реалізується принцип реакційного формування мікроструктури кераміки. Кордієритова фаза формується в процесі спікання за рахунок взаємодії частини компонентів дослідного скла з кристалічними наповнювачами. Така взаємодія відбувається значно інтенсивніше, ніж перебіг реакцій в твердій фазі. Реалізація зазначеного підходу потребувала проведення значної кількості енергоємних експериментальних досліджень. В той же час залишились не вирішеними питання визначення найбільш оптимальних евтектичних складів стекол MAS системи, характеристика яких приведена в розділі 3.2, для отримання низькотемпературної кордієритової кераміки з високим ступенем спікання.

Враховуючи вищевикладене, застосування термодинамічних досліджень, як інструменту для аналізу реакцій утворення кордієритової фази з компонентів стекол евтектичних складів MAS системи в умовах низькотемпературного випалу, дозволить суттєво скоротити об'єм експериментальних досліджень.

5.1 Термодинамічні дослідження реакцій утворення кордієритової фази в евтектичних точках оксидної системи $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$

Метою проведення термодинамічних розрахунків є знаходження змін енергії Гіббса реакцій (ΔG_T^0). Принципова можливість і ймовірний напрямок перебігу будь-якого фізико-хімічного процесу визначається величиною і знаком

зміни енергії Гіббса. З різних процесів, які можуть відбуватись в системі, термодинамічно найбільш вірогідним є той, який супроводжується найбільшим падінням ΔG_T^0 .

Для вибору стекол в якості компонентів низькотемпературної кордієритової кераміки необхідно визначити термодинамічні умови утворення кордієритової фази в інваріантних точках системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Згідно даних [173] в MAS системі існує п'ять інваріантних точок, в яких однією з кристалічних фаз є кордієрит (рис. 3.4). Тонкодисперсна кристалізація кордієритової фази зі скла забезпечує високі показники механічної міцності кераміки. Найнижчими температурами (нижче 1400°C) утворення розплаву в MAS системі характеризуються інваріантні точки 1 (1345°C), 4 (1370°C) і 5 (1360°C). Інваріантні точки 1 і 5 є евтектичними, тобто в них відбувається одночасна кристалізація трьох фаз. Крім кордієриту ($2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$) в точці 1 кристалізуються тридиміт (SiO_2) і кліноенстатит ($\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$), а в точці 5 – форстерит ($2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$) і кліноенстатит. Інваріантна точка 4 є точкою подвійного підйому, в якій процес кристалізації не завершується для всіх розплавів, які не знаходяться в межах елементарного трикутника $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2 - \text{MgO}\cdot\text{SiO}_2 - 2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$. Процес кристалізації при цьому завершується в евтектичній точці 5, в тому ж елементарному трикутнику.

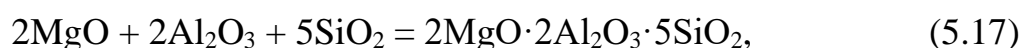
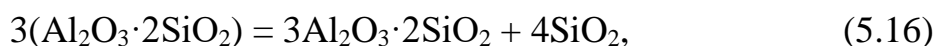
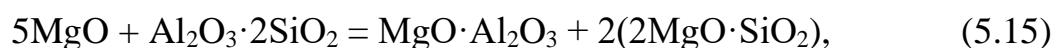
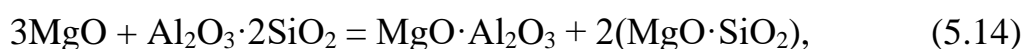
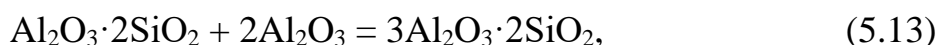
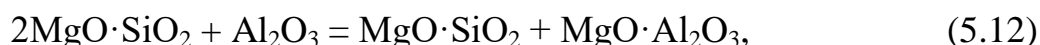
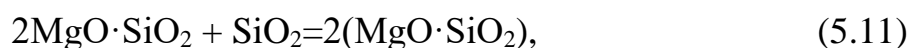
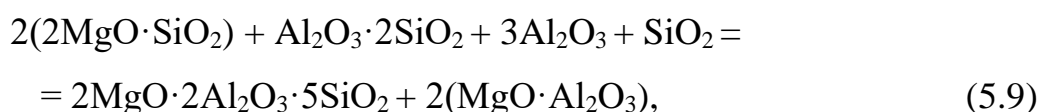
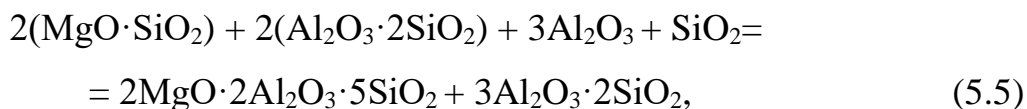
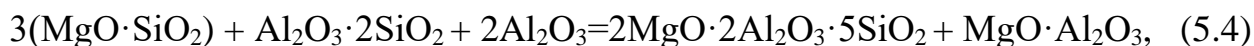
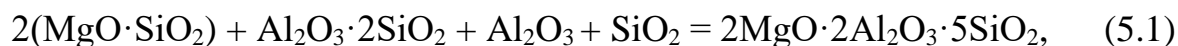
Враховуючи вище зазначене термодинамічний аналіз утворення кордієритової фази проводили для реакцій за участю форстериту, кліноенстатиту і тридиміту, які є продуктами кристалізації стекол евтектичних складів (М-1 і М-5) MAS системи. Точки евтектик М-1 і М-5 характеризуються найнижчими температурами утворення розплаву в MAS системі (1345°C і 1360°C).

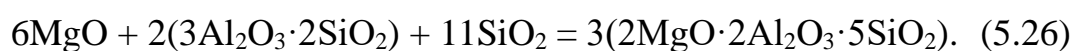
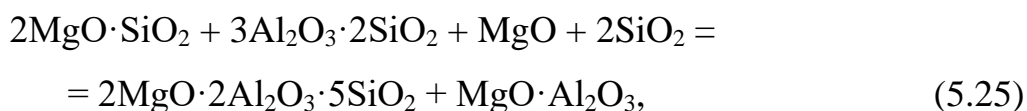
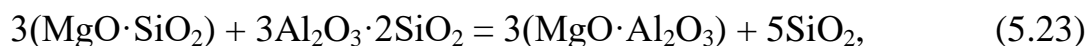
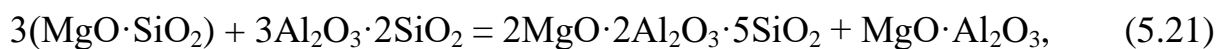
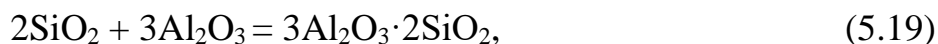
Вихідними компонентами хімічних реакцій також були метакаолінит, MgO і Al_2O_3 (табл. 5.1).

Таблиця 5.1 – Сполуки, які є вихідними компонентами реакцій в композиціях МК-1 і МК-5

Номери композицій і вихідні компоненти для синтезу	
МК-1	МК-5
Скло М-1 (SiO_2 , $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$) ¹⁾ , $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, MgO , Al_2O_3	Скло М-5 ($2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$) ¹⁾ , $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, MgO
¹⁾ в дужках зазначені фази, які наряду з $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ є продуктами кристалізації стекел М-1 і М-5	

Проведені термодинамічні розрахунки ΔG_T^0 в інтервалі температур 873 – 1573 К для хімічних реакцій, приведених нижче:





Температурний інтервал, в якому проводили термодинамічні розрахунки реакцій за участю $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, був обмежений максимальною температурою існування даної сполуки (1173 К). В літературі відсутні термодинамічні константи для мінералів, які є продуктами кристалізації дослідних MAS стекол, у склоподібному стані. Тому використовували термодинамічні дані кристалічних сполук. Незначна різниця між термодинамічними константами для різних силікатів в кристалічному і склоподібному стані не призводить до помітних змін кінцевого результату. Значення термодинамічних констант вихідних індивідуальних сполук і кінцевих продуктів хімічних реакцій 5.1–5.26 при стандартній температурі приведені в табл. 5.2 [182].

Таблиця 5.2 – Вихідні термодинамічні константи

Сполуки	$-\Delta H_{298,15}^0$, кДж/ моль	$\Delta G_{298,15}^0$, кДж/ моль	$S_{298,15}^0$, Дж/ моль·К	$C_p = a + b \cdot T + c \cdot T^{-2}$, Дж/моль·К			Інтервал темпера- тур
				a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$	
1	2	3	4	5	6	7	8
MgO	601,78	569,53	27,08	42,61	7,28	-6,19	298–2100

1	2	3	4	5	6	7	8
MgSiO ₃	1548,92	1462,10	67,86	102,77	19,84	-26,29	298–1800
Mg ₂ SiO ₄	2171,91	2052,93	95,19	149,90	27,38	-35,66	298–1800
γ-Al ₂ O ₃	1637,98	1542,12	52,54	106,68	17,79	-25,5	298–1600
α-тридиміт	905,98	852,19	43,53	57,10	11,05	0	390–2000
Al ₂ Si ₂ O ₇	3316,15	3102,29	124,24	229,68	36,84	-14,57	298–1173
Al ₆ Si ₂ O ₁₃	6857,09	6462,90	251,16	485,16	46,88	-154,88	298–2000
MgAl ₂ O ₄	2300,78	2175,90	80,58	154,05	26,79	-40,94	298–1800
Mg ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈	9158,36	8648,19	407,10	602,22	108,0	-161,62	298–1650

Результати розрахунків ΔG_T^0 для реакцій 5.1–5.26 в температурному інтервалі 873–1573 К представлені в табл. 5.3.

Таблиця 5.3 – Розрахункові значення ΔG_T^0 для хімічних реакцій 1.1–1.26

Номер реакції	Значення ΔG_T^0 реакцій (кДж/моль) при температурі, К							
	873	973	1073	1173	1273	1373	1473	1573
1	2	3	4	5	6	7	8	9
5.1	-266,3	-272,5	-278,5	-284,6	–	–	–	–
5.2	-425,6	-433,9	-442,0	-450,2	–	–	–	–
5.3	-461,6	-469,0	-476,4	-483,7	–	–	–	–
5.4	-300,9	-309,1	-317,3	-325,6	–	–	–	–
5.5	-556,7	-565,3	-573,9	-582,7	–	–	–	–
5.6	-22,5	-22,9	-23,3	-23,8	-24,3	-24,9	-25,5	-26,1
5.7	-107,1	-111,0	-115,0	-119,1	-123,3	-127,5	-131,7	-136,1
5.8	-439,1	-446,1	-453,0	-459,9	–	–	–	–
5.9	-362,4	-370,3	-378,1	-386,0	–	–	–	–
5.10	-120,5	-123,3	-126,0	-128,8	-131,7	-134,6	-137,6	-140,6
5.11	-13,5	-12,3	-10,9	-9,7	-8,4	-7,1	-5,9	-4,6

Продовження таблиці 5.3

1	2	3	4	5	6	7	8	9
5.12	-48,0	-48,9	-49,8	-50,7	-51,6	-52,5	-53,4	-54,4
5.13	-290,4	-292,9	-295,4	-298,1	–	–	–	–
5.14	-301,7	-303,4	-305,2	-307,0	–	–	–	–
5.15	-346,7	-349,2	-351,9	-354,6	–	–	–	–
5.16	-608,9	-615,7	-622,4	-629,1	–	–	–	–
5.17	-178,9	-181,3	-183,7	-186,2	-188,8	-191,6	-194,5	-197,4
5.18	-493,2	-499,8	-506,4	-512,9	–	–	–	–
5.19	-131,1	-131,4	-131,9	-132,5	-133,3	-134,1	-134,9	-135,8
5.20	–	–	–	–	-103,3	-114,3	-125,4	-136,6
5.21	–	–	–	–	-33,1	-38,8	-44,4	-50,1
5.22	–	–	–	–	-113,3	-120,9	-128,6	-136,4
5.23	–	–	–	–	3,8	-1,9	-7,8	-13,6
5.24	–	–	–	–	-128,6	-135,8	-143,0	-150,4
5.25	–	–	–	–	-74,3	-77,9	-81,6	-85,3
5.26	–	–	–	–	-299,9	-306,6	-313,5	-320,7

З огляду на результати термодинамічних розрахунків (табл. 5.3) на першому етапі найбільш ймовірним є утворення муліту з метакаолініту 5.16. Саме 5.16 характеризується найбільшими від'ємними значеннями ΔG_T^0 . Встановлено, що подальше утворення кордієритової фази з компонентів стекол М-1 і М-5 ($\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$, $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ і SiO_2) може переважно відбуватись за участю $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$. Слід відмітити, що кордієрит буде єдиним кінцевим продуктом взаємодії компонентів евтектичних стекол М-1 і М-5 з підшихтовочними компонентами. В температурному інтервалі 1273–1573 К найбільші від'ємні значення ΔG_T^0 ($-299,9 \div -320,7$ кДж/моль) відмічені для реакції утворення кордієриту за участю тридиміту 5.26. В подальшому ймовірним є утворення кордієриту з форстериту $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ і кліноенстатиту $\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$. Форстерит взаємодіє з мулітом за 5.24. У випадку $\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ утворення кордієриту найбільш вірогідне за 5.20 для композиції МК-5. Для композиції МК-1, яка містить як

підшихтовочний компонент Al_2O_3 , утворення кордієриту за участю $\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ може відбуватись за реакцією 5.22 або 5.7. Реакції утворення кордієриту з форстериту і кліноенстатиту за значеннями ΔG_T^0 в температурному інтервалі 1273–1573 К є практично рівноймовірними.

Таким чином, термодинамічними дослідженнями встановлено, що єдиним кінцевим продуктом взаємодії компонентів дослідних стекол М-1 і М-5 з підшихтовочними компонентами є кордієрит. Найбільш ймовірним є утворення кордієриту з мулітової фази, яка є продуктом перетворення метакаолініту.

5.2 Дослідження кордієритових матеріалів з введенням стекол системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

З метою перевірки даних проведених термодинамічних розрахунків були складені кордієритові композиції. Кордієритові композиції МК-1 і МК-5 містили відповідно евтектичні стекла М-1 і М-5. Вміст стекол М-1 і М-5 був однаковим і становив 30 мас.%. Підшихтовочні компоненти вводили у кількості, необхідній для утворення стехіометричного кордієриту. Випал композицій проводили в температурному інтервалі 600 – 1300°C з подальшим рентгенофазовим аналізом продуктів, які отримані (рис. 5.1 та рис.5.2).

Рентгенофазові дослідження підтвердили результати термодинамічних розрахунків. Встановлено, що кінцевий мінералогічний склад композицій МК-1 і МК-5 формується при температурі 1300°C і представлений тільки кордієритом ($d\cdot 10^{10}=8,3; 4,82; 4,04; 3,34; 3,10; 3,00; 2,62; 1,68$ м). Про це свідчить відсутність на рентгенограмах ліній від вихідних і проміжних сполук. Формування кордієритової фази відбувається в декілька етапів. Утворенню кордієритової фази передуює процес перетворення метакаолініту $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ в муліт $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ (5.16) – табл. 5.3. Як наслідок мулітова фаза фіксується в складі композицій МК-1 і МК-5, випалених при температурі 600°C (рис. 5.1 та рис. 5.2). В процесі мулітизації виділяється вільний SiO_2 . В фазовому складі дослідних композицій SiO_2 представлений модифікацією β -кварцу, який формується при охолодженні.

Джерелом вільного SiO_2 в композиції МК-1 також є скло М-1 внаслідок кристалізації (табл. 5.1). Крім того, при температурі 600°C утворюється невелика кількість кордієриту. Утворення кордієритової фази при низькій температурі, очевидно, є наслідком перебігу реакції 5.26 за участю MgO , SiO_2 і $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Про можливість перебігу саме реакції 5.26 свідчить відсутність MgO у фазовому складі дослідних композицій, випалених при 600°C (рис. 5.1 та рис. 5.2).

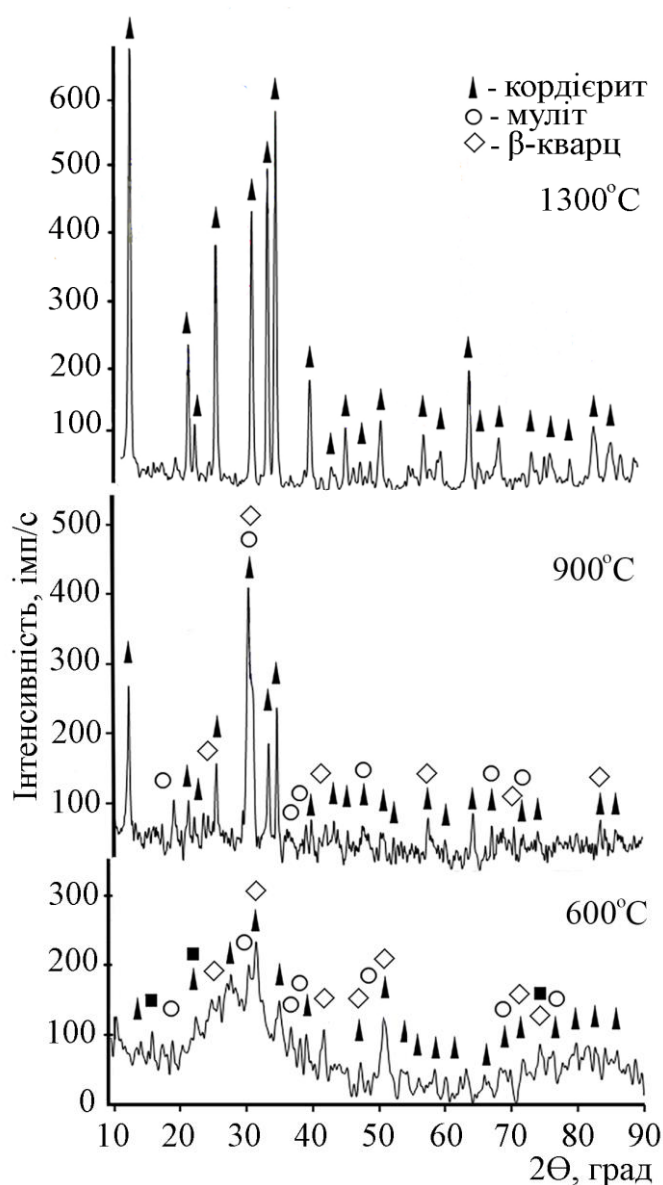


Рисунок 5.1 – Рентгенограми кордієритової композицій МК-1, випаленої при різних температурах

Кордієрит є основною кристалічною фазою композицій МК-1 і МК-5, які випалювали при температурі 900°C. Очевидно, що інтенсивне утворення кордієриту відбувається за участю силікатів магнію ($MgO \cdot SiO_2$, $2MgO \cdot SiO_2$). Кордієритова фаза також формується в наслідок кристалізації дослідних стекол. Крім кордієриту має місце невелика кількість муліту ($d \cdot 10^{10} = 5,34; 3,40; 2,88; 2,67; 1,58$ м). Для композиції МК-1 також фіксується невелика кількість β -кварцу ($d \cdot 10^{10} = 4,22; 3,40; 2,48; 1,55; 1,33$ м) – рис. 5.1. Це свідчить про незавершеність процесів утворення кордієриту при 900°C. Формування кордієриту повністю завершується при температурі 1300°C, про що свідчать результати рентгенофазових досліджень (рис. 5.1 та рис. 5.2).

Таким чином, теоретичні та експериментальні дослідження, дозволили визначити особливості перебігу хімічних реакцій за участю компонентів стекол евтектичних складів MAS системи. Виявлено, що у випадку дотримання стехіометричного співвідношення єдиним кінцевим продуктом взаємодії компонентів евтектичних стекол М-1 і М-5 з підшихтовочними компонентами є кордієрит.

З метою вибору складу скла, який забезпечить отримання щільноспеченої кордієритової кераміки для надвисокочастотних радіопрозорих виробів при мінімальній температурі 1300°C, були приготовлені нові композиції складів МК-1 і МК-5.

В якості сировинних компонентів при складанні кордієритових композицій використовували стекла евтектичних складів М-1 і М-5 в кількості 30,0 мас. %.

Зв'язування компонентів дослідних стекол в кордієритову фазу реалізовували з застосуванням принципу реакційного формування структури шляхом додавання відсутніх компонентів за допомогою кристалічних сполук. Кристалофазовий склад дослідних стекол М-1 і М-5 після їх термічної обробки крім кордієритової фази представлений кліноенстатитом, тридимітом і форстеритом.

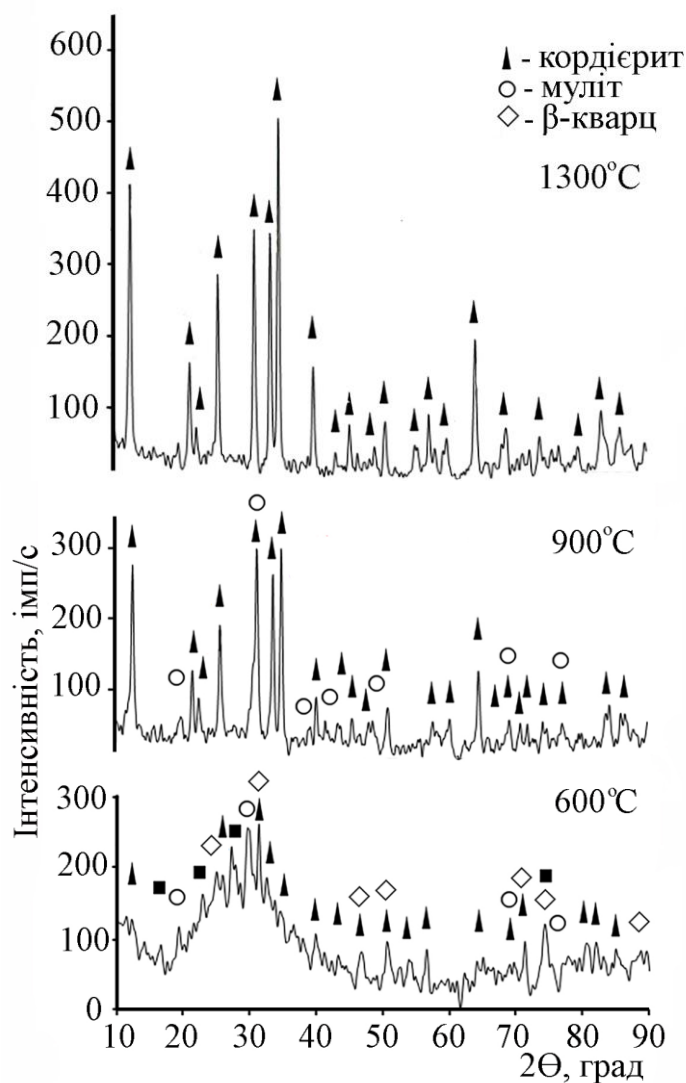
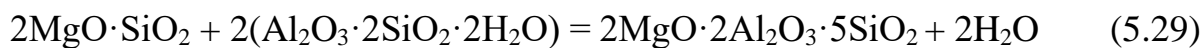
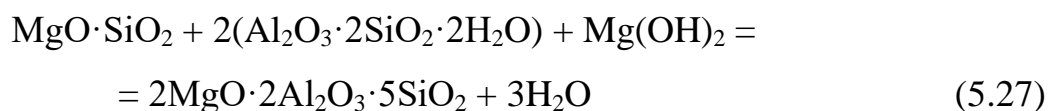


Рисунок 5.2 – Рентгенограми кордієритової композиції МК-5, випаленої при різних температурах

Зв'язування кліноенстатиту, тридиміту і форстериту в кордієриту фазу проводили за наведеними нижче рівняннями реакцій:



З огляду на приведені вище рівняння 5.27 – 5.29 при виготовленні кордієритової кераміки в якості підшихтовочних компонентів застосовували каолін збагачений марки zref-1, магнію гідроксид і глинозем технічний марки Г-0.

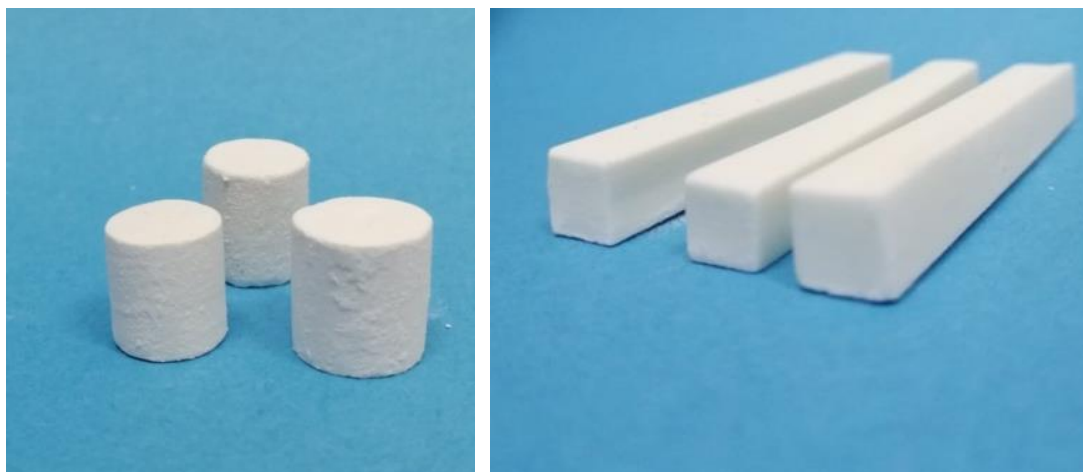
Склади кордієритової кераміки МК-1 і МК-5 наведено в табл. 5.4.

Таблиця 5.4 – Склади дослідної кордієритової кераміки, мас.%

Назва компонентів	Номери складів	
	МК-1	МК-5
Скло М-1	30,0	–
Скло М-5	–	30,0
Каолін збагачений	30,0	30,0
Технічний глинозем	2,8	–
Кордієритовий шамот	16,9	11,6
Шамот каоліновий	13,5	21,2
Магній гідроксид	6,7	5,3

З вихідних компонентів готували керамічні шлікери. З приготовлених шлікерів вологістю 26–27 % відливали зразки в гіпсові форми у вигляді циліндрів ($d = h = 10$ мм), і квадратних ($5 \times 5 \times 50$ мм) штапиків. Висушені зразки (рис. 5.3) випалювали в електричній печі в середовищі повітря згідно заданого температурно-часового режиму. Максимальна температура випалу становила 1300 °С з ізотермічною витримкою протягом 1 год.

Результати вимірювання фізико-технічних властивостей дослідної кераміки (водопоглинання – W , відкритої пористості – P , уявної щільності – ρ , межі міцності на стиск – $\sigma_{ст}$) представлені в табл. 5.5.



а

б

Рисунок 5.3 – Зразки для визначення механічної міцності (а) та ТКЛР (б) кордієритової кераміки

Отримані дані свідчать про те, що кордієритова кераміка МК-1, яка отримана з введенням дослідного MABS скла М-1, має значно вищі показники фізико-технічних властивостей. Випал кераміки МК-1 при температурі 1300°C забезпечує повне спікання матеріалу ($W = 0\%$), а також його високу механічну міцність на стискання ($\sigma_{ст} = 294,5$ МПа) і низький ТКЛР $14,0 \cdot 10^{-7}$ град⁻¹.

Таблиця 5.5 – Результати визначення властивостей кордієритової кераміки МК-1 і МК-5, випаленої при температурі 1300°C

Номер складу	Властивості матеріалів				
	W, %	P, %	ρ , г/см ³	$\sigma_{ст}$, МПа	ТКЛР ₂₀₋₄₀₀ , $\times 10^{-7}$ град ⁻¹
МК-1	0,0	0,0	2,34	294,5	14,0
МК-5	8,7	17,1	2,00	161,5	20,1

В подальшому досліджували склади кордієритової кераміки на основі MABS скла М-1 як надвисокочастотні радіопрозорі матеріали.

