

УДК 666.266.6

Д.В. Харитонов¹

РАДИОПРОЗРАЧНЫЙ СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ С УЛУЧШЕННЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Представлены данные по получению стеклокерамического материала из закристаллизованного литийалюмосиликатного стекла (стеклокерамика ОТМ-357-О). Полученная стеклокерамика является аналогом известного материала ОТМ-357, но при этом обладает лучшим распределением физико-технических свойств по объему изготавливаемых из нее изделий. Сравнительный анализ свойств обоих материалов показал, что полученный материал по целому ряду свойств не уступает своему аналогу, а по некоторым характеристикам – например, по диэлектрическим – даже превосходит его.

Ключевые слова: стеклокерамика, керамическая технология, однородность заготовок.

D.V. Kharitonov¹

RADIOTRANSSPARENT GLASSCERAMIC MATERIAL WITH THE IMPROVED DISTRIBUTION OF PHYSICO-TECHNICAL PROPERTIES

The data necessary for the production of a glassceramic material of recrystallized lithium-alumosilicate glass (OTM-357-O glassceramic) are presented in the paper. The produced glassceramic is the analogue of the well-known OTM-357 material, but it possesses better distribution of physical and technical properties through the whole volume of its products. The property comparison of both materials showed that the produced material didn't yield to the analogue in a number of properties and even exceeded them, for example, the dielectric characteristics.

Keywords: glassceramic, ceramic technology, preform homogeneity.

¹Государственный научный центр Российской Федерации Открытое акционерное общество «Обнинское научно-производственное предприятие „Технология”» [State Scientific Center of the Russian Federation ОАО «Obninsk Research and Production Enterprise „Technology”»] E-mail: info@technologiya.ru

В настоящее время целый ряд изделий радиотехнического назначения изготавливается из радиопрозрачных стеклокристаллических материалов (ситаллов). Данные материалы отличаются высокой эрозионной устойчивостью к пыли и дождю, без каких-либо покрытий сохраняют стабильность характеристик при длительном воздействии морской воды и повышенной влажности, что делает их незаменимыми для использования в конструкциях, эксплуатация которых предусматривает наличие жестких климатических условий.

В конце XX века на ОНПП «Технология» разработана и внедрена альтернативная керамическая технология получения изделий из стеклокерамического материала ОТМ-357 (с основной фазой β -сподумен), которая включает следующие основные операции: варку исходного литийалюмосиликатного стекла, приготовление водного шликера на его основе, формование заготовок в гипсовых формах с последующей сушкой, кристаллизацию и спекание [1]. Предложенная технология позволяет получать материалы с расширенным диапазоном свойств: так, например, были синтезированы материалы с регулируемой диэлектрической проницаемостью в интервале 5–12 ед. (ОТМ-357-5, ОТМ-357-10, ОТМ-357-15, ОТМ-360). При этом основные свойства этих материалов, по-

казатели их устойчивости к воздействию агрессивных сред и эксплуатационных факторов ряда изделий радиотехнического назначения, результаты высокотемпературного старения и комплексных исследований стеклокерамики ОТМ-357 свидетельствуют о том, что по уровню основных физико-технических свойств стеклокерамика соответствует аналогичным зарубежным материалам, разработанным в США (Пирокерам 9608) и на Украине (ситалл АС-418) по традиционной стекольной технологии, а по термостойкости, стабильности прочностных и диэлектрических свойств в диапазоне температур от 20 до 1175°C существенно их превосходит.

Однако, несмотря на неоспоримые преимущества, керамическая технология производства изделий из стеклокерамики ОТМ-357 имеет ряд недостатков [2], которые не позволяют реализовать все ее возможности в полном объеме. Одним из основных является наличие градиента физико-технических свойств по объему изделия (особенно крупногабаритных высотой до 1200 мм), что существенно затрудняет получение изделий с заданным уровнем радиотехнических характеристик.

