

УДК 666.266.6;666.651.2;623.4.08

*О.В. Зайчук, О.А. Амеліна, Ю.Р. Калішенко, Ю.С. Гордєєв***РАДІОПРОЗОРА ЦЕЛЬЗІАНОВА КЕРАМІКА, МОДИФІКОВАНА СКЛОМ В ПСЕВДОПОТРІЙНІЙ СИСТЕМІ  $BaO-Al_2O_3-SiO_2$ : СИНТЕЗ, МІКРОСТРУКТУРА, ТЕРМІЧНІ І ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ****Український державний університет науки і технологій, м. Дніпро, Україна**

Наведені результати досліджень радіопрозорі цельзіанової кераміки, до складу якої частину компонентів вводили за допомогою евтектичного скла псевдопотрійної системи  $BaO-Al_2O_3-SiO_2$ . Зв'язування компонентів дослідного скла в цельзіанову фазу реалізовували згідно з принципом реакційного формування структури шляхом додавання відсутніх компонентів (кристалічних наповнювачів). При цьому була одержана щільноспечена водонепроникна кераміка, єдиною кристалічною фазою в складі якої є моноклінна форма цельзіану, що формує мікрооднорідну структурну матрицю матеріалу. Цельзіан наданий чітко сформованими плоскопризматичними кристалами тетрагональної і гексагональної форми. Розмір кристалів цельзіану збільшується від 3–5 мкм до 7–10 мкм зі зростанням вмісту евтектичного скла. Розроблена цельзіанова кераміка володіє комплексом високих фізичних і термічних властивостей (нульовими значеннями водопоглинання і відкритої пористості, механічною міцністю на стискання (до 157 МПа), числом вогнетривкості 1540–1580°C. Цельзіанова кераміка характеризується температурним коефіцієнтом лінійного розширення на рівні  $3410^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , що забезпечує достатньо високий показник термічної стійкості 700°C. За рівнем відносної діелектричної проникності (5,5) і діелектричних втрат (0,0005) на частоті  $10^{10}$  Гц розроблена кераміка відповідає вимогам до надвисокочастотних радіопрозорих матеріалів для авіаційної і ракетної техніки, яка працює в умовах швидкісного високотемпературного нагрівання.

**Ключові слова:** радіопрозора кераміка, моноклінний цельзіан, скловидна фаза, спікання, кристалізація, мікроструктура кераміки.

**DOI:** 10.32434/0321-4095-2024-156-5-71-78

**Вступ**

Надвисокочастотні радіопрозорі матеріали широко застосовують для виготовлення сучасних виробів авіаційної і ракетної техніки, зокрема засобів радіосупроводу, а також засобів захисту радіотехнічних бортових систем. До матеріалу цих виробів висувається комплекс вимог, серед яких основними є: необхідний рівень радіотехнічних характеристик, здатність витримувати високі термо-механічні навантаження, а також ерозійна стійкість [1].

Як радіопрозорі матеріали в надвисокочастотному діапазоні (3–30 ГГц) найчастіше ви-

користують кварцову кераміку [2], а також склокристалічні матеріали на основі літій- і магнійалюмосилікатних складів [3–5].

Серйозним недоліком кварцової кераміки є наявність високої пористості, що потребує вологозахисту і герметизації в процесі експлуатації [6].

Комплекс одночасно високих фізичних і термічних показників досягається для склокристалічних матеріалів, синтезованих в алюмосилікатних системах [1].

Однак унаслідок недостатньої температурної стабільності основних функціональних характеристик, ефективного застосування літійалюмосилі-

© О.В. Зайчук, О.А. Амеліна, Ю.Р. Калішенко, Ю.С. Гордєєв, 2024



This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

*Radio-transparent celsian ceramics modified with glass in a pseudoternary system  $BaO-Al_2O_3-SiO_2$ : synthesis, microstructure, thermal and physical properties*

катних матеріалів (сподуменового і евкриптового складів), як правило, обмежується температурою 900°C [5,7]. Кордієритові склокристалічні матеріали володіють високим рівнем функціональних характеристик, однак, температура їх експлуатації, традиційно, не перевищує 1100°C [3].

З огляду на вище сказане, для досягнення високотемпературної стійкості радіопрозорих склокристалічних матеріалів доцільним є використання безлужних алюмосилікатних систем, зокрема  $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (BAS). Матеріали зазначеної системи володіють необхідним рівнем діелектричних характеристик, термо-механічних властивостей, а також високотемпературною стійкістю (до 1400°C і вище). Комплекс необхідних показників склокристалічних матеріалів досягається завдяки властивостям основної кристалічної фази – моноклінного цельзіану ( $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ ). Мінерал цельзіан характеризується температурою плавлення 1740°C, відносною діелектричною проникністю  $\epsilon=7,0\text{--}7,2$ , тангенсом кута діелектричних втрат  $\tan\delta=(0,1\text{--}3,0)\cdot 10^{-3}$  і температурним коефіцієнтом лінійного розширення  $\text{ТКЛР}=27\cdot 10^{-3}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  [8]. Таким чином, цельзіанові склокристалічні матеріали можуть бути успішно використані для виготовлення високочастотних виробів радіотехнічного призначення, стійких в умовах високотемпературного нагрівання (до 1400°C і вище).