5.3 Дослідження надвисокочастотної радіопрозорості кераміки кордієритового складу

5.3.1 Вивчення фізико-технічних властивостей

Для інтенсифікації процесу формування кордієритової фази і спікання кераміки частину компонентів системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ вводили за допомогою MABS скла М-1.

З вихідних компонентів готували керамічні шлікери. З приготовлених шлікерів вологістю 26–27 % відливали зразки в гіпсові форми. Зразки готували у вигляді циліндрів, квадратних і циліндричних штапиків, круглих дисків. Після сушіння випалювали в електричній печі в середовищі повітря згідно заданого температурно-часового режиму. Максимальна температура випалу становила 1250–1350°C з ізотермічною витримкою протягом 1 год.

Для всіх зразків даної кордієритової кераміки були досліджені наступні фізико-технічні властивості: водопоглинання, відкрита пористість, уявна щільність, межа міцності на стискання і ТКЛР.

З метою встановлення впливу фактору концентрації MABS скла М-1 у складі кордієритової кераміки, випаленої в температурному інтервалі 1250–1350°C, на їх фізико-технічні показники був поставлений повний факторний експеримент другого порядку ПФЕ 3². Дослідне скло М-1 вводили у кількості 25–35 мас.% з кроком 5 мас.%. Повний факторний експеримент використовує схему дисперсійного аналізу, в якому при проведенні експерименту реалізуються всі можливі комбінації з рівнів факторів.

Загальна кількість дослідів у плані ПФЕ дорівнює:

$$N = n^q, \quad (5.30)$$

де n – число рівнів факторів;

q – число факторів.

Число рівнів факторів дорівнює 3. Число факторів дорівнює 2 (перший фактор (x_1) – вміст скла М-1, другий фактор (x_2) – температура випалу).

ПФЕ дає можливість визначити коефіцієнти рівняння регресії, які відповідають лінійним ефектам, а також коефіцієнти рівняння регресії, які відповідають всім ефектам взаємодії факторів.

Речовинні склади дослідної кераміки приведені в табл. 5.6. Максимальний вміст скла М-1 був обмежений концентрацією 35 мас.% з огляду на кількість підшихтовочних компонентів, необхідну для зв'язування компонентів скла в кордієритову фазу.

Хімічний склад дослідної кордієритової кераміки (табл. 5.7) змінювався незначно у порівнянні з її речовинним складом.

Таблиця 5.6 – Речовинні склади дослідної кордієритової кераміки, мас.%

Найменування компонентів	Номери складів		
	МК-1(1)	МК-1	МК-1(2)
Скло М-1	25,0	30,0	35,0
Каолін збагачений	30,0	30,0	30,0
Кордієритовий шамот	30,8	16,9	3,1
Шамот каоліновий	6,9	13,5	20,0
Магній гідроксид	5,6	6,7	7,9
Технічний глинозем	2,3	2,8	3,2

Експериментальні значення фізико-технічних властивостей дослідної кордієритової кераміки представлені в табл. 5.8. Графічна інтерпретація отриманих залежностей представлена на рис. 5.4 і рис. 5.5.

Таблиця 5.7 – Хімічні склади дослідної кордієритової кераміки, мас.%

Найменування оксидів	Номери складів		
	МК-1(1)	МК-1	МК-1(2)
SiO ₂	50,12	49,86	49,59
Al ₂ O ₃	34,03	33,85	33,67
MgO	13,45	13,38	13,31
B ₂ O ₃	2,40	2,91	3,44

Аналіз отриманих даних (рис. 5.4 і рис. 5.5) свідчить, що більш значимим фактором, який впливає на фізико-технічні властивості кордієритової кераміки (окрім ТКЛР) є температура випалу, про що свідчать значення коефіцієнтів кореляції R в межах 0,717–0,885.

Підвищення температури випалу кордієритової кераміки до 1300°C дозволяє отримати щільноспечений матеріал з нульовими значеннями водопоглинання і відкритої пористості при вмісті MABS скла М-1 в межах 30–35 мас.%. Як наслідок до максимальних значень зростає уявна щільність кераміки з 1,77–1,87 г/см³ до 2,34–2,37 г/см³ і її межа міцності на стискання з 158–207 МПа до 294–314 МПа.

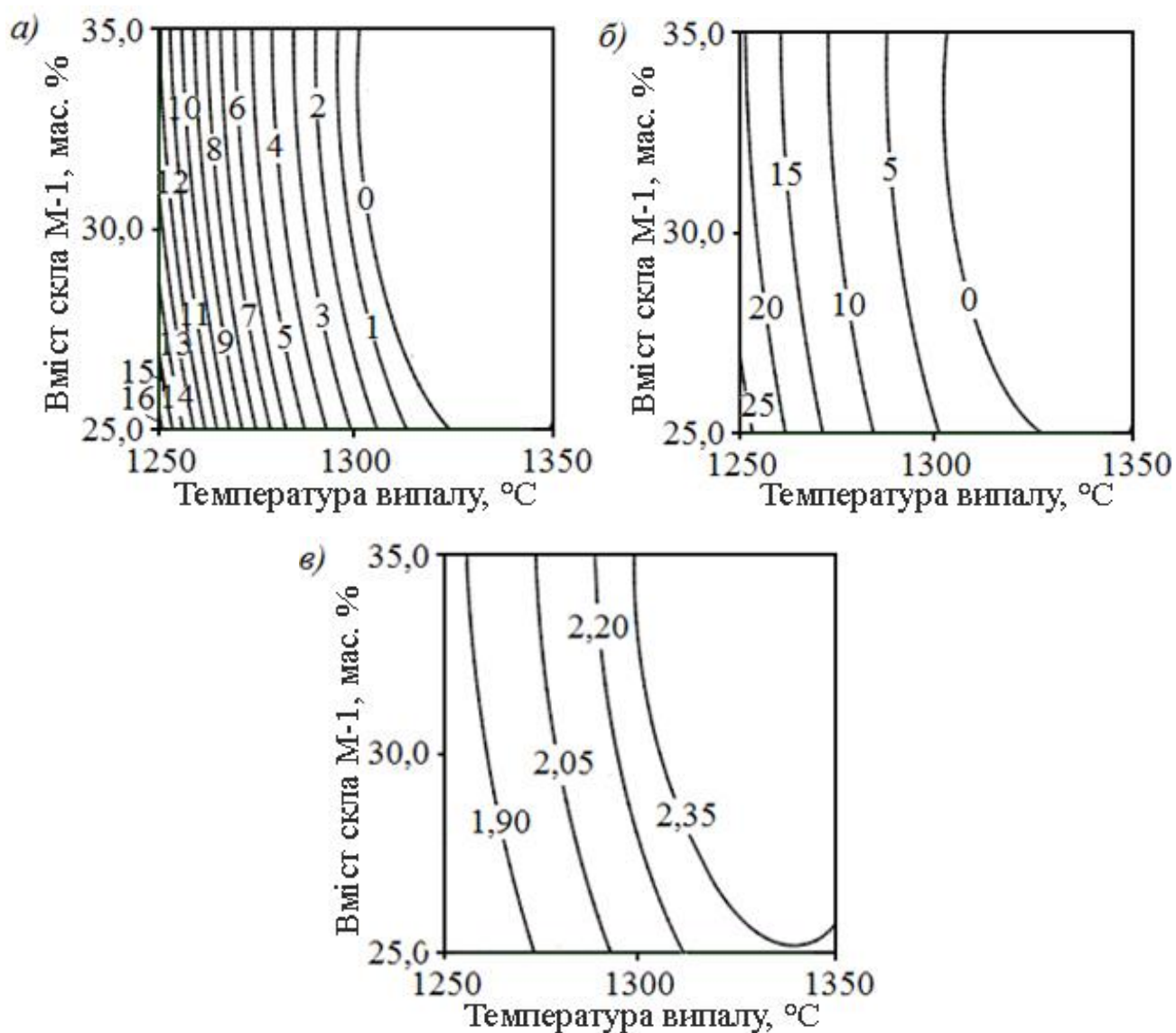
Подальше підвищення температури випалу кордієритової кераміки до 1350°C викликає покращення фізико-технічних показників лише для складу МК-1(1), який містить мінімальну кількість скла М-1 (25 мас.%). При цьому отриманий матеріал, який характеризується нульовими значеннями водопоглинання і відкритої пористості, а також ρ і $\sigma_{ст}$ на рівні 2,33 г/см³ і 283 МПа відповідно. Випал при температурі 1350°C кордієритової кераміки МК-1 і МК-1(2) з вмістом скла М-1 30 мас.% і 35 мас.% відповідно викликає зниження показників її уявної щільності і межі міцності на стискання (дані рис. 5.4 і рис. 5.5).

Таблиця 5.8 – Результати визначення фізико-технічних властивостей кордієритової кераміки, випаленої в температурному інтервалі 1250–1350°C

Номер складу	Вміст скла М-1 (x_1), мас.%	Температура випалу (x_2), °C	Властивості матеріалів				
			W, %	P, %	ρ , г/см ³	$\sigma_{ст}$, МПа	ТКЛР ₂₀₋₄₀₀ , $\times 10^{-7}$ град ⁻¹
МК-1(1)	25,0	1250	16,2	26,5	1,77	158	13,0
		1300	3,0	5,7	2,05	260	13,0
		1350	0,0	0,0	2,33	283	14,0
МК-1	30,0	1250	13,3	22,7	1,80	176	14,0
		1300	0,0	0,0	2,34	294	14,0
		1350	0,0	0,0	2,31	267	14,0
МК-1(2)	35,0	1250	12,2	21,3	1,87	207	14,0
		1300	0,0	0,0	2,37	314	14,0
		1350	0,0	0,0	2,30	260	14,0

Показники властивостей кордієритової кераміки (окрім ТКЛР) залежать від вмісту МABS скла М-1 в межах 25–35 мас.%. Найбільш відчутні зміни фізико-технічних властивостей дослідної кераміки відмічаються зі збільшенням вмісту скла М-1 з 25 мас.% до 30–35 мас.% при температурі випалу 1300°C. При цьому до нульових значень знижуються показники водопоглинання і відкритої пористості матеріалу, а також максимально зростає ρ до 2,34–2,37 г/см³ і $\sigma_{ст}$ до 294–314 МПа.

ТКЛР дослідної кордієритової кераміки, випаленої в температурному інтервалі 1250–1350°C, дещо в більшому ступені залежить від вмісту МABS скла М-1, про що свідчить значення R ТКЛР, $x_1 = 0,655$. В цілому показник ТКЛР розробленої кордієритової кераміки є низьким і становить $(13–14) \cdot 10^{-7}$ град⁻¹, що є важливим для отримання матеріалу з високою термічною стійкістю.



a)– водопоглинання, %; *б)* – відкрита пористість, %; *в)* – уявна щільність, г/см³

Рисунок 5.4 – Вплив концентрації скла МК-1 і температури випалу кордієритової кераміки на її фізико-технічні властивості

В результаті математичної обробки отриманих експериментальних даних (табл. 5.8) були складені рівняння регресії виду:

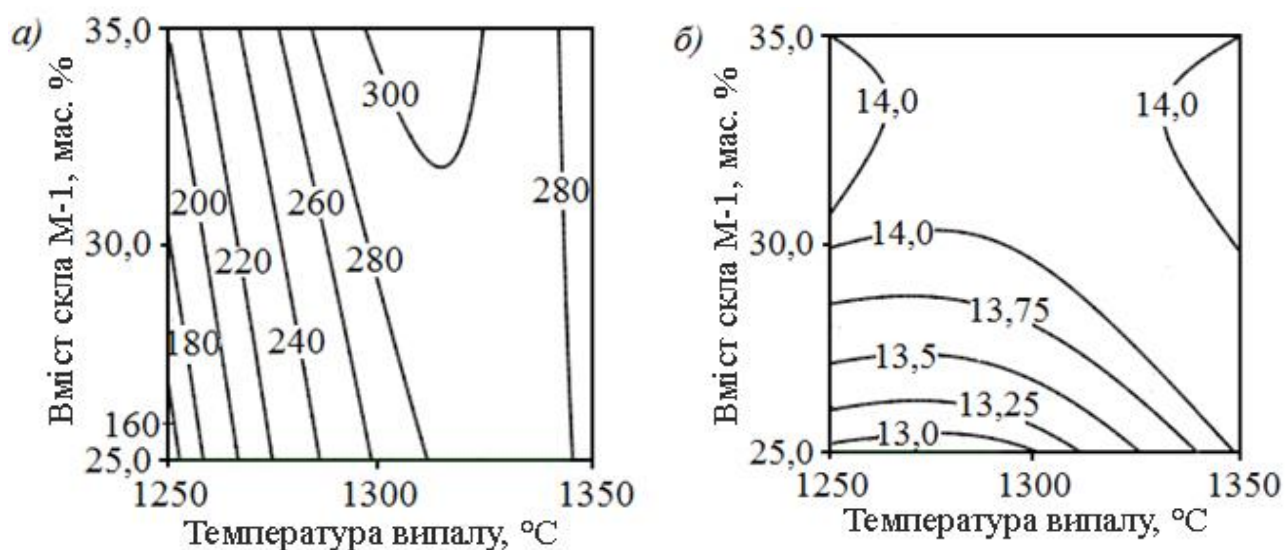
$$\tilde{y} = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_1 x_2 + b_4 \cdot x_1^2 + b_5 \cdot x_2^2, \quad (5.31)$$

де \tilde{y} – розрахункове значення відповідних властивостей;

$b_0, b_1, b_2, b_3, b_4, b_5$ – коефіцієнти регресії;

x_1, x_2 – фактори впливу.

За допомогою пакета прикладних програм для математичних обчислень Mathcad були розраховані коефіцієнти рівняння регресії (табл. 5.9).



а) – межа міцності на стискання, МПа; б) – ТКЛР, $\times 10^{-7}$ град $^{-1}$

Рисунок 5.5 – Вплив концентрації скла М-1 і температури випалу кордієритової кераміки на її фізико-технічні властивості

Таблиця 5.9 – Коефіцієнти рівняння регресії

\tilde{y}	b_0	b_1	b_2	b_3	b_4	b_5
W	4395	-7,353	-6,447	0,004	0,032	0,00238
P	7227	-10,363	-10,635	0,0052	0,054	0,00394
ρ	-139,383	0,266	0,206	-0,00013	-0,0014	-0,000076
$\sigma_{ст}$	-4731	94,65	70,095	-0,073	0,049	-0,026
ТКЛР	69,222	2,167	-0,14	-0,001	-0,013	0,00006667

Після підстановки відповідних коефіцієнтів (табл. 5.10) у рівняння (5.31) отриманий комплекс рівнянь (5.32–5.36) – математична модель щодо визначення основних техніко-експлуатаційних властивостей в залежності від вмісту окремих компонентів та технологічних параметрів виготовлення кераміки на основі кордієриту для носових антенних обтічників. Модель описує взаємозв'язок фізико-технічних властивостей (W, P, $\sigma_{ст}$, ρ , ТКЛР₂₀₋₄₀₀) кордієритової кераміки з

концентрацією скла М-1 у складі дослідної кордієритової кераміки (x_1) та температурою її випалу (x_2):

$$W = 4395 - 7,353 \cdot x_1 - 6,447 \cdot x_2 + 0,004 \cdot x_1 \cdot x_2 + 0,032 \cdot x_1^2 + 0,00238 \cdot x_2^2, \\ (R_{W, x_1} = 0,148; R_{W, x_2} = 0,879; \Delta W = 0,18\%); \quad (5.32)$$

$$\Pi = 7227 - 10,363 \cdot x_1 - 10,635 \cdot x_2 + 0,0052 \cdot x_1 \cdot x_2 + 0,054 \cdot x_1^2 + \\ + 0,00394 \cdot x_2^2, (R_{\Pi, x_1} = 0,137; R_{\Pi, x_2} = 0,885; \Delta \Pi = 0,4\%); \quad (5.33)$$

$$\rho = -139,383 + 0,266 \cdot x_1 + 0,206 \cdot x_2 - 0,00013 \cdot x_1 \cdot x_2 - 0,0014 \cdot x_1^2 - \\ - 0,000076 \cdot x_2^2, (R_{\rho, x_1} = 0,222; R_{\rho, x_2} = 0,853; \Delta \rho = 0,03 \text{ г/см}^3); \quad (5.34)$$

$$\sigma_{\text{ст}} = -4731 + 94,65 \cdot x_1 + 70,095 \cdot x_2 - 0,073 \cdot x_1 \cdot x_2 + 0,049 \cdot x_1^2 - \\ - 0,026 \cdot x_2^2, (R_{\sigma_{\text{ст}}, x_1} = 0,214; R_{\sigma_{\text{ст}}, x_2} = 0,717; \Delta \sigma_{\text{ст}} = 7,9 \text{ МПа}); \quad (5.35)$$

$$\text{ТКЛР}_{20-400} = 69,222 + 2,167 \cdot x_1 - 0,14 \cdot x_2 - 0,001 \cdot x_1 \cdot x_2 - 0,013 \cdot x_1^2 + 6,667 \cdot 10^{-5} \cdot x_2^2 \\ (R_{\text{ТКЛР}, x_1} = 0,655; R_{\text{ТКЛР}, x_2} = 0,327; \Delta \text{ТКЛР} = 0,36 \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}). \quad (5.36)$$

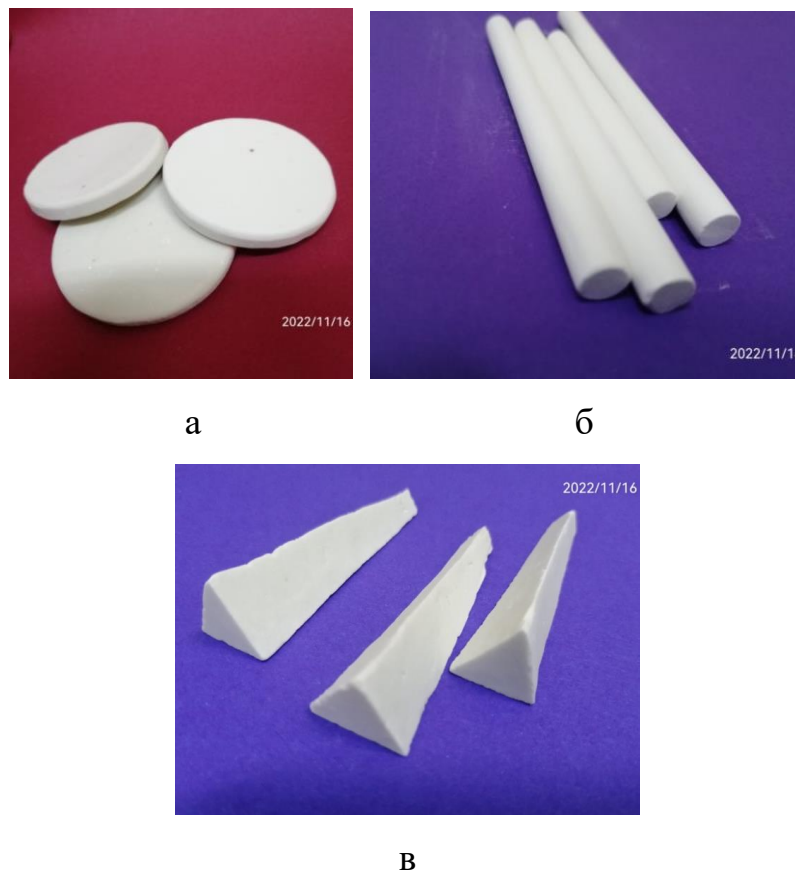
де $R(y_i, x_i)$ – коефіцієнт кореляції, який відображає вплив відповідного фактору на визначену властивість;

Δy_i – похибка дослідів відповідної властивості.

Для зразків кордієритової кераміки (рис. 5.6), які характеризувались комплексом найвищих фізико-технічними показників, досліджували діелектричні властивості (діелектричну проникність (ϵ), тангенс кута діелектричних втрат ($\text{tg}\delta$)), термічну стійкість (θ) і вогнетривкість (B).

Результати досліджень зведені в табл. 5.10.

Основними показниками властивостей надвисокочастотної радіопрозорі кераміки є малі діелектричні втрати ($\tan\delta = 10^{-2} \div 10^{-5}$, $\epsilon < 10$) на частотах 3–30 ГГц [170]. Як правило, керамічні матеріали характеризуються незначними змінами діелектричних властивостей в зазначеному діапазоні частот.



а – зразки для визначення діелектричної проникності (ϵ) і тангенсу кута діелектричних втрат ($\tan\delta$), б – зразки для визначення термічної стійкості (θ), в – зразки для визначення вогнетривкості (В)

Рисунок 5.6 – Фотографії зразків кордієритової кераміки для визначення показників фізико-технічних властивостей

Тому вимірювання діелектричних властивостей проводили на одній з основних функціональних частот 10^{10} Гц (10 ГГц), при якій переважно здійснюється експлуатація виробів даного виду.

Встановлено, що розроблена кордієритова кераміка складів МК-1(1), МК-1 і МК-1(2), випалена при температурах відповідно 1350°C і 1300°C , володіє

низькою відносною діелектричною проникністю $\varepsilon = 4,3$. Дослідна кордієритова кераміка також характеризується низькими значеннями $\text{tg}\delta$, які практично не змінюються в залежності від складу і дорівнюють 0,001 при точності вимірювання $\pm 3 \cdot 10^{-4}$.

Фотографії зразків дослідної кордієритової кераміки після визначення їх вогнетривкості (рис. 5.7).



а

б

а – зразки після випробування при температурі 1350°C; б – зразки після випробування при температурі 1380°C

Рисунок 5.7 – Фотографії зразків кордієритової кераміки після визначення їх вогнетривкості

Таблиця 5.10 – Результати визначення діелектричних властивостей, термічної стійкості і вогнетривкості кордієритової кераміки

Номер складу	Температура випалу, °C	Властивості матеріалів			
		ε	$\text{tg}\delta$	θ , °C	B , °C
МК-1(1)	1350	4,3	0,001	900	1370
МК-1	1300	4,3	0,001	900	1350
МК-1(2)	1300	4,3	0,001	900	1350

Розроблена кордієритова кераміка характеризується високим показником термічної стійкості 900°C, який не залежить від речовинного складу матеріалу, що

досліджувався. Крім того, кордієритова кераміка має достатньо високу вогнетривкість. Для кераміки складу МК-1(1), який містить мінімальну кількість MABS скла М-1, вогнетривкість становить 1370°C. Зі збільшення вмісту MABS скла в складі кордієритової кераміки до 30–35 мас.%, її вогнетривкість знижується до 1350°C.

5.3.2 Вивчення фазового складу і мікроструктури

Результати рентгенофазового аналізу (рис. 5.8–5.10) показали, що якісний мінералогічний склад дослідної кордієритової кераміки, синтезованої з додаванням MABS скла М-1, представлений тільки кордієритовою фазою. Причому α -кордієрит у повній мірі формується вже при температурі 1250°C, про що свідчить висока інтенсивність основних дифракційних максимумів, які йому відповідають ($d \cdot 10^{-10} = 8,16; 4,01; 3,30; 3,09; 3,00; 1,68$ м), а також відсутність інших кристалічних фаз (рис. 5.8–5.10). З підвищенням вмісту MABS скла М-1 з 25 мас.% (склад МК-1(1)) до 35 мас.% (склад МК-1(2)) спостерігається відчутне зниження інтенсивності основних дифракційних максимумів α -кордієриту (рис. 5.8, рис. 5.9). Зазначену рентгенівську картину можна пояснити збільшенням вмісту скловидної фази в системі, що наглядно ілюструється даними скануючої електронної мікроскопії (рис. 5.11 і рис. 5.12).

Мікроструктура зразків дослідної кордієритової кераміки МК-1(1), випаленої при температурі 1250°C, утворена дрібними кристалами кордієриту неправильної форми, але з чітко вираженими контурами. Розмір кристалічної фази переважно складає 0,5–1,0 мкм. Ці кристали щільно з'єднані між собою за допомогою скловидної фази (рис. 5.11 а). При збільшенні вмісту MABS скла М-1 до 35 мас.% (склад МК-1(2)) мікроструктура кераміки представлена ізотропною масою, яка відрізняється більшою кількістю склофази у порівнянні з керамікою МК-1(1).