В результате проведенных ранее работ [3] было установлено, что в процессе формирования стенки крупногабаритных заготовок из водных шликеров набор верхней части стенки замедлен более чем в 2 раза по сравнению с нижней, что влечет различие в зернистости и плотности заготовок по высоте и толщине. Это вызвано, в первую очередь, тем, что формирование тела заготовки происходит не только благодаря капиллярным силам, но и в результате осаждения более крупных частиц под действием гравитационных сил. В дальнейшем при кристаллизации происходит неравномерный рост кристаллов β -сподумена по объему заготовки. При этом наиболее крупные кристаллы сосредоточены в нижней части заготовки, что, по-видимому, объясняется увеличенным количеством стекломассы в крупных зернах, расположенных в носовой части отформованной заготовки, которое обеспечивает подпитку растущего кристалла. В то же время мелкие зерна, основная масса которых расположена в верхней части заготовки, имеют более обкатанную и менее дефектную поверхность, что создает условия для образования кристаллов меньшего размера, чем на крупных зернах.

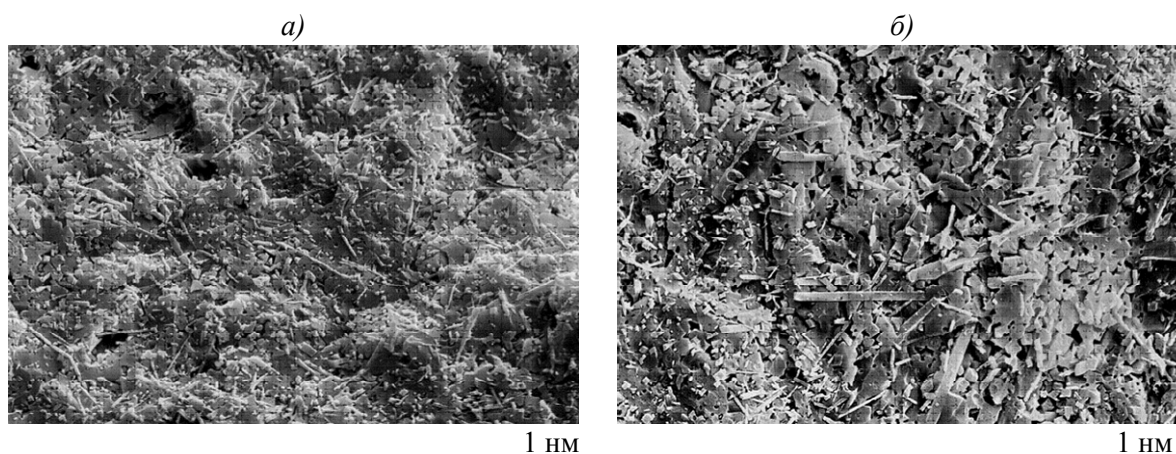


Рис. 1. Микроструктура ($\times 4000$) стеклокерамики, полученная из верхней (а) и нижней (б) зон заготовки

Об этом свидетельствуют и данные микроструктурного анализа образцов, полученных из верхней и нижней зон заготовки, представленные на рис. 1. На микрофотографиях видно, что структура обоих образцов характеризуется наличием блоков, кристаллов призматической и игольчатой формы, однако при этом в верхней зоне заготов-

ки размер кристаллов составляет ~1–6 мкм, а в нижней части размер кристаллов возрастает уже до ~15–17 мкм.

Такая неравномерная кристаллизация материала в заготовке и является основной причиной возникновения градиента свойств в объеме заготовки. На рис. 2, *a* представлены данные по распределению плотности в заготовке высотой 650 мм.

