

РОЗРОБКА РАДІОПРОЗОРИХ СКЛОКРИСТАЛІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ
ЛІТАЛЬНИХ АПАРАТІВ

ОМ2204

РЕФЕРАТ

Робота містить 36 стор., 11 рис., 7 табл., 46 літературних джерел

Науково-дослідна робота на тему «Розробка радіопрозорих склокристалічних матеріалів для літальних апаратів» містить три частини – огляд науково-технічної літератури, опис методик досліджень та постановки експерименту, а також експериментальні дані та їх інтерпретацію.

В огляді науково-технічної літератури викладено основні напрямки розробки сучасних радіопрозорих матеріалів зі склакераміки. Розглянуто технологічні аспекти створення радіопрозорих склокристалічних матеріалів на основі високотемпературних алюмосилікатних систем, зокрема $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (сподумен-евкриптитової склакераміки). Також освітлено можливості золь-гель технології при виробництві композиційних матеріалів широкого спектру.

В другому розділі наведено основні відомості про планування та методики проведення досліджень.

В експериментальній частині наведено результати досліджень особливостей синтезу композиційних матеріалів золь-гель методом в системі $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, характеру термічних перетворень отриманих композиційних матеріалів при нагріванні та експлуатаційних властивостей склакераміки.

Робота містить висновки та пропозиції щодо подальших досліджень у даній галузі.

СКЛОКЕРАМІКА, ЗОЛЬ-ГЕЛЬ, СПІКАННЯ, ВОДОПОГЛИНАННЯ, ЕЛІЛСИЛКАТ, ОБТІЧНИКИ, ОБ'ЄМНИЙ ЕЛЕКТРИЧНИЙ ОПІР

ЗМІСТ

ВСТУП	4
1 ОГЛЯД НАУКОВО-ТЕХНІЧНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	5
1.1 Сучасний стан розробок в області радіопрозорих матеріалів для літальних апаратів	5
1.2 Технологічні аспекти створення радіопрозорих склокристалічних матеріалів на основі високотемпературних алюмосилікатних систем	9
1.3 Основи золь-гель технології та її перспективи	11
1.4 Висновки за оглядом науково-технічної літератури	13
2. МЕТОДОЛОГІЧНА ЧАСТИНА	15
2.1 Вибір об'єкту та постановка задачі досліджень	15
2.2 Відомості про планування та методики експерименту	16
3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	20
3.1 Особливості синтезу композиційних матеріалів у системі $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ золь-гель методом	20
3.2 Дослідження характеру термічних перетворень композиційних матеріалів при нагріванні	25
3.3 Дослідження експлуатаційних властивостей склокераміки	28
ВИСНОВКИ	30
ПЕРЕЛІК ЛІТЕРАТУРИ	31
Додаток 1 Вплив кількості води та кислотного каталізатору інтенсивність процесу гелеутворення (програма MathCad)	36

ВСТУП

Склокристалічні матеріали системи $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (LAS) знайшли широке застосування при виготовленні термостійких матеріалів для найбільш відповідальних галузей промисловості – ракетокосмічної, оборонної, хімічної та ін. Такі вироби відрізняються тривалим терміном служби та можливістю працювати в умовах високих температур та навантажень. І сьогодні багато наукових робіт проводиться з метою пошуку нових сфер використання, покращення експлуатаційних властивостей та надійних способів виробництва даних матеріалів, а також методів їх вивчення.

Ця потрійна система заснована на двох кристалічних фазах: β -евкрипиті та β -сподумені, які мають низькі показники температурного коефіцієнту лінійного розширення. Сьогодні склокераміку системи LAS з високою стійкістю до термічних ударів отримують переважно традиційним способом – варкою скла заданого складу із його подальшою кристалізацією. Отримана склокераміка має коефіцієнти температурного коефіцієнту лінійного розширення від $-6 \cdot 10^{-7}$ до $+9 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ в діапазоні 22-700 $^\circ\text{C}$. Проте, енерговитрати на варку скла та спікання порошкового матеріалу є надто високими, що потребує пошуку нових рішень у технології виробництва.

У даній роботі для отримання радіопрозорих матеріалів літійалюмосилікатної системи запропоновано застосувати золь-гель метод, а також досліджено особливості технологічного процесу і встановлено вплив основних параметрів експерименту на властивості випалених зразків.

Встановлено, що запропонована технологія дозволяє отримати матеріал із зниженими енерговитратами на 40-45% при збереженні його експлуатаційних показників.

1 ОГЛЯД НАУКОВО-ТЕХНІЧНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1.1 Сучасний стан розробок в області радіопрозорих матеріалів для літальних апаратів

Радіопрозорі матеріали - конструкційні діелектрики з одношаровою або багатошаровою структурою, що не змінюють істотно амплітуду і фазу електромагнітної хвилі радіочастотного діапазону, що проходить крізь них. І сьогодні вони є одними з найбільш важливих складових оборонної промисловості будь-якої країни. Радіопрозорі матеріали застосовують (рис. 1.1), в основному, для виготовлення обтічників антен радіолокаційних станцій, що захищають антени від впливу навколишнього середовища, або у літальних апаратах.



Рисунок 1.1 – Застосування радіопрозорих матеріалів

Тактико-технічні характеристики сучасних літальних і аерокосмічних систем різного призначення і відповідно ефективність їх використання багато в чому визначаються технічними характеристиками радіотехнічних систем, розміщених на борту [1]. Для їх захисту від зовнішніх впливів використовується діелектричний теплозахист. Одним з найважливіших елементів конструкції літального апарату (ЛА), що визначає аеродинамічні характеристики і точність наведення на ціль є головний антенний обтічник. До

матеріалів антенних обтічників літаків і ракет висувається комплекс вимог: високі радіотехнічні характеристики, стійкість до теплового удару, низькі значення теплопровідності, теплоємності, висока міцність у всьому температурному діапазоні, висока ударна в'язкість, низька щільність - як фактор зниження маси [2, 3]. З розвитком швидкостей і маневреності ЛА вимоги до матеріалів обтічників значно зросли. Наприклад, для ракет різних класів, що працюють на швидкостях 5-12 М, температура на поверхні обтічника може досягати 2000 °С, а силові навантаження до 10 т. У зв'язку з цим потрібні досконаліші радіопрозорі матеріали, що володіють низькою діелектричною проникністю і малими діелектричними втратами, високою температурою експлуатації (вище 1400°С), високою механічною міцністю, ерозійною стійкістю до дії дощу, пилу і газів при польотах на гіперзвукових швидкостях.

Класифікація існуючих радіопрозорих матеріалів, що застосовуються в даний час для виготовлення антенних обтічників високошвидкісних літальних апаратів, і перспективних матеріалів, розробкою яких займаються провідні фірми світу, наведена на рис. 1.2.

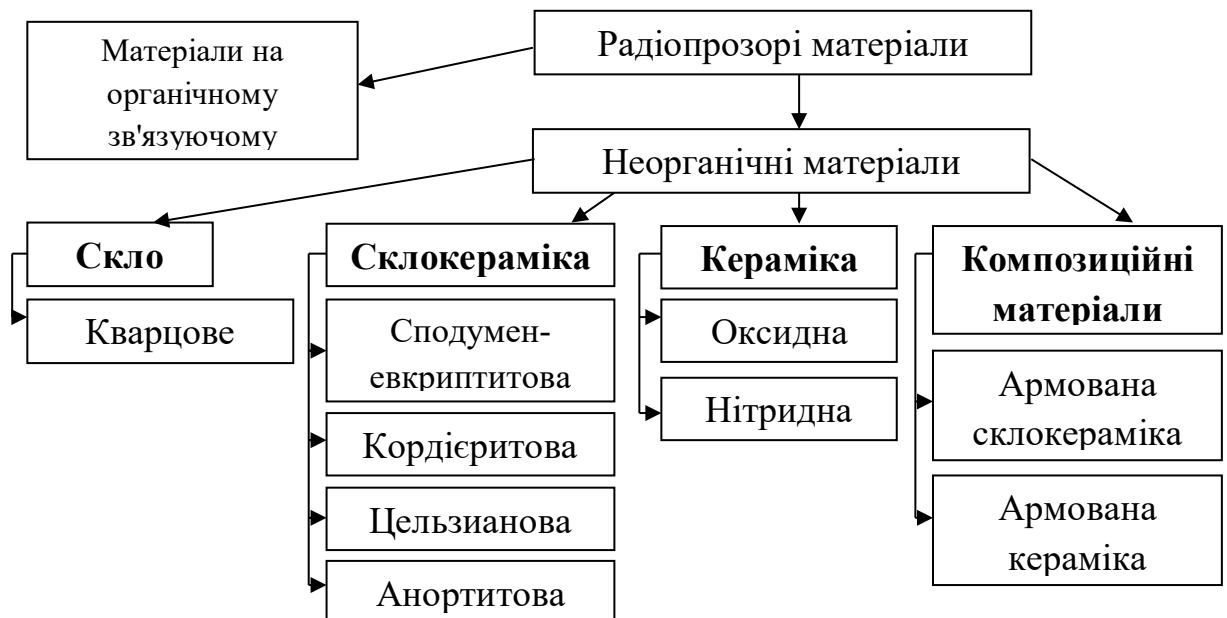


Рисунок 1.2 - Класифікація радіопрозорих матеріалів, що застосовуються в авіаційній і ракетно-космічній техніці

Як радіопрозорі матеріали дуже перспективні керамічні і склокристалічні матеріали (ситали), що володіють високою однорідністю властивостей і термостійкістю [4]. Ці матеріали мають досить малий тангенс кута втрат ($\text{tg}\delta < 0,001$) і високу стабільність властивостей при зміні температур: наприклад, для ситалів діелектрична проникність не змінюється більш, ніж на $\pm 1\%$, а тангенс кута втрат – більш, ніж на $\pm 20\%$ при зміні температури від -60 до $+1200$ °С. Обтічники з ситалу і кварцової кераміки можуть успішно застосовуватися при швидкостях, більших 3М, і працювати в умовах жорсткого термоудару (з темпом нагрівання до 250-300 °С/с).