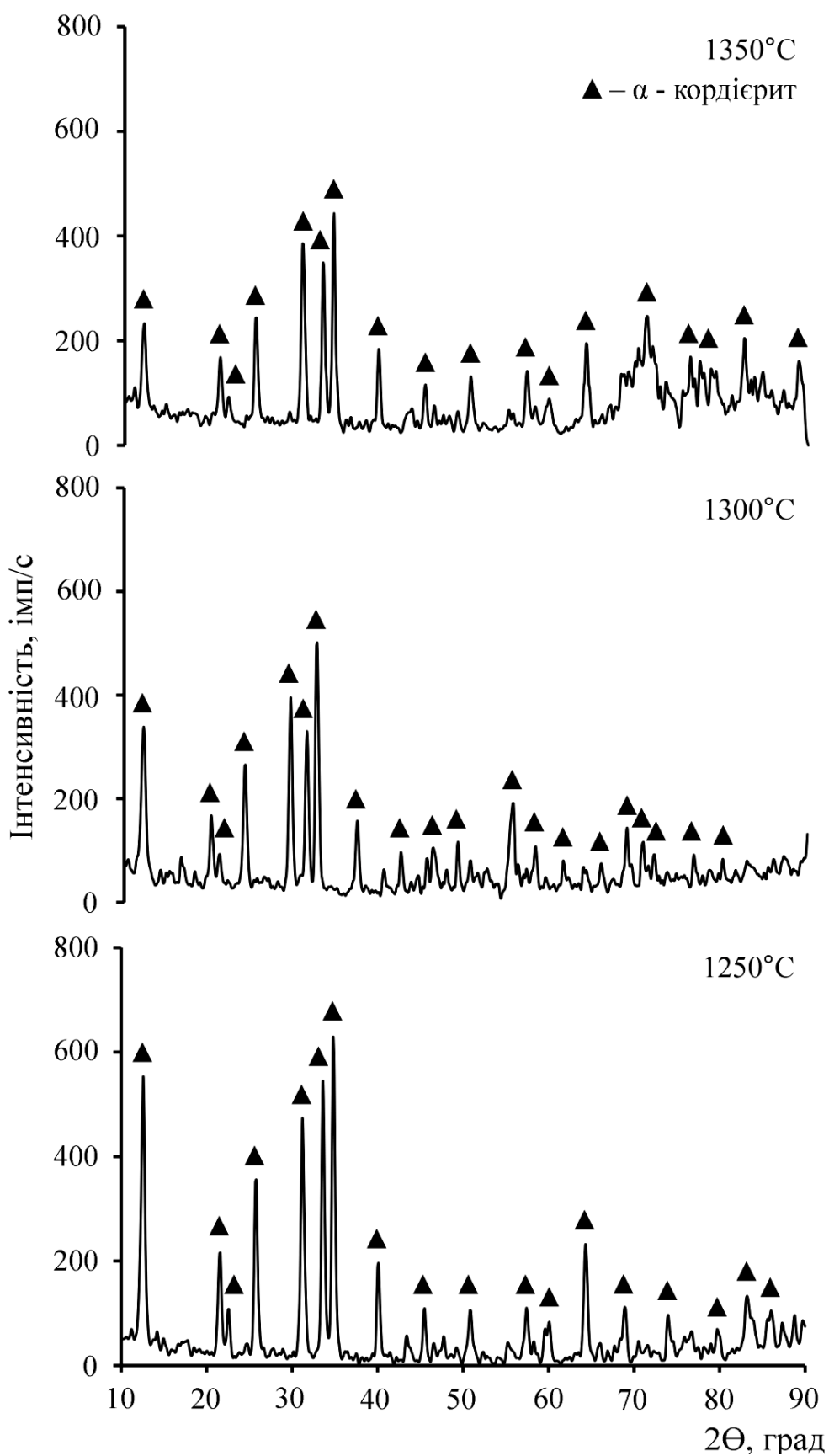


Рисунок 5.8 – Рентгенограми дослідної кордієритової кераміки МК-1(1), випаленої при різних температурах

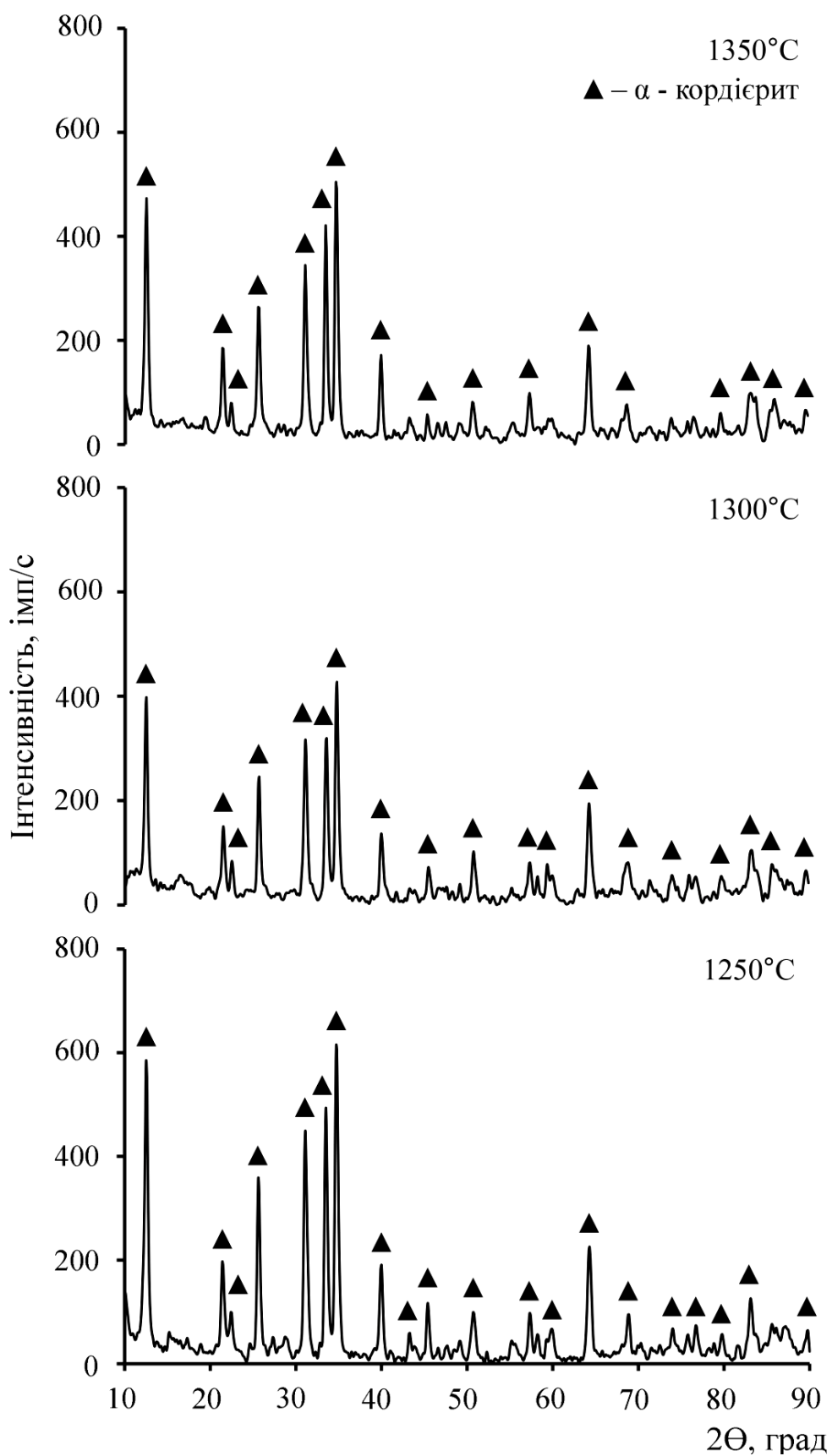


Рисунок 5.9 – Рентгенограми дослідної кордієритової кераміки МК-1, випаленої при різних температурах

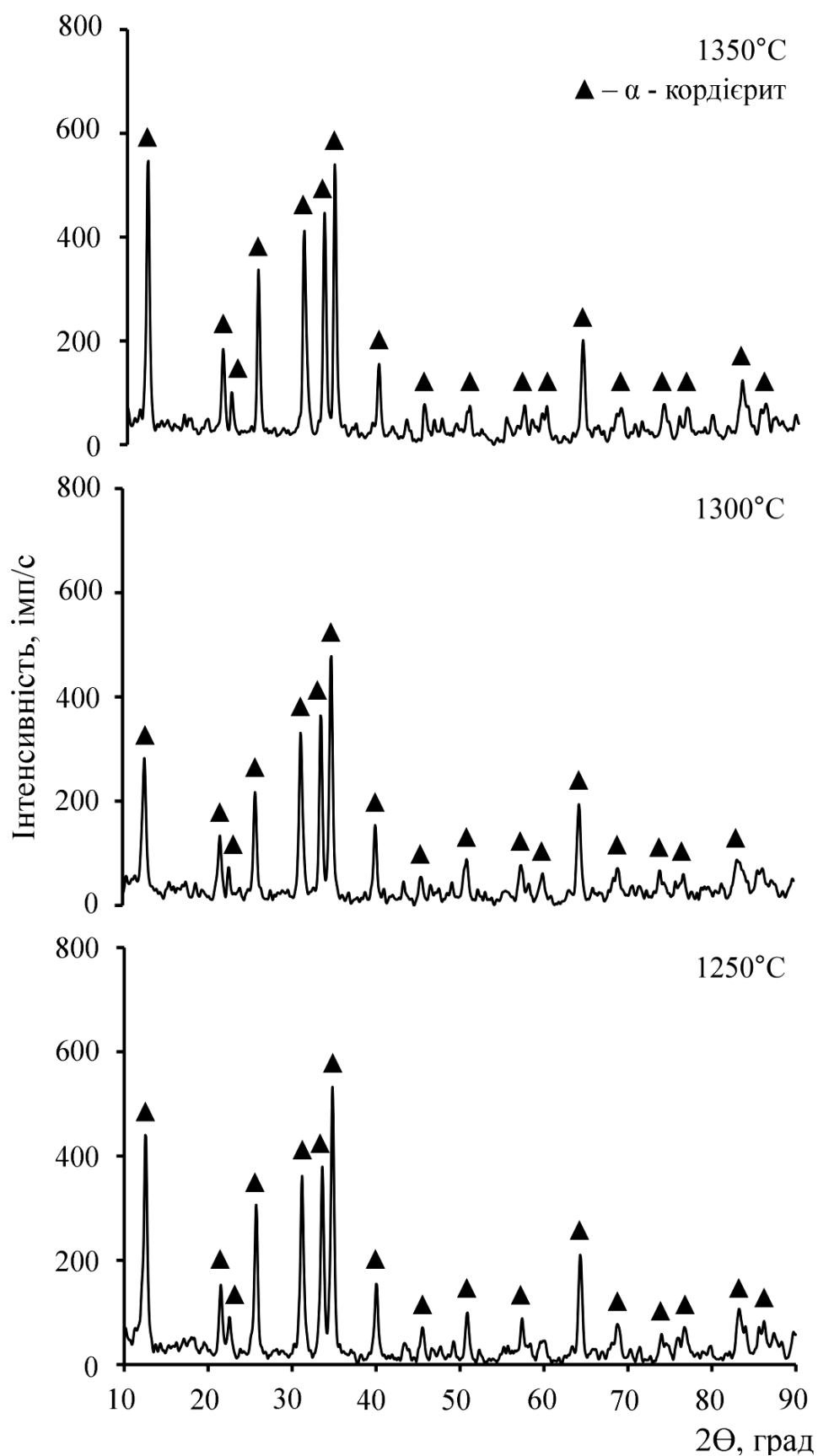
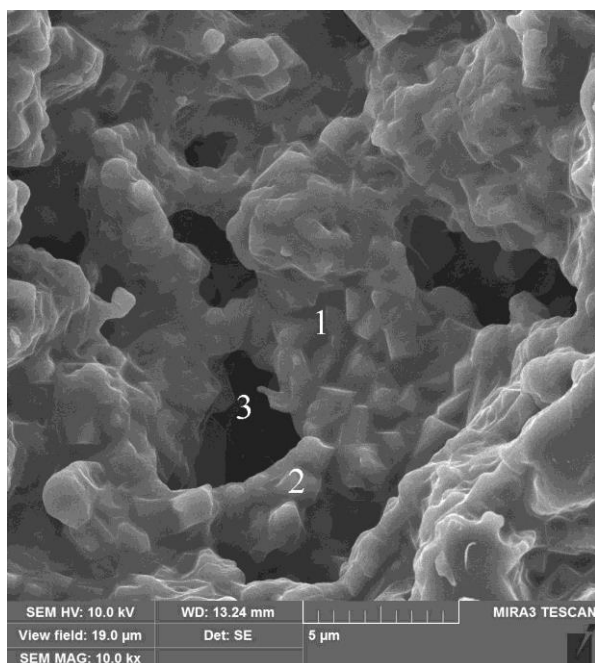


Рисунок 5.10 – Рентгенограми дослідної кордієритової кераміки МК-1(2), випаленої при різних температурах

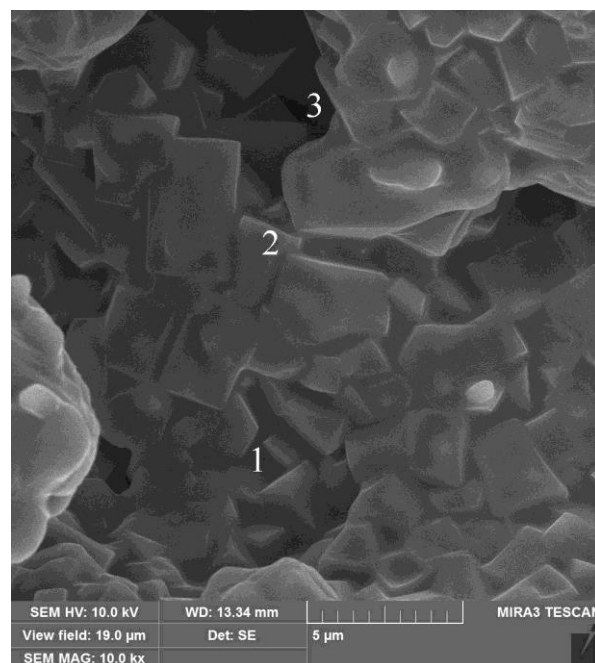
При цьому можна розрізнити кристали кордієритової фази, які переважно мають розмір 0,5–1,0 мкм (рис. 5.12 а). Проте вміст і активність скловидної фази, яка формується при температурі 1250°C, є недостатніми для заповнення об'ємного простору системи. В результаті матеріал відрізняється великою кількістю пор. Переважають пори розміром 2–5 мкм, окремі досягають розмірів 9–10 мкм.

Підвищення температури випалу кордієритової кераміки до 1300°C викликає суттєве зниження інтенсивності дифракційних максимумів α -кордієриту для всіх дослідних складів (див. дані рис. 5.8–5.10). Це можна зв'язати зі збільшенням об'єму скловидної фази в структурі кераміки та зменшенням кількості кристалів кордієриту за рахунок зростання їх розміру, що підтверджується даними електронної мікроскопії. Розмір часток кристалічної фази кордієритової кераміки МК-1(1) зростає переважно до 1,5–3,0 мкм. Також зустрічаються окремі кристали кордієриту розміром 4,0–5,0 мкм (рис. 5.11 б). При цьому мікроструктура кордієритової кераміки не є щільною (присутні окремі пори).

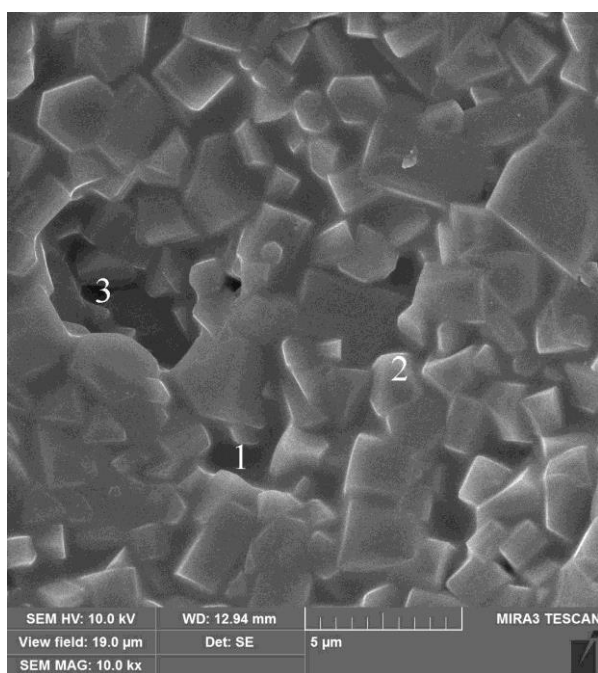
Спикання кераміки МК-1(2), яка містить 35 мас.% скла М-1, при 1300°C дозволяє отримувати однорідну монолітну мікроструктуру матеріалу. Мікроструктура утворена рівномірно розподіленими плоскопризматичними кристалами кордієриту тригональної, тетрагональної і пентагональної форми, проміжки між якими повністю заповнені скловидною фазою (рис. 5.12 б). Переважний розмір кристалічної фази 1–3 мкм. Зустрічаються окремі кристали з граничним розміром 4 мкм. Така мікроструктура забезпечує найбільш оптимальний комплекс фізико-технічних показників серед зразків дослідної кордієритової кераміки.



а



б

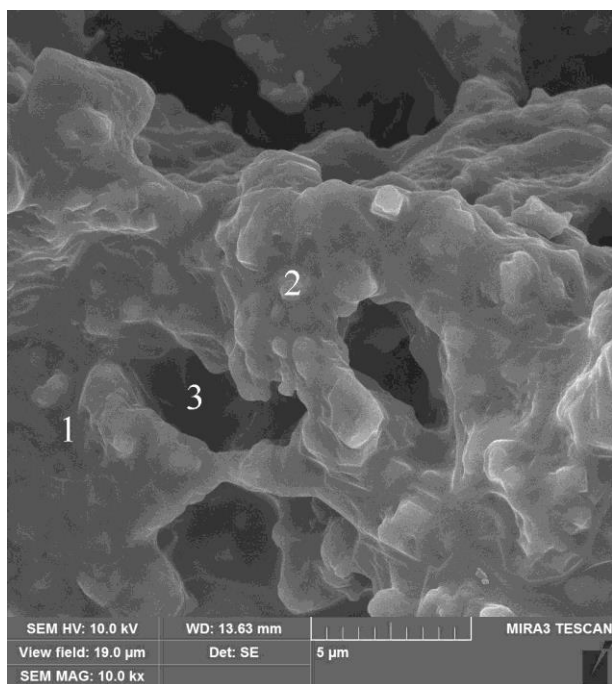


в

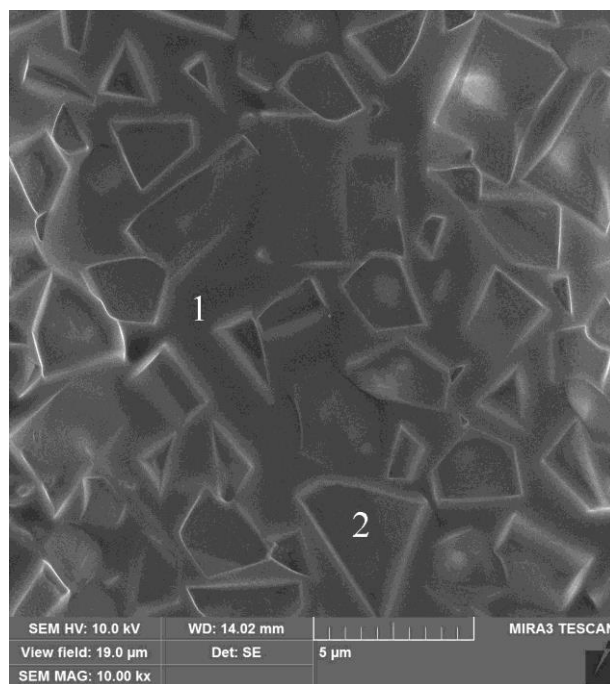
1 – склофаза; 2 – кордієрит; 3 – пора;

а – 1250°C, б – 1300°C, в – 1350°C;

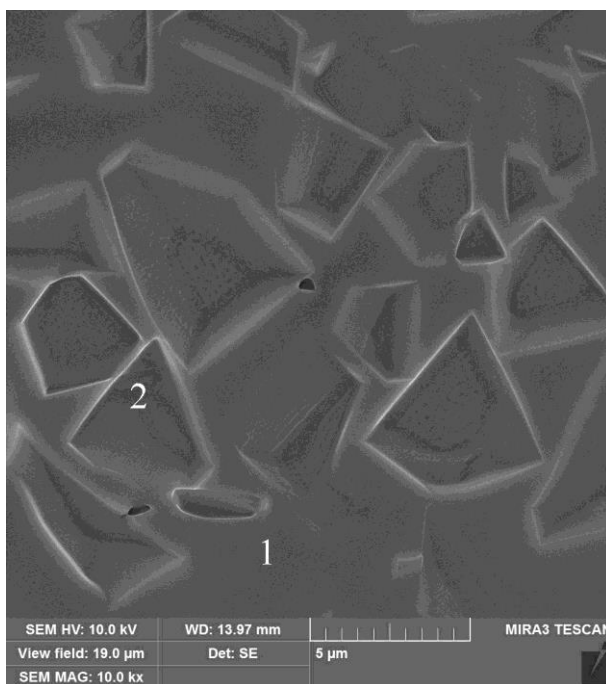
Рисунок 5.11 – СЕМ мікрофотографії зразків кордієритової кераміки, МК-1(1), випаленої при різних температурах



а



б



в

1 – склофаза; 2 – кордієрит; 3 – пора;
а – 1250°C, б – 1300°C, в – 1350°C;

Рисунок 5.12 – СЕМ мікрофотографії зразків кордієритової кераміки, МК-1(2), випаленої при різних температурах

Для дослідної кераміки складу МК-1(1), яка містить мінімальну кількість скла М-1 (25 мас.%), з підвищенням температури випалу до 1350°C характерне подальше зниження інтенсивності дифракційних максимумів α -кордієриту (рис. 5.8). Для дослідної кераміки складів МК-1 і МК-1(2), навпаки, дифракційна картина α -кордієриту посилюється (рис. 5.9 і рис. 5.10).

За температурі 1350°C для кордієритової кераміки МК-1(1) за даними електронної мікроскопії відмічається формування щільної дрібнокристалічної мікроструктури. Кордієритова фаза переважно представлена тетрагональними і гексагональними плоскопризматичними кристалами розміром 1,0–2,0 мкм. Ці кристали чітко сформовані і міцно сполучені між собою за допомогою скловидної фази (рис. 5.11 в). Кераміка МК-1(2), навпаки, відрізняється збільшенням розміру і зменшенням кількості кристалів кордієритової фази при підвищенні температури до 1350°C внаслідок зниження в'язкості склорозплаву. Окремі кристали кордієриту виростають до 6 мкм (рис. 5.12 в).

Як наслідок суттєво знижується межа міцності на стискання кордієритової кераміки (див. дані табл. 5.8, рис. 5.5 а).

Таким чином, шляхом введення до складу кордієритової кераміки частини компонентів $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (MAS) системи за допомогою порівняно легкоплавкого MABS скла М-1 суттєво інтенсифікуються процеси мінералоутворення і спікання керамічних матеріалів. Єдиною кристалічною фазою дослідної кераміки є α -кордієрит, який і формує її структурну матрицю. Кристали кордієритової фази після термічної обробки кераміки в оптимальних умовах (максимальна температура випалу 1300–1350°C) формуються у вигляді плоских призм правильної форми з розміром переважно 1–3 мкм. Проміжки між кристалами кордієриту повністю заповнені скловидною фазою, яка забезпечує їх міцне сполучення і як наслідок однорідну і щільну мікроструктуру матеріалу.

В результаті виконання даного розділу розроблений хімічний та речовинний склад кераміки на основі кордієриту для носових антенних обтічників, яка володіє наступними властивостями: нульовими значеннями водопоглинання і відкритої пористості, уявною щільністю (2,33–2,37 г/см³), механічною міцністю на

стискання (294–314 МПа), термостійкістю (900°C), вогнетривкістю (1350–1370°C). За рівнем діелектричної проникності (4,3) і діелектричних втрат (0,001) розроблена кераміка відповідає вимогам до сучасних діелектричних матеріалів.

5.4 Висновки до 5-го розділу

1. Проведеними термодинамічними розрахунками визначені умови утворення кордієритової фази для реакцій в інваріантних точках системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Встановлено, що кордієрит є єдиним кінцевим продуктом взаємодії компонентів стекол евтектичних складів М-1 і М-5 з підшихтовочними компонентами. Найбільш ймовірним є утворення кордієриту з мулітової фази, яка є продуктом перетворення метакаолініту. Рентгенофазовими дослідженнями повністю підтверджені результати термодинамічного аналізу, а саме: у випадку дотримання стехіометричного співвідношення єдиним кінцевим продуктом взаємодії компонентів дослідних евтектичних стекол MAS системи з підшихтовочними компонентами є кордієрит. Вивчені особливості перебігу реакцій утворення кордієриту є передумовою для отримання низькотемпературної щільноспеченої кордієритової кераміки та дозволяють управляти її фазовим складом, мікроструктурою і властивостями. При цьому суттєво скорочується об'єм проведених енергоємних експериментальних досліджень.

2. Встановлений взаємозв'язок фізико-технічних властивостей кордієритової кераміки з технологічними параметрами її виготовлення (температурою випалу, вмістом МABS скла). Визначені найбільш раціональні з точки зору досягнення комплексу високих техніко-експлуатаційних показників речовинні склади кордієритової кераміки, які містять розроблене МABS скло М-1 у кількості 30–35 мас.% і дозволяють проводити її випал при низькій температурі 1300°C.

3. Кордієритова кераміка, яка одержана при низькій температурі 1300–1350°C, володіє комплексом високих фізико-технічних показників: нульовими

значеннями водопоглинання і відкритої пористості, що обумовлює їх високу уявну щільність ($2,33\text{--}2,37\text{ г/см}^3$) і механічну міцність на стискання $294\text{--}314\text{ МПа}$. За рівнем діелектричної проникності ($\epsilon = 4,3$) і діелектричних втрат ($\text{tg}\delta = 0,001$) розроблена кераміка відповідає вимогам до сучасних діелектричних матеріалів. Комплекс високих фізико-технічних показників дозволить використовувати розроблену кордієритову кераміку в якості радіопрозорих надвисокочастотних матеріалів для авіаційної та ракетної техніки, зокрема носових антенних обтічників радіокерованих ракет.

Результати досліджень, приведених у цьому розділі, розглянуті в роботах [183–186].

РОЗДІЛ 6

НАДВИСОКОЧАСТОТНА РАДІОПРОЗОРА КЕРАМІКА ЦЕЛЬЗІАНОВОГО СКЛАДУ

Для досягнення високотемпературної стійкості радіопрозорих склокристалічних і керамічних матеріалів доцільним є використання безлужних алюмосилікатних систем, зокрема $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$.

Матеріали зазначеної системи можуть володіти одночасно низькими значеннями діелектричних характеристик, високими показниками термічної стійкості, а також стійкістю до дії високих температур (вище 1400°C). Досягнення комплексу необхідних фізико-хімічних показників можливе завдяки властивостям основної кристалічної фази – моноклінного цельзіану ($\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Температура плавлення чистого мінералу цельзіану становить 1740°C . Це значно перевищує температури плавлення евкриптиту і сподумену (1380°C), а також кордієриту (1465°C), на основі яких синтезують технічні ситали і склокераміку для промислового застосування. Крім того, моноклінний цельзіан характеризується низькими значеннями діелектричних характеристик ($\epsilon = 7,0-7,2$; $\text{tg}\delta = (0,1-3,0) \cdot 10^{-3}$) і $\text{ТКЛР} = 27 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ [187].

Враховуючи вище зазначене, склокристалічні і керамічні матеріали цельзіанового складу можуть бути успішно використані для виготовлення високочастотних виробів радіотехнічного призначення, стійких до дії екстремально високих температур.

Для задовільного спікання цельзіанової кераміки, яка отримана за порошковою технологією з традиційних сировинних матеріалів (барій карбонату, каоліну, алюміній і кремній(IV) оксидів), необхідно проводити випал при температурі вище 1450°C [76]. В той же час щільна структура матеріалів є критичним фактором при їх застосуванні в якості радіопрозорих.

Для отримання щільної структури цельзіанової кераміки вводять модифікуючі добавки, які діють за різними механізмами, інтенсифікуючи процес спікання при більш низьких температурах. Проте, такі добавки не дозволяють

досягти комплексу високих фізико-технічних показників. Так нами в розділі 4.1 для досягнення нульових показників пористості цельзіанової кераміки до її складу додатково вводили LABS скло S сподуменового складу. Як наслідок, синтезований щільноспечений матеріал, який відрізняється низьким ТКЛР $(23,5-24,8) \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ та високою міцністю на стискання (202–242 МПа). Проте, показник вогнетривкості (1460°C) є недостатньо високим.

З огляду на вище викладене, створення більш досконалого і енергоефективного технологічного прийому при розробці щільноспечених матеріалів цельзіанового складу є актуальним. Тому нами був використаний технологічний прийом, який успішно себе зарекомендував у випадку отримання щільноспеченої кордієритової кераміки. При цьому частину компонентів цельзіанової кераміки планували вводити за рахунок порівняно легкоплавкого скла евтектичного складу в псевдопотрійній системі BAS. Змінюючи вміст скла можна регулювати мікроструктуру і фазовий склад цельзіанової кераміки.

В розділі 3.3 запропонований хімічний склад стекел для виготовлення щільноспеченої радіопрозрадної кераміки цельзіанового складу, які були обрані в евтектичних точках BAS системи (рис. 3.8) з додаванням B_2O_3 і наступними межами вмісту компонентів, мас. %: BaO 52,7–57,3; Al_2O_3 9,1–13,2; B_2O_3 9,1; SiO_2 20,4–29,1. Крім цельзіанової фази продуктами кристалізації розроблених BABS стекел також є різні силікати барію, які будуть вихідними компонентами в твердофазних реакціях утворення цельзіану.

Реалізація зазначеного вище підходу при синтезі цельзіанової кераміки потребує проведення значної кількості енергоємних експериментальних досліджень. Тому для обґрунтованого вибору розроблених BABS стекел в якості компонентів низькотемпературної цельзіанової кераміки необхідно визначити термодинамічні умови утворення цельзіанової фази в евтектичних точках системи $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$.

Враховуючи те, що евтектичні точки 4–6 (рис. 3.8) крім цельзіану представлені різними силікатами барію, існує велика кількість варіантів перебігу хімічних реакцій при взаємодії компонентів скла з кристалічними наповнювачами.

Це визначає доцільність використання термодинамічних досліджень як ефективного методу оцінки ймовірності перебігу хімічних та фізико-хімічних процесів. При цьому значною мірою скорочується обсяг енергоємних експериментальних досліджень.

6.1 Термодинамічні дослідження реакцій утворення цельзіанової фази в евтектичних точках оксидної системи $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

Єдиною термодинамічно стійкою потрійною сполукою в BAS системі є цельзіан. Термодинамічний аналіз утворення цельзіанової фази проводили для реакцій за участю подвійних сполук $2\text{BaO}\cdot 3\text{SiO}_2$, $\text{BaO}\cdot \text{SiO}_2$ і $2\text{BaO}\cdot \text{SiO}_2$. Такі силікати барію є продуктами кристалізації стекол евтектичних складів (В-4, В-5 і В-6) BAS системи. Вихідними компонентами хімічних реакцій також були $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$, Al_2O_3 і SiO_2 (табл. 6.1).