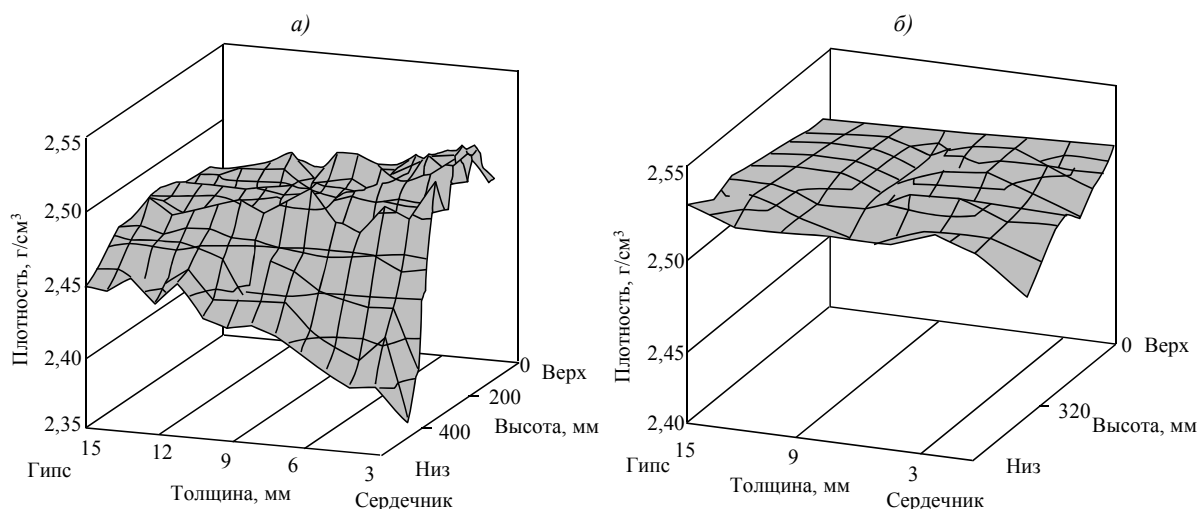


Рис. 2. Распределение по объему плотности обожженной заготовки, полученной из аморфного (*a*) и закристаллизованного стекла (*б*)

В результате исследований процессов кристаллизации исходного литийалюмосиликатного стекла и спекания стеклокерамики на основе его состава [4] установлено, что наиболее оптимальная термообработка для формирования β -сподуменовой структуры стеклокерамики должна проводиться при температуре 1180°C в течение 4 ч. Однако получение плотноспеченной беспористой стеклокерамики возможно только при выдержке 4–7 ч при температуре спекания 1250°C, что приводит к дальнейшему росту сформированных кристаллов β -сподумена (рис. 3). При этом, как отмечалось ранее, из крупных и мелких зерен кристаллы растут по-разному, что и является причиной неоднородности свойств по объему заготовки.

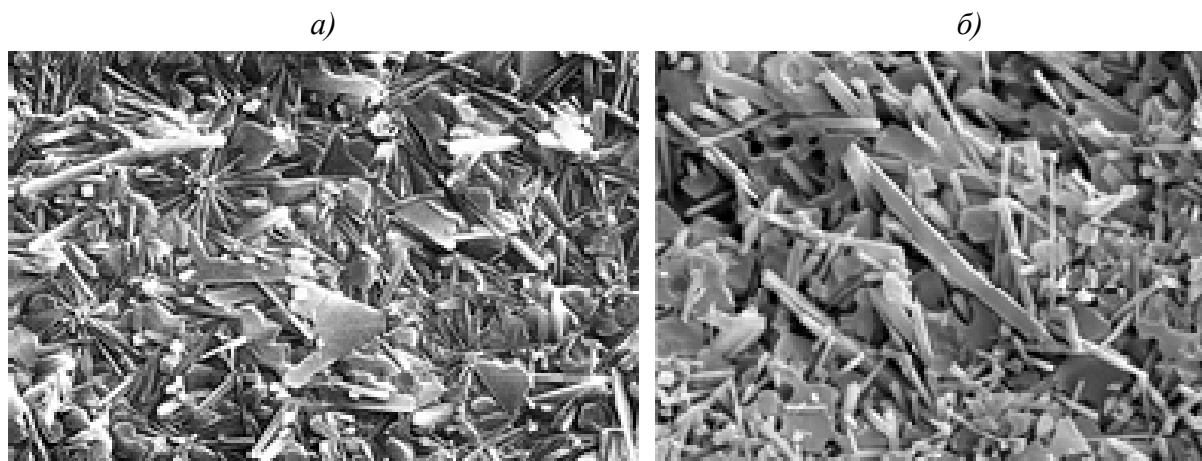


Рис. 3. Микроструктура ($\times 10000$) литийалюмосиликатного стекла, закристаллизованного при температуре 1180°C в течение 4 ч (*a*) и стеклокерамики ОТМ-357, термообработанной при 1250°C в течение 6 ч (*б*)

Решением указанной проблемы является разделение процессов спекания и кристаллизации керамики, что может быть достигнуто путем использования в качестве исходного сырья закристаллизованного стекла.

Известно, что кристаллические материалы спекаются хуже аморфных. В связи с этим были изучены процессы спекания керамики, полученной как из аморфного, так и из закристаллизованного стекла (рис. 4 и 5). Незначительное уплотнение керамики из закристаллизованного стекла в интервале температур до 1100°C можно объяснить наличием дефектов на поверхности частиц, а активное уплотнение при температурах термообработки выше 1100°C объясняется появлением пластичности и возможным вторичным растворением кристаллов по границам зерен в местах контактов (см. рис. 4). Полное спекание материала происходит при термообработке при 1250°C в течение 4–8 ч (см. рис. 5).