Найбільш відомим склокерамічним матеріалом є пірокерам 9606 фірми Corning Glass (США) [5]. Це склокераміка магнезіоалюмосилікатної системи з двоокисом титану в якості каталізатора. Головною кристалічною фазою є кордієрит, що забезпечує низькі діелектричні втрати, високу стійкість до теплового удару і високу механічну міцність, а також стійкість до дощової ерозії, але для отримання виробів необхідної форми необхідне проведення після термообробки механічної і хімічної обробки поверхні.

На початку 80-х років фірма Raytheon Company створила матеріал, подібний пірокераму, що відповідає складу $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$, який отримав назву Rayceram 8. Вироби виготовлялися методом ізостатичного пресування, при цьому було виключено дорогу стадію механічної обробки поверхні виробів. Але промислового розвитку Rayceram 8 не отримав.

Для виготовлення обтічників застосовують сподумен-евкриптитові ситали, які мають ТКЛР, близький до нуля, високу термостійкість, корозійну стійкість і низькі значення діелектричних втрат [6]. Зазначені види склокераміки мають температури експлуатації, що не перевищують 1100°С.

В останні десятиліття намітилася тенденція розробки радіопрозорих матеріалів на основі нітридів бору, кремнію та системи $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-AlN-SiO}_2$ з домінуючою фазою $\beta\text{-SiAlON}$ [7-9].

В середині 80-х років фірма General Dynamics розробила радіопрозорий матеріал GD-1 зі складом, що виражається формулою $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$, де $z = 2$

[1]. Матеріал мав діелектричну проникність $\epsilon = 7,00-7,7$ і $\text{tg}\delta = 0,003-0,004$ при 1000°C , але не витримував механічної обробки.

Фірма Ceradyne Inc. розробила серію матеріалів, основою яких також є Si_3N_4 , до них відноситься Ceralloy 147-31N, Ceralloy 147-01EXP, в основі їх отримання лежить керамічна технологія. Ceralloy 147-31N застосовується в багатьох ракетних системах, де високі механічні і аеротермічні навантаження. Унікальність цього матеріалу полягає в тому, що його діелектричні властивості стійкі до 1400°C .

Порівняльна характеристика властивостей різних радіопрозорих матеріалів приведена в табл. 1.1.

Таблиця 1.1 - Властивості різних радіопрозорих матеріалів

Властивість	Піро- керам 9606	Плав лений кварц	Нітрид кремнію IRBAS	Нітрид кремнію Ceralloy 147-31N	Нітрид кремнію Ceralloy147-01 EXP
Щільність, г/см^3	2,6	2,2	3,18	3,21	1,8-2,5
Модуль Юнга, ГПа	121	37	280	310	50-200
Коефіцієнт Пуансона	0,24	0,15	0,25	0,24	0,24
Міцність, МПа	240	43	550	800	180
Термічне розширення, $\alpha \cdot 10^6 1/^\circ\text{C}$	4,7	0,7	3,2	3,1	
Теплопровідність, $\text{Вт/м}\cdot\text{К}$	3,3	0,8	20	25	6
Діелектрична проникність	5,5	3,3	7,6	8	4-6
Тангенс кута діелектричних втрат	0,0005	0,003	0,002	0,002	0,002-0,005

Одним з перспективних шляхів створення радіопрозорих матеріалів є розробка композитів із застосуванням в якості матриці високотемпературної безлужної алюмосилікатної склокераміки або нітридної кераміки [10-12].

З'явилася інформація про створення американською фірмою Advanced Cerametrics, Inc. технології виробництва безперервних волокон нітриду кремнію, сіалону і цельзіанового волокна, одержаного на основі системи $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ [13]. Це дало їм можливість виготовляти композиційні радіопрозорі

матеріали з цельзиановою матрицею BAS, армованою безперервними цельзиановими волокнами. Отримані матеріали мають високу термостійкість, ерозійну стійкість, високі діелектричні характеристики і поліпшені показники механічної міцності і тріщиностійкості, що відкриває їм широкі можливості для виготовлення обтічників надзвукових літальних апаратів.

У технологічному інституті штату Джорджія (США) розроблено для антенних обтічників композиційний матеріал з матрицею із плавленого кварцу, зміцненого волокнами з оксиду цирконію і ниткоподібними кристалами карбіду кремнію. Дослідження плавленого кварцу, проведені фірмою «Martin Marietta», показали, що введення сполук бору в плавлений кварц підвищує щільність і міцність антенних обтічників з такого матеріалу [14].

Таким чином, очевидним є різноманіття наукових розробок у галузі виготовлення радіопрозорих матеріалів, але в цілому перспективними можна виділити два напрямки - розробка композитів із застосуванням високотемпературної безлужної алюмосилікатної склокераміки і різних нітридів та розробка склокристалічних матеріалів у трикомпонентних системах $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ (CaO , MgO , Li_2O). Важливим є не тільки забезпечення певного складу композиційного матеріалу, а й доступності та простоті технології виробництва. Отже у даних галузях ведеться пошук альтернативних, менш енергоємних, способів отримання матеріалів, а також вдосконалення їх експлуатаційних властивостей.

1.2 Технологічні аспекти створення радіопрозорих склокристалічних матеріалів на основі високотемпературних алюмосилікатних систем

Радіопрозорі склокерамічні матеріали, що застосовуються в авіаційній техніці, найбільш часто використовуються для виготовлення обтічників ракет, відносяться до високотемпературних та характеризуються низьким значенням ТКЛР, високими робочими температурами, а також володіють такою комбінацією властивостей, яка дозволяє експлуатувати виріб на їх основі в

критичних умовах, тобто гомогенністю, низькою діелектричною проникністю (ϵ), низьким тангенсом кута діелектричних втрат ($\text{tg}\delta$), високою механічною міцністю, високою стійкістю до зношень і термостійкістю.

Тангенс кута діелектричних втрат визначає кількість енергії, що поглинається матеріалом обтічника при проходженні через нього випромінювання. Іншими словами, обтічник, виконаний з матеріалу, що характеризується високим значенням $\text{tg}\delta$, знижує радіус дії антенного пристрою. Крім того, важлива не тільки мала величина $\text{tg}\delta$, але і його стабільність у всьому діапазоні температур експлуатації [15]. Значення діелектричної проникності, тангенсу кута діелектричних втрат і довжини хвилі передавального пристрою визначають товщину стінки обтічника. Перешкоди мінімальні в тому випадку, якщо товщина стінки має величину, кратну половині довжини хвилі робочого випромінювання.

Оскільки під час польоту радіопрозорі обтічники відчувають вібрації, вони повинні мати високу механічну міцність. Крім того, обтічники повинні характеризуватися високою термостійкістю, яка визначається головним чином механічною міцністю, пружними властивостями (модулем пружності) і значенням температурного коефіцієнта лінійного розширення (ТКЛР). В основному низькі зниження ТКЛР ведуть до підвищення термостійкості.

Склокерамічні матеріали володіють високою однорідністю властивостей і термостійкістю, мають досить малий тангенс кута діелектричних втрат ($\text{tg}\delta < 0,001$) і високу стабільність властивостей при зміні температур: наприклад, для стронційанортитових ситалів діелектрична проникність не змінюється більш ніж на $\pm 1\%$, а тангенс кута втрат - більш ніж на $\pm 20\%$ при зміні температури від 0 до 1200 ° С [16, 17].

Літієва склокераміка на основі системи $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (сподумен-евкриптитова) має низький температурний коефіцієнт лінійного розширення (від $-6 \cdot 10^{-7}$ до $+9 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$), що обумовлює її високу термостійкість [18, 33-35] і є перспективною для виготовлення високоміцних радіопрозорих матеріалів.