Щільноспечені склокристалічні матеріали цельзіанового складу переважно одержують за двома технологіями: класичною скляною і керамічною (порошковою).

Класична скляна технологією виготовлення цельзіанових матеріалів передбачає варіння вихідних стекол при високих температурах 1600–1650°C і тривалий процес кристалізації. Одержання виробів можливо лише простої форми у зв'язку з необхідністю використання їх високотемпературного формування. Використання порошкової технології одержання склокристалічних і керамічних матеріалів у системі BAS дозволяє уникнути окреслених недоліків. Однак у цьому випадку не завжди вдається одержати водонепроникний матеріал, що є важливим для забезпечення високої ерозійної стійкості [9].

Для одержання щільної структури цельзіанової кераміки вводять різні модифікуючі добавки. При виготовленні такої кераміки також важливим фактором є утворення моноклінної форми цельзіану. Гексагональна форма має  $\alpha$  і  $\beta$ -модифікації. Зворотний перехід з однієї модифікації в іншу здійснюється при 300°C. В результаті має місце об'ємне розширення більше 0,3%,

що може призвести до утворення напруг і тріщин в матеріалі. Моноклінна форма не має модифікаційних перетворень і володіє більшими електроізоляційними, термічними і механічними показниками [8].

В роботі [10] була досліджена кінетика перетворення гексагонального цельзіану в моноклінний цельзіан при введенні до складу BAS кераміки мінералізаторів, катіони яких мали різні іонні радіуси і ступінь окиснення. Рентгеноструктурним аналізом встановлено, що сполуки зі ступенем окиснення 3+ менш ефективні, у порівнянні з одно- і двовалентними катіонами, які характеризуються іонним радіусом від 0,68 Å до 1,12 Å.

Сприятливий вплив на процеси утворення моноклінного цельзіану і спікання цельзіанової кераміки надає нітрид бору [11]. 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.

Встановлена ефективна мінералізуюча дія сполук літію, які вводились за допомогою стекол системи  $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$  (5–7 мас.%) [12] і  $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  сподуменового складу (20–30 мас.%) [13]. Іони  $\text{Li}^+$  мають ефективну дію на процес спікання BAS склокерамічних і керамічних матеріалів, а також перехід гексагональної форми цельзіану в моноклінну форму. Проте, в процесі випалу утворюються алюмосилікати літію, які знижують температуру ефективної експлуатації таких матеріалів і підвищують їх діелектричні втрати.

Резюмуючи вище зазначене слід відмітити, що існуючі методи отримання щільноспечених матеріалів цельзіанового складу переважно базуються на високотемпературній тепловій обробці або не дозволяють забезпечити необхідні функціональні властивості. Тому метою роботи було дослідження технологічних параметрів отримання, термічних і фізичних властивостей цельзіанової кераміки у взаємозв'язку з її фазовим складом і мікроструктурою при введенні частини компонентів за допомогою евтектичного скла псевдопотрійної BAS системи.

#### **Методика експерименту**

Для одержання цельзіанової кераміки в якості сировинних компонентів використовували скло евтектичного складу в псевдопотрійній системі  $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , каолін збагачений марки zref-1 (Україна), барій карбонат марки Ч (Китай), технічний глинозем марки Г-0 (Україна) та кремній(IV) оксид марки А (Україна).

Для варіння скла використовували сировинні

компоненти технічної чистоти: барій карбонат ( $\text{BaO} \geq 77,0$  мас.%), технічний глинозем марки Г-0 ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 98$  мас.%), кремній(IV) оксид марки А ( $\text{SiO}_2 \geq 99,5$  мас.%), борну кислоту ( $\text{H}_3\text{BO}_3 \geq 99,8$  мас.%). Варіння скла проводили в електричній печі з карбід кремнієвими нагрівачами в корундових тиглях при температурі  $1380^\circ\text{C}$  з витримкою на гомогенізацію протягом 1 год.

З вихідних компонентів готували керамічні шлікери в фарфоровому кульовому млині методом спільного мокрого помелу до повного проходження крізь сито № 0063. Зі шлікерів вологістю 20–21% відливали зразки в гіпсові форми у вигляді циліндрів ( $d=h=10$  мм), прямокутних паралелепіпедів ( $5 \times 5 \times 50$  мм) і циліндричних ( $d=8$  мм,  $h=80$  мм) штабиків, круглих дисків ( $d=50$  мм,  $s=5$  мм). Заготівки піддавали сушінню до залишкової вологості не більше 1%. Зразки для піроскопів виготовляли у вигляді усіченої трикутної піраміди з висотою 30 мм, стороною нижньої основи 8 мм і верхньої основи 2 мм. Висушені зразки випалювали в електричній печі в середовищі повітря. Максимальна температура випалу становила  $1350\text{--}1450^\circ\text{C}$  з ізотермічною витримкою впродовж 1 год. Охолодження керамічних зразків відбувалось повільно разом з піччю.