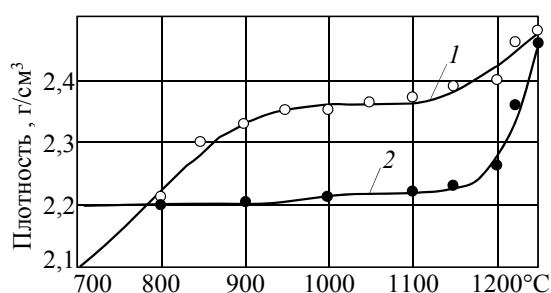


Рис. 4. Зависимость плотности стеклокерамики из аморфного (1) и закристаллизованного (2) стекла от температуры термообработки

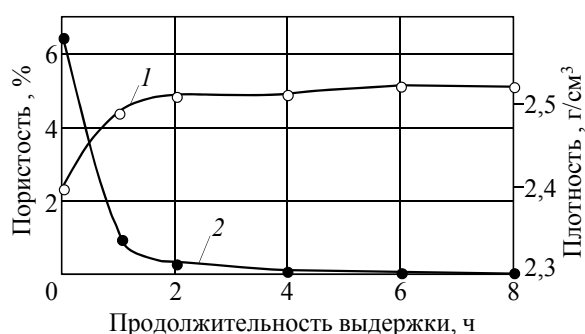


Рис. 5. Зависимость плотности (1) и пористости (2) стеклокерамики из закристаллизованного стекла от продолжительности выдержки при температуре 1250°C

Расчет энергии активации процесса спекания керамики как на основе аморфного, так и на основе закристаллизованного стекла показал сравнимые значения 170 и 140 ккал/моль соответственно, что позволяет предположить в качестве основы обоих процессов один и тот же механизм спекания. Учитывая то, что спекание обоих материалов сопровождается усадкой (5,5 и 3% соответственно), а также принимая в расчет близость значений рассчитанной энергии активации с литературными данными [5], возможно предположить в качестве механизма спекания – вязкое течение. Более высокие значения энергии активации процесса спекания стеклокерамики из аморфного стекла вызваны процессами кристаллизации, происходящими совместно с процессом спекания.

В ходе проведенных исследований с учетом полученных при изучении процессов кристаллизации и спекания данных подобраны оптимальные параметры шликеров закристаллизованного литийалюмосиликатного стекла и режим обжига, позволяющие получать плотноспеченный стеклокерамический материал.

Эффект существенного повышения однородности заготовок из закристаллизованного стекла был подтвержден проведенными исследованиями основных физико-технических свойств (скорости прохождения ультразвука, плотности, пористости, водопоглощения, прочности при изгибе, диэлектрической проницаемости, микроструктуры и рентгенофазового анализа) [6]. Разброс значений указанных параметров по высоте всех исследуемых заготовок находится в пределах погрешности измерения данных параметров (0,01 г/см³ – для плотности и 3% – для диэлектрической проницаемости). Наличие каких-либо принципиальных отличий фазового состава и микроструктуры матери-

ала по высоте изделий обнаружить также не удалось. О высокой однородности заготовок также свидетельствуют и данные – см. рис. 2, б.

В результате проведенного сравнения уровня свойств полученной стеклокерамики с ее аналогом – стеклокерамикой ОТМ-357 – было установлено следующее. Полученный материал обладает поликристаллической структурой, так как образованные кристаллы не только мелкозернисты, но и к тому же имеют сравнимую величину и располагаются хаотично (рис. 6, а). Это приводит к тому, что свойства материала не зависят от направления, в котором их измеряют. И хотя отдельные кристаллы могут сами по себе обладать неодинаковыми свойствами в разных кристаллографических направлениях, в стеклокерамике подобная анизотропия уничтожается благодаря усреднению. Следует отметить, что образцы из стеклокерамики на основе закристаллизованного стекла содержат меньше остаточной стеклофазы (рис. 6, б), чем из аморфного стекла. Это, в первую очередь, вызвано процессами дополнительной кристаллизации, которые происходят при спекании стеклокерамики из закристаллизованного стекла при температуре 1250°С.