Таблиця 6.1 – Сполуки, які є вихідними компонентами реакцій в цельзіанових композиціях

Номери композицій і вихідні компоненти для синтезу		
СВ-4	СВ-5	СВ-6
Скло В-4 ($2\text{BaO}\cdot \text{SiO}_2$) ¹ , $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$, Al_2O_3 , SiO_2	Скло В-5 ($\text{BaO}\cdot \text{SiO}_2$, $2\text{BaO}\cdot \text{SiO}_2$) ¹ , $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$, Al_2O_3 , SiO_2	Скло В-6 ($\text{BaO}\cdot \text{SiO}_2$, $2\text{BaO}\cdot 3\text{SiO}_2$) ¹ , $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$, Al_2O_3 , SiO_2
¹⁾ зазначені фази, які наряду з $\text{BaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ є продуктами кристалізації стекол В-4, В-5 і В-6		

Термодинамічні розрахунки ΔG_T^0 проводили в інтервалі температур 873–1173 К. Температурний інтервал, в якому проводили термодинамічні розрахунки реакцій, був обмежений максимальною температурою існування сполуки $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ (1173 К). Метакаолініт виступав в якості однієї з основних вихідних сполук в реакціях утворення цельзіану. Крім того, враховували поліморфне перетворення α -кварц \rightarrow α -тридиміт, яке відбувається при температурі 870°C.

В літературі відсутні термодинамічні константи для мінералів, які є продуктами кристалізації дослідних стекол, у склоподібному стані. Тому використовували термодинамічні дані кристалічних сполук. Незначна різниця між термодинамічними константами для різних силікатів в кристалічному і склоподібному стані не призводить до помітних змін кінцевого результату.

Значення термодинамічних констант вихідних індивідуальних сполук і кінцевих продуктів хімічних реакцій при стандартній температурі приведені в табл. 6.2. Результати розрахунків ΔG_T^0 для хімічних реакцій 6.1–6.21 в температурному інтервалі 873–1173 К представлені в табл. 6.3.

Результати термодинамічних розрахунків (табл. 6.3) показали, що утворення цельзіанової фази з компонентів евтектичних стекол ВАС системи найбільш ймовірне при взаємодії безпосередньо з $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Значення ΔG_T^0 реакцій 6.1, 6.7 і 6.10 свідчать про те, що цельзіан є єдиним кінцевим продуктом взаємодії вихідних компонентів. Найменші значення ΔG_T^0 (–1385÷–1744 кДж/моль) в температурному інтервалі 873–1173 К характерні для утворення цельзіану з $2\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$ за реакцією 6.10. В подальшому ймовірним є утворення цельзіану за участю $2\text{BaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ (реакція 6.7) і $\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$ (реакція 6.1).

Таблиця 6.2 – Вихідні термодинамічні константи

Сполуки	$-\Delta H_{298,15}^0$, кДж/моль	$-\Delta G_{298,15}^0$, кДж/моль	$S_{298,15}^0$, Дж/моль·К	$C_p = a + b \cdot T + c \cdot T^{-2}$, Дж/моль·К		
				a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$
BaSi_2O_5	2532,94	2395,8	154,05	172,8	13,08	–28,96
$\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$	4196,34	3973,64	266,23	211,52	38,43	–0,7
BaSiO_3	1629,10	1545,00	112,18	102,56	24,69	0
Ba_2SiO_4	2298,24	2184,39	182,89	144,42	33,49	0
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	1637,98	1542,12	52,54	106,68	17,79	–25,5
α -кварц	911,50	857,08	41,86	60,32	8,13	0
α -тридиміт	905,98	852,19	43,53	57,10	11,05	0
$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	3316,15	3102,29	124,24	229,68	36,84	–14,57
$\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$	6857,09	6462,90	251,16	485,16	46,88	–154,88
$\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	4257,77	4196,64	205,04	287,39	41,86	–63,59

Таблиця 6.3 – Розрахункові значення ΔG_T^0 для хімічних реакцій 6.1–6.21

№ реакції	Хімічні реакції	Значення ΔG_T^0 реакцій (кДж/моль) при температурі, К			
		873	973	1073	1173
1	2	3	4	5	6
6.1	$\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2 + 0,5(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) + 0,5\text{Al}_2\text{O}_3 = \text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	-668	-726	-785	-844
6.2	$\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2 + 0,33(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) = 0,33(2\text{BaO} \cdot 3\text{SiO}_2) + 0,33(\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2)$	-250	-269	-286	-303
6.3	$\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2 + 0,5(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) = 0,5(\text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2) + 0,5(\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2)$	-371	-400	-430	-459
6.4	$\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 = \text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	-584	-641	-699	-761
6.5	$\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2 + 0,33\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,66\text{SiO}_2 = 0,33(2\text{BaO} \cdot 3\text{SiO}_2) + 0,33(\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2)$	-179	-196	-213	-232
6.6	$\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2 + 0,5\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 = 0,5(\text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2) + 0,5(\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2)$	-287	-315	-344	-376
6.7	$2\text{BaO} \cdot 3\text{SiO}_2 + 0,5(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) + 1,5\text{Al}_2\text{O}_3 = 2(\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2)$	-1248	-1372	-1496	-1621
6.8	$2\text{BaO} \cdot 3\text{SiO}_2 + 2\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 = 2(\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2)$	-1164	-1286	-1410	-1539
6.9	$2\text{BaO} \cdot 3\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 = \text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2$	-571	-635	-699	-769
6.10	$2\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 = 2(\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2)$	-1385	-1503	-1622	-1744
6.11	$2\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 = \text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$	-802	-862	-922	-983
6.12	$2\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 0,5\text{SiO}_2 = \text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 0,5(2\text{BaO} \cdot 3\text{SiO}_2)$	-803	-860	-916	-975
6.13	$2\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{SiO}_2 = \text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2$	-792	-851	-911	-974

Продовження таблиці 6.3

1	2	3	4	5	6
6.14	$2\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2 + 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{SiO}_2 = 2(\text{BaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2)$	-1217	-1333	-1449	-1579
6.15	$2\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2 = \text{BaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2 + \text{BaO}\cdot\text{SiO}_2$	-634	-692	-750	-817
6.16	$2\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + 2,5\text{SiO}_2 = \text{BaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2 + 0,5(2\text{BaO}\cdot 3\text{SiO}_2)$	-635	-690	-744	-809
6.17	$2\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{SiO}_2 = \text{BaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2 + \text{BaO}\cdot 2\text{SiO}_2$	-624	-681	-738	-808
6.18	$3(\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2) = 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2 + 4\text{SiO}_2$	-626	-633	-640	-629
6.19	$2\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2 + \text{SiO}_2 = 2(\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2)$	-50	-51	-51	-56
6.20	$2\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2 + 2\text{SiO}_2 = 2\text{BaO}\cdot 3\text{SiO}_2$	-54	-49	-39	-40
6.21	$2\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2 + 3\text{SiO}_2 = 2(\text{BaO}\cdot 2\text{SiO}_2)$	-31	-30	-28	-38

З метою перевірки даних проведених термодинамічних розрахунків були складені цельзіанові композиції на основі стекел евтектичних складів В-4, В-5 і В-6. Вміст стекел у складі композицій становить, мас. %: СВ-4 – 64,4; СВ-5 – 63,9; СВ-6 – 70,9. Вміст стекел визначався необхідністю повного зв'язування компонентів таких стекел у стехіометричний цельзіан за рахунок додавання кристалічних наповнювачів (табл. 6.1). Випал композицій проводили при температурах 750°C і 900°C з подальшим рентгенофазовим аналізом продуктів, які отримані (рис. 6.1).

Рентгенофазові дослідження підтвердили результати термодинамічних розрахунків. Встановлено, що кінцевий мінералогічний склад композицій СВ-4, СВ-5 і СВ-6 представлений тільки цельзіановою фазою. Цельзіан інтенсивно формується в процесі випалу вже при температурі 750°C. При цьому в фазовому складі домінує гексагональна форма цельзіану. Максимальний вміст цієї кристалічної фази відмічається для композиції складу СВ-4. Зазначене підтверджується найбільшою інтенсивністю основних дифракційних максимумів гексагонального цельзіану на відповідній рентгенограмі (рис. 6.1, а) і повністю узгоджується з результатами термодинамічних розрахунків (табл. 6.3). Композиція СВ-4 отримана на основі евтектичного скла В-4, продуктом кристалізації якого наряду з цельзіановою фазою є $2\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2$.

Ортосилікат барію у порівнянні з іншими силікатами барію проявляє найбільшу активність при взаємодії з підшихтовочними компонентами в напрямку утворення цельзіанової фази. В той же час температура випалу 750°C є недостатньою для повного зв'язування вихідних компонентів композиції СВ-6 в цельзіан. Про це свідчить наявність в фазовому складі невеликої кількості β -кварцу ($d\cdot 10^{10} = 4,27; 3,37; 2,05; 1,55$ м). Відповідно композиція складу СВ-6 характеризується найменшим вмістом гексагонального цельзіану. Композиція СВ-6 отримана на основі евтектичного скла В-6. Продуктами кристалізації такого скла наряду з цельзіановою фазою є $\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2$ і $2\text{BaO}\cdot 3\text{SiO}_2$. Реакції утворення цельзіанової фази з зазначених силікатів барію характеризується більшими значеннями ΔG_T^0 у порівнянні з $2\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2$ (табл. 6.3). Аналогічна динаміка також

спостерігається для зміни вмісту моноклінної форми цельзіану ($d \cdot 10^{10} = 6,54; 3,69; 3,55; 3,35; 3,14; 2,73; 1,80$ м) в фазовому складі композицій СВ-4 і СВ-5 (рис. 6.1, а). Для композиції СВ-6 при температурі 750°C перехід гексагонального цельзіану в моноклінну форму не відбувається.

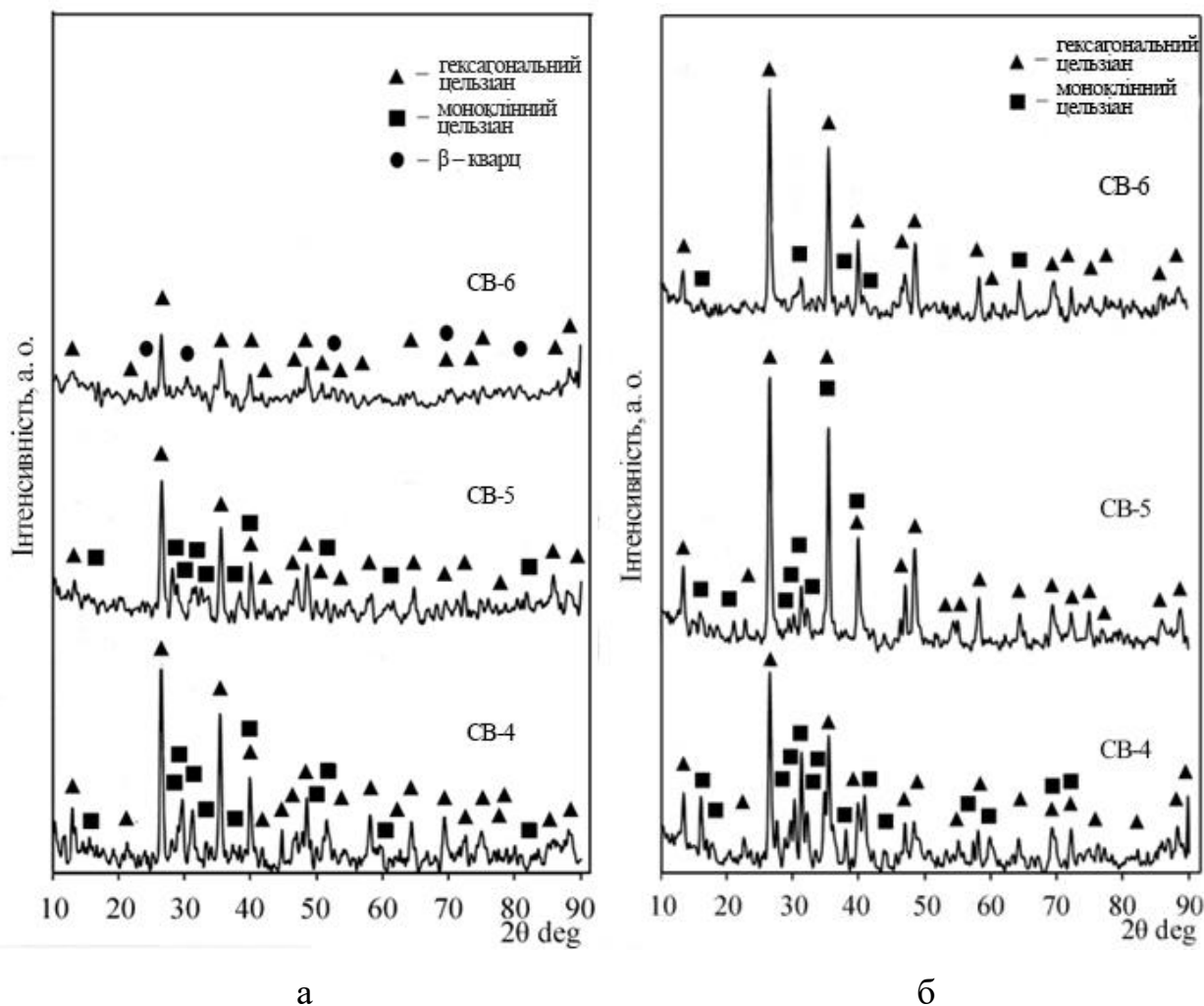


Рисунок 6.1 – Рентгенограми цельзіанових композицій, випалених при температурі: а – 750°C ; б – 900°C ;

При температурі 900°C формування цельзіанової фази повністю завершується. Про це свідчить відсутність на рентгенограмах дифракційних максимумів від вихідних сполук. В фазовому складі композицій СВ-5 і СВ-6 домінує гексагональна форма цельзіану ($d \cdot 10^{10} = 7,56; 3,86; 2,92; 2,60; 2,16; 1,83; 1,67$ м) (рис. 6.1 б). Для композиції СВ-4 відмічається активний перехід

гексагональний цельзіан \rightarrow моноклінний цельзіан. В результаті суттєво збільшується вміст моноклінного цельзіану за рахунок зменшення вмісту гексагонального цельзіану. Для цельзіанової кераміки бажаним є формування саме моноклінної форми цельзіану, яка характеризується вищими електроізоляційними, термічними та механічними властивостями, ніж гексагональна форма.

Враховуючи вище сказане для отримання щільноспеченої цельзіанової кераміки при порівняно невисоких температурах найбільш доцільним є використання евтектичного скла В-4. Кристалізація такого скла відбувається з утворенням цельзіанової фази і ортосилікату барію.

Як висновок необхідно відзначити, що проведеними термодинамічними розрахунками визначені умови утворення цельзіанової фази для реакцій в евтектичних точках системи $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Найбільш ймовірним є утворення цельзіану при взаємодії компонентів евтектичних стекел з $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, який є продуктом дегідратації каолініту. Встановлено, що цельзіан є єдиним кінцевим продуктом взаємодії компонентів стекел евтектичних складів В-4, В-5 і В-6 з кристалічними наповнювачами. Визначено, що ортосилікат барію у порівнянні з іншими силікатами барію проявляє найбільшу активність при взаємодії з підшихтовочними компонентами в напрямку утворення цельзіанової фази. Крім того, при температурі 900°C суттєво збільшується вміст моноклінного цельзіану за рахунок зменшення вмісту гексагонального цельзіану. Визначені закономірності дають змогу здійснити обґрунтований вибір скла В-4 в системі $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ для подальшого виготовлення низькотемпературної цельзіанової кераміки.

6.2 Дослідження надвисокочастотної радіопрозорої кераміки цельзіанового складу

6.2.1 Вивчення фізико-технічних властивостей

Для інтенсифікації процесу формування цельзіанової фази і спікання кераміки частину компонентів системи $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ вводили за допомогою VABS скла В-4.

З вихідних компонентів готували керамічні шлікери. З приготовлених шлікерів вологістю 20–21 % відливали зразки в гіпсові форми. Зразки готували у вигляді циліндрів, квадратних і циліндричних штапиків, круглих дисків. Після сушіння випалювали в електричній печі в середовищі повітря згідно заданого ступінчатого температурно-часового режиму.

Максимальна температура випалу становила 1350–1450°C з ізотермічною витримкою впродовж 1 год.

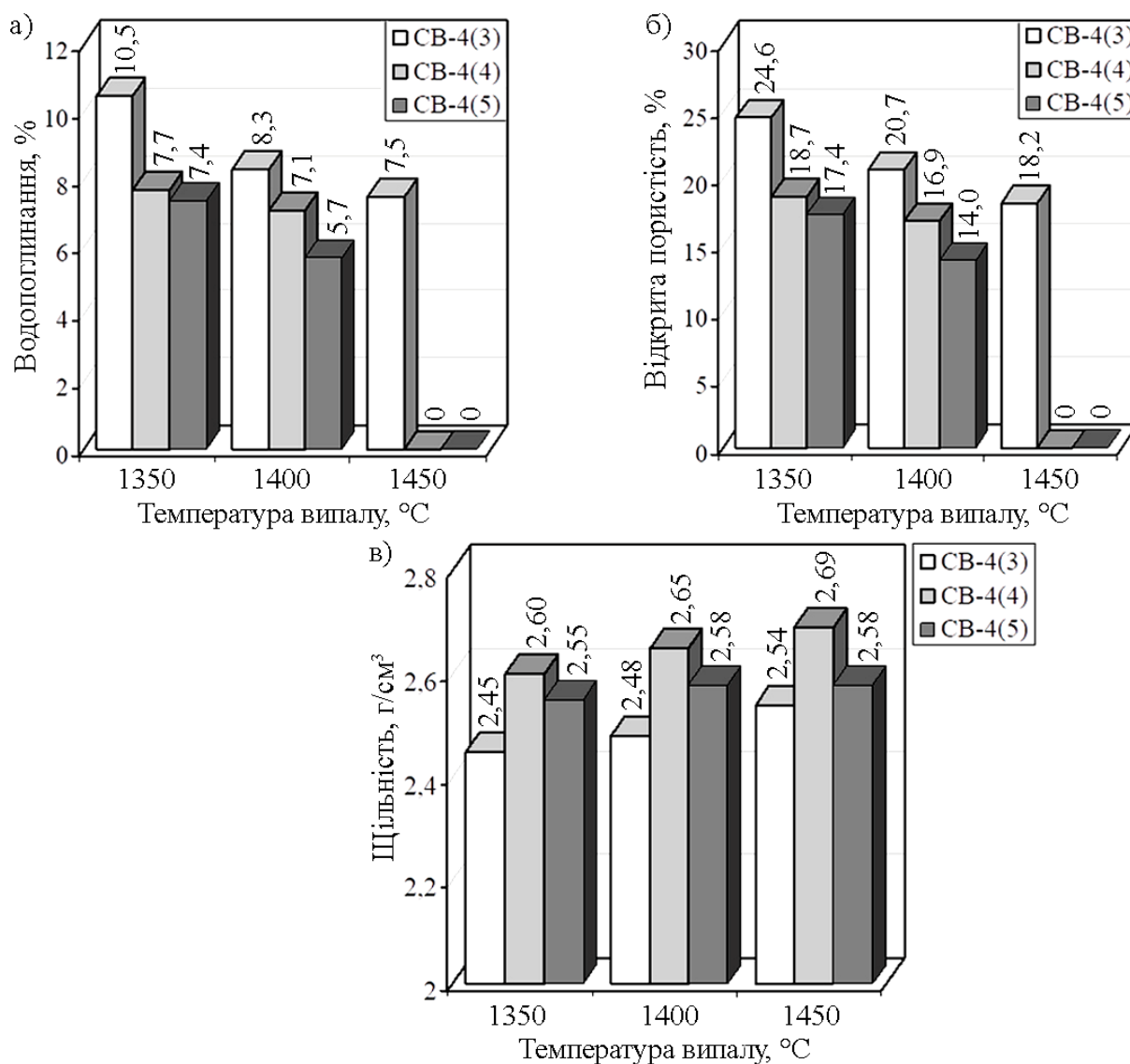
При отриманні цельзіанової кераміки VABS скло вводили в кількості 30, 40 і 50 мас.% (склади СВ-4(3), СВ-4(4), СВ-4(5)). Речовинні склади дослідної кераміки приведені в табл. 6.4.

Таблиця 6.4 – Речовинні склади дослідної цельзіанової кераміки, мас.%

Найменування компонентів	Номери складів		
	СВ-4(3)	СВ-4(4)	СВ-4(5)
Скло В-4	30,0	40,0	50,0
Каолін	30,0	30,0	30,0
Барій карбонат	23,68	16,54	9,33
Каолін збагачений	4,44	5,93	7,40
Маршаліт	1,36	1,81	2,26
Шамот каоліновий	10,52	5,72	1,01

Для всіх зразків даної цельзіанової кераміки були визначені наступні фізико-технічні властивості: водопоглинання, відкрита пористість, уявна щільність, межа міцності на стискання і ТКЛР.

Результати вимірювання фізико-технічних властивостей дослідної кераміки у вигляді графічних залежностей представлені на рис. 6.2 і рис. 6.3.

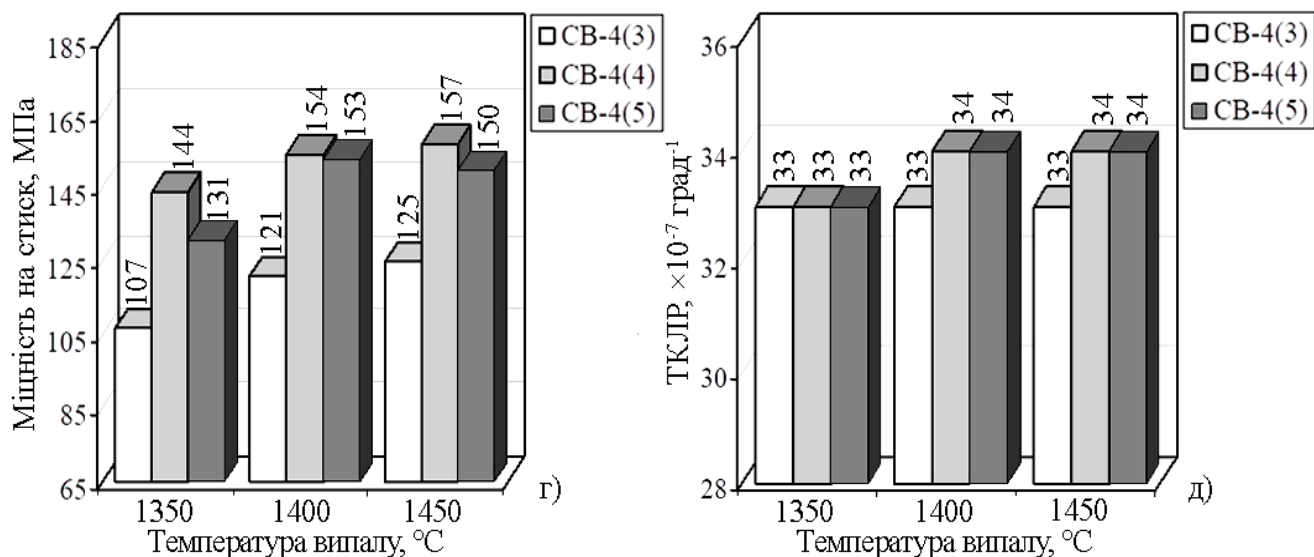


а – водопоглинання, %; б – пористість, %; в – уявна щільність, г/см³;

Рисунок 6.2 – Фізико-технічні властивості дослідної кераміки

Введення частини компонентів дослідної цельзіанової кераміки за допомогою VABS скла В-4 у кількості 30–50 мас.% викликає інтенсифікацію

процесу формування щільної мікроструктури матеріалу. Як наслідок, досягнутий комплекс високих фізико-технічних показників.



г – міцність на стискання, МПа; д – ТКЛР, °C⁻¹;

Рисунок 6.3 – Фізико-технічні властивості дослідної кераміки

В той же час введення ВABS скла в кількості 30 мас.% (склад СВ-4(3)) і випал в температурному інтервалі 1350–1450°C не дозволяє досягти необхідного ступеню спікання цельзіанової кераміки. Мінімальні значення показників водопоглинення і відкритої пористості, які були досягнуті, становлять 7,5% і 18,2% відповідно (рис. 6.2 а і рис. 6.2 б). При цьому з підвищенням температури випалу дослідної кераміки поступово збільшуються значення уявної щільності до 2,60 г/см³ (рис. 6.2 в) і межі міцності на стискання до 125 МПа (рис. 6.3 г).

Дослідне скло, введене в кількості 40–50 мас.% (склади СВ-4(4) і СВ-4(5)), викликає відчутні зміни фізико-технічних властивостей цельзіанової кераміки. Підвищення температури випалу до 1450°C дозволяє отримати керамічний матеріал з нульовими показниками водопоглинення і відкритої пористості (рис. 6.2 а і рис. 6.2 б). Значення межі міцності на стискання при цьому досягають 150–157 МПа (рис. 6.3 г). Слід зазначити, що кераміка складу СВ-4(4) відрізняється більшими показниками уявної щільності (2,65–2,69 г/см³) у порівнянні з керамікою складу СВ-4(5) (2,52–2,58 г/см³) при однакових показниках водопоглинення і відкритої пористості. Це, очевидно, пояснюється

більшим вмістом ВABS скла, і, як наслідок, більшою кількістю B_2O_3 у складі дослідної кераміки СВ-4(5).

ТКЛР керамічних матеріалів, які містять ВABS скло, змінюються в вузькому інтервалі $(33,0-34,0) \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (рис. 6.3 д). Меншими значеннями ТКЛР характеризуються склади, які містять меншу кількість ВABS скла (30–40 мас.%). Для кераміки, яка характеризується комплексом найкращих фізико-технічних показників, ТКЛР становить $34 \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$, що дозволяє отримати матеріал з відносно високою термічною стійкістю 700°C . Крім того, розроблена цельзіанова кераміка володіє високою вогнетривкістю. Для кераміки складів СВ-4(4) і СВ-4(5) вогнетривкість становить відповідно 1580°C і 1540°C .