У сучасній технології склокристалічних матеріалів можна виділити три наступні тенденції:

- продовжує успішно розвиватися класичний скляний спосіб отримання цих матеріалів [15];
- більшого значення набуває порошковий спосіб отримання ситалів (спечені ситали), заснований на принципах технології отримання кераміки;
- і зовсім новий напрямок – виготовлення композиційних матеріалів заданого оксидного складу золь-гель методом [19, 20].

У першому випадку виріб формується з скляного розплаву методами традиційної скляної технології, а потім піддається термообробці з метою його кристалізації. У другому - скло вихідного складу подрібнюється і формується за допомогою методів керамічної технології, а потім піддається термообробці з метою його спікання і кристалізації.

Третій метод дозволяє отримувати нанокристалічні порошки з рівномірним розподілом компонентів у прозорому гелі, який після стадії спікання перетворюються в монолітний склокерамічний матеріал і характеризується більш високими механічними властивостями в порівнянні зі склокерамікою, отриманою за традиційною керамічною технологією.

1.3 Основи золь-гель технології та її перспективи

Золь-гель технологія одержання композиційних матеріалів, в тому числі наноматеріалів, являє собою процес, який включає отримання золю з подальшим переведенням його в гель, тобто в колоїдну систему, що складається з рідкого дисперсійного середовища, укладеної в просторову сітку, утворену об'єднанням частинками дисперсної фази [21-24].

Золь-гель технологія має наступні переваги: висока хімічна однорідність багатокомпонентних систем (на молекулярному рівні); висока поверхнева енергія гелів або порошків, що сприяє зниженню температури спікання; висока хімічна чистота реагенту; можливість отримання продуктів у вигляді

волокон, порошоків, плівок і мікросфер високої чистоти і однорідності; можливість здійснення безпосереднього переходу з аморфного в кристалічний стан без введення мінералізуючих добавок; можливість синтезу принципово нових матеріалів, істотне зниження температури їх синтезу; можливість плавного управління властивостями стекол і інших матеріалів.

В даний час золь-гель технологія є одним з найбільш перспективних методів отримання композиційних матеріалів. Отримання синтетичних продуктів золь-гель методом ґрунтується на властивості алкоксидів металів піддаватися частковому або повному гідролізу з наступною поліконденсацією і утворенням просторових структур у вигляді гелів. На стадії гелеутворення відбувається гідроліз алкоксидів і поліконденсація продуктів реакції, що призводять до утворення золю, а потім твердого гелю.

Існує цілий ряд факторів, що впливають як на кінетику процесу гелеутворення, так і на структуру гелю. Найбільш важливими з них є: природа алкоголяту і співвідношення реагентів в розчині, рН розчину (природа і концентрація електроліту), час гелеутворення, температура і тиск, вологість і атмосфера середовища, умови видалення розчинників (сушіння). Варіюючи ці параметри, можна отримати матеріали різного виду - порошки, грануляти і моноліти [26, 27].

Відомо [28] про можливість одержання ультралегких корундових виробів складної конфігурації методом лиття самотвердіючих мас з використанням золь-гель зв'язуючих на основі етилсилікату. Відзначається, що матеріал, одержаний з використанням вказаних зв'язуючих, має вищу високотемпературну міцність, термостійкість та стійкість до утворення тріщин у порівнянні з традиційними аналогічними корундовими виробами.

У роботі [29] отриманий склокристалічний матеріал на основі барій-алюмосилікатної системи (головна кристалічна фаза - цельзіан) із застосуванням золь-гель методу і композиційні матеріали на його основі.

Золь-гель методом синтезовано [30] високодисперсні порошки, на основі яких шляхом спікання отримана безлужна склокераміка в системах SiO_2

- Al_2O_3 - RO (RO-MgO , SrO , BaO та їх комбінації). Вивчено вплив природи RO на фізико-хімічні процеси, що відбуваються при нагріванні гелів, на розмір одержуваних порошків і фазові перетворення в інтервалі температур 1100-1450 °C. При отриманні гелів заданого складу вихідними компонентами служили тетраетоксіортосилікат ТЕОС (джерело SiO_2), добре розчинні у воді солі лужноземельних металів (для введення MgO , SrO , BaO), водорозчинні солі алюмінію. Як розчинник застосовували ізопропіловий спирт, каталіз здійснювали азотною (HNO_3) і соляною (HCl) кислотами.

В роботах [31-32] золь-гель метод використовували для отримання порошків β -сподумену ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$), відмічаючи високі експлуатаційні властивості матеріалів. Проте, враховуючи значну залежність золь-гель технології від зовнішніх параметрів, подальші дослідження щодо розробки матеріалів даним способом продовжують бути актуальними, оскільки відновлюваність результатів для промислових умов потребує доопрацювання.

1.4 Висновки за оглядом науково-технічної літератури

Радіопрозорі склокристалічні матеріали є затребуваними у ракетокосмічній галузі. Серед різноманіття наукових розробок у напрямку розробки цих матеріалів, перспективними можна виділити два - розробка композитів із застосуванням високотемпературної безлужної алюмосилікатної склокераміки і різних нітридів та розробка склокристалічних матеріалів у трикомпонентних системах SiO_2 - Al_2O_3 - BaO (CaO , MgO , Li_2O). Важливим є не тільки забезпечення певного складу композиційного матеріалу, а й доступності та простоті технології виробництва. Отже у даних галузях ведеться пошук альтернативних, менш енергоємних, способів отримання матеріалів, а також вдосконалення їх експлуатаційних властивостей.

Золь-гель метод дозволяє отримувати нанокристалічні порошки композиційного складу з рівномірним розподілом компонентів у прозорому гелі, який після стадії спікання перетворюється в монолітний склокерамічний

матеріал і характеризується більш високими механічними властивостями в порівнянні зі склокерамікою, отриманою за традиційною керамічною або стекольною технологією. Тому актуальними є дослідження в області розробки технології виготовлення радіопрозорих матеріалів золь-гель методом.

Навіть враховуючи те, що у напрямку одержання оксидних систем золь-гель способом вже працюють дослідники, робота є актуальною, тому що встановлення взаємозв'язку у складній системі «технологічні фактори – властивості» внаслідок численної кількості факторів впливу та різноманітності складів композиційних матеріалів остаточно не встановлено, а відновлюваність результатів для промислових умов потребує доопрацювання.

Літієва склокераміка на основі системи $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (сподумен-евкриптитова) має низький температурний коефіцієнт лінійного розширення (від $-6 \cdot 10^{-7}$ до $+9 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$), що обумовлює її високу термостійкість, а також низькі діелектричні втрати (8,12-8,3). Отже, вважаючи високі показники склокристалічних матеріалів на основі системи $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, саме ця система обрана у даній роботі для розробки радіо прозорих матеріалів.

2. МЕТОДОЛОГІЧНА ЧАСТИНА

2.1 Вибір об'єкту та постановка задачі досліджень

Об'єктом досліджень обрані технологічні процеси отримання композиційного матеріалу оксидної системи $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ золь-гель методом з перспективою застосування цих матеріалів у виробництві радіопрозорі склокераміки.

Мета роботи: дослідити вплив технологічних факторів на золь-гель процес отримання композиційного матеріалу для радіопрозорі склокераміки.

У роботі були поставлені наступні *завдання*:

- вивчити вплив технологічних факторів на золь-гель процес отримання композиційного матеріалу зазначеної системи;
- дослідити характер термічних перетворень композиційного матеріалу задля забезпечення його стабільного стану;
- вивчити властивості отриманого склокристалічного матеріалу та зробити висновок щодо можливості його застосування у виробництві радіопрозорих матеріалів.

Як основні сировинні матеріали для досліджень були обрані етилсилікат та розчинні солі відповідних елементів, як суспендуюча добавка – збагачений каолін (табл. 2.1).

Таблиця 2.1 – Перелік матеріалів, застосованих у науковій роботі

Найменування	Нормативно-технічна документація
Етилсилікат ЕТС-40	ГОСТ 26371-84
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	ГОСТ 3757-75
$\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	ГОСТ 10562-76
Каолін збагачений КФН-2	ГОСТ 21286-82

Для одержання золю кременевої кислоти використовували етилсилікат ЕТС-40, а необхідні оксиди вводили за допомогою відповідних водорозчинних солей у визначених пропорціях. Процес утворення золю проводили при постійному тривалому перемішуванні компонентів. Після поліконденсації

одержані гелі піддавали сушінню в природних умовах, прожарювали, розмелювали та отримані ультрадисперсні порошки використовували для виготовлення керамічних зразків.

2.2 Відомості про планування та методики експерименту

У роботі застосовували *стандартні методи досліджень* [36, 37].

Вологість (відносна, %) шлікерів визначали за втратою їх маси при нагріванні ваговим методом:

$$W=(m_1-m_2)\cdot 100/m_1 \quad (2.1)$$

де m_1 - значення ваги проби до сушіння, г;

m_2 – значення ваги проби після сушіння, г

Водопоглинання (%) – це відношення маси води, поглиненої керамічним тілом при насиченні, до маси сухого зразка. Величину водопоглинання розраховують за формулою:

$$B = \frac{m_1 - m}{m} 100\%; \quad (2.2)$$

де m – маса сухого зразка, г;

m_1 – маса зразка, насиченого водою, при зважуванні у повітрі, г.