Так же, как и стеклокерамика на основе аморфного стекла, полученная стеклокерамика при нулевой кажущейся пористости имеет незначительное количество равномерно распределенных по объему закрытых пор (рис. 6, в). Это не только не снижает механическую прочность стеклокерамики, но и наоборот, в отличие от традиционных ситаллов, где поры отсутствуют, способствует локализации распространения трещин, повышая тем самым термостойкость материала.

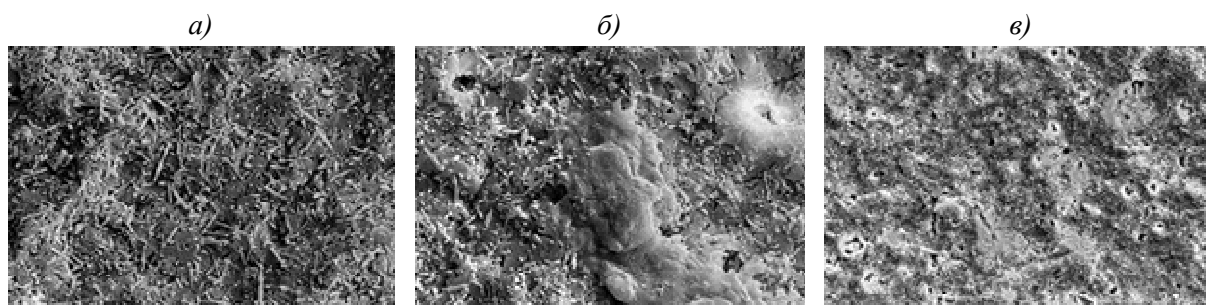


Рис. 6. Микроструктура (а, б – $\times 4000$; в – $\times 1000$) стеклокерамики из закристаллизованного литийалюмосиликатного стекла

Плотность полученной стеклокерамики зависит только от режима термообработки, обеспечивающего спекание отформованной заготовки, и не зависит от соотношения образующихся при этом кристаллических фаз (β -сподумена, рутила, петалита и корунда), как это происходит у стеклокерамики на основе аморфного стекла. Это и является главной причиной получения более однородной структуры материала.

Из представленных в таблице сравнительных свойств материалов ОТМ-357 и разработанного следует вывод, что полученная стеклокерамика по целому ряду свойств не уступает своему аналогу, а по некоторым характеристикам даже превосходит его. Так, например, увеличение ударной вязкости стеклокерамики из закристаллизованного стекла вызвано более однородной структурой полученного материала (см. рис. 6, а) по сравнению с его аналогом (см. рис. 1, б), что приводит к более равномерному поглощению механической энергии, передаваемой в процессе деформации и разрушения под действием ударной нагрузки. Снижение же значений тангенса угла диэлектрических потерь и изменение значений диэлектрической проницаемости в интервале температур 20–700°С можно объяснить наличием меньшего количества остаточной стеклофазы, которая является одним из главных источников диэлектрических потерь.

Сравнительные свойства материала ОТМ-357 и разработанного материала

Показатели	Значения показателей материалов	
	ОТМ-357	разработанного
Плотность кажущаяся, г/см ³	2,43–2,5	2,41–2,55
Водопоглощение, %	≤0,1	≤0,1
Предел прочности при статическом изгибе, МПа, при 20°С (среднее значение)	≥90	≥90
Ударная вязкость, кДж/м ²	≥1,9	≥2,2
Относительная диэлектрическая проницаемость при частоте $f=10^{10}$ Гц и 20°С	6,9–7,5	6,9–7,5
Изменение диэлектрической проницаемости, %, при частоте $f=10^{10}$ Гц в интервале 20–700°С	≤5	≤3
Тангенс угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta \cdot 10^4$) при частоте $f=10^{10}$ Гц в вакууме в интервале 20–700°С	150–580	130–500