Визначення властивостей керамічних матеріалів проводили згідно зі стандартними методами.

Водопоглинання ( $W$ ), відкриту пористість ( $P$ ) і уявну щільність ( $\rho$ ) зразків цельзіанової кераміки вимірювали методом насичення з наступним зважуванням в повітрі і воді.

Межу міцності на стискання ( $\sigma_{\text{ст}}$ ) вимірювали за допомогою гідравлічного пресу на зразках циліндричної форми ( $d=h=10$  мм).

Для визначення ТКЛР цельзіанової кераміки в діапазоні температур  $20\text{--}400^\circ\text{C}$  вимірювали відносне подовження керамічних зразків ( $\Delta l$ ) розміром  $5 \times 5 \times 50$  мм при швидкості нагрівання  $10^\circ\text{C}/\text{хв}$ .

Якісний кристалофазовий склад цельзіанової кераміки визначали на дифрактометрі Philips APD-15 в  $\text{CoK}_\alpha$  випромінюванні.

Електронно-мікроскопічні дослідження зразків цельзіанової кераміки в зламі здійснювали на скануючому електронному мікроскопі SEO-SEM Inspect S50-B.

Термостійкість ( $\theta$ ) визначали за максимальним температурним перепадом,  $K$ , який витримують зразки до прояву ознак пошкоджень. Нагріті зразки різко охолоджували у воді з температурою  $20^\circ\text{C}$ .

Число вогнетривкості ( $R$ ) кераміки визначали методом «падіння» піроскопу, виготовленого з порошку дослідного матеріалу. Температурою «падіння» піроскопу вважали ту, при якій вершина піроскопу торкнеться площини підставки, на яку він встановлений.

Вимірювання відносної діелектричної проникності ( $\epsilon$ ) і тангенсу кута діелектричних втрат ( $\tan\delta$ ) 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  $20^\circ\text{C}$ .

#### *Результати та обговорення*

Основна ідея, яка використана в роботі, полягала в тому, що для отримання щільноспеченої цельзіанової кераміки частину її компонентів вводили за допомогою порівняно легкоплавкого скла евтектичного складу, яке синтезоване в псевдопотрійній системі  $\text{BaO}\text{--}\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}\text{SiO}_2$ . Змінюючи співвідношення скла і кристалічних наповнювачів, можна ефективно управляти мікроструктурою і властивостями керамічних матеріалів.

Виходячи з того, що температура практичного варіння скла заданого складу визначається температурою утворення розплаву, для синтезу низькотемпературних стекел найбільш доцільним є розгляд точок потрійних евтектик в  $\text{BAS}$  системі.

В роботі [14] наведені результати досліджень перебігу хімічних реакцій за участю сполук, якими представлені потрійні евтектики  $\text{BAS}$  системи. Встановлено, що барій ортосилікат ( $2\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$ ) серед інших силікатів барію проявляє найбільшу активність при взаємодії з підшихтовочними компонентами в напрямку утворення фази цельзіану. Визначені закономірності дозволяють здійснити обґрунтований вибір скла в псевдопотрійній системі  $\text{BaO}\text{--}\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}\text{SiO}_2$  для подальшого виготовлення щільноспеченої цельзіанової кераміки. Тому дослідження здійснювались нами з склом евтектичного складу В-4 (температура евтектики  $1330^\circ\text{C}$ ), в якому за даними авторів [15] одночасно кристалізуються три фази ( $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ,  $2\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$  і  $3\text{BaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  ( $\text{B}_3\text{A}_3\text{S}_2$ )). Ці автори відзначають, що фаза  $\text{B}_3\text{A}_3\text{S}_2$  має нестехіометричний склад і плавиться інконгруентно при температурі  $1550^\circ\text{C}$ . Інших даних про наявність фази  $\text{B}_3\text{A}_3\text{S}_2$  в літературі не знайдено. В роботі [14] наявність фази  $\text{B}_3\text{A}_3\text{S}_2$  також не зафіксована.

Для зниження температури варіння  $\text{BAS}$  скла евтектичного складу В-4 додатково вводили  $\text{B}_2\text{O}_3$  в кількості 10 мас.ч. понад 100 мас.%. Бор оксид

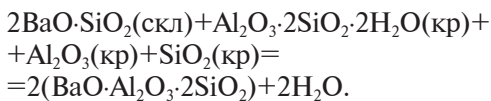
при цьому не змінює якісний склад продуктів кристалізації скла.

Хімічний склад і температура варіння SABS скла приведені в таблиці.