Зразки зважують на технічних терезах і насичують водою під вакуумом до повного зникнення газовиділення. Потім їх зважують у повітрі у насиченому водою стані, попередньо видаливши з поверхні надлишок води.

Дослідження *фазового складу* композиційних матеріалів виконували за допомогою рентгенофазового аналізу [38, 39] на установці ДРОН-3М з використанням рентгенівської трубки з мідним електродом. Для кожної кристалічної речовини набір міжплощинних відстаней кристалічної решітки є суворо індивідуальним, що і дозволяє проводити дослідження того чи іншого мінералу за допомогою рентгенофазового аналізу. Основний принцип розшифровки рентгенограми полімінеральної суміші полягає в порівнянні міжплощинних відстаней речовин, що входять до її складу, з міжплощинними відстанями еталонних речовин, які зібрані в спеціальну картотеку.

Поведінку склокомпозиту при нагріванні визначали за допомогою диференційно-термічного аналізу [38] на дериватографі Q-1500 D. Дериватограф призначений для складного термічного аналізу, і дозволяє одночасно з однієї наважки дослідної речовини автоматично реєструвати на діаграмній стрічці чотири криві: температурну (T), диференційну (DTA), термовагову (TG) та диференційно-термогравіметричну (DTG).

Якщо в процесі нагрівання при будь-якій температурі в дослідному зразку відбуваються фазові перетворення, або хімічні зміни, що супроводжуються поглинанням або виділенням тепла, то одразу з'являється різниця температур між зразком та еталом. Величина цієї різниці пропорційна кількості поглиненого або виділеного тепла.

Різниця ΔT реєструється відхиленням кривої DTA вгору або вниз від базисної лінії. Це відхилення називається термічним ефектом.

Якщо в процесі фізико-хімічних перетворень у речовині тепло поглинається, то має місце відхилення кривої DTA вниз від базисної лінії. Такий термoeфект називається ендотермічним (-). Якщо тепло виділяється, то відхилення кривої проходить вгору, і такий термoeфект називається екзотермічним (+).

Температурний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР) вимірювали на приладі кварцового дилатометру ДКВ-5. Сутність методу вимірювання полягає у вимірі зміни довжини зразка при нагріванні [40]. Робочий інтервал температури печі – до 800°C. Значення вимірювались з показником виміру $\pm 1 \cdot 10^{-7}$ град⁻¹. Для виміру застосовувались випалені зразки літійалюмосилікатної склокераміки циліндричної форми.

Питомий об'ємний електричний опір дослідних зразків визначали за допомогою тераометру Е6-13А. Показник електроопору визначають вимірюванням сили струму, який проходить через дослідний зразок при відомій різниці потенціалів між електродами, а також товщині зразка та площі електродів, виходячи із закону Ома:

$$\rho_v = R_x * (\pi D^2 / 4l) \quad (2.3)$$

де ρ_v – питомий об'ємний опір, Ом*см;

l – товщина зразка, см;

D – діаметр зразка, см;

R_x – електричний опір за даною температурою, Ом.

Для вимірювання обирали зразки – круглі диски, товщиною 1,5-2,5 мм та діаметром 25 мм. Для знаходження питомого об'ємного опору застосовують електроди з охоронним кільцем, котрий дозволяє виключити вплив поверхневої провідності.

Для вимірювання електроопору на кожному зразку-диску було поставлено відмітки графітом (з однієї сторони наносився шар графіту по всій поверхні диска, а на другій стороні – круг посередині та коло навколо нього для встановлення двох електродів). Вимірювання проводились в діапазоні температур 380-200°C, вимірюючи показники кожні 20° в період охолодження печі, де встановлений зразок.

Мікроструктуру досліджували за допомогою оптичного мікроскопа МБС-10 у відбитому світлі.

Планування експерименту та обробку результатів здійснювали за допомогою *повного факторного експерименту* [41] за допомогою програми MathCad [42].

Для знаходження оптимального режиму сплановано повний факторний експеримент 3^2 . В якості факторів обрано: кількість кислотного каталізатору, мл (x_1 , базовий рівень 1, інтервал варіювання 2,5); кількість води для гідролізу (x_2 , базовий рівень 10, інтервал варіювання 10). Відгук – час гелеутворення композиційного матеріалу.

План експерименту наведений в табл. 2.2.

Необхідно розрахувати рівняння регресії та визначити за його допомогою оптимальні параметри випалу для одержання матеріалу максимальних значень різних властивостей матеріалів.

Найбільш простим способом вирішення задач нелінійного регресійного поліноміального аналізу є використання функції regress. Необхідно перенести

результати вимірювань різних властивостей матеріалів (y) та план в дійсних координатах (x) в систему MathCad у вигляді двох матриць. Визначити параметри матриць та індексні дискретні змінні. Нумерація матриць з нуля.

Таблиця 2.2 – План експерименту

№	План у кодованих координатах						План у дійсних координатах	
	x_0	x_1	x_2	x_1x_2	x_1^2	x_2^2	Кількість води, мл	Кількість кислоти, мл
1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	30	5
2	+1	+1	-1	-1	+1	+1	10	5
3	+1	-1	+1	-1	+1	+1	30	1
4	+1	-1	-1	+1	+1	+1	10	1
5	+1	+1	0	0	+1	0	20	2,5
6	+1	-1	0	0	+1	0	20	1
7	+1	0	+1	0	0	+1	30	2,5
8	+1	0	-1	0	0	+1	20	5
9	+1	0	0	0	0	0	10	2,5

Розраховуються середні значення щільності, знаходяться коефіцієнти рівняння регресії за допомогою функції regress.

Особливістю використання функції regress в випадку пошуку рівняння регресії від двох змінних є те, що отримані коефіцієнти розташовані не в звичному порядку. Далі коефіцієнти перекодовуються та записується знайдене рівняння регресії в звичайному вигляді.

Знаходиться мінімум, якого набуває функція регресії в діапазоні досліджень. Для цього використовується вбудована конструкція Given системи MathCad. Спочатку задається початок визначення x_1 та x_2 . Ці значення у випадку квадратної поліноміальної моделі можуть бути будь-якими, але бажано брати їх в області досліджень за можливістю ближче до очікуваного максимуму. Тому задається центр області пошуку. В середині розрахункової конструкції Given-Maximize необхідно задати обмеження на область пошуку, а в функцію рівняння регресії та розрахункові змінні.

Щоб вивести результати досліджень у графічному вигляді необхідно визначити за матрицею x мінімальну та максимальну границі області досліджень.

3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

3.1 Особливості синтезу композиційних матеріалів у системі $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ золь-гель методом

Метою даного етапу дослідної роботи було вивчення можливості отримання композиційного матеріалу літійалюмосилікатного складу за допомогою золь-гель методу та впливу умов технологічного процесу на інтенсивність гелеутворення.

В якості гелеутворювача використовували етилсилікат ЕТС-40 ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$), який ефективний для забезпечення процесу гідролізу [41]. Для введення оксидної складової системи були обрані розчинні солі – $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Розрахунок кількості компонентів (табл. 3.1) виконували у відповідності до стехіометричного співвідношення оксидів, що відповідають евкриптиту $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$.

Таблиця 3.1 - Склад дослідної композиції

Найменування компоненту	Кількість компоненту, мас. %
$\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	32,0
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	28,8
Етилсилікат ЕТС-40	39,2
Кислотний каталізатор	0,1

Золь-гель технологія реалізується за рахунок гідролізу відповідних сполук елементів, що входять до складу оксидної системи [41, 42]. Внаслідок протікання реакції і подальшої конденсації отримують частинки, які складаються з оксидів і гідроксидів. Склад отриманих композицій визначається як умовами гідролізу, так і природою вихідних речовин. Однорідність розподілу компонентів залежить від умов проведення реакцій гідролізу. Особливістю золь-гель методу є те, що вже в гелі виникають фрагменти майбутнього матеріалу не тільки простого, а й композиційного

складу, що зводить до мінімуму дифузні перешкоди при твердофазному синтезі, і, відповідно, скорочує час його реалізації.



Рисунок 3.1 - Інтенсивне перемішування дослідної композиції під час утворення гелю

зв'язування спочатку розділених часток в одне ціле дисперсна фаза утворює тривимірну сітку або тканину, в проміжках цієї сітки знаходиться дисперсійне середовище.

Вода є стимулятором гідролізу етилсилікату на спирт і полікремнієві кислоти. Початкову кількість води підбирали з урахуванням робіт автора [41], де досліджено вплив води на процес полімеризації кремнієвої кислоти. Відзначається, що з точки зору утворення гелів, найбільш вигідним є проведення гідролізу з надлишком води - в цьому випадку утворені розчини кремнієвих кислот мають високу в'язкість і здатні до переходу в гелеподібний стан.