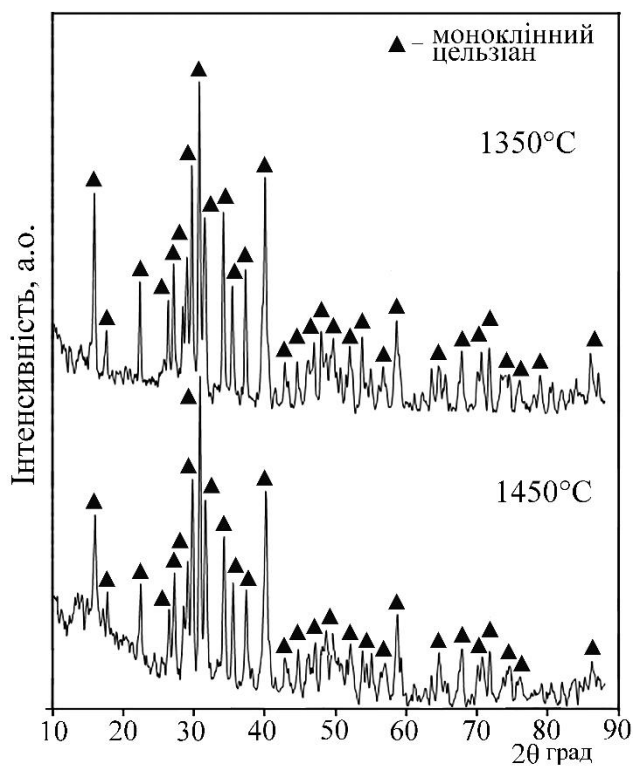
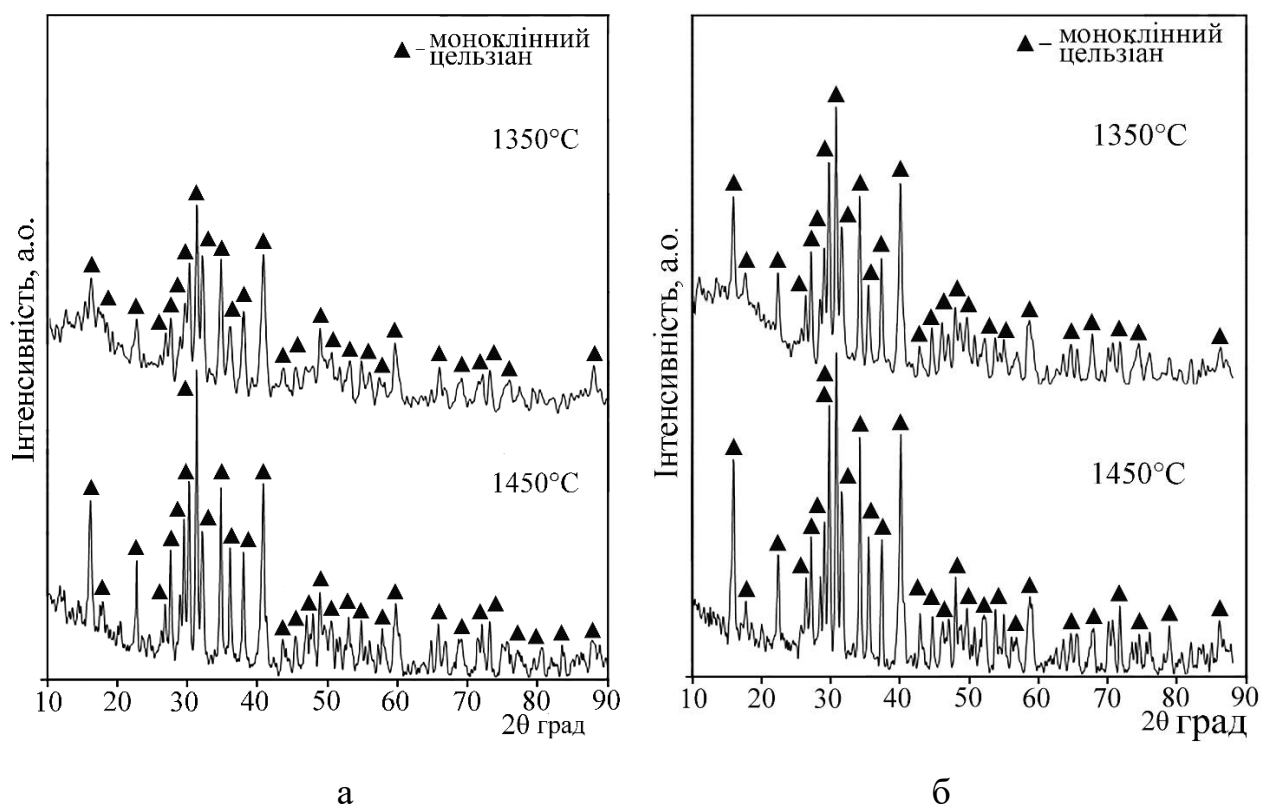
Для зразків кераміки СВ-4(4) і СВ-4(5) також досліджували діелектричні властивості. Встановлено, що кераміка складів СВ-4(4) і СВ-4(5), випалена при температурі 1450°C , володіє низькою відносною діелектричною проникністю $\epsilon = 5,5$. Цельзіанова кераміка також характеризується низькими значеннями $\text{tg}\delta$, які практично не змінюються в залежності від складу і дорівнюють $(5-6) \cdot 10^{-4}$.

Отже, використання ВABS скла В-4 для введення частини компонентів системи $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ допомагає отримати щільноспечену цельзіанову кераміку з комплексом високих фізико-технічних показників.

6.2.2 Вивчення фазового складу і мікроструктури

За результатами проведеного рентгенофазового аналізу (рис. 6.4) можна констатувати, що якісний мінералогічний склад дослідної цельзіанової кераміки, яка отримана з додаванням ВABS скла В-4, представлений тільки моноклінним цельзіаном.

Підвищення температури випалу цельзіанової кераміки від 1350°C до 1450°C і вмісту скла В-4 від 30 мас.% до 50 мас.% обумовлює посилення інтенсивності основних дифракційних максимумів, які відповідають моноклінній формі цельзіану ($d \cdot 10^{10} = 6,49; 3,42; 3,32; 3,00; 2,56 \text{ м}$) – рис. 6.4.



в

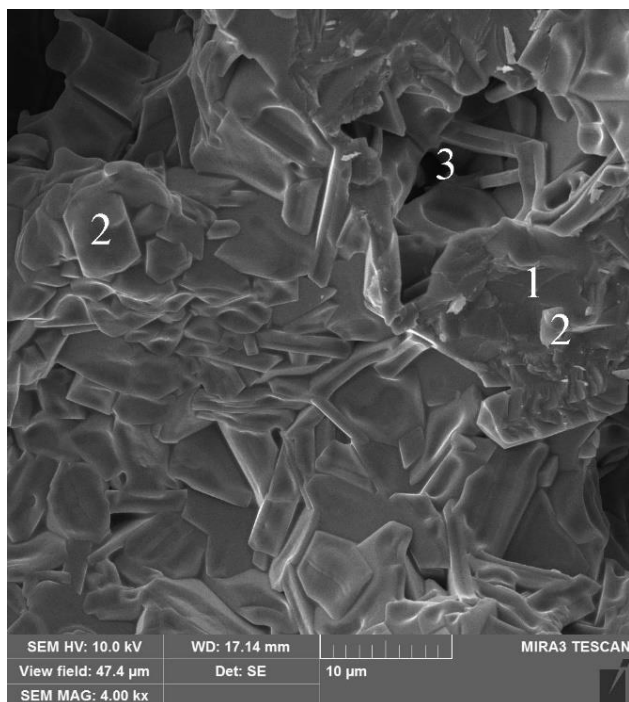
Рисунок 6.4 – Рентгенограми дослідної целзїанової кераміки (а – СВ-4(3); б – СВ-4(4); в – СВ-4(5)), випаленої при температурах 1350°C і 1450°C

Це пов'язано з формуванням кристалів моноклінного цельзіану більш досконалої структури і збільшенням їх розміру до 7–10 мкм, що ілюструється результатами скануючої електронної мікроскопії (рис. 6.5). Однак надмірне збільшення розміру кристалів цельзіану для кераміки складу СВ-4(5) є не бажаним, оскільки викликає зниження показника механічної міцності на стискання до 150 МПа (рис. 6.3 а).

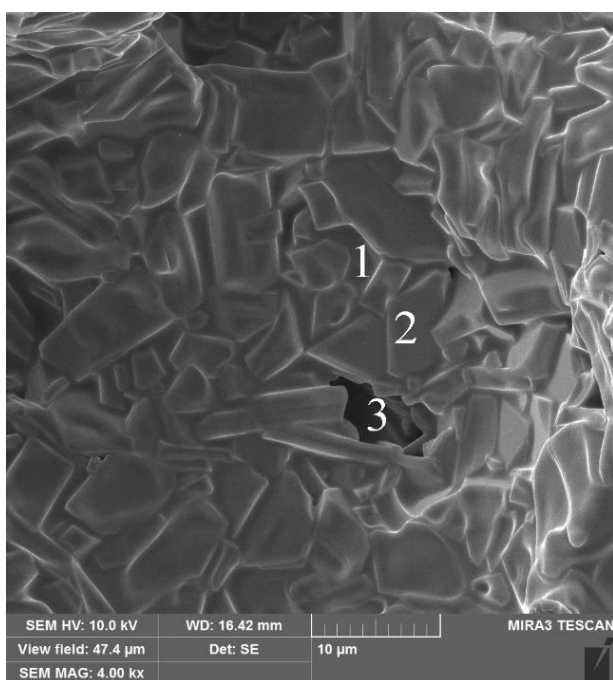
Збільшення інтенсивності основних дифракційних максимумів при підвищенні температури спікання до максимальних значень також свідчить про високу стійкість цельзіанової фази по відношенню до склорозплаву, який формується в процесі випалу дослідної кераміки.

Мікроструктура цельзіанової кераміки, спеченої при температурі 1450°C (рис. 6.5), представлена чітко сформованими плоско призматичними кристалами цельзіану тетрагональної і гексагональної форми. Розмір кристалів збільшується від 3–5 мкм для складу СВ-4(3) до 7–10 мкм для складу СВ-4(5). Кристали цельзіану міцно сполучені між собою тонким прошарком скловидної фази і утворюють щільну однорідну мікроструктуру. Крім того, кристалічна фаза представлена невеликою кількістю дрібних кристалів розміром 1,0–2,0 мкм. Така мікроструктура забезпечує найбільш оптимальний комплекс фізико-технічних показників дослідної цельзіанової кераміки.

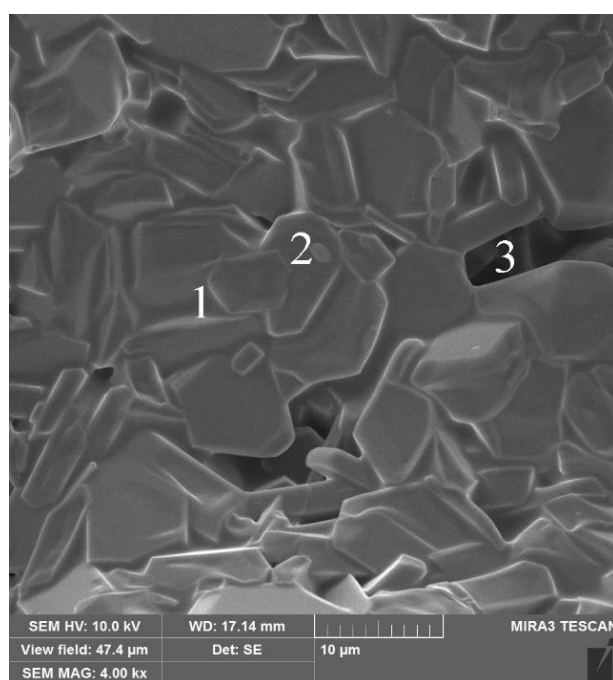
Таким чином, використаний технологічний прийом, який полягає у введенні частини компонентів цельзіанової кераміки за допомогою скла евтектичного складу псевдопотрійної ВАС системи, дозволяє суттєво інтенсифікувати процес формування щільної мікроструктури матеріалу. Це дає змогу зменшити енергетичні витрати на виготовлення щільноспечених цельзіанових матеріалів за рахунок значного зниження температури варіння вихідного скла з 1600–1650°C до 1380°C. Крім того, такий підхід відкриває можливість ефективного управління мікроструктурою і фазовим складом цельзіанової кераміки.



а



б



в

1 – склофаза; 2 – кристал; 3 – пора;

Рисунок 6.5 SEM мікрофотографії зразків цельзіанової кераміки, випаленої при температурі 1450 °С (а – СВ-4(3); б – СВ-4(4); в – СВ-4(5))

В результаті при температурі 1450°C отриманий матеріал, який володіє комплексом високих фізико-технічних показників (нульовим водопоглинанням і пористістю, порівняно високою механічною міцністю на стискання до 157 МПа). Дослідна цельзіанова кераміка характеризується ТКЛР $(33,0-34,0) \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, що обумовлює її достатньо високу термічну стійкість (700°C). Розроблена цельзіанова кераміка також володіє високою вогнетривкістю в межах 1540–1580°C.

6.3 Висновки до 6-го розділу

1. Термодинамічними розрахунками визначені умови утворення цельзіанової фази для реакцій в евтектичних точках системи $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Найбільш ймовірним є утворення цельзіану при взаємодії компонентів евтектичних стекол з $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, який є продуктом дегідратації каолініту. Встановлено, що цельзіан є єдиним кінцевим продуктом взаємодії компонентів стекол евтектичних складів В-4, В-5 і В-6 з кристалічними наповнювачами. Визначено, що ортосилікат барію у порівнянні з іншими силікатами барію проявляє найбільшу активність при взаємодії з підшихтовочними компонентами в напрямку утворення цельзіанової фази. Крім того, при температурі 900°C суттєво збільшується вміст моноклінного цельзіану за рахунок зменшення вмісту гексагонального цельзіану. Визначені закономірності дають змогу здійснити обґрунтований вибір скла в системі $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ для подальшого виготовлення низькотемпературної цельзіанової кераміки.

2. Встановлена залежність фізико-технічних властивостей цельзіанової кераміки з технологічними умовами її виготовлення (температурою випалу, вмістом ВABS скла). Визначено, що введення ВABS скла у кількості 40–50 мас.% дозволяє отримати щільноспечену структуру цельзіанової кераміки. Щільна однорідна мікроструктура цельзіанової кераміки формується за рахунок міцного сполучення плоско призматичних кристалів моноклінного цельзіану, які мають

тетрагональну і гексагональну форму і розмір переважно 5–7 мкм, тонкими прошарками скловидної фази.

3. Отримана при відносно невисокій температурі 1400–1450 °С для даного типу матеріалів цельзіанова кераміка володіє комплексом властивостей, що висуваються до високотемпературних радіопрозорих матеріалів ($\epsilon = 5,5$; $\text{tg}\delta = (5-6) \cdot 10^{-4}$) у надвисокочастотному електромагнітному полі 10^{10} Гц, термічна стійкість 700°C, вогнетривкість 1540–1580°C.) Тому дослідну цельзіанову кераміку можна успішно використовувати в якості надвисокочастотних радіопрозорих матеріалів для ракетної техніки, яка працює в умовах швидкісного високотемпературного нагрівання, зокрема, носових антенних обтічників радіокерованих ракет.

Матеріали досліджень, наведені в розділі 6, опубліковані в роботах [174, 181, 188–191].

РОЗДІЛ 7

ТЕХНОЛОГІЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ ЩОДО ОДЕРЖАННЯ КОРДІЄРИТОВОЇ І ЦЕЛЬЗІАНОВОЇ КЕРАМІКИ ДЛЯ ВИРОБІВ СПЕЦІАЛЬНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

7.1 Опис технологічної схеми виробництва кордієритової і цельзіанової кераміки

В світовій практиці щільноспечені склокристалічні матеріали на основі кордієриту і цельзіану традиційно виготовляють за двома технологіями: класичною ситаловою і керамічною (порошковою), які передбачають високі температури варіння вихідних стекол (1600–1700°C). Для досягнення щільної мікроструктури і покращення функціональних характеристик кордієритової і цельзіанової кераміки вводять модифікуючі добавки. Такі добавки діють за різними механізмами, інтенсифікуючи процес спікання при порівняно низьких температурах. В той же час відомі модифікуючі добавки не дозволяють досягти комплексу необхідних фізико-технічних показників.

Запропонований в дисертаційній роботі технологічний прийом дозволив розробити хімічний і речовинний склади та створити фізико-хімічні основи енергозберігаючої технології виготовлення нового класу вітчизняної радіопрозорі кераміки з регульованою мікроструктурою і фазовим складом для високоточного ракетного озброєння, здатної ефективно працювати в умовах швидкісного високотемпературного нагрівання (вище 1100°C) при максимальному пропусканні електромагнітних хвиль в надвисокочастотному діапазоні. Розроблена кордієритова і цельзіанова кераміка характеризуються комплексом високих фізико-технічних показників, які задовольняють вимогам ГОСТ 20419-83 (ОСТ 11 0309-86). Впровадження розробленої радіопрозорі кераміки дозволить розширити номенклатуру носових обтічників радіокерованих ракет, які виготовляються в Україні.

Для виготовлення кордієритової та цельзіанової кераміки з застосуванням MABS (М-1) та ВABS (В-4) стекел запропонована блок-схема, представлена на рис. 7.1.

Нижче приведений опис технологічного процесу та технологічних параметрів одержання кордієритової і цельзіанової кераміки для носових антенних обтічників.

Значення технологічних параметрів одержання кордієритової та цельзіанової кераміки для носових антенних обтічників зведені в табл. 7.1.

При виготовленні кордієритової кераміки для носових антенних обтічників використовували наступні сировинні матеріали: скло М-1, каолін збагачений марки zref-1, кордієритовий шамот, каоліновий шамот, магнію гідроксид, глинозем технічний марки Г-0.

Для отримання цельзіанової кераміки для вищезазначених виробів використовували наступні сировинні матеріали: скло В-4, каолін збагачений марки zref-1, маршаліт, каоліновий шамот, барію карбонат, глинозем технічний марки Г-0.

Речовинні склади дослідної кордієритової та цельзіанової кераміки представлені в табл. 5.6 і табл. 6.4.

Виготовлення запропонованої кераміки передбачали методом шлікерного лиття. Шлікер являє собою суспензію, дисперсною фазою якої є часточки вихідних сировинних матеріалів розробленої кераміки, а дисперсійним середовищем – дистильована вода.

Седиментаційну стійкість керамічних шлікерів забезпечується введенням глинистого компонента (каоліну збагаченого).

З вихідних сировинних матеріалів готували керамічні шлікери методом мокрого стадійного помелу в порцелянових кульових млинах періодичної дії. Об'єм лабораторного млина 2 дм³. Співвідношення матеріалу і тіл для помелу складає 1:2.

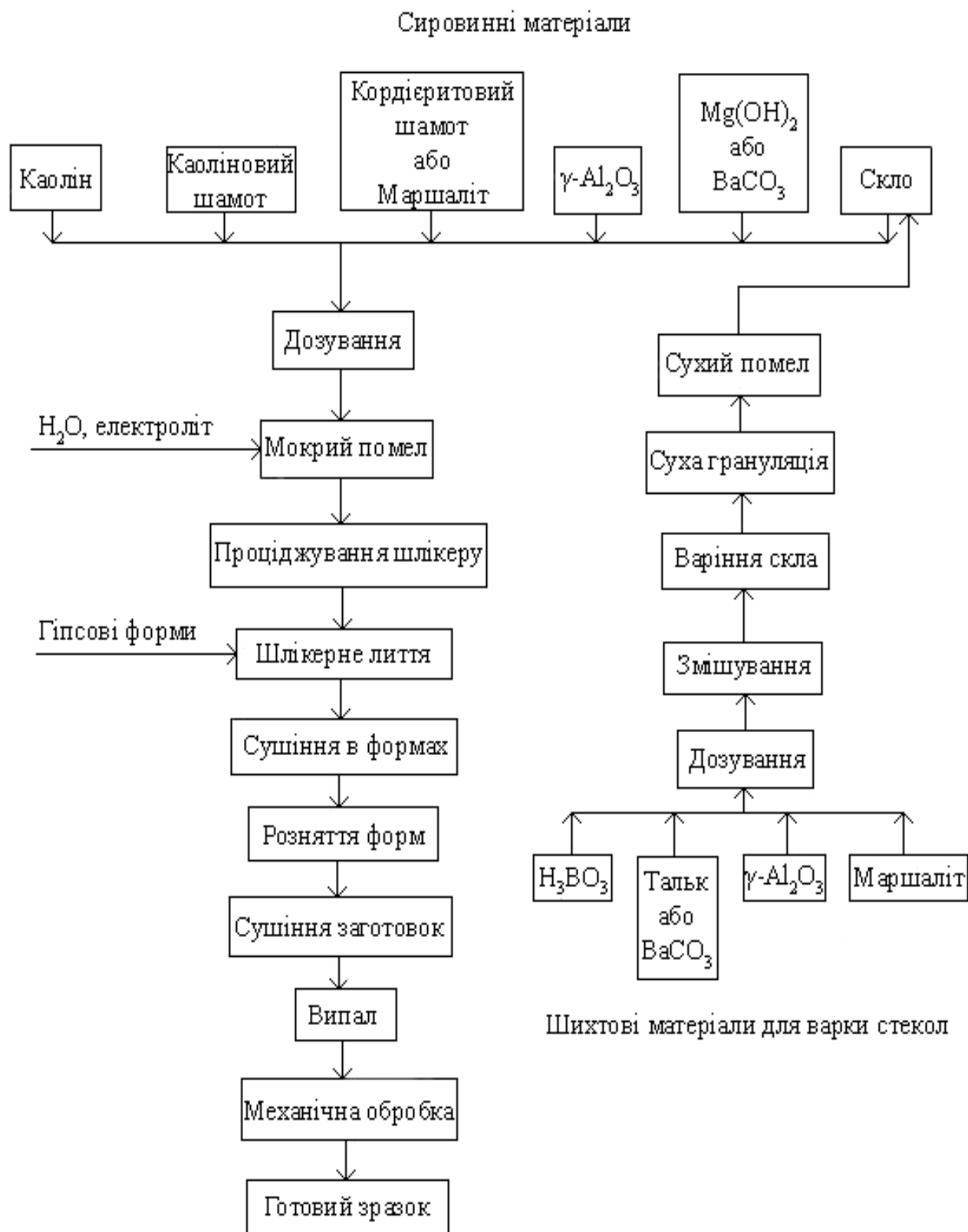


Рисунок 7.1 – Блок-схема одержання кордієритової та цельзіанової кераміки з застосуванням MABS (M-1) та BABS (B-4) стекол

Таблиця 7.1 – Значення технологічних параметрів одержання кордієритової та цельзіанової кераміки для носових антенних обтічників

Найменування технологічних параметрів	Значення технологічних параметрів одержання керамічних виробів на основі:	
	кордієриту	цельзіану
1. Температура і час варіння скла	1400°C, 1 год	1380°C, 1 год
2. Тонкість помелу скла	Повний прохід через сито №01	
3. Співвідношення матеріалу і тіл для помелу	1:2	
4. Вологість керамічного шлікеру	26–27%	20–21%
5. Час помелу керамічного шлікеру	2 год	
6. Тонкість помелу керамічного шлікеру	Повний прохід через сито №0063	
7. Текучість керамічного шлікеру	1 хв 50 с	1 хв 25 с
8. Час набору стінки полих зразків до товщини 5 мм	10–12 хв	7–9 хв
9. Температура сушіння заготовок в гіпсових формах	50–60°C	
10. Відносна вологість заготовок після сушіння в гіпсових формах	4–5%	
11. Температура сушіння заготовок	100–110°C	
12. Залишкова вологість заготовок	0,5–1,0	
13. Температурно-часовий режим випалу цельзіанової кераміки	760°C (1год)→ 990°C(1год)→ 1300–1350°C (1 год)→ оходження разом з піччю	660°C (1год)→ 850°C(1год)→ 1400–1450°C (1 год)→ оходження разом з піччю

На першій стадії завантажують всі сировинні матеріали крім магній гідрооксиду у заданому кількісному співвідношенні, а також дистильовану воду до досягнення відносної вологості шлікеру 20–27% і електроліт. Час помелу керамічного шлікеру 2 год. За 10 хв до завершення процесу помелу кордієритового шлікеру завантажують задану кількість магній гідрооксиду. Тонкість помелу керамічного шлікеру контролюють повним проходженням через сито №0063. Приготовлений керамічний шлікер повинен володіти текучістю на рівні від 1 хв 25 с до 1 хв 50 с. Керамічний шлікер очищують від можливих крупних включень пропускаючи (проціджуючи) через сито №01, а потім зливають в розхідну ємність.

З керамічного шлікеру виготовляли зразки кордієритової та цельзіанової кераміки методом лиття в пористі гіпсові форми. При цьому для виготовлення повнотілих зразків застосовують наливний спосіб, а для виготовлення полих зразків – зливний спосіб. При наливному способі набір ущільненої керамічної маси триває до заповнення всього простору гіпсової форми. Помітне зменшення об'єму керамічного шлікеру в результаті фільтрації води поповнюється його доливанням. При використанні зливного способу тільки зовнішня стінка зразка формується гіпсовою формою. Час набору стінки полих зразків до товщини 5 мм становить 7–12 хв. Надлишок керамічного шлікеру зливають. Зразки підсушують разом з гіпсовими формами в лабораторній сушильній шафі при температурі 50–60°C до відносної вологості 4–5%. Після розбирання гіпсових форм зразки у вигляді заготовок необхідної конфігурації виймають і висушують в сушильній шафі при температурі 100–110°C до залишкової вологості 0,5–1,0%. Висушені заготовки випалювали в лабораторній електричній печі в середовищі повітря згідно заданого температурно-часового режиму. Проводили ступінчастий випал дослідних керамічних матеріалів згідно температурно-часового режиму обраних для кожного з керамічних складів. Необхідно відзначити, що в процесі випалу дослідних заготовок утворюється щільноспечений керамічний матеріал кордієритового та цельзіанового складів. Після випалу для керамічних заготовок застосовується механічна обробка для доведення до необхідних розмірів і

забезпечення гладкості поверхні. Для таких зразків проводять випробування з метою визначення фізико-технічних показників.

Запропонований опис технологічних параметрів одержання кераміки на основі кордієриту та цельзіану для носових антенних обтічників. Наведені основні технологічні параметри виготовлення обтічників даного типу кераміки. Опис дозволяє виготовляти обтічники для літальних апаратів, які відсутні в номенклатурі українських виробників. Зазначений опис дозволяє одержати обтічники за знижених температур.

На відміну від аналогів, опис технологічних параметрів одержання кераміки на основі кордієриту та цельзіану для носових антенних обтічників дозволяє отримати термостійкі радіопрозорі вироби складної форми. При цьому знижуються енергетичні витрати на процес виготовлення кордієритової кераміки за рахунок зменшення температури варіння стекол, які використовуються в якості компонентів кераміки, зниження температури випалу та скорочення тривалості процесу випалу кераміки.

7.2 Дослідно-промислові випробування розроблених керамічних матеріалів

За результатами проведених досліджень в лабораторних умовах кафедри хімічної технології кераміки, скла та будівельних матеріалів, а також у виробничих умовах Костянтинівського державного науково-виробничого підприємства «Кварсит» ДК «Укроборонпром» були випробувані високочастотні вироби радіотехнічного призначення виготовлені з кордієритової і цельзіанової кераміки.

Експериментальні зразки і вироби носових антенних обтічників радіолокаційних головок самонаведення ракет випалювали відповідно в лабораторній і промисловій електричних печах при максимальних температурах 1300°C (для кордієритової кераміки) і при температурі 1450°C (для цельзіанової кераміки). Експериментальні зразки і вироби мали наступні габаритні розміри

(рис. 7.2): довжина 154 мм, зовнішній діаметр циліндричної частини 64 мм, товщина стінки 4,5 мм.

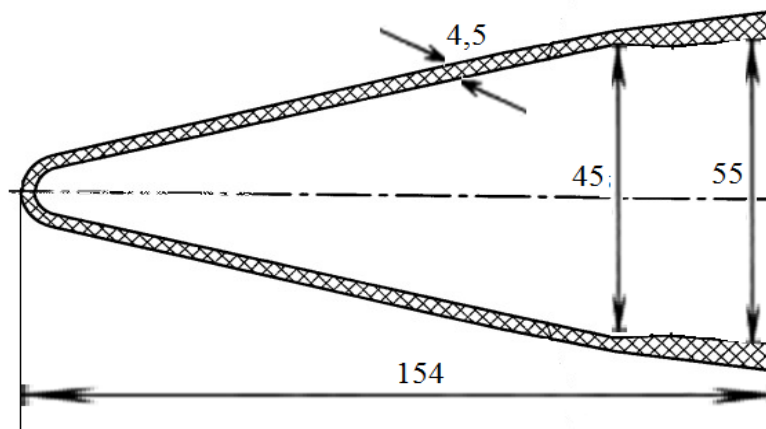


Рисунок 7.2 – Схема експериментального зразка носового антенного обтічника

Експериментальний зразок з цельзіанової кераміки виготовлений в ДВНЗ УДХТУ характеризується однорідною структурою та фізико-технічними показниками, приведеними нижче:

- водопоглинання ($W = 0\%$);
- відкрита пористість ($P = 0\%$);
- уявна щільність ($\rho = 2,69 \text{ г/см}^3$);
- межа міцності на стискання ($\sigma_{ст} = 157 \text{ МПа}$);
- ТКЛР в діапазоні $20\text{--}400^\circ\text{C} = 34 \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$;
- термічна стійкість ($\theta = 700^\circ\text{C}$);
- вогнетривкість ($B = 1580^\circ\text{C}$);
- діелектрична проникність ($\epsilon = 5,5$);
- тангенс кута діелектричних втрат $\text{tg}\delta = 0,0005$.

