

АНОТАЦІЯ

Каліщенко 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 $(12,4-17,8) \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, 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. 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 стекол 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 BABS скла). Визначено, що введення BABS скла у кількості 40–50 мас.% дозволяє отримати щільноспечену структуру цельзіанової кераміки. Отримана при відносно невисокій температурі 1400–1450°C для даного типу матеріалів цельзіанова кераміка володіє комплексом високих показників, 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).

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 стекол, 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 імпортованих 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 1300–1350°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 $(12,4–17,8) \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ and the celsian-based ceramic material to $(23,5–24,8) \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, 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, $\sigma_{\text{bd}} = 294–314 \text{ MPa}$, $\varepsilon = 4,3$, $\text{tg}\delta = 0,001$) 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 ($\varepsilon = 5,5$; $\text{tg}\delta = (5-6) \cdot 10^{-4}$) in an ultra-high-frequency electromagnetic field of 10^{10} Hz, heat resistance is 700°C, and refractory index is 1540–1580°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.