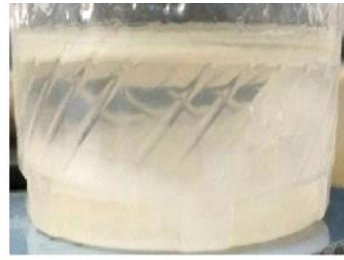
Але як з'ясувалось в процесі експерименту, для кожної оксидної системи технологічні параметри мають бути підібрані суворо індивідуально, і перші спроби отримати гель заданого складу призводили до численної кількості дефектів (рис. 3.2).

Процес утворення золю проводили при постійному тривалому перемішуванні зазначених компонентів у водному середовищі (рис. 3.1).

Завданням процесу перемішування є забезпечення переходу системи з золь-стану в гель. Гелі представляють собою тверді колоїдні системи, які утворюються в тому випадку, коли між частинками золю відбувається така асоціація, при якій система в цілому набуває властивостей твердої речовини, тобто проявляє еластичність при деформації. Внаслідок



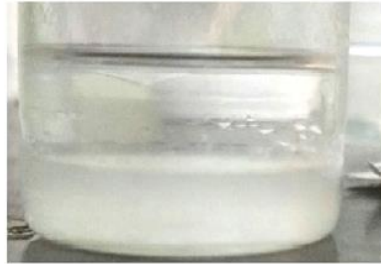
*Прозорий однорідний
гель*



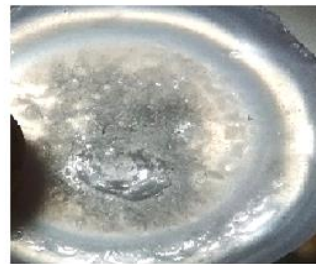
Розшарування гелю



*Утворення кристалів
у гелі*



*Відсутність гелю – дві
рідини*



*Сторонні домішки у
гелі*

Рисунок 3.2 – Візуальний аналіз якості утворених гелів

При нормальному ході технологічного процесу гель зазвичай утворюється прозорий, однорідний, а при порушенні режиму приготування композиції може спостерігатися розшарування, помутніння. В такому випадку очікуваного усереднення компонентів на молекулярному рівні не відбувається і композиційний матеріал використовувати не можна.

Отже, найбільш вагомими факторами, що впливають на інтенсивність процесу гелеутворення є кількість води для гідролізу системи та кислотного каталізатору. Тому для встановлення оптимальної кількості цих чинників було проведено дослідження одночасного впливу зазначених факторів за допомогою двох факторного експерименту (табл. 3.2).

Побудований графік у даній системі за допомогою програми MathCad дозволив встановити оптимальну кількість кислоти – 2,5 мл та води - 15,4 мл, при цьому час гелеутворення буде становити 10,5 годин.

Отже, після твердіння гель переходить в склоподібний стан і являє собою однорідний монолітний композит.

Таблиця 3.2 – Результати визначення часу гелеутворення

№	План у дійсних координатах		Результат вимірювання	
	Кількість води, мл	Кількість кислоти, мл	Час гелеутворення, години	
1	30	5	336	330
2	10	5	70	64
3	30	1	240	257
4	10	1	57	52
5	20	2,5	30	28
6	20	1	54	58
7	30	2,5	264	267
8	20	5	72	68
9	10	2,5	48	51

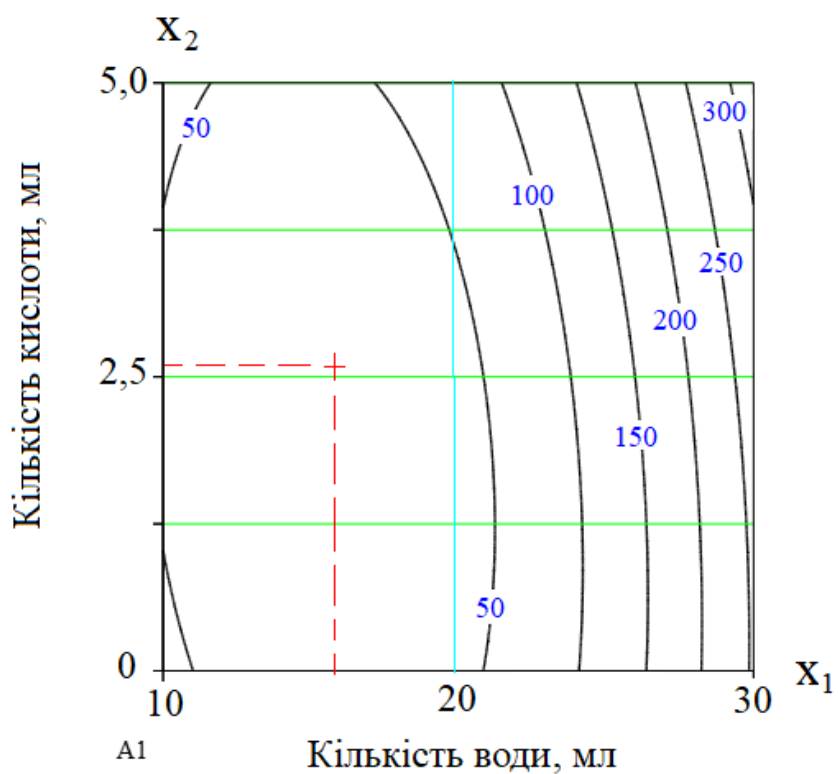


Рисунок 3.3 - Вплив кількості води та кислоти на час гелеутворення дослідної системи, години

Для визначення характеру деструкції цього композиту при нагріванні був виконаний диференційно-термічний аналіз, результати якого наведені на рис. 3.4.

З наведеної термограми видно, що при температурах до 300°C на кривій DTA відзначаються два ендоефекти, пов'язані з руйнуванням полімерних зв'язків у складі композиту, а також розкладанням нітратів солей і виділенням з них кристалізаційної води. Ще один ендоефект виявлений в інтервалі температур 490-610°C, який супроводжується великими втратами маси (судячи по кривій TG).

Вірогідно, саме при цих температурах видаляються нітрати з солей, оскільки під час гелеутворення вони виявилися «пов'язаними» в структурі. Тому температури розкладання можуть значно відрізнятися від довідкових даних температур розкладання для солей при звичайних умовах [19]. Загальні втрати маси, по кривій TG, складають до 67%.

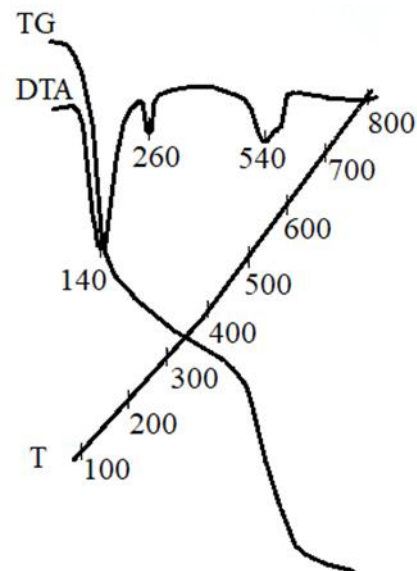


Рисунок 3.4 – Термограма композиту при нагріванні до 800°C

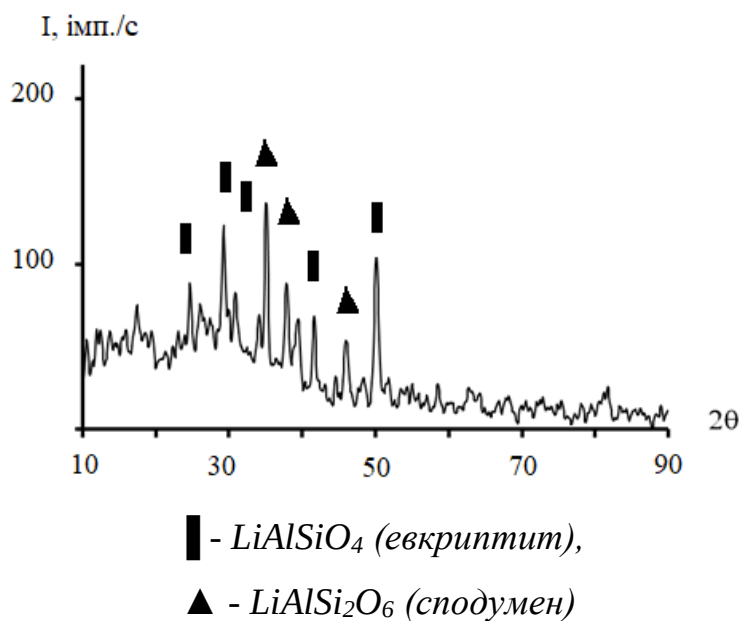


Рисунок 3.5 – Рентгенограма дослідного композиту після випалу при 850°C

Фазовий склад композиту оцінювали за допомогою рентгенофазового аналізу (рис. 3.5). З наведеної рентгенограми видно, що фазовий склад представлений в основному склоподібною речовиною, а також ідентифікуються LiAlSiO_4

(евкрипит) та $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ (сподумен) [8].