#### Хімічний склад та температура варіння VABS скла

Скло	Вміст компонентів, мас. %				Температура варіння, °C
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
VABS	20,4	13,2	57,3	9,1	1380

Зв'язування компоненту дослідного VABS скла (2BaO·SiO<sub>2</sub>) в цельзіанову фазу реалізовували згідно з принципом реакційного формування структури шляхом додавання відсутніх компонентів. Така взаємодія в процесі випалу цельзіанової кераміки, модифікованої VABS склом, може бути описана наступною хімічною реакцією:



При отриманні цельзіанової кераміки VABS

скло вводили в кількості 30, 40 і 50 мас. % (склади СВ-3, СВ-4, СВ-5, відповідно). Кристалічні наповнювачі вводили у вигляді каоліну, технічного глинозему і кремній(IV) оксиду (маршаліту) в кількості, необхідній для зв'язування компонентів скла в стехіометричний цельзіан.

Випал дослідних керамічних матеріалів проводили ступінчасто відповідно до даних диференційно-термічних досліджень вихідного VABS скла. Спочатку при температурі розм'якшення (660°C) і кристалізації (810°C) VABS скла [14], а потім при максимальній температурі випалу 1350–1450°C. Витримування при зазначених температурах становила 1 год.

Результати вимірювання властивостей цельзіанової кераміки у вигляді графічних залежностей надані на рис. 1 і 2.

Введення VABS скла у кількості 30–50 мас. % замість частини компонентів дослідної цельзіанової кераміки інтенсифікує процеси її спікання. Як наслідок, досягнутий комплекс високих фізичних і термічних показників.

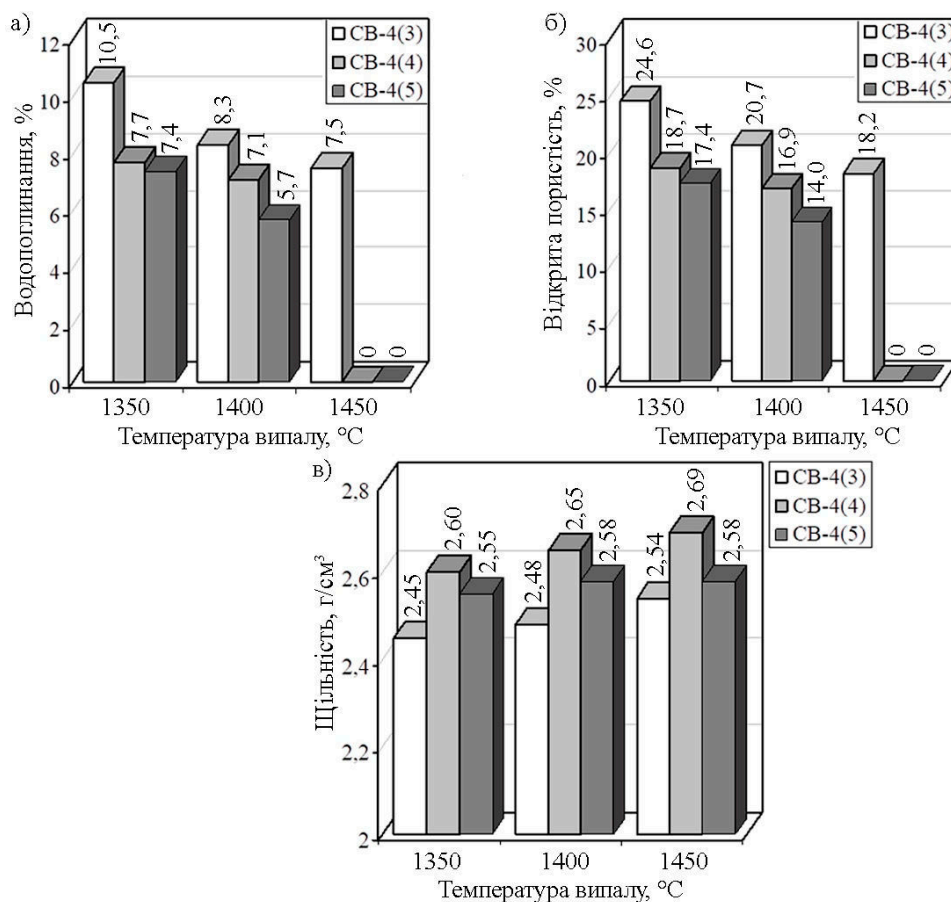


Рис. 1. Фізичні властивості цельзіанової кераміки: а – водопоглинання; б – пористість; в – уявна щільність



У той же час введення BABS скла в кількості 30 мас. % (склад СВ-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. 1, а і б). При цьому з підвищенням температури випалу дослідної кераміки поступово збільшуються значення уявної щільності до 2,60 г/см<sup>3</sup> (рис. 1, в) і межі міцності на стискання до 125 МПа (рис. 2, а).

BABS скло, введене в кількості 40–50 мас. % (склади СВ-4 і СВ-5), викликає відчутні зміни властивостей цельзіанової кераміки. Підвищення температури випалу до 1450°C дозволяє одержати керамічний матеріал з нульовими показниками водопоглинення і відкритої пористості (рис. 1, а і б). Значення межі міцності на стискання при цьому досягають 150–157 МПа (рис. 2, а). Слід зазначити, що кераміка складу СВ-4 відрізняється більшими показниками уявної щільності (2,65–2,69 г/см<sup>3</sup>) у порівнянні з керамікою складу СВ-5 (2,52–2,58 г/см<sup>3</sup>) при однакових показниках водопоглинання і відкритої пористості. Це, очевидно, пояснюється більшим вмістом BABS скла, і, як наслідок, більшою кількістю V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> у складі кераміки СВ-5.