Такое сходство основных структурных, прочностных и электрических свойств позволяет предположить, что материал на основе закристаллизованного стекла будет иметь полное соответствие и целому ряду специальных технических характеристик материала ОТМ-357, определяющих работоспособность изделий. Полученный материал паспортизован и получил шифр «Стеклокерамика ОТМ-357-О», на него разработан паспорт №252 и технические условия ТУ 1-596-458–2005. Материал предназначен для изготовления электро- и теплоизоляционных изделий и поставляется в виде конкретных изделий. На материал и способ получения изделий на его основе получены патенты Российской Федерации №2222505 и №2326094, которые вошли в 100 лучших изобретений России.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пивинский Ю.Е., Суздальцев Е.И. Кварцевая керамика и огнеупоры: Справочное издание Т. 2. Материалы, их свойства и области применения /Под ред. Пивинского Ю.Е. М.: «Теплоэнергетик». 2008. 464 с.
2. Суздальцев Е.И., Харитонов Д.В., Анашкина А.А. Анализ существующих радиопрозрачных материалов, композиций и технологий для создания обтекателей скоростных ракет. Часть 4. Керамическая технология производства стеклокристаллических обтекателей. Преимущества и недостатки. Перспективы модернизации //Новые огнеупоры. 2010. №9. С. 34–44.
3. Суздальцев Е.И., Харитонов Д.В., Суслова М.А., Ипатова Н.И. Исследование однородности крупногабаритных сложнопрофильных стеклокерамических заготовок, отформованных шликерным литьем из шликеров литийалюмосиликатного стекла //Огнеупоры и техническая керамика. 2004. №10. С. 18–25.
4. Суздальцев Е.И., Харитонов Д.В. Исследование механизма спекания и кристаллизации стеклокерамики литийалюмосиликатного состава //Огнеупоры и техническая керамика. 2003. №12. С. 16–32.
5. Томилов Г.М., Соломин Н.В. Закономерности уплотнения при спекании стеклообразной двуокиси кремния //Неорганические материалы. 1975. Т. 11. №1. С. 125–129.
6. Суздальцев Е.И., Харитонов Д.В. Исследования по снижению градиента физико-технических свойств в крупногабаритных стеклокерамических заготовках //Огнеупоры и техническая керамика. 2011. №6. С. 9–14.

REFERENCES LIST

1. Pivinskij Ju.E., Suzdal'cev E.I. Kvarcevaja keramika i ognepory: Spravochnoe izdanie T. 2. Materialy, ih svojstva i oblasti primeneniya [Quartz ceramics and refractories] /Pod red. Pivinskogo Ju.E. M.: «Teplojenergetik». 2008. 464 S.
2. Suzdal'cev E.I., Haritonov D.V., Anashkina A.A. Analiz sushhestvujushhih radioprozrachnyh materialov, kompozicij i tehnologij dlja sozdaniya obtekatelej skorostnyh raket. Chast' 4. keramicheskaja tehnologija proizvodstva steklokristallicheskih obtekatelej. Preimushhestva i nedostatki. perspektivy modernizacii [Analysis of existing radio-materials, compositions, and technology to create high-speed missile radomes. Part 4. Ceramic production technology vitrocrySTALLINE fairings. Advantages and disadvantages. prospects for modernization] //Novye ognepory. 2010. №9. S. 34–44.
3. Suzdal'cev E.I., Haritonov D.V., Suslova M.A., Ipatova N.I. Issledovanie odnorodnosti krupnogabaritnyh slozhnoprofil'nyh steklokeramicheskikh zagotovok, otformovannyh shlikernym lit'em iz shlikerov litijaljumosilikatnogo stekla [Study homogeneity of large-ceramic figurine pieces molded slip casting slips of lithium aluminum silicate glass] //Ogneupory i tehničeskaja keramika. 2004. №10. S. 18–25.
4. Suzdal'cev E.I., Haritonov D.V. Issledovanie mehanizma spekanija i kristallizacii steklokeramiki litijaljumosilikatnogo sostava [Investigation of the mechanism of sintering and crystallization of lithium aluminum silicate glass ceramics] //Ogneupory i tehničeskaja keramika. 2003. №12. S. 16–32.
5. Tomilov G.M., Solomin N.V. Zakonomernosti uplotnenija pri spekanii stekloobraznoj dvoukisi kremnija [Regularities compaction during sintering vitreous silica] //Neorganicheskie materialy. 1975. T. 11. №1. S. 125–129.
6. Suzdal'cev E.I., Haritonov D.V. Issledovanija po snizheniju gradienta fiziko-tehničeskikh svojstv v krupnogabaritnyh steklokeramicheskikh zagotovkah [Research to reduce the gradient of physical and technical properties of large-ceramic blanks] //Ogneupory i tehničeskaja keramika. 2011. №6. S. 9–14.