В результаті проведених досліджень за допомогою золь-гель методу отримано композиційний матеріал в системі Li_2O - Al_2O_3 - SiO_2 на основі етилсилікату і розчинних солей відповідних оксидів. Встановлено, що після гелеутворення і сушки, необхідно прожарювання композиту при температурах не менше 600°C .

3.2 Дослідження характеру термічних перетворень композиційних матеріалів при нагріванні

Метою даного етапу роботи було відпрацювати технологію виготовлення, відтворення та зберігання розробленого композиційного матеріалу. Необхідність зазначених досліджень виникла внаслідок того, що навіть після прожарювання при 600°C матеріал зберігав гігроскопічні властивості і вбирав з атмосфери вологу. Це значно ускладнює технологічність композиційного матеріалу – при збереженні, розрахунках кількості, відтворенні результатів. Окрім того, залишки гідроксогруп OH^- , можуть викликати розтріскування склокристалічного матеріалу, або підвищену усадку внаслідок дегідратації при нагріванні.

Разом із тим, рентгенофазовий аналіз виявив, що при 850°C у дослідному композиті вже наявні кристалічні фази і їх руйнування при помелі композиції задля створення склокерамічного матеріалу є недоцільним. Тому за для встановлення оптимальної температури термообробки гель-композиту, при якій максимально видаляються гідроксильні групи гелю, і, в той же час, ще не протікає утворення термостійких кристалічних фаз, було проведено наступний експеримент.

Отже, стало очевидним необхідність термообробки гелю для видалення кислотних залишків солей і OH -груп, наявність яких може в подальшому призвести до розпушення структури кераміки. Але неясною залишалася оптимальна температура даної операції, оскільки ставилося завдання не тільки

забезпечити формування максимальної кількості склоподібної фази в складі майбутнього склокомпозиту, а й забезпечити його стабільність.

З термограми з'ясовано, що найбільша кількість води видаляється при температурах до 200°C. Крім того, температури розкладання використаних солей для отримання гелю заданого складу становить, °C: $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ - 70 і $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ - 150. Дані аргументи свідчили про можливість отримання склоподібного композиту навіть матеріалу при температурах ~ 200°C (навіщо витрачати енергоресурси і нагрівати до 600°C?).

Однак, термообробка гелів (рис. 3.5 а) при 180°C до отримання придатного для подальшого використання порошку не привела - порошок після доби перебування на повітрі набирав вологу, перетворюючись в розшаровану рідку масу (рис. 3.5 б), непридатну для подальшої роботи. І лише термообробка при 800°C привела до стабілізації агрегатного стану порошку (рис. 3.5 с).

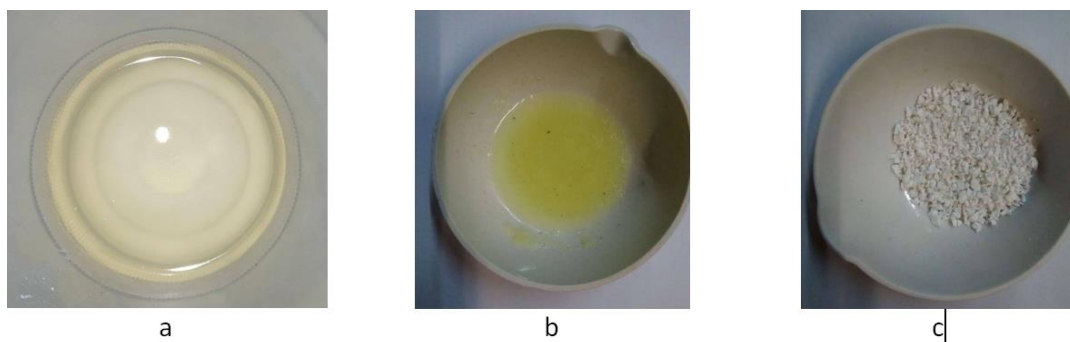


Рисунок 3.6 – Дослідний композит в гелеподібному стані (а), а також після термообробки при 180°C (б) та 800°C (с) після доби вистоювання у повітрі.

З метою вивчення поведінки композиційного напівфабрикату при термічній обробці і встановлення оптимальної температури його прожарювання, щоб уникнути оборотної зміни агрегатного стану, було проведено ряд випалів при температурах 200-800°C. Для оцінки ступеня поглинання води після термообробки використовували ваговий метод.

З наведених даних (рис. 3.7) видно, що приріст маси менше 1% спостерігається після термообробки при 780°C, а при 800°C процес отримання композиту в стабільному твердому агрегатному стані стає незворотнім. Крім того, дослідження підтвердили переважання аморфної фази (рис. 3.8).

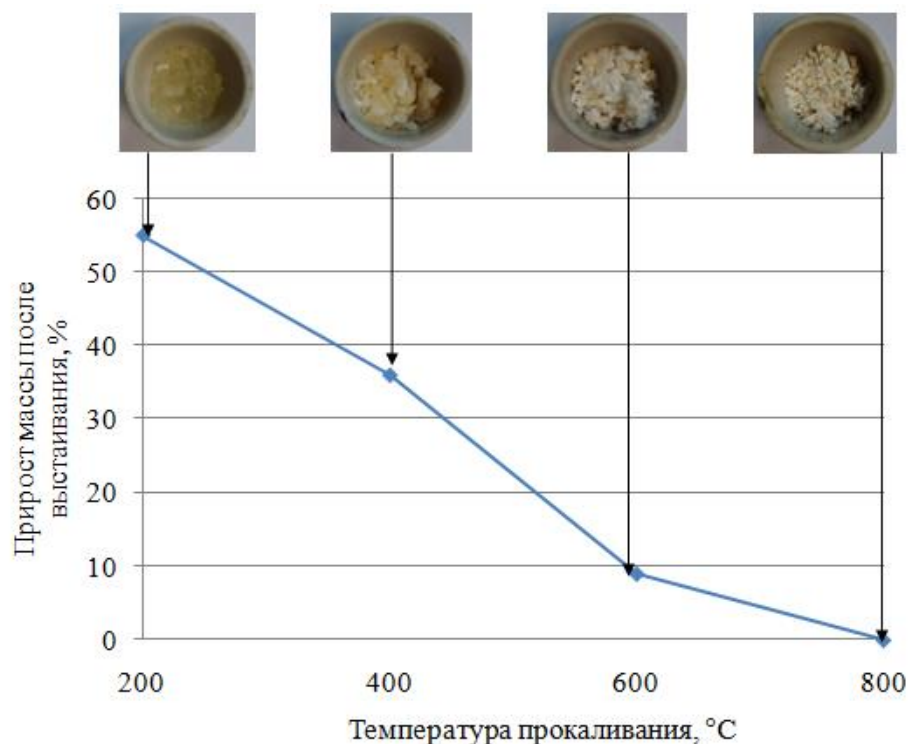


Рисунок 3.7 - Вплив температури прожарювання на здатність композиту поглинати вологу з повітря

У прожареному при 780°C стані композиційний матеріал не вимагає спеціальних умов зберігання протягом тривалого часу.

Надалі він може використовуватися як в складах мас для виготовлення різних видів

керамічних виробів, в тому

числі - і конструкційного дослідного композиту після випалу при 780°C призначення, так і бути основою для виготовлення, наприклад, літійалюмосилікатних радіопрозорих матеріалів.

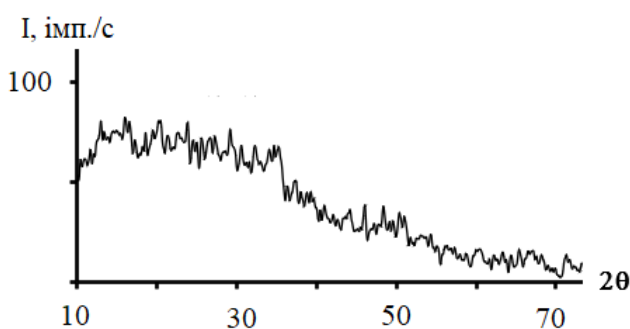


Рисунок 3.8 - Рентгенограма

3.3 Дослідження експлуатаційних властивостей склокераміки

Метою наступного етапу роботи явилось отримання літійалюмосилікатної склокераміки на основі отриманого після прожарювання при 780°C композиту.

Композиційний матеріал піддавали тонкому мокрому помелу у фарфоровому барабані протягом 6 годин до повного проходження крізь сито №0063. Вологість суспензії становила 32%. Як суспендуючу добавку додавали 5% каоліну за для зниження схильності литтєвого шлікеру до розшарування. Зразки для досліджень було сформовано методом відливання в гіпсові форми.

Зразки випалювали при 1300°C, а отримані властивості наведені у табл.