ТКЛР керамічних матеріалів, які містять BABS скло, змінюються у вузькому інтервалі (33,0–34,0)·10<sup>-7</sup> °C<sup>-1</sup> (рис. 2, б). Нижчими значеннями ТКЛР характеризуються склади, які містять меншу кількість BABS скла (30–40 мас. %). Для кераміки, яка характеризується комплексом найкращих фізичних показників, ТКЛР становить 34·10<sup>-7</sup> град<sup>-1</sup>, що дозволяє одержати матеріал з

відносно високою термічною стійкістю 700°C. Крім того, розроблена цельзіанова кераміка володіє високою вогнетривкістю. Для кераміки складів СВ-4 і СВ-5 число вогнетривкості становить 1580°C і 1540°C, відповідно.

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

За результатами проведеного рентгенофазового аналізу (рис. 3) можна констатувати, що якісний мінералогічний склад дослідної цельзіанової кераміки, яка одержана з додаванням BABS скла, наданим тільки моноклінним цельзіаном.

Підвищення температури випалу цельзіанової кераміки від 1350°C до 1450°C і вмісту BABS скла від 30 мас. % до 50 мас. % обумовлює посилення інтенсивності основних дифракційних максимумів, які відповідають моноклінній формі цельзіану ( $d\cdot 10^{10}=6,49; 3,42; 3,32; 3,00; 2,56$  м) (рис. 3). 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. 4). Однак надмірне збільшення розміру кристалів цельзіану для кераміки складу СВ-5 є небажаним, оскільки викликає зниження показника механічної міцності на стискання до 150 МПа (рис. 2, а).

Збільшення інтенсивності основних дифракційних максимумів при підвищенні температури спікання до максимальних значень також

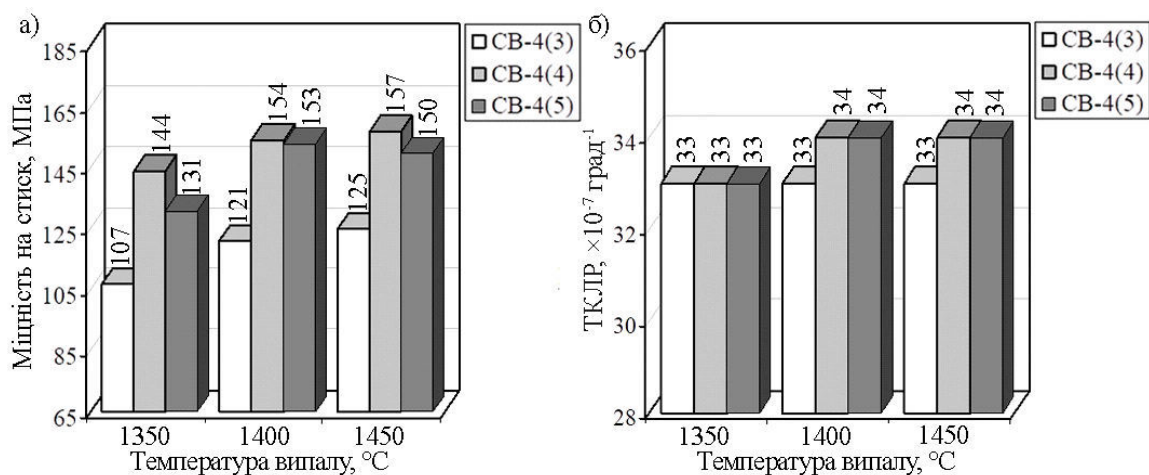


Рис. 2. Механічна міцність на стискання (а) і ТКЛР (б) дослідної кераміки

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. 4), надана чітко сформованими плоско призматичними кристалами цельзіану тетрагональної і гексагональної форми. Розмір кристалів збільшується від 3–5 мкм для складу СВ-3 до 7–10 мкм для складу СВ-5. Кристали цельзіану міцно сполучені між собою тонким прошарком скловидної фази і утворюють щільну однорідну мікроструктуру. Крім того, кристалічна фаза надана невеликою кількістю дрібних кристалів розміром 1–2 мкм. Така мікроструктура забезпечує найбільш оптимальний комплекс фізичних і термічних показників дослідної цельзіанової кераміки.

