

Радиопрозрачная и радиопоглощающая пенокерамика

Черепанов Б.С., доктор технических наук, директор по науке ООО «Керапен»



Радиопрозрачные и радиопоглощающие материалы – неметаллические материалы, обеспечивающие пропускание или поглощение радиоволн в диапазоне 10^5 – 10^{12} Гц при минимальном его отражении от плоской поверхности. Радиопрозрачность материалов обуславливается малыми значениями тангенса угла диэлектрических потерь ($\operatorname{tg}\delta \leq 0,001$), подбором диэлектрической проницаемости отдельных слоев с $1,1 \leq \xi \leq 9$, низким уровнем отражения радиоволн $\leq 1\%$. Пористые материалы (сотопласты, пенопласты и т.д.) применяют в многослойных или однослойных конструкциях с малым значением ξ , от 1,1 до 2,5, и, соответственно, малой кажущейся плотностью, от 20 до 500 кг/м³, при длительной работе в диапазоне температур от -60°C до $+350^{\circ}\text{C}$ с уровнем отраженного излучения не более 1-5%. Градиентные радиопоглощающие материалы могут состоять из многослойных структур или пористых материалов с переменным значением ξ и $\operatorname{tg}\delta$ по толщине.

Вспененные в обжиге стекла и стеклокристаллические композиции дают возможность получить высокопористые температуроустойчивые пеноматериалы с замкнутой ячеистой структурой, что является необходимым условием при создании атмосфероустойчивых радиопрозрачных и радиопоглощающих пенодиэлектриков. Их приведенная прочность при пористостях более 85 – 90 % выше, чем у других неорганических пеноматериалов, полученных другими способами, что объясняется сплошностью стенок газоструктурных элементов, т.е. матричной текстурой пенокерамики, вспененной в обжиге. /1/

Выбор исходных масс для получения стеклокристаллической пенокерамики с заданными физико–техническими свойствами определяется в первую очередь назначением разрабатываемого пеноматериала. Для радиопрозрачных пенодиэлектриков содержание в исходной массе щелочных ионов (Na^+ , K^+ , Li^+) должно быть сведено до минимума. Для радиопоглощающих или теплоизоляционных материалов могут быть использованы самые разнообразные составы на основе силикатов, алюмосиликатов, алюмоборосиликатов как со щелочными, так и со щелочно–земельными оксидами. Определяющим фактором здесь будет являться температура службы материала, его способность поглощать электромагнитное излучение, а так же его термомеханические свойства. Температура вспенивания выбираемой стеклокристаллической массы зависит, с одной стороны, от необходимой температуростойкости пенокерамики, а с другой – от технологических возможностей, определяемых эксплуатационными характеристиками имеющихся тепловых агрегатов, температуростойкости материалов форм, в которых производится вспенивание, наконец, от температурного интервала оптимальных значений вязкости выбираемой массы, который должен быть достаточно широк, чтобы обеспечить небольшое изменение кажущейся плотности вспениваемой пеномассы, а следовательно, получение высокооднородного по структуре и свойствам пенокерамического материала.

В табл.1 приведены химические составы сырья, использованного для изготовления стеклокристаллической пенокерамики различного назначения. Нетрудно заметить, что с целью удешевления производства радиопрозрачной и радиопоглощающей пенокерамики в основном было применено природное сырье, которое широко используется в керамической, электротехнической или огнеупорной промышленности. Кроме того, синтез необходимых кристаллических фаз, например цельзиана, легче осуществляется из каолина, кварцевого песка и углекислого бария, чем из чистых оксидов.

Таблица 1

Химический состав сырьевых материалов

№ п п	Наименование сырьевых материалов	п.п.п.	Химический состав													
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	B ₂ O ₃	BaO	PbO	SiC	C
1.	Каолин просяновский	12,4	48,89	35,92	0,48	0,60	0,40	0,30	-	0,97	0,39	-	-	-	-	-
2.	Кварцевый песок люберецкий	0,10	97,75	0,74	-	0,07	0,47	0,19	сл.	сл.	сл.	-	-	-	-	-
3.	Тальк шабровский	7,7	56,05	1,17	0,35	3,68	0,69	29,56	сл.	0,08	0,19	-	-	-	-	-
4.	Борат кальция	19,1	0,23	сл.	сл.	сл.	37,4	сл.	сл.	сл.		42,61	-	-	-	-
5.	Углекислый барий	21,55	-	сл.	-	-	-	-	-	-	-	-	75,77	-	-	-
6.	Свинцовая фритта	19,57	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	79,86	-	-
7.	Перлит арагацкий	3,66	73,74	12,64	сл.	1,00	1,26	сл.	0,34	2,70	4,36	-	-	-	-	-
8.	Карбид кремния	-	2,4	0,24	-	1,45	0,23	0,12	-	сл.	сл.	-	-	-	94,6	-
9.	Кокс пековый	-	1,12	сл.	сл.	сл.	0,77	сл.	сл.	0,14	0,16	-	-	-	-	97,33
10.	Датолитовый концентрат	7,63	34,63	2,0	-	2,79	34,8	-	-	0,3	0,3	17,9	-	-	-	-