Таблиця 3.3 - Властивості дослідної склокераміки після випалу при 1300°C

№ зразка	Водопогли- нання, В, %	ТКЛР, $\alpha \cdot 10^7$ 1/°C	Питомий об'ємний електричний опір дослідних зразків (при 350°C), 10^{-10} Ом·м
1	0,84	8,6	2
2	0,95	9,3	2,7
3	0,68	10,7	2,2
Середнє	0,82	9,5	2,4

Літійалюмосилікатну кераміку відносять до радіопрозорих матеріалів. Радіопрозорі матеріали - це діелектрики, які не змінюють амплітуду електромагнітні хвилі, що проходить через них, і не викликають хаотичної зміни її фази [37]. Прозорість цих матеріалів для радіохвиль означає, що в інтервалі робочих температур вони мають дуже малі діелектричні втрати і практично не відображають радіохвиль. Як видно з отриманих даних розроблений матеріал відноситься до класу діелектриків, для яких показник має бути $\rho_{\text{діел}} > 10^8$ Ом·м [38].

У таблиці 3.4 наведено порівняльні властивості склокераміки базової та дослідної. Зразки базового складу були отримана за керамічною технологією шляхом відливання в гіпсові форми тонкодисперсного шлікеру на основі скла,

отриманого варкою при температурі 1350°C. Дослідні зразки були виготовлені із склокомпозиції при використанні золь-гель методу.

Таблиця 3.4 – Порівняльний аналіз властивостей склокераміки

Найменування показника	Зразки зі скла	Зразки з дослідного склокомпозиту
<i>Умови виготовлення</i>		
Отримання склопорошку заданого хімічного складу, °C	Варіння скла	Прожарювання гель-композиту
	1350≤	780-800
Температура випалу склокераміки, °C	1350	1300
<i>Властивості зразків</i>		
Водопоглинання, %	0,35-0,55	0,25-0,85
ТКЛР, $\alpha \cdot 10^7$ 1/°C	6,5-7,5	9,0-9,5

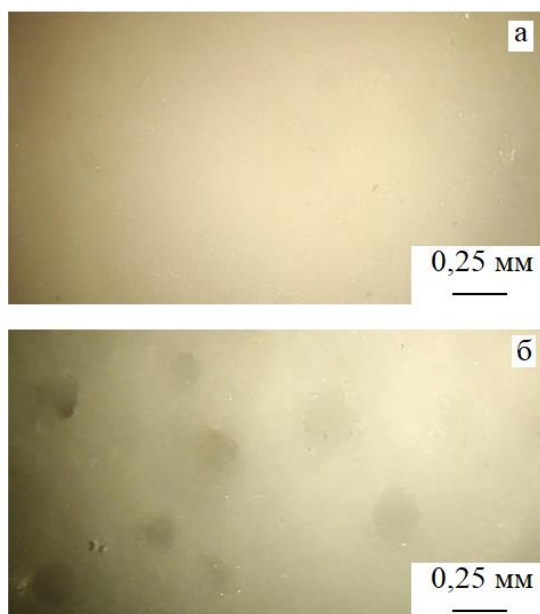


Рисунок 3.9 – Зовнішня поверхня дослідних зразків після випалу при 1300°C (а) та 1350°C (б)

отриманого золь-гель способом, отримання склокераміки заданого складу стає можливим при більш низьких температурах при збереженні її основних показників.

Після випалу при 1300°C дослідних зразків із розробленої склокомпозиції встановлено, що їх водопоглинання знаходиться у межах 0,25-0,85%, поверхня однорідна, злегка осколована і не містить дефектів (рис. 3.9 а). Підвищення температури випалу до 1350°C (при якій спікають базові зразки) призвело до спучення дослідних зразків з утворенням крупних пор розміром до 0,25-0,35мм (рис. 3.9 б). Таким чином, за рахунок підвищеної активності

ВИСНОВКИ

В ході проведених досліджень відпрацьовано технологію отримання, відтворення і зберігання композиційних склоподібних матеріалів золь-гель способом в дослідній оксидній системі.

Були підібрані вихідні сировинні матеріали, за допомогою яких можливо здійснити усереднення оксидної композиції на молекулярному рівні. Ними є етилсилікат ЕТС-40 як основа для гелеутворення, а також розчинні солі $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Відпрацьовано основні параметри технологічного процесу, що дозволяють стабільно відтворювати заданий склад композиційного матеріалу в лабораторних умовах.

Досліджено вплив основних технологічних факторів та за допомогою обробки результатів експерименту встановлено, що мінімального часу гелеутворення композиції (10,5 годин) можна досягти за рахунок введення кількості, мл: кислоти – 2,5; води для гідролізу - 15.

Досліджено процеси деструкції при нагріванні і зберіганні отриманих склоподібних матеріалів з метою збереження їх властивостей до приготування літійалюмосилікатної склокераміки. Встановлено, що в прожареному при температурах 780-800°C стані, композиційний напівфабрикат не вимагає спеціальних умов зберігання протягом тривалого часу. Надалі такий склоподібний матеріал може бути використаний для виготовлення кераміки конструкційного призначення.

Властивості матеріалу наступні: водопоглинання черепка після випалу при 1300°C – 0,6-0,9%, температурний коефіцієнт лінійного розширення - (8-10) 10^{-7} 1/°C та питомий об'ємний електричний опір (при 350°C) становить (2-2,7) 10^{10} Ом·м. Таким чином, отриманий матеріал та спосіб його виробництва може бути перспективним для виготовлення радіопрозорих виробів.

ПЕРЕЛІК ЛІТЕРАТУРИ

1. Уварова Н. Е., Ананьева Ю. Е., Болокина Е. Г., Орлова Л. А., Попович Н. В. Радиопрозрачные стеклокерамические материалы // Успехи в химии и химической технологии, 2007.
2. Русин, М.Ю. Проектирование головных обтекателей ракет из керамических и композиционных материалов / М. Ю. Русин. - М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2005. - 64 с.
3. Михайлов, В.Ф. Прогнозирование эксплуатационных характеристик антенн с теплозащитой / В. Ф. Михайлов, К. А. Победоносцев, И. В. Брагин. - С-Пб.: Судостроение, 1994. - 300 с.
4. Михеев, С. В. Керамические и композиционные материалы в авиационной технике / С. В. Михеев, Г. Б. Строганов, А. Г. Ромашин. - М : Альтекс, 2002. - 275 с.
5. Holand Wolfram. Glass ceramic Techology /Wolfram Holand, George Beall.-Amer.Cer.Soc., 2002. - 375 p.
6. Саркисов, П.Д. Направленная кристаллизация стекла - основа получения многофункциональных стеклокристаллических материалов / П.Д.Саркисов. - М.: РХТУ им. Д.И.Менделеева, 1997.-.218 с.
7. Wen, G. Co-enhanced SiO₂-BN Ceramics for High-temperature Dielectric Application / G. Wen, G. L. Wu , T. Q. Lei // J. Euro Ceram.Soc.- 2000.-№11.-P.19-23.
8. Kirby, Kevin W. Gelcasting of GD-1 Ceramic Radomes / Kevin W. Kirby, A. Jankie-wicz, M. Janney, C. Walls, D. Kupp // Proceeding of the 8th DoD Electromag. Windows Symposium. - 2000. - P.287-295.
9. Omatete, O. Gelcasting - a New Ceramic Forming Process / O. Omatete, M. Janney, R. Strehlow // Ceramic Bulletin. - 1991.-№10.- P.28 -35.
10. Shen Qiang. Progresson New Type high temperature Ceramic missiles Radome Materials / Qiang Shen, Fei Chen, Lianmeng Zhang // Materials Review. - 2006. - №9. - P. 1-4.

11. Patent № 5891815 US. Silicon boron, aluminium composite, article and method of making the same / Dodds G. C., Tanzilli R. A. - 1999.
12. Patent № 5358912 US. BAS reinforced in-situ with silicon nitride / Douglas W. F., Kerry K. B. - 1994.
13. Cass, R. B. Fiber Reinforced Ceramic Radome Material with Improved Resistance to Thermal Shock, High Temperature and Erosion / R.B.Cass // Advanced Cerametrics, Inc., 2006. - P.1-7.
14. Ивахненко, Ю. А. Высокотемпературные радиопрозрачные керамические композиционные материалы для обтекателей антенн и других изделий авиационной техники (обзор) / Ивахненко Ю. А., Варрик Н. М., Максимов В. Г. // Труды ВИАМ №5/41, 2016.
15. Чайникова, А. С. Технологические аспекты создания радиопрозрачных стеклокристаллических материалов на основе высокотемпературных алюмосиликатных систем (обзор) / Чайникова А. С., Ваганова М. Л., Щеголева Н. Е., Лебедева Ю. Е. // Труды ВИАМ № 11. – 2015
16. Патент 2440936 RU (2006.01) C03C 10/14 Радиопрозрачный стеклокристаллический материал для авиационной техники / Саркисов П. Д., Орлова Л. А., Попович Н. В., Михайленко Н. Ю. (RU); заявка № 2010145410/03; заявл. 09.11.2010; опубл. 27.01.2012. Бюл. № 3., 3 с.
17. Patent № 2920971 US Method of making ceramics and product thereof. Publ. 12.01.1960.
18. Бобкова Н.М. Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов. Минск: БГТУ, 2005. 331 с.
19. Солнцев Ст. С. Высокотемпературные покрытия на основе золь-гель технологии / Солнцев Ст. С., Розененкова В. А., Миронова Н. А., Соловьева Г. А. // Труды ВИАМ. 2014. №1. С. 3-13.
20. Каблов, Е. Н. Исследования методом инфракрасной спектроскопии структурных изменений гелей в процессе термической обработки при получении высокотемпературных стеклокерамических материалов по золь-

гель технологии / Каблов Е. Н., Гращенков Д. В., Уварова Н. Е. // Авиационные материалы и технологии. 2011. №2. С. 22-25.