Значення фізико-технічних показників виготовленого експериментального зразка НВЧ радіопрозорої кераміки цельзіанового складу для носових антенних обтічників відповідають вимогам до даного виду матеріалів.

На рис. 7.3 наведено експериментальний зразок НВЧ радіопрозорі кераміки цельзіанового складу.



Рисунок 7.3 – Експериментальний зразок НВЧ радіопрозорі кераміки цельзіанового складу для носових антенних обтічників

Аналогів в номенклатурі українських виробників носових антенних обтікачів для радіокерованих ракет не має. Призначення: виробництво носових обтікачів літальних апаратів.

Експериментальний зразок на основі кордієритової кераміки, випалений при температурі 1300°C , має наступні габаритні розміри: довжина 154 мм, зовнішній діаметр циліндричної частини 64 мм, товщина стінки 4,5 мм. Експериментальний зразок характеризується однорідною структурою та фізико-технічними показниками, приведеними нижче:

- водопоглинання ($W = 0\%$);
- відкрита пористість ($P = 0\%$);
- уявна щільність ($\rho = 2,37 \text{ г/см}^3$);
- межа міцності на стискання ($\sigma_{\text{ст}} = 314 \text{ МПа}$);
- ТКЛР в діапазоні $20\text{--}400^{\circ}\text{C}$ $14 \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$;

- термічна стійкість ($\theta = 900^{\circ}\text{C}$);
- вогнетривкість ($B = 1350^{\circ}\text{C}$);
- діелектрична проникність ($\epsilon = 4,3$);
- тангенс кута діелектричних втрат ($\text{tg}\delta = 0,001$).

Значення фізико-технічних показників виготовленого експериментального зразка надвисокочастотної радіопрозорії кераміки кордієритового складу відповідають вимогам, що висуваються до даного класу матеріалів.

На рис. 7.4 наведено експериментальний зразок надвисокочастотної радіопрозорії кераміки кордієритового складу для носових антенних обтічників.



Рисунок 7.4 – Експериментальний зразок надвисокочастотної радіопрозорії кераміки кордієритового складу для носових антенних обтічників

Аналогів в номенклатурі українських виробників носових антенних обтікачів для радіокерованих ракет не має. Призначення: виробництво носових обтікачів літальних апаратів.

Також дослідні склади кордієритової та цельзіанової кераміки були успішно випробувані в умовах виробництва КДНВП «Кварсит» ДК «Укроборонпром» (Додаток Б).

На відміну від аналогів, експериментальні зразки отримані за знижених енергетичних витрат, що сприяє імпортозаміщенню.

Експериментальні зразки надвисокочастотної радіопрозорі кераміки, одержані при знижених температурах випалу, будуть мати нижчу собівартість, що буде сприяти зменшенню собівартості кінцевого продукту, а саме носових антенних обтічників.

7.3 Висновки до 7-го розділу

Розглянутий в цьому розділі опис технологічної схеми виробництва кордієритової і цельзіанової кераміки та представлені результати дослідно-промислових випробувань розроблених керамічних матеріалів дозволяють зробити наступні висновки і узагальнення:

1. Запропонована технологічна схема виробництва та опис технологічних параметрів одержання кордієритової і цельзіанової кераміки для носових антенних обтічників, що дозволяє виготовляти вироби з нижчою собівартістю за рахунок зниження температури варіння стекел, які використовуються в якості компонентів розробленої кераміки, зниження температури випалу і скорочення тривалості процесу випалу кераміки, а також сприятиме зменшенню залежності вітчизняних підприємств оборонного комплексу від імпорتنих комплектуючих матеріалів.

2. За практичними рекомендаціями щодо основ технології виготовлення надвисокочастотної кераміки кордієритового та цельзіанового складів, розроблена технологічна інструкція на виготовлення НВЧ кераміки (Додаток В).

3. Дослідні склади кордієритової та цельзіанової кераміки для виготовлення високочастотних виробів радіотехнічного призначення пройшли успішні випробування в умовах виробництва КДНВП «Кварсит» ДК «Укроборонпром» (Додаток Б).

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі вирішена актуальна науково-технічна задача створення теоретичних основ направленої формування фазового складу і мікроструктури кордієритової і цельзіанової кераміки в умовах низькотемпературного випалу, а також розробки фізико-хімічних основ енергозберігаючої технології виробництва надвисокочастотних радіопрозорих матеріалів, які володіють комплексом спеціальних властивостей і використовуються для високоточного ракетного озброєння.

Проведені теоретичні і експериментальні дослідження дозволяють сформулювати наступні висновки:

1. Розроблено склади порівняно легкоплавких стекел (температура варіння 1300–1400°C) в псевдопотрійних системах $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ і $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ з постійним вмістом B_2O_3 (10 мас.ч. понад 100 мас.%) для використання в якості компонентів щільноспеченої радіопрозорої кераміки кордієритового і цельзіанового складів. ТКЛР LABS скла сподуменового складу після його кристалізації дорівнює $13,2 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, що в перспективі дозволило суттєво знизити показники термічного розширення і підвищити термічну стійкість кордієритової і цельзіанової кераміки. Запропоновано хімічний склад стекел для виготовлення радіопрозорої кордієритової кераміки з наступними межами вмісту компонентів, мас.‰: MgO 18,4–23,4; Al_2O_3 16,6–18,7; B_2O_3 9,1; SiO_2 48,8–55,8. Продуктами кристалізації (940–990°C) розроблених MABS стекел є кордієрит, а також форстерит, кліноенстатит, α -тридиміт. Запропонований хімічний склад стекел для виготовлення радіопрозорої цельзіанової кераміки з наступними межами вмісту компонентів, мас.‰: BaO 52,7–57,3; Al_2O_3 9,1–13,2; B_2O_3 9,1; SiO_2 20,4–29,1. Крім цельзіанової фази продуктами кристалізації (810–890°C) розроблених BABS стекел також є різні силікати барію ($2\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{BaO} \cdot 3\text{SiO}_2$).

2. Термодинамічними розрахунками визначено умови утворення кордієритової і цельзіанової фаз для реакцій в інваріантних точках систем

$\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ і $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ відповідно. Встановлено, що кордієрит є єдиним кінцевим продуктом взаємодії компонентів стекел евтектичних складів MAS системи з підшихтовочними компонентами. Найбільш ймовірним є утворення кордієриту з мулітової фази, яка є продуктом перетворення метакаолініту. А у випадку дотримання стехіометричного співвідношення кінцевим продуктом взаємодії компонентів евтектичних стекел BAS системи з підшихтовочними компонентами є цельзіанова фаза. Найбільш ймовірним є утворення цельзіану при взаємодії компонентів евтектичних BAS стекел з $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, який є продуктом дегідратації каолініту ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Встановлено, що ортосилікат барію у порівнянні з іншими силікатами барію проявляє найбільшу активність при взаємодії з підшихтовочними компонентами в напрямку утворення цельзіанової фази вже при температурі 750°C . При температурі 900°C відмічається активний перехід гексагональний цельзіан \rightarrow моноклінний цельзіан.

3. Встановлено, що LABS скло сподуменового складу має ефективну мінералізуючу дію на компоненти кордієритової і цельзіанової кераміки, за рахунок чого інтенсифікуються процеси спікання керамічних матеріалів, а також формування кристалічних фаз α -кордієриту і моноклінного цельзіану при знижених температурах. Фаза моноклінного цельзіану формується у вигляді плоско призматичних кристалів, розмір яких визначається вмістом LABS скла і температурою спікання. Тонкодисперсна кристалізація фази β -сподумену з вихідного LABS скла сприяє суттєвому зниженню ТКЛР керамічного матеріалу на основі кордієриту в цілому до $(12,4-17,8) \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, а керамічного матеріалу на основі цельзіану до $(23,5-24,8) \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ і, як наслідок, забезпечує високу термічну стійкість на рівні $900-950^\circ\text{C}$.

4. Визначено технологічні параметри виготовлення дослідної кераміки (вміст LABS скла $10-20$ мас.% для сподумен-кордієритової і $20-30$ мас.% для сподумен-цельзіанової кераміки, температура випалу $1300-1350^\circ\text{C}$), які дозволяють отримати надвисокочастотні радіопрозорі матеріали з комплексом високих фізико-технічних показників (сподумен-кордієритові з водопоглинанням

0,3–0,5%, відкритою пористістю 0,6–0,7%, уявною щільністю 2,16–2,18 г/см³, механічною міцністю на стискання 166–203 МПа, ТКЛР $(16,6–17,8) \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, термостійкістю 950°C, вогнетривкістю 1400°C, діелектричною проникністю $\epsilon = 3,8$, тангенсом кута діелектричних втрат $\text{tg}\delta = 0,0014$; сподумен-цельзіанові з значеннями водопоглинання і відкритої пористості 0%, уявною щільністю 2,54–2,61 г/см³, механічною міцністю на стискання 202–242 МПа, ТКЛР $(23,5–24,8) \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, термостійкістю 900 °C, вогнетривкістю 1460°C, діелектричною проникністю $\epsilon = 5,3$, тангенсом кута діелектричних втрат $\text{tg}\delta = 0,0007$).

5. Показано, що ведення до складу кордієритової кераміки частини компонентів системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ за допомогою порівняно легкоплавкого МABS скла М-1 суттєво інтенсифікує процеси мінералоутворення і спікання керамічних матеріалів. При цьому єдиною кристалічною фазою дослідної кераміки є α -кордієрит, який і формує її структурну матрицю. Кристали кордієритової фази після термічної обробки кераміки в оптимальних умовах (максимальна температура випалу 1300–1350°C) формуються у вигляді плоских призм правильної форми з розміром переважно 1–3 мкм. Проміжки між кристалами кордієриту повністю заповнені скловидною фазою, яка забезпечує їх міцне сполучення і як наслідок однорідну і щільну мікроструктуру матеріалу.

6. Встановлений взаємозв'язок фізико-технічних властивостей кордієритової кераміки з технологічними параметрами її виготовлення (температурою випалу, вмістом МABS скла). Визначені найбільш раціональні з точки зору досягнення комплексу високих техніко-експлуатаційних показників речовинні склади кордієритової кераміки, які містять розроблене МABS скло М-1 у кількості 30–35 мас.% і дозволяють проводити її випал при низькій температурі 1300°C. Розроблена кордієритова кераміка володіє наступними властивостями: нульовими значеннями водопоглинання і відкритої пористості, уявною щільністю (2,33–2,37 г/см³), механічною міцністю на стискання (294–314 МПа), термостійкістю (900°C), вогнетривкістю (1350–1370°C). За рівнем діелектричної проникності (4,3) і діелектричних втрат (0,001) розроблена кераміка відповідає вимогам до сучасних діелектричних матеріалів. Комплекс високих фізико-технічних показників дозволяє використовувати розроблену кордієритову

кераміку в якості радіопрозорих надвисокочастотних матеріалів для авіаційної та ракетної техніки, зокрема носових антенних обтічників радіокерованих ракет.

7. Показано, що введення частини компонентів цельзіанової кераміки за допомогою порівняно легкоплавкого ВABS скла В-4 дозволяє суттєво інтенсифікувати процеси утворення цельзіанової фази і спікання керамічних матеріалів. В процесі випалу дослідної кераміки реалізується принцип реакційного формування її структури. Утворення цельзіану переважно відбувається за рахунок інтенсивної взаємодії основних компонентів ВABS скла з кристалічними наповнювачами в процесі спікання кераміки, а також внаслідок кристалізації скла. Єдиною кристалічною фазою дослідної кераміки є моноклінний цельзіан, який і формує її структурну матрицю. Частки кристалічної фази мають гексагональну форму, розмір 3–5 мкм і щільно сполучені між собою за допомогою тонких прошарків залишкової склофази.

8. Розроблені хімічний і речовинний склади цельзіанової кераміки при зниженій температурі випалу 1450°C забезпечують повну водонепроникність матеріалу, ТКЛР на рівні $34 \cdot 10^{-7}$ град $^{-7}$, що обумовлює достатньо високу термічну стійкість (не нижче 700°C) і високі показники вогнетривкості 1580°C . Крім того, досягнуті високі діелектричні показники ($\epsilon = 5,5$; $\text{tg}\delta = 0,0005$) у надвисокочастотному електромагнітному полі (10^{10} Гц). Тому розроблену кераміку можна успішно використовувати в якості високотемпературних радіопрозорих матеріалів для засобів радіосупроводу в ракетній техніці.

9. Розроблено технологічні інструкції на виготовлення надвисокочастотної радіопрозорої кераміки кордієритового і цельзіанового складу для носових антенних обтічників радіолокаційних головок самонаведення ракет, виготовлені експериментальні зразки носових антенних обтічників.

10. Проведено виробничі випробування кордієритової і цельзіанової кераміки при виготовленні носових антенних обтічників на Костянтинівському державному науково-виробничому підприємстві «Кварсит» ДК «Укροоборонпром». Розроблені керамічні матеріали дозволяють розширити номенклатуру вітчизняних радіопрозорих матеріалів і підвищити їх робочі температури (понад 1100°C).

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Лисачук Г. В. Перспективные радиопрозрачные керамические материалы для ракетной и космической техники / Г. В. Лисачук, Р. В. Кривобок, А. В. Захаров, Е. Ю. Федоренко, Ю. Д. Трусова // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Сер. : Хімія, хімічна технологія та екологія. – 2014. – № 28. – С. 72–79.
2. Walton. J. D. Radome Engineering Handbook. / (Ed.) Marcel Dekker – New York, 1970 – 592 p.
3. Каплун В.А. Обтекатели антенн СВЧ / В.А. Каплун. – М. : Сов. Радио, 1974. – 240 с.
4. Ивахненко, Ю.А. Высокотемпературные радиопрозрачные керамические композиционные материалы для обтекателей антенн и других изделий авиационной техники / Ю.А. Ивахненко, Н.М. Варрик, В.Г. Максимов // Труды ВИАМ. – 2016. – Т. 41, № 5. – С. 36–42.
5. Павлов, В. В. Материалы антенных обтекателей / В. В. Павлов. – М. : ОНТИ, ВИАМ, 1966. — 117 с.
6. Методичні рекомендації до виконання самостійних робіт із навчальної дисципліни «Нові керамічні та скломатеріали спеціального призначення» / Харків. нац. ун-т міськ. госп-ва ім. О. М. Бекетова; уклад. : О. В. Саввова, Г. К. Воронов, О. І. Фесенко, Ю. О. Смирнова. – Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2020. – 46 с.
7. Gnesin, G.G. Basic trends in research and development of non-oxide ceramic materials. / G.G Gnesin. // Refractories and Industrial Ceramics. – 2000. –V. 41. – P. 155–159. – DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02693813>
8. Rubat du Merac, M. Transparent ceramics: materials, processing, properties and applications. // In M. Pomeroy (Ed.) Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses. – Oxford: Elsevier, 2021. – P. 399–423. – DOI: 10.1016/B978-0-12-818542-1.00029-1.

9. Wuchina E. UHTCs: Ultra-High Temperature Ceramic Materials for Extreme Environment Applications. / E. Wuchina, E. Opila, M. Opeka, W. Fahrenholtz, I. Talmy // The Electrochemical Society Interface. – 2007. – Vol. 16 – P. 30.
10. Zhitnyuk, S.V. New Silicon Carbide Based Ceramic Armor / Zhitnyuk, S.V., Makarov, N.A. & Guseva, T.V. // Materials Glass Ceramics – 2014. – Vol.71– P. 6–9. – DOI: <https://doi.org/10.1007/s10717-014-9604-3>
11. Crone, G. Design and performance of airborne radomes: A review / G. Crone, A. Rudge, G. Taylor // IEE Proceedings F (Communications, Radar and Signal Processing). – IET, 1981. – Pp. 451–464.
12. Park, M.K. Effect of microstructure on dielectric properties of Si₃N₄ at microwave frequency / M.K. Park, H.N. Kim, K.S. Lee, [et al.] // Key Engineering Materials. – 2005. – Vol. 287. – P. 247–252.
13. Zheng, G. A fractal analysis of the crack extension paths in a Si₃N₄ ceramic tool composite / G. Zheng, J. Zhao, L. Li, X. Cheng, M. Wang // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2015. – Vol. 51. – P. 160–168.
14. Fu, R. Nanostructure and bimodal structure of Si₃N₄ ceramics developed by spark plasma sintering method / R. Fu, S. Agathopoulos // Advances in Applied Ceramics. – 2009. – Vol. 108, No. 6. – pp. 358–362.
15. MatWeb [Электронный ресурс] // Online Materials Information Resource. URL: <https://www.matweb.com> (дата звернення: 12.02.2022).
16. Пат. 5573986 США, Int. Cl.6 C 04 B 35/584. Electromagnetic window / Inna G. Talmy, Curtis A. Martin, Deborah A. Haught, Anh H. Le; заявитель и патентообладатель The United States of America as represented by the Secretary of the Navy. – за-явл. 13.03.1996; опубл. 12.11.1996. – 3 с.
17. Perevislov, S.N. Structure, Properties, and Applications of Graphite-Like Hexagonal Boron Nitride // Refractories and Industrial Ceramics. – 2019. – Vol. 60, No. 3. – Pp. 291–295. – DOI: 10.1007/s11148-019-00355-5.
18. Pomeroy M. Encyclopedia of materials: technical ceramics and glasses. – United States: Elsevier, 2021. – 2674 p.

19. Гнесин Г.Г. Бескислородные керамические материалы. – К.: Техника, 1987. – 152 с.
20. Cancan J. Preparation and properties of sintering additive-free AlN–BN composite ceramics by hot-pressing sintering / Cancan Jin, Taibao Wang¹, Limei Pan, Jian Yang, Chunfeng Hu, Tai Qiu // *Journal of materials science. Materials in electronics* – 2016. Vol. 27, Issue 2. – P. 2014-2021.
21. Jack K.H. Sialons // R.J. Brook (Ed.), *Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials*. – Elsevier Ltd., 1991. – P. 411–416. – DOI: 10.1016/b978-0-08-034720-2.50113-1.
22. Oyama Y. Solid solubility of some oxides in Si₃N₄ / Y. Oyama, O. Kamigaito, // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 1971. – Vol. 10. – P. 1637. – DOI: 10.1143/jjap.10.1637.
23. Jack K.H. Ceramics based on the Si–Al–O–N and related systems / K.H. Jack, W.J. Wilson // *Nature*. – 1972. – Vol. 238. – Pp. 28–29. – DOI: 10.1038/physci238028a0.
24. Hampshire S. α -Sialon ceramics / S. Hampshire, H.K. Park, D.P. Thompson, K.H. Jack // *Nature*. – 1978. – Vol. 274. – pp. 880–882. – DOI: 10.1038/274880a0.
25. Jack, K.H. Review: sialons and related nitrogen ceramics // *J. Mater. Sci.* – 1976. – Vol. 11. – p. 1135–1158. – DOI: 10.1007/BF02396649.
26. Yu, Z.B., Sialons / Z.B. Yu, D.P. Thompson // *Ceramic-matrix Composites Microstructure, Properties and Applications*. – 2006. – Pp. 491–513. – DOI: 10.1201/9781439823743.ch18
27. Kim, D.K. Dielectric properties of SiAlON ceramics / D.K. Kim, H.N. Kim, Y.H. Seong, [et al.] // *Key Engineering Materials*. – 2009. – Vol. 403 – P. 125–128. – DOI: 10.4028/www.scientific.net/kem.403.125.
28. Pat. 5891815 (US) IPC⁶ C04B 35/58. Silica, boron nitride, aluminum nitride, alumina composite, article and method of making the same / Dodds G.C., Tanzilli R.A.; applicant and patentee Lockheed Martin Corporation. – № 287233; decl. 21.12.88; publ. 06.04.99. – 8 p.

29. Пивинский, Ю.Е. Полувековая эпоха развития отечественной кварцевой керамики. Часть 1 // Новые огнеупоры. – 2017. – № 3. – С. 105–112.
30. Holand, W. Glass ceramic technology / W. Holand, G. Beall. – New Jersey: John Wiley & Sons, 2002. – 375 p.
31. Зайчук, О.В. Дослідження шляхів підвищення фізико-технічних показників кварцової кераміки. О.В. Зайчук, О.А. Амеліна // Питання хімії та хімічної технології. – 2017. – № 6. – С. 63–67.
32. Khomenko, E.S. Impact of kaolin addition on properties of quartz ceramics / E.S. Khomenko, E.V. Karasik, V.I. Goleus // Functional Materials. – 2017. – Vol. 4, №. 24. – P. 593–598.
33. Pat. 949095 US Fused silica radome / J.T. Neil, L.J. Bowen, B.E. Michaud; publ. 14.08.1990. – 6 p.
34. Ganesh, I. Slip-cast fused silica radomes for hypervelocity vehicles: advantages, challenges, and fabrication techniques / I. Ganesh, Y.R. Mahajan // in: Y. Mahajan, R. Johnson (Eds.), Handbook of Advanced Ceramics and Composites, Springer Nature Switzerland. – 2020. – P. 1–67.
35. Khomenko, E.S. Quartz ceramics modified by nanodispersed silica additive / E.S. Khomenko, A.V. Zaichuk, E.V. Karasik, A.A. Kunitsa // Functional materials. 2018. – Vol. 25. – No. 3. – P. 613–618.
36. Miao, X. Fused silica ceramics and composites for radome applications / X. Miao, Y. Qu, F. Ghezzi, [et al.] // Advanced Materials Research. – 2014. P. 123–129.
37. Karasik, O. Determination of the Influence of Aluminum Phosphate on the Properties of Quartz Ceramics / O. Karasik, T. Kozyreva, V. Dushyn // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2021. – Vol. 1, №. 6. – P. 15–21. – DOI: 10.15587/1729-4061.2021.224220.
38. Електротехнічна кераміка на основі алюмосилікатів лужних та лужноземельних металів : монографія / Г.В. Лісачук, О.Ю. Федоренко, Р.В. Кривобок, К.Б. Богданова, А.В. Захаров. – Харків: ТОВ «Планета-Прінт», 2020. – 200 с.

39. Теоретичні основи технології кераміки та скла. Процеси і методи керамічної технології [Електронний ресурс] : навч. посіб. для спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» спеціалізації «Хімічні технології неорганічних керамічних матеріалів»/ КПІ ім. Ігоря Сікорського; уклад.: І.С. Суббота, Л.М. Спасьонова. – Електронні текстові дані (1 файл: 2,3 Мбайт). – Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018. – 124 с.

40. Hench, Larry L. Principles of electronic ceramics. / L. Hench, Larry J. K. West. – Wiley, 1990. – 576 p.

41. Advantages and Disadvantages of Zirconia Ceramics [Електронний ресурс] // Vhandy Ceramics. Advanced Ceramics Manufacturer. URL: <https://vhandy.com/pros-and-cons-of-zro2-ceramics/> (date of access: 20.02.2024).

42. Suzdal'tsev, E.I. Analysis of existing radioparent refractory materials, Composites and technology for creating highspeed rocket radomes, Part 1, Analysis of the level of property indices and limiting possibilities of radioparent inorganic refractory materials / E.I. Suzdal'tsev, D.V. Kharitonov, A.A. Anashkina // Refractories and Industrial Ceramics. – 2010. – Vol. 51. – P. 202–205. – DOI: 10.1007/s11148-010-9289-2.

43. Suzdal'tsev, E.I. Radio-transparent ceramics: yesterday, today, tomorrow / E.I. Suzdal'tsev // Refractories and Industrial Ceramics. – 2015. – Vol. 55. – Pp. 377–390. – DOI: 10.1007/s11148-015-9731-6.

44. Paek, Y.K.. Effect of sintering atmosphere on densification of MgO-doped Al_2O_3 / Y.K. Paek, K.Y. Eun, S.J.L. Kang // Journal of the American Ceramic Society. – 1988. – Vol. 71. – P. 380–382. – DOI: 10.1111/j.1151-2916.1988.tb06398.x

45. Heydari, M. Various types of ceramics used in radome: A review / M. Heydari, , et al // Scientia Iranica. – 2017. – Vol. 24. – P. 1136–1147.

46. Nag, A. High temperature ceramic radomes (HTCR) – A review / A. Nag, R.R. Rao, P.K. Panda // Ceramics International.– 2021. – Vol. 47, Issue 15. – P. 20793–20806. – DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.04.203.

47. Ромашин, А.Г. Радиопрозрачные обтекатели летательных аппаратов: уч. пос. / А.Г. Ромашин, В.Е. Гайдачук, Я.С. Карпов, М.Ю. Русин. – Харьков: Нац. аэрокомс. ун-т «ХАИ», 2003. – 238 с.
48. Zanotto, E.D. An analysis of glass–ceramic research and commercialization / E.D. Zanotto // American Ceramic Society Bulletin. – 2010. – № 89. – P. 19–27.
49. Kleebusch, E. The titanium coordination state and its temporal evolution in $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (LAS) glasses with ZrO_2 and TiO_2 as nucleation agents – A XANES investigation / E. Kleebusch, C. Patzig, M. Krause, [et al.] // Ceramics International. – 2020. – Vol. 46, № 3. – P. 3498–3501.
50. Kleebusch, E. The effect of TiO_2 on nucleation and crystallization of a $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ glass investigated by XANES and STEM / E. Kleebusch, C. Patzig, M. Krause, [et al.] // Scientific Reports. – 2018. – Vol. 8, No. 1. – P. 2929.
51. Konar, B. Experimental investigation of the $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6 - \text{MgSiO}_3$ and $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6 - \text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ isopleths at 1 atm / B. Konar, P. Hudon, I.-H. Jung, // Journal of the American Ceramic Society. – 2017. – Vol. 100, №7. – P. 3269–3282.
52. Glatz, P. Different roles of phosphorus in the nucleation of lithium aluminosilicate glasses / P. Glatz, M. Comte, L. Cormier, [et al.] // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2018. – Vol. 493. – P. 48–56.
53. Wang, H.J. Phase microstructure-property relationship in high quality factor $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{La}_2\text{O}_3$ glass-ceramics / H.J. Wang, T. Zscheckel, H.X. Lin, [et al.] // Ceramics International. – 2017. – Vol. 43. – P. 7073–7079.
54. Gan, M.X. Properties of selective laser melted spodumene glass-ceramic / M.X. Gan, C.H. Wong // Journal of the European Ceramic Society. – 2017. – Vol. 37. – P. 4147–4154.
55. Эйтель В. Физическая химия силикатов / В. Эйтель. – М. : Издательство иностранной литературы, 1962. – 1056 с.
56. García-Moreno, O. Solid state sintering of very low and negative thermal expansion ceramics by spark plasma sintering / O. García-Moreno, A. Fernández, R. Torrecillas // Ceramics International. – 2011. – Vol. 37. – P. 1079–1083.