### Висновки

Таким чином, використаний технологічний прийом, який полягає у введенні частини компонентів цельзіанової кераміки за допомогою скла евтектичного складу псевдопотрійної BAS 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. В результаті при температурі 1450°C отримано матеріал, який володіє комплексом високих фізичних і термічних показників (нульовим водопоглинанням і

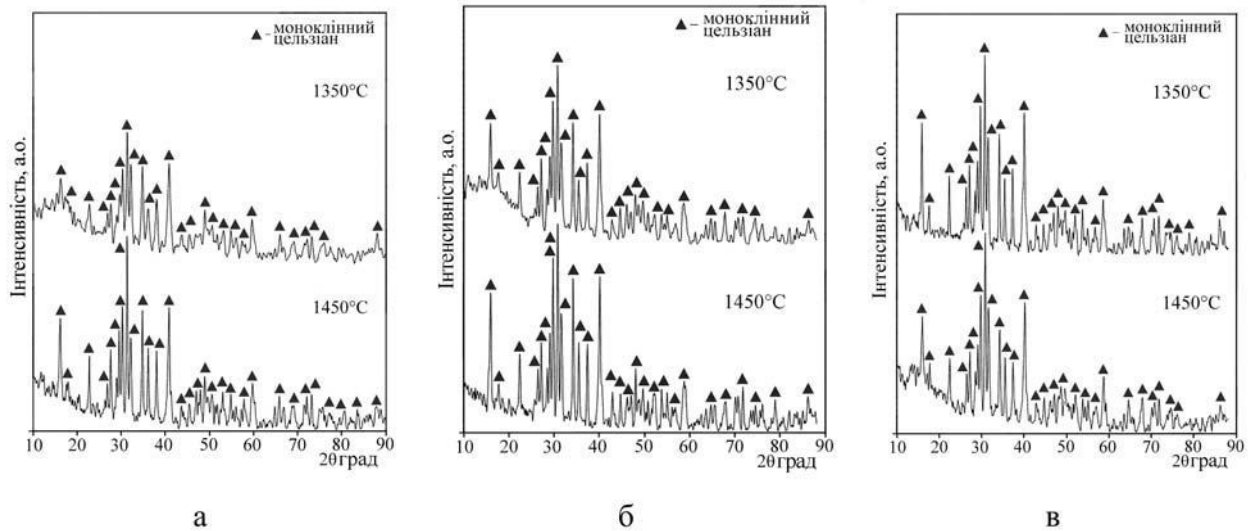


Рис. 3. Рентгенограми дослідної цельзіанової кераміки, випаленої при температурах 1350°C і 1450°C:  
а – СВ-3; б – СВ-4; в – СВ-5

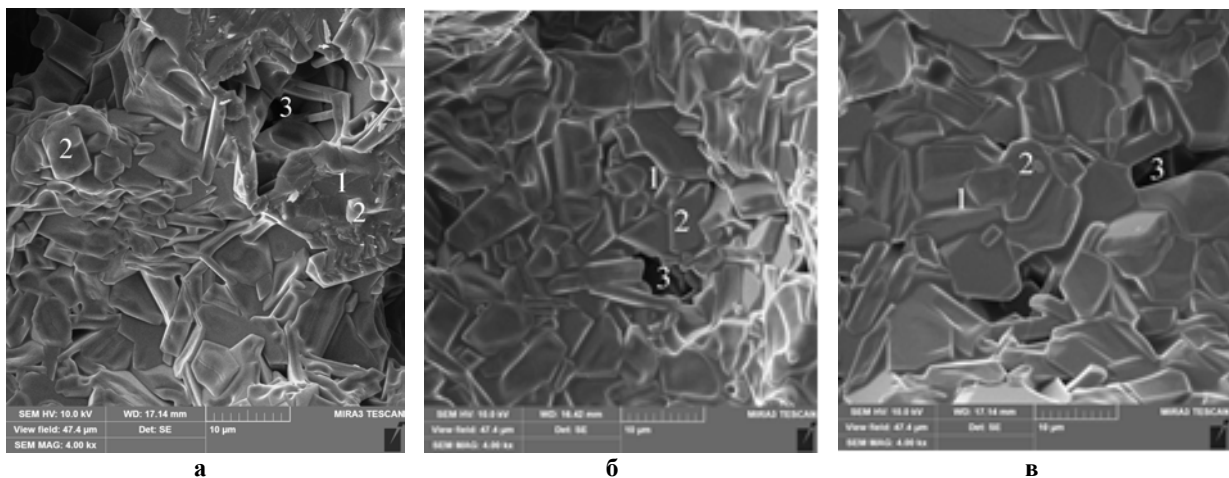


Рис. 4. SEM мікрофотографії зламу зразків цельзіанової кераміки, випаленої при температурі 1450°C:  
а – СВ-3; б – СВ-4; в – СВ-5. 1 – склофаза; 2 – цельзіан; 3 – пора

