

УДК 666.3-13+666.762.1

## НАДВИСОКОЧАСТОТНА РАДІОПРОЗОРА КЕРАМІКА КОРДІЄРИТОВОГО СКЛАДУ

**Зайчук Олександр Вікторович,**

доктор технічних наук, професор, професор;

**Амеліна Олександра Андріївна,**

кандидат технічних наук, старша наукова співробітниця, старша дослідниця;

**Гордєєв Юрій Сергійович,**

PhD, старший науковий співробітник;

**Калішенко Юлія Русланівна,**

аспірантка

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

[amelinaalex1@gmail.com](mailto:amelinaalex1@gmail.com)

Відсутність сучасного ракетного озброєння українського виробництва нині спонукає для пошуку різних технологічних рішень для розширення номенклатури зазначених виробів. Одним з таких є розроблення нових матеріалів для носових обтічників літальних апаратів (ЛА), які здатні значно збільшити дальність польоту ракет різних класів. До таких матеріалів висувається комплекс вимог щодо міцності, термостійкості, діелектричних властивостей тощо.

Найбільш перспективними для виробництва носових обтічників ЛА є склокристалічні матеріали кордієритового складу ( $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$ ), які завдяки низьким ( $(15-25)\cdot 10^{-7}$  град $^{-1}$ ) значенням температурного коефіцієнту лінійного розширення (ТКЛР) характеризуються високою термічною стійкістю (на рівні 800–1000 °С). Крім того, для кордієриту характерна невисока питома вага 2,50–2,70 г/см $^3$ , температура деформації  $\geq 1300$  °С, низькі діелектричні втрати, висока механічна міцність і ерозійна стійкість у порівнянні з іншими видами безлужних алюмосилікатних матеріалів [1].

Високий ступінь спікання забезпечує високу стійкість до пилової і дощової ерозії радіопрозорих склокристалічних матеріалів. Щільноспечені склокристалічні матеріали в системі  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  (MAS) переважно отримують за двома технологіями: класичною скляною і керамічною (порошковою). Обидві технології виготовлення склокристалічних матеріалів передбачають високі температури варіння вихідних стекол (для стекол системи MAS 1550–1600 °С) та мають ряд недоліків.

Скляна технологія вимагає додержання жорстких вимог і обмежень щодо варильних і формувальних властивостей стекол, а також фазового складу

матеріалів і складності форм самих виробів [2]. Суттєвим недоліком порошкової технології одержання склокристалічних матеріалів є складність забезпечення заданих реологічних властивостей і різниця в зерновому складі дисперсної фази водних шлікерів. Це може бути причиною отримання виробів (особливо крупногабаритних) з ділянками різної щільності, що значно ускладнює забезпечення стабільності і відтворюваності фізико-хімічних характеристик виробів [3, 4].

У зв'язку з тим, що температура спікання кордієритової кераміки обмежується порівняно невисокою температурою плавлення кристалічної фази кордієриту ( $1430\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), досягнення високого ступеня спікання кордієритової кераміки, яка отримана традиційним способом, не є можливим. Також утворення до 20 мас. % домішкових фаз, а саме шпінель, муліт, кліноенстатит, в процесі випалу погіршують експлуатаційні властивості кордієритової кераміки.

Таким чином, існуючі технології отримання щільноспечених склокристалічних чи керамічних матеріалів кордієритового складу переважно базуються на високотемпературній тепловій обробці або не забезпечують необхідний рівень фізико-технічних показників. Саме тому проблема створення енергоефективного технологічного прийому при розробці щільноспечених матеріалів кордієритового складу є актуальною. Суть прийому полягає в тому, що частину компонентів кордієритової кераміки вводять за допомогою порівняно легкоплавкого скла евтектичного складу, яке синтезоване в псевдопотрійній системі  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  (MAS) [5].

Метою досліджень є визначення фізико-хімічних закономірностей формування фазового складу і мікроструктури радіопрозорої кордієритової кераміки в умовах низькотемпературного випалу при введенні частини компонентів за допомогою евтектичного скла псевдопотрійної MAS системи.

Для отримання кордієритової кераміки в якості сировинних матеріалів використовували скло евтектичного складу в псевдопотрійній MAS системі, каолін збагачений марки zgef-1 (Україна), магній гідроксид марки «А3» ( $\text{Mg}(\text{OH})_2 \geq 99$  мас. %), глинозем технічний марки «Г-00» (Україна), шамот кордієритовий та шамот каоліновий. Для варіння MAS-скла використовували тальк марки «5SSW» (Індія), глинозем технічний марки «Г-00» ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 98$ ), кремній діоксид марки «А» ( $\text{SiO}_2 \geq 99,5$  мас. %) та для додаткового зниження температури варіння боратну кислоту ( $\text{H}_3\text{BO}_3 \geq 99,8$  мас. %).

Керамічні шлікери готували методом спільного мокрого помелу сировинних матеріалів в фарфоровому кульовому млині до повного проходження через сито з розміром вічка 63 мкм. З приготовлених шлікерів вологістю 26–27 % відливали зразки в гіпсові форми. Висушені до залишкової

вологості 1 % зразки випалювали в електричній печі в середовищі повітря згідно заданого режиму. Випал зразків проводили за максимальних температур 1250, 1300 і 1350 °С з ізотермічною витримкою на протязі 1 год.