57. Benavente, R. Effect of sintering technology in β -eucryptite ceramics: influence on fatigue life and effect of microcracks / R. Benavente, M.D. Salvador, A. Martínez-Amesti, [et al.] // *Materials Science and Engineering: A*. – 2016. – Vol. 651. – P. 668–674.
58. Thieme, C. Thermal expansion of sintered glass ceramics in the system BaO – SrO – ZnO – SiO₂ and its dependence on particle size / C. Thieme, M. Schlesier, C. Bocker, [et al.] // *ACS*. – 2016. – Vol. 8. – P. 20212–21219.
59. Han, J.C. Thermal shock resistance of ceramics with temperature-dependent material properties at elevated temperature / J.C. Han, B.L. Wang // *Acta Materialia*. – 2011. – Vol. 59. – P. 1373–1382.
60. Baitalik, S. Thermal shock and chemical corrosion resistance of oxide bonded porous SiC ceramics prepared by infiltration technique / S. Baitalik, N. Kayal, // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – Vol. 781. – P. 289–301.
61. Qing, Z. The effects of B₂O₃ on the microstructure and properties of lithium aluminosilicate glass-ceramics for LTCC applications / Z. Qing // *Materials Letters*. – 2018. – Vol. 212. – P. 126–129.
62. Shi, J. Effect of heat treatments on the Li₂O – Al₂O₃ – SiO₂ – B₂O₃ – BaO glass-ceramic bond and the glass-ceramic bond cBN grinding tools / J. Shi, F. He, J. Xie, [et al.] // *International Journal of Refractory Metals and Hard*. – 2019. – Vol. 78. – P. 201–209.
63. Ogiwara, T. Low temperature sintering of β -spodumene ceramics with low thermal expansion using Li₂O-B₂O₃ as a sintering additive / T. Ogiwara, Y. Noda, K. Shoji, [et al.]. // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. – 2011. – Vol. 119. – P. 706–709.
64. Li, B. Effects of TiO₂ on microstructures and properties of Li₂O–Al₂O₃–SiO₂ glass–ceramics for LTCC substrates / B. Li, D. Duan, Q. Long // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2016. – Vol. 27. – Pp.7240–7245.

65. Zaichuk, A.V. Heat-resistant ceramics of β -eucryptite composition: peculiarities of production, microstructure and properties / A.V. Zaichuk A.A. Amelina, Y.S. Khomenko, [et al.] // *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. – 2020. – № 2. – P. 52–59.

66. Shi, J. Effects of $\text{Na}_2\text{O}/\text{BaO}$ ratio on the structure and the physical properties of low temperature glass-ceramic vitrified bonds / J. Shi, F. He, J. Xie, [et al.] // *Ceramics International*. – 2018. – Vol. 44. – P. 10871–10877.

67. Kumar, A. Transparent ultra-low expansion lithium aluminosilicate glass-ceramics: crystallization kinetics, structural and optical properties / A. Kumar, A. Chakrabarti, M.S. Shekhawat, [et al.] // *Thermochimica Acta*. – 2019. – Vol. 676. – P. 155–163.

68. Savabieh, H., Investigation of dielectric properties and microstructure of sintered $13.2\text{Li}_2\text{O} - 67.6\text{SiO}_2 - 14.49\text{Al}_2\text{O}_3 - 3.3\text{TiO}_2 - 0.4\text{BaO} - 0.97\text{ZnO}$ glass-ceramics / H. Savabieh, P. Alizadeh, Y.A.R. Dasilva, [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2017. – Vol. 37. – P. 631–639.

69. Zhang, L. Thermo-mechanical and high-temperature dielectric properties of cordierite-mullite-alumina ceramics / L. Zhang, S. Olhero, J.M.F. Ferreira // *Ceramics International*. – 2016. – Vol. 42. – P. 16897–16905. – DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.07.188.

70. Lee, C. Slow crack growth in a cordierite-based glass–ceramic missile radome due to stress corrosion / C. Lee, I.S. Kim, B. Lee // *Engineering Failure Analysis*. – 2018. – Vol. 93. – P. 76–86. – DOI: 10.1016/j.engfailanal.2018.04.007.

71. Пат. 2522550 РФ, МПК C03C 10/08 (2006.01). Способ изготовления стеклокерамического материала кордиеритового состава; заявитель и патентовладелец ОАО "Обнинское научно-производственное предприятие "Технология". Заявка № 2013112081/03; Заявл. 18.03.2013; Опубл. 20.07.2014; Бюл. № 20. 4 с.

72. Stoch, L., Mechanisms of crystal structure organization in magnesium aluminosilicate glass: HREM and analytical study / L. Stoch, J. Lelatko // *Glass Technology*. – 2008. – Vol. 49, №. 4. – P. 183–188.

73. Теоретичні і технологічні принципи отримання радіопрозорих керамічних матеріалів у системі $\text{SrO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ / А. В. Захаров [та ін.] // Збірник наукових праць ПАТ "УКРНДІ вогнетривів ім. А. С. Бережного" Collection of scientific papers of PJSC "The URIR named after A. S. Berezhnoy". – Харків : ПАТ "УкрНДІВ", 2015. – № 115. – С. 83-93.

74. Padture, Nitin P. "Advanced structural ceramics in aerospace propulsion." // Nature materials. – 2016. – Vol. 15, Issue 8. – Pp. 804-809. – DOI: 10.1038/nmat4687.

75. Захаров, А.В. Теоретичні і технологічні принципи отримання радіопрозорих керамічних матеріалів у системі $\text{SrO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. [Текст] / А.В. Захаров, Р.В. Кривобок, Г.В. Лісачук [та ін.] // Збірник наукових праць ПАТ "УкрНДІВ вогнетривів ім. А. С. Бережного". – 2015. – № 115. – С. 83–93.

76. Beall, G.H. Refractory glass–ceramics based on alkaline earth aluminosilicates // Journal of the European Ceramic Society. – 2009. – Vol. 29, Issue 7. – P. 1211–1219.

77. Sung, Y.M. Monocelsian formation in the $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ glass // Journal of Materials Science Letters. – 2000. – Vol. 19. – P. 453–454. – DOI: 10.1023/A:1006724930508.

78. Zaichuk, O. Patterns in the synthesis processes, the microstructure and properties of strontium-anorthite ceramics modified by glass of spodumene composition / O. Zaichuk, A. Amelina, Yu. Hordieiev [et al.] // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2020. – Vol. 6, № 6 (108). – P. 15–26.

79. Riedel, R. Ceramics Science and Technology / Ralf Riedel, I-Wei Chen.// Volume 2: Materials and Properties. – Wiley, 2015. – 888 p.

80. Bansal, N.P. Solid state synthesis and properties of monoclinic celsian / N.P. Bansal // Journal of Materials Science. – 1998. – Vol. 33, Issue 19. – P. 4711–4715.

81. Kouroupis, J.B. Flight capabilities of high-speed-missile radome materials // Johns Hopkills APL APL Technical Digest. – 1992. – Vol. 13, Issue 3. – P. 386–392.

82. Bliznyuk, L.A. Formation of crystal structure in dielectric $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ -based materials depending on preparation conditions / L.A. Bliznyuk, A.A. Klimza, T.P. Petrochenko, V.V. Fedotova, C. Karwat // *Acta Physica Polonica A*. – 2014. – Vol. 125. – P. 1348–1350. – DOI: 10.12693/aphyspola.125.1348

83. Allameh, S.M. Synthesis of celsian ($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) from solid Ba – Al – Al_2O_3 – SiO_2 precursors: I, XRD and SEM/EDX analyses of phase evolution / S.M. Allameh, K.H. Sandhage // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1997. – Vol. 80. – P. 3109–3126. – DOI: 10.1111/j.1151-2916.1997.tb03239.x.

84. Cass, R., Eadon, G., Wentzel, P. Processing and properties of fiber reinforced barium aluminosilicate composites for high temperature radomes, / R. Cass, G. Eadon, P. Wentzel // *Mechanical Properties and Processing of Ceramic Binary, Ternary and Composite Systems*. – John Wiley and Sons, Inc., New Jersey, 2009. – P. 179–187. – DOI: 10.1002/9780470456361.ch17.

85. Ramachandra Rao Synthesis and slurry spray coating of barium strontium alumino silicate on SiC Substrate / R. Ramachandra Rao, E. Dange, A. Udayakumar // *Ceramics International*. – 2021. – Vol. 47. – Pp. 14913–14922. – DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.06.311.

86. Fu, Y. Solid state synthesis of ceramics in the BaO – SrO – Al_2O_3 – SiO_2 system / Y. Fu, C. Chang, C. Lin, T. Chin // *Ceramics International*. – 2004. – № 30. – P. 41–45. – DOI: [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(03\)00059-2](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(03)00059-2).

87. Wang, D. Effect of strontium doping on dielectric and infrared emission properties of barium aluminosilicate ceramics / D. Wang, M. Han, M. Li, X. Yin // *Materials Letters*. – 2016. – Vol. 183. – P. 223–226.

88. Pat. 2016/0315381 A1 (US) IPC (2006.01) H01O 1/42; C04B 35/64; C04B 35/634; C04B 3.5/587. Ceramic Material for Radome, Radome and Process for the Production Thereof / Italia M., Martino D.D., Diletta S., Esposito L.; applicant and patentee MBDA ITALIA. – № 15/187888; decl. 21.06.16; publ. 27.10.16.

89. Mangels, J. Ceramic radomes for tactical missile systems / J. Mangels, B. Mikijelj, B. Lockhart // *Journal of the Chinese Ceramic Society*. – 2014. – № 5. – P. 1345.

90. Tulyaganov, D.. Silicate Glasses and Glass-Ceramics: Types, Role of Composition and Processing Methods. / F. Baino, M. Tomalino, D. Tulyaganov // *Ceramics, Glass and Glass-Ceramics*. – PoliTO Springer Series. Springer, Cham., 2021 – DOI: 10.1007/978-3-030-85776-9_4.

91. Wyatt, O.H., *Metals, ceramics, and polymers: an introduction to the structure and properties of engineering materials*. / O.H. Wyatt, D. Dew-Hughes // Cambridge University Press, London, 1974. – 640 p.

92. Beall, G.H. Refractory glass-ceramics based on alkaline earth aluminosilicates / G.H. Beall. // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2009. – Vol. 29, Issue 7. – P. 1211–1219. – DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2008.08.010.

93. Guignard, M. Environment of titanium and aluminum in a magnesium alumino-silicate glass / M. Guignard, L. Cormier, V. Montouillout // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2009. – Vol. 21. – Pp. 1–10. – DOI: 10.1088/0953-8984/21/37/375107.

94. Luoa, W. Effect of B_2O_3 on the crystallization, structure and properties of $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ glass-ceramics / W. Luoa, B. Zhenhong, W. Jianga, J. Liub, G. Fengb, Y. Xua, H. Tanga, T. Wanga // *Ceramics International*. – 2019. – Vol. 45. – Pp. 24750–24756. – DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.08.215.

95. Orlova, L.A. Recent advances in radio transparent glass-ceramic materials based on high-temperature aluminosilicate systems / L.A. Orlova, A.S. Chainikova, L.A. Alekseeva [et al.] // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2015. – Vol. 60. – P. 1692–1707. - DOI: 10.1134/S0036023615130045.

96. Shamsudin, Z. Characterization of thermomechanical properties of $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ glass ceramic with different heat treatment temperatures [Text] / Z. Shamsudin, A. Hodzic, C. Soutis [et al.] // *Journal of Materials Science*. – 2011. – V. 46, № 17. – P. 5822-5829. – DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-011-5538-0>.

97. Gui H. Glass forming, crystallization, and physical properties of $MgO - Al_2O_3 - SiO_2 - B_2O_3$ glass-ceramics modified by ZnO replacing MgO / H. Gui, C. Li, C. Lin [et al] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2019. – Vol. 39 (4) – P. 1397–1410 – DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.10.002>.

98. Чайникова, А.С. Технологические аспекты создания радиопрозрачных стеклокристаллических материалов на основе высокотемпературных алюмосиликатных систем (обзор) / А.С. Чайникова, М.Л. Ваганова, Н.Е. Щеголова, Ю. Е. Лебедева // Труды ВИАМ. – 2015. – Выпуск 11. – С. 26–39. – DOI: <https://dx.doi.org/10.18577/2307-6046-2015-0-11-4-4>.

99. Durrani, S. Synthesis and sintering studies of magnesium aluminum silicate glass ceramic. / S. Durrani, M. Hussain, K. Saeed, S. Hussain, M. Arif, A. Saeed // Sintering of Ceramics, InTech – New Emerging Techniques, 2012. – P. 251 – 280. – DOI:10.5772/35833.

100. Павлушкин, Н.М. Химическая технология стекла и ситаллов / Н.М. Павлушкин. – М : Стройиздат, 1983. – 432 с.

101. Хамикаев А.С. Проектирование аэрокосмических летательных аппаратов / А.С. Хамикаев //Авиационно-космическая техника и технология – 2004.– 5(13) – С. 42.

102. Bansal N.P., Hyatt M.J. Crystallization and Properties of Sr–Ba Aluminosilicate Glass-Ceramic Matrices / N.P. Bansal, M.J. Hyatt, C.H. Drummond // 15th Annual Conference on Composites and Advanced Ceramics sponsored by the American Ceramic Society: mater. conf. (Cocoa Beach, USA, January 13-16). – Cocoa Beach (USA), 1991.

103. Suzdal'tsev, E.I. The Waste Used in the Production of Glass Ceramics of Lithium Alumina-silicate Composition / E.I. Suzdal'tsev, N.V. Zaichuk, T.I. Rozhkova // Refractories and Industrial Ceramics. – 2003. – V. 44, № 4. – P. 273–276.

104. Соловьев, В.И. Перспективы развития порошковой технологии ситаллов / В.И. Соловьев, Е.С. Ахлестин, Е.Р. Сысоев, А.А. Тряпкин // Стекло и керамика. – 1992. – № 3. – С. 12–14.

105. Pat. 8394732 (US); IPC⁵ H01Q 1/42. Sintered cordierite glass-ceramic bodies / Omar A. Alharbi, Riyadh; Esmat, M. Hamzawy; applicant and patentee King Abdulaziz City for Science and Locker et al. Technology, Riyadh (SA). – № 13/349,076; decl. 12.01.12; publ. 12.03.13. – 17 p.

106. Mao, H. Thermodynamic assessment of the MgO – Al₂O₃ – SiO₂ system / H. Mao, O. Fabrichnaya, M. Selleby, et al. [et al.] // Journal of Materials Research. – 2005. – Vol. 20. – P. 975–986. – DOI: 10.1557/JMR.2005.0123.
107. Kingery Introduction to Ceramics. 2nd ed. / W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. – Uhlmann Wiley Interscience, 1976. – 308 p.
108. Lutsyk, V.I., T–x–y Diagram of the MgO – Al₂O₃ – SiO₂ System: Computer Model Assembly / V.I. Lutsyk, A.E. Zelenaya // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2018. – Т. 63. – P. 966–973. – DOI: 10.1134/S0036023618070148
109. Levin, E.M. Phase diagrams for ceramists. / E.M. Levin, C.R. Robbins, H.F. McMurdie, M.K. Reser // American Ceramic Society, 1975. – P. 395.
110. Gasparik, T. System MgO – Al₂O₃ – SiO₂ // Phase Diagrams for Geoscientists. – Springer, New York, 2014. – Chapter 3. – DOI: 10.1007/978-1-4614-5776-3_3.
111. Zaichuk, A.V. Radio-transparent ceramic materials of spodumene-cordierite composition / A.V. Zaichuk, A.A. Amelina, Y.V. Karasik [et al.] // Functional Materials. – 2019. – № 26. – P. 174–181.
112. Горшков В. С. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений: Учеб. для вузов по спец. «Хим. технология тугоплав. неметал, и силикат, материалов. / В. С. Горшков, В. Г. Савельев, Н. Ф. Федоров. – М.: Высш. шк. – 1988. – 400 с.
113. Song K. Phase composition and microwave dielectric properties of SrTiO₃ modified Mg₂Al₄Si₅O₁₈ cordierite ceramics / K. Song [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – Т. 628. – С. 57–62.
114. Mao H. Thermodynamic assessment of the MgO – Al₂O₃ – SiO₂ system / H. Mao [et al.] // Journal of Materials Research. – 2005. – V. 20. № 4. – P. 975–986.
115. Gibbs G.V. The polymorphism of cordierite I: the crystal structure of low cordierite / G.V. Gibbs // American Mineralogist. – 1966. – № 51. – P. 1068–1087.
116. Авакумов Е.Г. Кордиерит – перспективный керамический материал : монография. / Е.Г Авакумов., А.А. Гусев Н : РАН, 1999. – 166 с.

117. Rohan, P. Thermal and mechanical properties of cordierite, mullite and steatite produced by plasma spraying / P. Rohan, K. Neufuss, J. Matejíček, [et al.] // *Ceramics International*. – 2004. – Vol. 30. – P. 597–603.

118. Li, Y. Effect of excess MgO on the properties of cordierite ceramic sintered by solid-state method / Y. Li, X. Cheng, R. Zhang, H. Zhang. // *International Journal of Applied Ceramic Technology*. – 2015. – Vol. 12. – P. 443–450.

119. Shabanova, G.N. Structure of the BaO – Al₂O₃ – SiO₂ System (A review) / G.N. Shabanova, V.V. Taranenkova, A.N. Korogodskaya, E.V. Khristich. // *Glass Ceramics*. – 2003. – Vol. 60. – P. 43–46.

120. Zhang, R., Phase Equilibria in the BaO – SiO₂ – Al₂O₃ Ternary System at 1500 °C./ R. Zhang, P. Taskinen. // *Key Engineering Materials*. – 2016. – Vol. 697. – P. 565-571.

121. Levin E.M. Phase Diagram for Ceramists / E.M. Levin, H.F. Mc. Murdie // *Journal of the American Ceramic Society*. – Westerville, 1988. – Vol. 3. – 513 p.

122. Foster W.R. Studies in the system BaO – Al₂O₃ – SiO₂: The Binary System CelsianSilica / W.R. Foster, H.C. Lin // *American Journal Science*. – 1969. – Vol. 267 A. – P. 134 – 143.

123. Semler, C.E. Studies in the system BaO – Al₂O₃ – SiO₂: The System Celsian – Silica – Alumina / C. E. Semler, W. R. Foster // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1969. – Vol. 52, №. 11, – P. 679–680.

124. Lin, H. C., Studies in the system BaO – Al₂O₃ – SiO₂. The polymorphism of celsian / H. C. Lin, W. R. Foster // *American Mineralogist*. – 1968. – Vol.53(1-2), P. 134–144.

125. Бобкова Н. М. Физическая химия силикатов и тугоплавких соединений: Учебник для спец. «Хим. технология вяжущих материалов», «Хим. технология керамики и огнеупоров», «Хим. технология стекла и ситаллов». / Н. М. Бобкова – Мн.: Выш. шк., 1984. – 256 с.

126. Bansal, N.P. SiC Fiber-Reinforced Celsian Composites. / In: N.P. Bansal, (eds) // *Handbook of Ceramic Composites*. – Springer, Boston, MA, 2005. – P. 227–249. https://doi.org/10.1007/0-387-23986-3_10.

127. Müller, W.F. On Polymorphism of $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. / In: H. R. Wenk (eds) // *Electron Microscopy in Mineralogy*. – Springer, Berlin, Heidelberg, 1976. – P. 354–360.
128. Gorelova, L. A. (2019). High pressure phase transitions of paracelsian $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. / L. A. Gorelova, A. S. Pakhomova, S. V. Krivovichev, [et al.] // *Scientific Reports*, – Vol. 9 – P. 12652. . – DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-019-49112-1>.
129. Kremenović A. Structural and spectroscopic characterization of the quenched hexacelsian / A. Kremenović [et al.] // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2003. – T. 64. – №. 11. – С. 2253-2268.
130. Allameh, S.M. Synthesis of celsian ($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) from solid Ba-Al- Al_2O_3 - SiO_2 precursors: I, XRD and SEM/EDS analyses of phase evolution. / S.M. Allameh, K.H. Sandhage // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1997. – Vol. 80. – P. 3109–3126. – DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb03239.x>
131. Lopez-Badillo, C. M. Influence of mechanical activation on the synthesis of Sr-Celsian employing a precursor mixture containing coal fly ash / C. M. Lopez-Badillo, [et al.] // *Boletin de la Sociedad Espanola de Ceramica y Vidrio*, – 2013 – Vol. 52(2) – P. 98–104. – DOI: <https://doi.org/10.3989/cyv.132013>
132. Ємченко І.В. Особливості покращення властивостей керамічних виробів шляхом інтенсифікації їх спікання : монографія / І. В. Ємченко. – Л.: Вид-во Львів. комерц. акад., 2006. – 244 с.
133. Agrafiotis C. Energy saving technologies in the European ceramic sector: a systematic review. / C. Agrafiotis, T. D. Tsoutsos. // *Applied Thermal Engineering*. – 2001. – № 21 (12). – P. 1231–1249.
134. Naghizadeh R. Golestani-fard F. The influence of composition, cooling rate and atmosphere on the synthesis and thermal stability of aluminum titanate. / R. Naghizadeh, H. R. Rezaie. // *Materials Science and Engineering B*. – 2009. – Vol. 157, №. 1–3. – P. 20–25.

135. Song, L. Fabrication, sintering and characterization of cordierite glass–ceramics for low temperature co-fired ceramic substrates from kaolin. / L. Song, Z. Li, G. Li, [et al.]. // *J Mater Sci: Mater Electron* – 2016. – Vol. 27, – P. 8504–8511 – DOI: <https://doi.org/10.1007/s10854-016-4866-x>

136. Liu, F. Crystallization behavior, densification and microwave dielectric properties of MgO – Al₂O₃ – SiO₂ – TiO₂ system glass-ceramics containing V₂O₅ / F. Liu, X. Huang, J. Qu, C. Yuan, G. Chen, R. Ma // *J. Non-Cryst. Solids*. – 2018.– Vol. 481 – P. 329–334.

137. Han, L. Crystallization, structure and properties of MgO – Al₂O₃ – SiO₂ highly crystalline transparent glass-ceramics nucleated by multiple nucleating agents. / L. Han, J. Song, C. Lin, J. Liu, T. Liu, Q. Zhang, Z. Luo, A. Lu // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2018. – Vol. 38(13), – P. 4533–4542.

138. Ympey, M. K. Some Aspects of Synthesis of Cordierite Ceramics. / M. K. Ympey, D. A. Taglor, S. A. Prokopovich // *In Proceedings of the 9th Australian Ceramic Conference, Sydney, 27–29 Aug.* – 1980 – P. 184–188.

139. Zhang, X. Effect of TiO₂ on crystallization and mechanical properties of MgO – Al₂O₃ – SiO₂ glasses containing P₂O₅ / X. Zhang, H. Zeng, X. Wang [et al.] // *Shubin Chen Ceramics International*. – 2023. – Vol. 49, № 8. – P. 12499–12507.

140. Bao, L. Effect of B₂O₃ and P₂O₅ addition on the phase separation and crystallization of Li₂O – MgO – Al₂O₃ – SiO₂ glass-ceramics / L. Bao, W. Miao, J. Jiang [et al.] // *Materials Science Forum*. – 2016. – Vol. 848. – P. 243–248.

141. Wu, Y.H. Effects of B₂O₃ and P₂O₅ doping on the microstructure evolution and mechanical strength in a lithium aluminosilicate glass–ceramic material with TiO₂ and ZrO₂ / Y.H. Wu, K.C. Hsu, C.H. Lee // *Ceramics International*. – 2012. – Vol. 38. – P. 4111-4121.

142. Wang, Y. The effect of TiO₂ on the crystallization of cordierite ceramic glass / Y. Wang, J. Shen, X. Chen, Z. // *Glass & Enamel*. – 2000. – Vol. 28. – P. 21–25.

143. Dittmer, M. Colorless and high strength MgO/Al₂O₃/SiO₂ glass-ceramic dental material using zirconia as nucleating agent / M. Dittmer, C. Rüssel // *Journal of Biomedical Materials Research – Part B* – 2012. – Vol. 100. – P. 463–470.

144. He, D. Effect of different nucleating agent ratios on the crystallization and properties of MAS glass ceramics / D. He, H. Ma, H. Zhong // Journal of the European Ceramic Society. – 2021. – Vol. 41. – P. 342–350.

145. Huang, J. Transparent MgO – Al₂O₃ – SiO₂ glass-ceramics prepared with ZrO₂ and SnO₂ as nucleating agents / J. Huang, J. Zhang, Y. Yu [et al.] // Journal of Non-Crystalline Solids – 2022. – Vol. 588. – 121585.

146. Molla, A.R. Biswas Microstructure, mechanical, thermal, EPR, and optical properties of MgAl₂O₄: Cr³⁺ spinel glass–ceramic nanocomposites / A.R. Molla, C.R. Kesavulu, R.P.S. Chakradhar [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – Vol. 583. – P. 498–509.

147. Dittmer, M. Self-organized nanocrystallinity in MgO – Al₂O₃ – SiO₂ glasses with ZrO₂ as nucleating agent / M. Dittmer, M. Müller, C. Rüssel // Materials Chemistry and Physics. – 2010. – Vol. 124. – P. 1083–1088.

148. Bukina, V. Optical glass-ceramics based on nanosized crystals of magnesium aluminate spinel doped with iron ions / V. Bukina, O. Dymshits, I. Alekseeva [et al.] // Journal of Physics Conference Series. – 2020. – Vol. 1697. – Art. 012156.

149. Потешкина, А. А., Керамический диэлектрик с низкой проницаемостью для высокочастотной техники. / А.А. Потешкина, Ю.А. Уваренкова, В.И. Иванова, Д.М. Иванов // Вестник СПбГУ. – 2015 – Серия. 4, 42. – С. 285–293.

150. Aşkin, A. The utilization of waste magnesite in the production of the cordierite ceramic. / A. Aşkin, I. Tatar, Ş Kiliñç, Ö. Tezel. // Energy Procedia – 2017. – Vol. 107 – P. 137–143 – DOI: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2016.12.151>

151. Kumar Senthil M., Synthesis, characterization and sintering behavior influencing mechanical, thermal and physical properties of pure cordierite and cordierite-ceria. / M. Senthil Kumar, A. Elaya Perumal, T.R. Vijayaram. // Journal of Advanced Ceramics. – 2015 – Vol. 4, – P. 22–30 – DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2013.03.016>

152. Jiang, L. Preparation and properties of cordierite glass-ceramic as veneer porcelain for silicon nitride dental ceramics / L. Jiang, T. Wang, S. Yin [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2022. – Vol. 42, № 13. – P. 6182–6191.

153. Marghussian, V.K. The effect of BaO and Al₂O₃ addition on the crystallization behaviour of cordierite glass ceramics in the presence of V₂O₅ nucleant / V.K. Marghussian, U. Balazadegan, B. Eftekhari-yekta // Journal of the European Ceramic Society. – 2009. – Vol. 29, № 1. – P. 39–46.

154. Obradović, N. Influence of mechanochemical activation on the sintering of cordierite ceramics in the presence of Bi₂O₃ as a functional additive. / N. Obradović, N. Dordević, S. Filipović, [et al.] // Powder Technol – 2012. – Vol. 218, – P. 157–161 – DOI: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2011.12.012>

155. Fu S.-L. Sintering of cordierite glass-ceramic with lead borosilicate glass. / S.-L. Fu, L.-S. Chen, J.-H. Chou. // Ceramics international. –1994. – Vol. 20, – P. 67–72 – DOI: [https://doi.org/10.1016/0272-8842\(94\)90010-8](https://doi.org/10.1016/0272-8842(94)90010-8)

156. Huang L. Structure and microwave dielectric properties of BaAl₂Si₂O₈ ceramic with Li₂O–B₂O₃ sintering additive / L. Huang, S. Ding, X. Yan, T. Song, Y.Zhang // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – Vol. 820, 15. – P. 153100. – DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153100>.

157. Wu S. Microscopic scale evidence of phase transformation process in barium aluminosilicate glass-ceramic. / S. Wu, L. Xia, B. Shi, G. Wen. // Journal of the European Ceramic Society. –2018, – Vol. 38, №2. – P. 727–733. – DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.09.025>.

158. Лісачук, Г.В. Інтенсифікація процесу спікання керамічних матеріалів на основі системи BaO – Al₂O₃ – SiO₂ [Текст] / Г.В. Лісачук, Р.В. Кривобок, В.В. Волощук // Вісник Національного технічного університету "ХПІ". Серія: Інноваційні дослідження у наукових роботах студентів. – 2022. – № 1. – С. 3–8.

159. López-Badillo, C.M. Synthesis and characterization of BaAl₂Si₂O₈ using mechanically activated precursor mixtures containing coal fly ash [Text] / C.M. López-Badillo, J. López-Cuevas, C.A. Gutiérrez-Chavarría [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2013. – V. 33, № 15–16. – P. 3287–3300.