відкритою пористістю, порівняно високою механічною міцністю на стискання до 157 МПа). Розроблена цельзіанова кераміка характеризується  $\text{TKLP}=(33,0-34,0)\cdot 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ , що обумовлює її достатньо високу термічну стійкість ( $700^{\circ}\text{C}$ ). Вогнетривкість цельзіанової кераміки становить  $1540-1580^{\circ}\text{C}$ . Розроблені матеріали можна використовувати для виготовлення носових антенних обтічників радіокерованих літальних апаратів, які працюють в умовах швидкісного високотемпературного нагрівання.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Sebastian M.T., Ubic R., Jantunen H. Low-loss dielectric ceramic materials and their properties // *Int. Mater. Rev.* – 2015. – Vol.60. – No. 7. – P.392-412.
2. Зайчук О.В., Амеліна О.А. Дослідження шляхів підвищення фізико-технічних показників кварцової кераміки // *Питання хімії та хім. технолог.* – 2017. – № 6. – С.63-67.
3. Characterisation of thermo-mechanical properties of  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  glass ceramic with different heat treatment temperatures / Shamsudin Z., Hodzic A., Soutis C., Hand R.J., Hayes S.A., Bond I.P. // *J. Mater. Sci.* – 2011. – Vol.46. – P.5822-5829.
4. Aspects of development and properties of densely sintered of ultra-high-frequency radio-transparent ceramics of cordierite composition / Zaichuk A., Amelina A., Kalishenko Y., Hordieiev Yu., Saltykov D., Sribniak N., Ivchenko V., Savchenko L. // *J. Korean Ceram. Soc.* – 2021. – Vol.58. – P.483-494.
5. Heat-resistant ceramics of  $\beta$ -eucryptite composition: peculiarities of production, microstructure and properties / Zaichuk A.V., Amelina A.A., Khomenko Y.S., Baskevich A.S., Kalishenko Y.R. // *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii.* – 2020. – No. 2. – P.52-59.
6. Quartz ceramics modified by nanodispersed silica additive / Khomenko E.S., Zaichuk A.V., Karasik E.V., Kunitsa A.A. // *Funct. Mater.* – 2018. – Vol.25. – No. 3. – P.613-618.
7. Effect of sintering treatment time on the sintering behavior and thermal shock resistance of  $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  glass-ceramics / Lutpi H.A., Mohamad H., Abdullah T.K., Ismail H. // *J. Asian Ceram. Soc.* – 2021. – Vol.9 – No. 2. – P.507-518.
8. Bansal N.P. Solid state synthesis and properties of monoclinic celsian // *J. Mater. Sci.* – 1998. – Vol.33. – P.4711-4715.
9. Beall G.H. Refractory glass-ceramics based on alkaline earth aluminosilicates // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2009. – Vol.29 – No. 7. – P.1211-1219.
10. Lee K.T., Aswath P.B. Role of mineralizers on the hexacelsian to celsian transformation in the barium aluminosilicate (BAS) system. // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2003. – Vol.352. – No. 1-2. – P.1-7.
11. Effects of BN on the microstructural evolution and mechanical properties of BAS-BN composites. / Li Q., Cai D., Yang Z., Duan X., Li D., Sun Y., Wang S., Jia D., Joachim B., Zhou Y. // *Ceram. Int.* – 2019. – Vol.45. – No. 2. – P.1627-1633.
12. Structure and microwave dielectric properties of  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  ceramic with  $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$  sintering additive / Huang L., Ding S., Yan X., Song T., Zhang Y. // *J. Alloys Compd.* – 2020. – Vol.820. – Art. No. 153100.
13. Synthesis and characteristic of celsian ceramics with the use of glass in the system  $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  / Zaichuk A.V., Amelina A.A., Hordieiev Yu.S., Kalishenko Y.R., Sribniak N.N. // *Funct. Mater.* – 2020. – Vol.27. – No. 4. – P.827-835.
14. Thermodynamic analysis of reactions of the celsian phase formation during the synthesis of thermal shock resistance ceramics based on eutectic glasses of the  $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  system. / Zaichuk O., Amelina A., Hordieiev Yu., Kalishenko Y., Ovchynnykov O., Basov Yu., Sanin A., Kulyk O. // *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii.* – 2023. – No. 3. – P.63-71.
15. *Fizikkhimicheskie sistemy silikatnoi tekhnologii* / Belyankin D.S., Lapin V.V., Toropov N.A. – M.: Promstroyizdat, 1954. – 506 p.

Надійшла до редакції 05.08.2024

**RADIO-TRANSPARENT CELSIAN CERAMICS MODIFIED WITH GLASS IN A PSEUDOTERNARY SYSTEM BaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>: SYNTHESIS, MICROSTRUCTURE, THERMAL AND PHYSICAL PROPERTIES**