Для одержання кордієритової кераміки скло вводили в кількості 25, 30 і 35 мас. % (склади С-1, С-2, С-3). Продукти кристалізації скла кліноенстатит і тридиміт, зв'язували в кордієрит – фазу з низьким ТКЛР. У процесі випалу кордієритової кераміки за рахунок введення скла частково реалізується принцип реакційного формування структури. Внаслідок взаємодії компонентів скла з кристалічними наповнювачами ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) формується остаточний мінералогічний склад кераміки.

Для всіх дослідних зразків визначали уявну густину  $\rho$ , водопоглинання  $W$ , відкриту пористість  $P$ , ТКЛР та міцність на стискання  $\sigma_{\text{ст}}$ . Результати вимірювання властивостей представлені в таблиці 1.

Таблиця 1. Властивості кордієритової кераміки

Номер складу	Властивості матеріалів				
	W, %	P, %	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\sigma_{\text{ст}}$ , МПа	ТКЛР <sub>20-400</sub> , $\times 10^{-7}$ град <sup>-1</sup>
1250 °С					
С-1	16,0	26,5	1,74	158	14,0
С-2	13,0	23,0	1,77	172	13,5
С-3	11,0	22,2	1,85	207	13,0
1300 °С					
С-1	2,8	5,6	2,02	252	14,0
С-2	0	0	2,34	294	13,5
С-3	0	0	2,37	314	13,0
1350 °С					
С-1	0	0	2,33	283	13,8
С-2	0	0	2,30	263	13,5
С-3	0	0	2,29	267	13,2

Аналіз результатів вимірювання властивостей (табл. 1) показав, що підвищення температури випалу дослідної кераміки, яка містить скло в межах 30–35 мас.%, до 1300 °С дозволяє отримати матеріал з нульовими значеннями водопоглинання і відкритої пористості. Як наслідок, до максимальних значень зростає уявна густина кераміки з 1,77–1,87 г/см<sup>3</sup> до 2,34–2,37 г/см<sup>3</sup> і межа міцності на стискання з 158–207 МПа до 294–314 МПа. Подальше підвищення температури випалу до 1350°С викликає покращення фізико-технічних показників лише для кераміки складу С-1, який містить мінімальну кількість скла (25 мас. %). У результаті отриманий матеріал, який характеризується нульовими значеннями водопоглинання і відкритої пористості, а також  $\rho$  і  $\sigma_{\text{ст}}$

на рівні  $2,33 \text{ г/см}^3$  і  $283 \text{ МПа}$  відповідно.

Для зразків кордієритової кераміки, яка характеризувалась комплексом найвищих фізико-технічними показників, досліджували діелектричні властивості (відносну діелектричну проникність, тангенс кута діелектричних втрат), а також термічну стійкість і число вогнетривкості.

Встановлено, що розроблена кордієритова кераміка має низьку відносну діелектричну проникність ( $\epsilon = 4,3$ ). Значення  $\text{tg}\delta$  не залежить від складу кордієритової кераміки і дорівнює  $0,001$  за точності вимірювання  $\pm 3 \cdot 10^{-4}$ . Кордієритова кераміка характеризується високим показником термічної стійкості  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ , який не залежить від речовинного складу матеріалу, що досліджувався. Крім того, кордієритова кераміка має достатньо високе число вогнетривкості  $R$  ( $1350\text{--}1370 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

У результаті проведених досліджень синтезована кордієритова кераміка, яка має комплекс високих фізико-технічних показників (нульові значення водопоглинання і відкритої пористості, висока механічна міцність на стискання (до  $314 \text{ МПа}$ ), число вогнетривкості ( $1350\text{--}1370^\circ\text{C}$ )). Кордієритова кераміка характеризується низьким ТКЛР  $(13\text{--}14) \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$ , що обумовлює її високу термічну стійкість ( $900 \text{ }^\circ\text{C}$ ). За рівнем відносної діелектричної проникності ( $4,3$ ) і діелектричних втрат ( $0,001$ ) синтезована кераміка відповідає вимогам до сучасних надвисокочастотних радіопрозорих матеріалів, у тому числі і конструкційних. Розроблену кордієритову кераміку можна використовувати для виготовлення обтічників літальних апаратів та ракет різних класів.

### Список використаних джерел

1. Guignard M., Cormier L., Montouillout V. Environment of titanium and aluminum in a magnesium alumino-silicate glass. *J. Phys.: Condens Matter*. 2009. 21. P. 1–10.
2. Luo W., Zhenhong B., Jianga W., Liub J., Fengb G., Xua Y., Tanga H., Wanga T. Effect of  $\text{B}_2\text{O}_3$  on the crystallization, structure and properties of  $\text{MgO}\text{--}\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}\text{SiO}_2$  glass-ceramics. *Ceram. Int*. 2019. 45. P. 24750–24756.
3. Aşkin A., Tatar I., Kiliñç Ş., Tezel Ö. The utilization of waste magnesite in the production of the cordierite ceramic. *Energy Procedia*. 2016. 107. 137–143.
4. Goren R., Gocmez H., Ozgur C. Synthesis of cordierite powder from talc, diatomite and alumina. *Ceram. Int*. 2006. 32. P. 407–409.
5. Zaichuk, A.V, Amelina A.A., Hordieiev Y.S, Kalishenko Y.R. Ultra-high-frequency radio-transparent ceramics of cordierite composition doped with  $\text{MgO}\text{--}\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}\text{B}_2\text{O}_3\text{--}\text{SiO}_2$  glass: Synthesis, microstructure, thermal and physical properties. *Open Ceramics*. 2023. 15. P. 10307.