160. Li Q. Progress in Preparation and Properties of Porous Silicon Nitride Ceramics / Q. Li, D. Cai, Z. Yang, X. Duan, D. Li, Y. Sun, S. Wang, D. Jia, B. Joachim, Y. Zhou // *Ceramics International*. – 2019. – Vol.45 (2). – P. 1627.

161. Tong, Z. Preparation of monoclinic celsian glass-ceramic by a solid-state reaction of the BaO–Al₂O₃–SiO₂ eutectic glass, BaAl₂O₄ and SrAl₂O₄ / Tong Z, Ji H, Li X, Liu Z. – *Ceramics International*. – 2019. – V. 45, I. 13. – P. 16698–16702.

162. Hua, Gui. Glass forming, crystallization, and physical properties of MgO – Al₂O₃ – SiO₂ – B₂O₃ glass-ceramics modified by ZnO replacing MgO / Hua Gui, Cui Li, Changwei Lin [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2019. Vol. 39, № 4. – P. 1397–1410.

163. Minakova, N.A. The structure of borate glass / N.A. Minakova, A.V. Zaichuk, Y.I. Belyi // *Glass and Ceramics*. – 2008. – Vol. 65, № 3–4. – P. 70–73.

164. ДСТУ ISO 5017:2014. Вироби вогнетривкі щільні формовані. Метод визначення уявної щільності, відкритої пористості та загальної пористості (ISO 5017:1998, IDT). [Чинний від 01-03-2016]. Вид. офіц. Київ: Мінекономрозвитку України, 2015. 10 с.

165. ДСТУ ISO 528:2018. Вогнетриви. Визначення еквівалентного пірометричного конуса (вогнетривкості) (ISO 528:1983, IDT). [Чинний від 157 01-01-2019]. Вид. офіц. Київ: ДП «Український науково-дослідний і навчальний центр проблем стандартизації, сертифікації та якості», 2018.

166. Andreev, M.V. Measurement of dielectric material properties using coupled biconical resonators / M.V. Andreev, O.O. Drobakhin, Y.N. Privalov, D.Y. Saltykov // *Telecommunications and Radio Engineering*. – 2014. – Vol. 73, № 11. – P. 1017–1032.

167. Cards A. D. D. Alphabetical and Grouped Numerical Index of X-Ray Diffraction Data // Philadelphia: ASTM. – 1977.

168. Бондарь А. Г. Планирование эксперимента в химической технологии / А. Г. Бондарь, Т. А. Статюха. – К.: Вища школа, 1976. – 187 с.

169. Статюха Г. О. Вступ до планування оптимального експерименту / Г. О. Статюха, Д. М. Складаний, О. С. Бондаренко // НТУУ "КПІ". – Київ, 2011. – 117 с.

170. Саркисов, П. Д. Современные достижения в области создания высокотемпературных радиопрозрачных материалов / П. Д. Саркисов, Д.В. Гращенков, Л.А. Орлова, Н.Е. Уварова, Н.В. Попович // Техника и технология силикатов. – 2009. – № 1. – С. 2–10.

171. Чайникова, А.С. Современное состояние разработок в области радиопрозрачных кордиеритовых ситаллов (обзор) / А.С. Чайникова, М.В. Воропаева, Л.А. Алексеева, Л.А. Орлова, В.И. Самсонов // Авиационные материалы и технологии. – 2014. – № 6. – Р. 45–51.

172. Zaichuk, A.V. Synthesis and characteristics of celsian ceramic with the use of glass in the system $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ / A.V. Zaichuk, A.A. Amelina, Yu.S. Hordieiev, Y.R. Kalishenko, N.N. Sribniak // Functional materials. – 2020. – V. 27, № 6. – Р. 174–181.

173. Белянкин, Д.С. Физико-химические системы силикатной технологии / Д.С. Белянкин, В.В. Лапин, Н.А. Торопов. – М: Промстройиздат, 1954. – 506 с.

174. Zaichuk, A.V. Features of formation of the celsian phase during firing of heat-resistant ceramics in the system $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ / A.V. Zaichuk, Y.R. Kalishenko, A.A. Amelina, Y.S. Hordieiev, S.A. Halushka, O.S. Savchenko, M.V. Nahornyi // Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii. – 2022. – V. 3. – Р. 26-32 – DOI: 10.32434/0321-4095-2022-142-3-26-32

175. Goren, R. Synthesis of cordierite powder from talc, diatomite and alumina / R. Goren, H. Gocmez, C. Ozgur // Ceramics International. – 2006. – Volume 32. – Issue 4. – Р. 407–409.

176. Zhang, R. Phase Equilibria in the $\text{BaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ Ternary System at 1500 °C / R Zhang, P. Taskinen // Key Engineering Materials. – 2016. – Volume 697. – Р. 565–571.

177. Barbeeri, L. The microstructure and mechanical properties of sintered celsian and strontium-celsian glass-ceramics / L. Barbeeri, A. Bomartini, C. Corradi, C. Leonelli, T. Manfredini, M. Romagnoli, C. Siligardi // *Materials research bulletin*. – 1995. – Vol. 30. – Issue 1. – P. 27–41.

178. Ibarra, M.N. Chemical interaction between Ba-celsian ($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) and molten aluminum / M.N. Ibarra, J.M. Almanza, D.A. Cortés, J.C. Escobedo, R. Martínez-López // *Ceramics International*. – 2016. – Volume 42. – Issue 2 (B) – P. 3491–3496.

179. Dyadenko, M.V. Radio-Transparent Materials Based on Titanium Silicate Glass / M.V. Dyadenko A.I. Gelai // *Glass and Ceramics*. – 2017. – Vol. 74. – Issue 7–8. – P. 273–277.

180. Lee, K. Role of mineralizers on the hexacelsian to celsian transformation in the barium aluminosilicate (BAS) system / K. Lee, P.B. Aswath // *Materials Science and Engineering A-structural Materials Properties Microstructure and Processing*. – 2003. – Volume 352. – Issue 1–2. – P. 1–7.

181. Каліщенко Ю.Р., Зайчук О.В., Амеліна О.А., Гордєєв Ю.С. Особливості формування цельзіанової фази при випалі термостійкої кераміки в системі $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. // Тези XIV Всеукраїнської конференції молодих вчених, студентів та аспірантів з актуальних питань хімії. Збірка праць. – Харків: Друкарік – 2023 – С. 45.

182. Binnewies, M. Thermochemical Data of Elements and Compounds: 2nd Edition / M. Binnewies, E. Milke. – Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002. – 928 p.

183. Zaichuk, A.V. Ultra-high-frequency radio-transparent ceramics of cordierite composition doped with $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ glass: Synthesis, microstructure, thermal and physical properties / A.V. Zaichuk, A.A. Amelina, Y.S. Hordieiev, Y.R. Kalishenko // *Open Ceramics*. – 2023. – Vol. 15. – 100377.

184. Zaichuk A. Determining patterns in the formation of cordierite phase during the synthesis of density-sintered low-temperature ceramics based on glasses of the $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ system. / A. Zaichuk, A. Amelina, Y. Kalishenko, Y. Hordieiev // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2022. – Vol. 6, № 12 (120). – P. 51-59.

185. Zaichuk, O. Aspects of development and properties of densely sintered of ultra-high-frequency radio-transparent ceramics of cordierite composition / O. Zaichuk, A. Amelina, Y. Kalishenko [et al.] // Journal of the Korean Ceramic Society. – 2021. – № 58(4). – P. 483–494.

186. Зайчук О.В., Амеліна О.А, Каліщенко Ю.Р., Гордєєв Ю.С. Спосіб виготовлення щільноспеченої кераміки кордієритового складу. Пат. 127611 Україна: МПК С03С 10/00, С03С 10/08 (2006.01), С03В 32/02 (2006.01), С04В 35/01 (2006.01), С04В 35/195 (2006.01), С04В 33/28 (2006.01), С04В 35/64 (2006.01), С04В 111/80 (2006.01). № а202103315; заявл. 14.06.2021; опубл. 01.11.2023, Бюл. № 44/2023.

187. Ferone C. New insight into the thermal transformation of barium-exchanged zeolite A to celsian / C. Ferone, [et al.] // Chemistry of materials. – 2002. – Т. 14. – №. 2. – P. 797–803.

188. Zaichuk, O. Thermodynamic analysis of reactions of the celsian phase formation during the synthesis of thermal shock resistance ceramics based on eutectic glasses of the $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ system. / O. Zaichuk, A. Amelina, Y. Hordieiev, Y. Kalishenko, [et al.] // Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii. – 2023. – Vol. 3 – P. 63–71.

189. Zaichuk A. Ultra-high Frequency Radio-transparent Ceramics Of Celsian Composition Based on $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ Glass: Microstructure, Physical And Technical Properties. / A. Zaichuk, A. Amelina, Y. Kalishenko, Y. Hordieiev, L. Rudnieva // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. – 2022. – Vol. 57, № 6. – P. 1183–1194.

190. Калішенко Ю.Р., Амеліна О.В., Зайчук О.В. Тези міжнародної науково-практичної конференції, присвяченої 100-річчю ХНУМГ ім. О.М. Бекетова «Актуальні питання хімії та інтегрованих технологій» (7 червня 2022, Харків) «Особливості синтезу цельзіанової кераміки модифікованої склом в системі $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$ ». – Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова – 2022 – С. 80.

191. Зайчук О.В., Амеліна О.А, Гордєєв Ю.С., Калішенко Ю.Р. Цельзіанова кераміка: пат. 127552 Україна: МПК С03С 10/00, С03С 10/06 (2006.01), С03С 10/12 (2006.01), С04В 35/01 (2006.01), С03В 32/02 (2006.01), С04В 111/80 (2006.01). № а202104660; заявл. 12.08.2021; опубл. 04.10.2023, Бюл. № 40/2023.

ДОДАТОК А

Список публікацій за темою дисертації

Список публікацій за темою дисертації

1. Synthesis and characteristics of celsian ceramic with the use of glass in the system $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ / A.V. Zaichuk, A.A. Amelina, Yu.S. Hordieiev, Y.R. Kalishenko, N.N. Sribniak // *Functional materials*. – 2020. – V. 27, № 6. – P. 174-181. – DOI: doi.org/10.15407/fm27.04.827.

2. Zaichuk A., Amelina A., Kalishenko Y., Sukha I. Peculiar features of synthesis of densely sintered radio-transparent ceramics of cordierite composition. // *Abstract & proceeding book 4th EastWest Chemistry Conference (7-9 October, 2021, Kyiv)*. – Kyiv – 2021 – P. 103-104.

3. Aspects of development and properties of densely sintered of ultra-high-frequency radio-transparent ceramics of cordierite composition / O. Zaichuk, A. Amelina, Y. Kalishenko, Y. Hordieiev, D. Saltykov, N. Sribniak, V. Ivchenko, L. Savchenko // *Journal of the Korean Ceramic Society*. – 2021. – № 58(4). – P. 483-494. – DOI: doi.org/10.1007/s43207-021-00125-5.

4. Зайчук О.В., Амеліна О.А, Каліщенко Ю.Р., Гордєєв Ю.С. Спосіб виготовлення щільноспеченої кераміки кордієритового складу. Пат. 127611 Україна: МПК C03C 10/00, C03C 10/08 (2006.01), C03B 32/02 (2006.01), C04B 35/01 (2006.01), C04B 35/195 (2006.01), C04B 33/28 (2006.01), C04B 35/64 (2006.01), C04B 111/80 (2006.01). № а202103315; заявл. 14.06.2021; опубл. 01.11.2023, Бюл. № 44/2023.

5. Зайчук О.В., Амеліна О.А, Гордєєв Ю.С., Каліщенко Ю.Р. Цельзіанова кераміка: пат. 127552 Україна: МПК C03C 10/00, C03C 10/06 (2006.01), C03C 10/12 (2006.01), C04B 35/01 (2006.01), C03B 32/02 (2006.01), C04B 111/80 (2006.01). № а202104660; заявл. 12.08.2021; опубл. 04.10.2023, Бюл. № 40/2023.

6. Features of formation of the celsian phase during firing of heat-resistant ceramics in the system $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ / A.V. Zaichuk, Y.R. Kalishenko, A.A. Amelina, Y.S. Hordieiev, S.A. Halushka, O.S. Savchenko, M.V. Nahorniі // *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. – 2022. – V. 3. – P. 26-32. – DOI: doi.org/10.32434/0321-4095-2022-142-3-26-32.

7 Ultra-high Frequency Radio-transparent Ceramics Of Celsian Composition Based on BaO - Al₂O₃ - B₂O₃ - SiO₂ Glass: Microstructure, Physical And Technical Properties. / A. Zaichuk, A. Amelina, Y. Kalishenko, Y. Hordieiev, L. Rudnieva // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. – 2022. – Vol. 57, № 6. – P. 1183-1194. – URL: https://journal.uctm.edu/node/j2022-6/13_22-19_JCTM_57_6_pp1183-1194.

8. Determining patterns in the formation of cordierite phase during the synthesis of density-sintered low-temperature ceramics based on glasses of the MgO–Al₂O₃–SiO₂ system. / A. Zaichuk, A. Amelina, Y. Kalishenko, Y. Hordieiev // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2022. – Vol. 6, № 12 (120). – P. 51-59. – DOI: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2022.268140>.

9. Thermodynamic analysis of reactions of the celsian phase formation during the synthesis of thermal shock resistance ceramics based on eutectic glasses of the BaO–Al₂O₃–SiO₂ system. / O. Zaichuk, A. Amelina, Y. Hordieiev, Y. Kalishenko, et al. // Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii. – 2023. – Vol. 3 – P. 63-71. – DOI: doi.org/10.32434/0321-4095-2023-148-3-63-71.

10. Ultra-high-frequency radio-transparent ceramics of cordierite composition doped with MgO – Al₂O₃ – B₂O₃ – SiO₂ glass: Synthesis, microstructure, thermal and physical properties / A.V. Zaichuk, A.A. Amelina, Y.S. Hordieiev, Y.R. Kalishenko // Open Ceramics. – 2023. – Vol. 15. – 100377. – DOI: <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2023.100377>.

11. Калішенко Ю.Р., Амеліна О.В., Зайчук О.В. Тези міжнародної науково-практичної конференції, присвяченої 100-річчю ХНУМГ ім. О.М. Бекетова «Актуальні питання хімії та інтегрованих технологій» (7 червня 2022, Харків) «Особливості синтезу цельзіанової кераміки модифікованої склом в системі BaO – Al₂O₃ – B₂O₃ – SiO₂». – Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова – 2022 – С. 80. URL: https://science.kname.edu.ua/images/dok/konferentsii/2022/Tezy_2022/Konferentsia_07_06_22_himiia.

12. Калішенко Ю.Р., Зайчук О.В., Амеліна О.А., Гордєєв Ю.С. Особливості формування цельзіанової фази при випалі термостійкої кераміки в системі $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. // Тези XIV Всеукраїнської конференції молодих вчених, студентів та аспірантів з актуальних питань хімії. Збірка праць. – Харків: Друкарник – 2023 – С. 45.

ДОДАТОК Б

Акти

виробничих та лабораторних випробувань

Затверджую
 В.о. директора
 КДНВП «Кварсит»
 ДК «Укроборонпром»
 М.М. Зінченко
 «КВАРСИТ» 2022 р.



Затверджую
 Проректор з наукової роботи
 ДВНЗ «Український державний
 хіміко-технологічний університет»
 Харченко О.В.
 «УДХТУ» 2022 р.



Акт

виробничих випробувань кордієритової кераміки для виготовлення високочастотних виробів радіотехнічного призначення

Даний акт складений за участю комісії у складі представника КДНВП «Кварсит» ДК «Укроборонпром» головного інженера Зінченка С.В., начальника лабораторії технологічної Гаврикова Я.О. з однієї сторони, та представників ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» (ДВНЗ УДХТУ) – першого проректора, д.т.н., професора Зайчука О.В., старшого наукового співробітника кафедри хімічних технологій кераміки, скла та будівельних матеріалів (ХТКС та БМ), к.т.н., старшого дослідника Амеліної О.А., аспірантки кафедри ХТКС та БМ Калішенко Ю.Р., з іншої сторони, про те, що в період з 04.04.2022 р. по 30.06.2022 р. в умовах ДВНЗ УДХТУ та КДНВП «Кварсит» були проведені виробничі випробування кордієритової кераміки складів С-2 і С-3 з метою виявлення її придатності для виготовлення високочастотних виробів радіотехнічного призначення. Розробка складів кордієритової кераміки проводилась на кафедрі ХТКС та БМ ДВНЗ УДХТУ.

Для отримання кордієритової кераміки в якості сировинних компонентів використовували МABS скло евтектичного складу в псевдопотрійній системі $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$, шамот кордієритовий, шамот каоліновий, каолін збагачений марки zref-1, магній оксид марки А.

Шамот кордієритовий використовували в якості основного опіснювача, що знижує повітряну усадку керамічних матеріалів. Для його приготування

застосовували збагачений каолін, тальк марки 5SSW, і глинозем технічний марки Г-0 у співвідношенні, необхідному для отримання стехіометричного кордієриту. Шихту для виготовлення шамоту кордієритового готували шляхом сумісного мокрого помелу ($W = 35\%$) в кульовому млині до повного проходження через сито №0063. Висушений матеріал випалювали в електричній печі при максимальній температурі $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ з витримкою протягом 1 год. Випалений шамот перед використанням попередньо подрібнювали в кульовому млині до повного проходження через сито №01. Крім того, в якості опіснювача використовували шамот каоліновий, який отримували шляхом попереднього спікання збагаченого каоліну при $800\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Шихтовий склад розробленої кордієритової кераміки представлений в табл. 1.

Таблиця 1 – Шихтовий склад розробленої кордієритової кераміки, мас.%

Найменування компонентів	Межі вмісту компонентів, мас.%
Скло MABS	20,0–30,0
Каолін zref-1	34,7–36,5
Шамот кордієритовий	11,6–41,0
Шамот каоліновий	0,0–17,2
Магній оксид марки А	2,5–3,8

З вихідних компонентів на підприємстві КДНВП «Кварсит» готували керамічні шлікери в кульовому млині методом спільного мокрого помелу до повного проходження через сито №0063. З шлікерів вологістю 34–35 % відливали дослідні зразки в гіпсові форми. Після витягання відливок з форм їх піддавали сушінню до залишкової вологості 0,5–1,0 %. Висушені зразки випалювали у виробничій електричній печі в середовищі повітря згідно заданого температурно-часового режиму. Максимальна температура випалу кордієритової кераміки становила $1375\text{ }^{\circ}\text{C}$ з ізотермічною витримкою на протязі 1 год.

Значення властивостей розробленої кордієритової кераміки після її випалу визначали з використанням стандартних методик і засобів вимірювання.

В таблиці 2 приведені результати вимірювань кордієритової кераміки, яка отримана у виробничих умовах.

Таблиця 2 – Властивості розробленої кордієритової кераміки, яка отримана у виробничих умовах

Найменування властивостей кераміки	Значення властивостей
Водопоглинання, %	0,0–0,2
Щільність, г/см ³	2,40–2,45
Межа міцності на стискання, МПа	280–310
Межа міцності на згин, МПа	180–205
ТКЛР _{20–400} , $\alpha \cdot 10^7$, К ⁻¹	17,0–18,0
Термостійкість, °С	900
Діелектрична проникність, ϵ	4,9–5,0
Тангенс кута діелектричних втрат, tg δ	0,001–0,0012

В процесі випробувань було встановлено, що розроблена кордієритова кераміка за кількісними показниками властивостей відповідає вимогам до матеріалів керамічних для виробів електронної техніки згідно ОСТ 11 0309-86. Розроблена кордієритова кераміка дозволяє розширити номенклатуру вітчизняних високочастотних матеріалів радіотехнічного призначення із заданими функціональними властивостями і підвищити їх робочі температури до 1300–1350°С.

У зв'язку з відзначеним, доцільним є подальше проведення широких випробувань розробленої кордієритової кераміки з можливим впровадженням у виробництво.

Від КДНВП «Кварсит»

ДК «Укроборонпром»

Головний інженер

Зінченко С.В. 

Начальник лабораторії
технологічної

Гавриков Я.О. 

Від ДВНЗ УДХТУ

Перший проректор, д.т.н., професор

Зайчук О.В. 

Старший науковий співробітник
кафедри ХТКС та БМ,

к.т.н., старший дослідник

Амеліна О.А. 

Аспірантка кафедри ХТКС та БМ

Каліщенко Ю.Р. 

Затверджую

В.о. директора

КДНВП «Кварсит»

ДК «Укроборонпром»

М.М. Зінченко

« 2022 р.



Затверджую

Проректор з наукової роботи

ДВНЗ «Український державний

хіміко-технологічний університет»

Харченко О.В.

2022 р.



Акт

виробничих випробувань цельзіанової кераміки для виготовлення радіопрозорих термостійких виробів

Даний акт складений за участю комісії у складі представника КДНВП «Кварсит» ДК «Укроборонпром» головного інженера Зінченка С.В., начальника лабораторії технологічної Гаврикова Я.О., з однієї сторони, та представників ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» (ДВНЗ УДХТУ) – першого проректора, д.т.н., професора Зайчука О.В., старшого наукового співробітника кафедри хімічних технологій кераміки, скла та будівельних матеріалів (ХТКС та БМ), к.т.н., старшого дослідника Амеліної О.А., аспірантки кафедри ХТКС та БМ Калішенко Ю.Р., з іншої сторони, про те, що в період з 04.04.2022 р. по 30.06.2022 р. в умовах ДВНЗ УДХТУ та КДНВП «Кварсит» були проведені виробничі випробування цельзіанової кераміки складів Ц-4 і Ц-5 з метою виявлення її придатності для виготовлення радіопрозорих термостійких виробів. Розробка складів цельзіанової кераміки проводилась на кафедрі ХТКС та БМ ДВНЗ УДХТУ.

Для отримання цельзіанової кераміки в якості сировинних компонентів використовували VABS скло евтектичного складу в псевдопотрійній системі ВаО – Al₂O₃ – SiO₂, каолін збагачений марки zref-1, барій вуглекислий марки Ч, глинозем технічний марки Г-0 та силіцій(IV) оксид у вигляді маршаліту.

Шихтовий склад розробленої кераміки приведений в табл. 1.

Таблиця 1 – Шихтовий склад розробленої цельзіанової кераміки, мас.%

Найменування компонентів	Межі вмісту компонентів, мас.%
Скло BABS	40,0–50,0
Каолін zref-1	30,0–35,3
Барій вуглекислий	12,6–18,8
Глинозем технічний	5,5–6,9
Маршаліт	0,4–0,5

З вихідних компонентів на підприємстві КДНВП «Кварсит» готували керамічні шлікери в кульовому млині методом спільного мокрого помелу до повного проходження через сито №0063. З шлікерів вологістю 20–21 % відливали дослідні зразки в гіпсові форми. Після витягання відливок з форм їх піддавали сушінню до залишкової вологості 0,5–1,0 %. Висушені зразки випалювали у виробничій електричній печі в середовищі повітря згідно заданого температурно-часового режиму. Максимальна температура випалу становила 1375 °С з ізотермічною витримкою на протязі 1 год.

Значення властивостей розробленої цельзіанової кераміки після її випалу визначали з використанням стандартних методик і засобів вимірювання.

В таблиці 2 приведені результати вимірювань цельзіанової кераміки, яка отримана у виробничих умовах.

Таблиця 2 – Властивості розробленої цельзіанової кераміки, яка отримана у виробничих умовах

Найменування властивостей кераміки	Значення властивостей
Водопоглинання, %	0,0–0,2
Щільність, г/см ³	2,58–2,64
Межа міцності на стискання, МПа	162–167
Межа міцності на згин, МПа	100–110
ТКЛР _{20–400} , $\alpha \cdot 10^7$, К ⁻¹	35,0–36,0
Термостійкість, °С	750
Вогнетривкість, °С	1540–1580
Діелектрична проникність, ϵ	4,9–5,2
Тангенс кута діелектричних втрат, tg δ	0,001–0,0014

В процесі випробувань було встановлено, що розроблена цельзіанова кераміка за кількісними показниками властивостей відповідає вимогам до матеріалів керамічних для виробів електронної техніки згідно ОСТ 11 0309-86. Розроблена цельзіанова кераміка дозволяє розширити номенклатуру вітчизняних радіопрозорих термостійких матеріалів із заданими функціональними властивостями і підвищити їх робочі температури (понад 1400°C).

У зв'язку з відзначеним, комісія рекомендує провести широкі випробування розробленої цельзіанової кераміки з подальшим можливим впровадженням у виробництво.

Від КДНВП «Кварсит»

ДК «Укроборонпром»

Головний інженер

Зінченко С.В. 

Начальник лабораторії

технологічної

Гавриков Я.О. 

Від ДВНЗ УДХТУ

Перший проректор, д.т.н., професор

Зайчук О.В. 

Старший науковий співробітник
кафедри ХТКС та БМ,

к.т.н., старший дослідник

Амеліна О.А. 

Аспірантка кафедри ХТКС та БМ

Калішенко Ю.Р. 

ЗАТВЕРДЖЕНО

Заступник голови комісії з
реорганізації ДВНЗ УДХТУ,
проректор з науково-педагогічної
роботи д-р техн. наук, проф

_____ О.П. Рижова
(підпис)

М.П.

«__» _____ 20__ р.

АКТ № 1

про виготовлення експериментального зразка
надвисокочастотної радіопрозорі кераміки цельзіанового складу
за темою дисертаційної роботи:
«Радіопрозора кераміка зі зниженими температурами випалу на основі
системи RO (MgO, BaO) – Al₂O₃ – SiO₂»

Ми, що нижче підписалися, представники Державного вищого навчального закладу «Український державний хіміко-технологічний університет» науковий керівник, перший проректор ДВНЗ УДХТУ, д-р техн. наук, професор Зайчук О.В. та виконавець аспірант кафедри ХТКС та БМ Калішенко Ю.Р. склали цей акт про те, що під час виконання сьомого розділу дисертаційної роботи «Технологічні рекомендації щодо одержання кордієритової і цельзіанової кераміки для виробів спеціального призначення» виготовлено експериментальний зразок надвисокочастотної радіопрозорі кераміки цельзіанового складу у кількості 1 шт та визначені його фізико-технічні властивості.

Науковий керівник

Аспірант

_____ О.В Зайчук
(підпис)

_____ Ю.Р. Калішенко
(підпис)

ЗАТВЕРДЖЕНО

Заступник голови комісії з
реорганізації ДВНЗ УДХТУ,
проректор з науково-педагогічної
роботи д-р техн. наук, проф

_____ О.П. Рижова
(підпис)

М.П.

«___» _____ 20__ р.

АКТ № 2

про виготовлення експериментального зразка
надвисокочастотної радіопрозорої кераміки кордієритового складу
за темою дисертаційної роботи:
«Радіопрозора кераміка зі зниженими температурами випалу на основі
системи RO (MgO, BaO) – Al₂O₃ – SiO₂»

Ми, що нижче підписалися, представники Державного вищого навчального закладу «Український державний хіміко-технологічний університет» науковий керівник, перший проректор ДВНЗ УДХТУ, д-р техн. наук, професор Зайчук О.В. та виконавець аспірант кафедри ХТКС та БМ, Калішенко Ю.Р. склали цей акт про те, що під час виконання сьомого розділу дисертаційної роботи «Технологічні рекомендації щодо одержання кордієритової і цельзіанової кераміки для виробів спеціального призначення» виготовлено експериментальний зразок надвисокочастотної радіопрозорої кераміки кордієритового складу у кількості 1 шт та визначені його фізико-технічні властивості.

Науковий керівник

Аспірант

_____ О.В Зайчук
(підпис)

_____ Ю.Р. Калішенко
(підпис)

ДОДАТОК В

**Технологічна інструкція
на виготовлення надвисокочастотної кераміки кордієритового та
цельзіанового складів**