O.V. Zaichuk\*, A.A. Amelina, Y.R. Kalishenko, Y.S. Hordieiev

Ukrainian State University of Science and Technologies, Dnipro, Ukraine

\* e-mail: zaychuk\_av@ukr.net

The article presents the results of the study of radio-transparent celsian ceramics, in which part of the components were introduced using eutectic glass of the pseudoternary BaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> system. The bonding of the components of the experimental glass into the celsian phase was realized according to the principle of reactive structure formation by adding the missing components (crystalline fillers). In this case, the obtained dense sintered water-resistant ceramic, the only crystalline phase in the composition of which is the monoclinic form of celsian, which forms a microhomogeneous structural matrix of the material. Celsian is represented by distinct prismatic crystals of tetragonal and hexagonal shape. The size of celsian crystals increases from 3–5 μm to 7–10 μm with increasing the content of eutectic glass. The developed celsian ceramic has a set of enhanced physical and thermal properties: zero water absorption and open porosity, mechanical compressive strength (up to 157 MPa), refractory index is 1540–1580°C. Celsian ceramic is characterized by a coefficient of linear thermal expansion of 3410<sup>-7</sup> °C<sup>-1</sup>, which provides a sufficiently high thermal shock resistance of 700°C. In terms of the level of relative dielectric permittivity (5.5) and dielectric losses (0.0005) at a frequency of 10<sup>10</sup> Hz, the developed ceramic meets the requirements for ultra-high-frequency radio-transparent materials for aviation and rocket technology, which operate under conditions of high-speed high-temperature heating.

**Keywords:** radio-transparent ceramics; monoclinic celsian; glass phase; sintering; crystallization; microstructure of ceramics.

**REFERENCES**

1. Sebastian MT, Ubc R, Jantunen H. Low-loss dielectric ceramic materials and their properties. *Int Mater Rev*. 2015; 60(7): 392–412. doi: 10.1179/1743280415Y.0000000007.
2. Zaychuk AV, Amelina AA Doslidzhennia shliakhiv pidvyshchennia fizyko-tekhnichnykh pokaznykiv kvarttsovoi keramiky [Search for the ways to improve the physical and technical parameters of quartz ceramics]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2017; (6): 63–67. (in Ukrainian).
3. Shamsudin Z, Hodzic A, Soutis C, Hand RJ, Hayes SA, Bond IP. Characterisation of thermo-mechanical properties of MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> glass ceramic with different heat treatment temperatures. *J Mater Sci*. 2011; 46: 5822–5829. doi: 10.1007/s10853-011-5538-0.
4. Zaichuk A, Amelina A, Kalishenko Y, Hordieiev Y, Saltykov D, Sribniak N, et al. Aspects of development and properties of densely sintered of ultra-high-frequency radio-transparent ceramics of cordierite composition. *J Korean Ceram Soc*. 2021; 58: 483–494. doi: 10.1007/s43207-021-00125-5.
5. Zaichuk AV, Amelina AA, Khomenko YS., Baskovich AS, Kalishenko YR. Heat-resistant ceramics of β-eucryptite composition: peculiarities of production, microstructure and properties. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2020; (2): 52–59. doi: 10.32434/0321-4095-2020-129-2-52-59.
6. Khomenko ES, Zaichuk AV, Karasik EV, Kunitsa AA. Quartz ceramics modified by nanodispersed silica additive. *Funct Mater*. 2018; 25(3): 613–618. doi: 10.15407/fm25.03.613.
7. Lutpi HA, Mohamad H, Abdullah TK, Ismail H. Effect of sintering treatment time on the sintering behaviour and thermal shock resistance of Li<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> glass-ceramics. *J Asian Ceram Soc*. 2021; 9(2): 507–518. doi: 10.1080/21870764.2021.1896094.
8. Bansal NP. Solid state synthesis and properties of monoclinic celsian. *J Mater Sci*. 1998; 33: 4711–4715. doi: 10.1023/A:1004484903436.
9. Beall GH. Refractory glass-ceramics based on alkaline earth aluminosilicates. *J Eur Ceram Soc*. 2009; 29: 1211–1219. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2008.08.010.
10. Lee KT, Aswath PB. Role of mineralizers on the hexacelsian to celsian transformation in the barium aluminosilicate (BAS) system. *Mater Sci Eng A*. 2003; 352: 1–7. doi: 10.1016/S0921-5093(02)00118-1.
11. Li Q, Cai D, Yang Z, Duan X, Li D, Sun Y, et al. Effects of BN on the microstructural evolution and mechanical properties of BAS-BN composites. *Ceram Int*. 2019; 45: 1627–1633. doi: 10.1016/j.ceramint.2018.10.039.
12. Huang L, Ding S, Yan X, Song T, Zhang Y. Structure and microwave dielectric properties of BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> ceramic with Li<sub>2</sub>O–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintering additive. *J Alloys Compd*. 2020; 820: 153100. doi: 10.1016/j.jallcom.2019.153100.
13. Zaichuk AV, Amelina AA, Hordieiev YuS, Kalishenko YR, Sribniak NN. Synthesis and characteristic of celsian ceramics with the use of glass in the system Li<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>. *Funct Mater*. 2020; 27(4): 827–835. doi: 10.15407/fm27.04.827.
14. Zaichuk O, Amelina A, Hordieiev Yu, Kalishenko Yu, Ovchynnykov O, Basov Yu, et al. 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> system. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2023; (3): 63–71. doi: 10.32434/0321-4095-2023-148-3-63-71.
15. Belyankin DS, Lapin VV, Toropov NA. *Fiziko-khimicheskie sistemy silikatnoi tekhnologii* [Physicochemical systems of silicate technology]. Moscow: Promstroizdat; 1954. 506 p. (in Russian).