21. Pat. US 5627542A H01Q1/42 Method of making a radar transparent window material operable above 2000° C / David G. Paquette; 1985-12-23; 1997-05-06

22. Христов, Ц. И. Золь-гель технология силикатных материалов / Христов Ц. И. - М.: РХТУ, 1995. 232 с.

23. Dislich, H. Sol-gel: science, processes and products / Dislich H. // J. Non-Cryst. Solids. 1986. Vol. 80. P. 115-116.

24. Семченко, Г. Д. Золь-гель процесс в керамической технологии / Семченко Г. Д. - Харьков: БИ, 1997. 144 с.

25. Андрианов, Н. Т. Золь-гель метод в технологии оксидных материалов / Андрианов Н. Т. // Стекло и керамика. 2003. №10. С. 17-22.

26. Шабанова, Н. А. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема / Шабанова Н. А., Саркисов П. Д. - М.: Академкнига, 2004. 208 с.

27. Лисачук, Г. В. Перспективные радиопрозрачные керамические материалы для ракетной и космической техники / Лисачук Г. В., Кривобок Р. В., Захаров А. В., Федоренко Е. Ю., Трусова Ю. Д. // Вісник НТУ «ХП». - 2014. - №28 (1071).

28. El-Meliegy, E.A.M. Enstatite–celsian glass ceramics / El-Meliegy E.A.M., Abdel-Hameed S.A.M. // Materials Characterization, Vol. 55, Issue 1, 2005, P. 28-34.

29. Панасюк, Г. П. Формирование структуры аморфного кремнезема, полученного гидролизом тетраэтоксисилана с последующей термообработкой / Панасюк Г. П., Амбарцумян Г. В. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы.— 1988.— т.24.— № 5.

30. Lisachuk, G. V. Ceramic radiotransparent materials on the basis of BaO-Al₂O₃-SiO₂ and SrO-Al₂O₃-SiO₂ systems Építőanyag / Lisachuk G. V., Kryvobok R. V., Fedorenko E. Y., Zakharov A. V. // Journal of Silicate Based and Composite Materials, Vol. 67, No. 1, 2015, P. 20–23.

31. Glass-ceramic Li-AlSi-O composition and process for production: pat. 5232877A USA: C03C 10/04; C03C 14/00. № 860610; st. 30.05.1992; publ. 03.08.1993.
32. Process for the preparation of LAS ceramic sintered bodies Pat. 5320792 USA: C04B 35/1. № 62908; st. 11.05.1993; publ. 14.06.1994.
33. Suzdal'tsev, E. I. Glass Ceramics of P-Spodumene Composition with Controlled Dielectric Constant / Suzdal'tsev E. I. // Refractories and Industrial Ceramics. 2002. V. 43. №5-6. P. 176-178.
34. Suzdal'tsev, E. I. Materials with Controlled Dielectric Constants Based on a Glass Ceramic of Lithium Alumina-silicate Composition / Suzdal'tsev E. I., Rozhkova T. I. // Refractories and Industrial Ceramics. 2003. V. 44. №4. P. 260-262.
35. Silva, M.J. Thermal Properties of a Barium Boron Silicate Glass as a Sealant for Use in Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells / Silva M. J., dos Reis, S. T., de Mello-Castanho, S. R. H. // Materials Science Forum 805, 2014. P. 319–324.
36. Практикум по технологии керамики [Текст] : учеб. пособие для вузов / под ред. проф. Я.И. Гузмана. – М.: ООО РИФ «Стойматериалы», 2005. – 336с.
37. Лукин, Е.С. Технический анализ и контроль производства керамики [Текст] / Е.С. Лукин, Н.Т. Андрианов. – М.: Стройиздат, 1986. – 320с.
38. Рижова, О.П. Методи дослідження структури силікатів [Текст] / О.П. Рижова, О.С. Михайлюта, О.О. Сігунов. – Дніпропетровськ: ДВНЗ УДХТУ, 2012. – 159 с.
39. Ковба, Л.М. Рентгенофазовый анализ [Текст] / Л.М. Ковба, В.К. Трунов – М.: Изд-во МГУ, 1976. – 18 с.
40. ДКВ-5А. Автоматический кварцевый dilatometer. Техническое описание и инструкция. - М.: ГИС, 1978. - 35 с.
41. Ахназарова, С.А. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии [Текст] / С.А. Ахназарова, В.В. Кафаров. – М.: Высш.шк., 1978. – 319с.

42. Бидасюк, Ю.М. Mathsoft® MathCad 11. Самоучитель [Текст] / Ю.М. Бидасюк. – М.: Издательский дом «Вильямс», 2004. – 224с.
43. Ивахненко Ю. А., Варрик Н. М., Максимов В. Г. Высокотемпературные радиопрозрачные керамические композиционные материалы для обтекателей антенн и других изделий авиационной техники. Электронный научный журнал "ТРУДЫ ВИАМ". - №5. 2016.
44. Рез И.С., Поплавко Ю. М. Основные свойства и применения в электронике. Москва.: Радио и связь, 1989. 288 с.
45. Семченко, Г.Д. Золь-гель процесс в керамической технологии. Харьков, 1997. 192 с.
46. Levi D., Zayat M. The Sol-Gel Handbook. ©Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, Weinheim, 2015. 346p.

Алгоритм визначення впливу кількості води та кислотного каталізатору на інтенсивність процесу гелеутворення у програмі MathCad

ORIGIN $\equiv 0$

$$x := \begin{pmatrix} 30 & 5 \\ 30 & 1 \\ 10 & 5 \\ 10 & 1 \\ 30 & 2.5 \\ 10 & 2.5 \\ 20 & 5 \\ 20 & 1 \\ 20 & 2.5 \end{pmatrix} \quad y := \begin{pmatrix} 336 & 330 \\ 240 & 257 \\ 70 & 64 \\ 57 & 52 \\ 264 & 267 \\ 48 & 51 \\ 72 & 68 \\ 54 & 58 \\ 30 & 28 \end{pmatrix}$$

$$n := \text{rows}(x) \quad m := \text{cols}(y)$$

$$i := 0..n-1 \quad j := 0..m-1$$

$$y_{ij} := \frac{1}{m} \cdot \sum_{j=0}^{m-1} y_{i,j}$$

$$k := 2$$

$$y_s = \begin{pmatrix} 333 \\ 248.5 \\ 67 \\ 54.5 \\ 265.5 \\ 49.5 \\ 70 \\ 56 \\ 29 \end{pmatrix} \quad c = \begin{pmatrix} 3 \\ 3 \\ 2 \\ 0.91 \\ 5.033 \\ -39.154 \\ 355.162 \\ -38.512 \\ 1.18 \end{pmatrix}$$

$$c := \text{regress}(x, y_s, k)$$

$$b_0 := c_6 \quad b_1 := c_7 \quad b_2 := c_5$$

$$b_3 := c_3 \quad b_4 := c_8 \quad b_5 := c_4$$

$$f(x_1, x_2) := b_0 + b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + b_3 \cdot x_1 \cdot x_2 + b_4 \cdot x_1^2 + b_5 \cdot x_2^2$$

$$x_1 := 20 \quad x_2 := 2.5$$

Given

$$10 < x_1 < 30 \quad 1 < x_2 < 5 \quad a := \text{Minimize}(f, x_1, x_2)$$

$$a = \begin{pmatrix} 15.354 \\ 2.501 \end{pmatrix} \quad f(a_0, a_1) = 10.535 \quad f(x_1, x_2) := \text{interp}\left[c, x, y_s, \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix}\right]$$

$$\min_1 := \min(x^{(0)}) \quad \min_2 := \min(x^{(1)}) \quad \max_1 := \max(x^{(0)}) \quad \max_2 := \max(x^{(1)})$$

$$\min_1 = 10 \quad \min_2 = 1 \quad \max_1 = 30 \quad \max_2 = 5 \quad i := 0..100 \quad j := 0..100$$

$$A_{i,j} := f\left[\min_1 + \frac{i}{100} \cdot (\max_1 - \min_1), \min_2 + \frac{j}{100} \cdot (\max_2 - \min_2)\right]$$