Отработка параметров всех последующих технологических операций проводилась в соответствии с теоретическими положениями и была направлена на обеспечение условий, необходимых для образования при вспенивании мелкопористой однородной структуры стеклокристаллической пенокерамики.

Дробление предварительно обожженной шихты (спека) осуществляли на щековой дробилке, а мокрый помол проводили в шаровых мельницах с кремневой или фарфоровой футеровкой уралитовыми шарами при влажности суспензии 37 – 40% и соотношении: шары:материал = 2:1. Оптимальная удельная поверхность порошков для вспенивания их в обжиге составляла около 1000 м²/кг. Меньшая удельная поверхность, как и следовало ожидать, не обеспечивала быстрого спекания частиц и несколько увеличивала температуру спекания и вспенивания. Получение порошков с большей удельной поверхностью также не представлялось целесообразным, т.к. время помола при этом резко увеличилось, что приводило к росту намола Al₂O₃, в результате чего нарушался химический состав массы и ухудшалась макроструктура пенокерамических материалов. /2/

Анализ условий образования ячеистой структуры в стеклокристаллических пеномассах показывает, что для успешного порообразования при вспенивании в обжиге необходимо:

1. Наличие в составе массы достаточного количества расплава, который является дисперсионной средой и обеспечивает образование замкнутых пор.
2. Образование и сохранение во время вспенивания кристаллической фазы, которая играет роль наполнителя, стабилизирующего пенную систему.
3. Тонкий помол исходных компонентов для обеспечения быстрого спекания частиц и образования закрытых газовых полостей.
4. Наличие избыточного давления внутри замкнутых пустот, полученных после спекания, что обеспечивается введением газообразователей, т.е. веществ или соединений, выделяющих газообразные продукты в закрытые объемы зародышевых пор.
5. Соответствие между оптимальными значениями вязкости вспениваемой массы и скоростью выделения газообразных продуктов.

Исходя из литературных данных [3-5], получение радиопрозрачных материалов возможно в системе $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, в которой кристаллизуется цельзиан, обладающий низкими диэлектрическими потерями. Область изучаемых составов была выбрана таким образом, чтобы она располагалась в поле кристаллизации цельзиана, а температура вспенивания исследуемых масс лежала в пределах $1250 - 1300^\circ\text{C}$, что диктовалось возможностями тепловых агрегатов, имеющихся в нашем распоряжении и отвечала требованиям к температуростойкости пенокерамики.

Процесс вспенивания или вспучивания стеклокристаллических масс в обжиге может быть осуществлен только при наличии в составе исходной смеси соединений, способных выделять газы при повышенных температурах, когда стеклокристаллическая масса находится в пиропластичном состоянии.

Для получения радиопрозрачных пенодиэлектриков нами был выбран карбид кремния, который наиболее полно удовлетворяет требованиям, ранее изложенным к свойствам газообразователя. Карбид кремния начинает окисляться при температурах выше 850°C и реакция его взаимодействия с кислородом идет с невысокой скоростью, что обеспечивает сравнительную медленную подачу газа в раздувающиеся пузырьки пеномассы. [6]

Кроме того в результате окисления карбида кремния образуется диоксид кремния, который не может отрицательно влиять на диэлектрические свойства пенокерамических материалов.

Известно, что, вызывая в стекле кристаллизацию, можно изменять его физико-технические свойства. Этот способ и был использован для снижения диэлектрических потерь пенокерамики.

Кристаллизация в стеклах зависит от их химического состава и происходит при дополнительной термообработке. Для стимулирования процесса кристаллизации по всему объему изделия вводят специальные добавки, так называемые катализаторы кристаллизации - оксиды различных металлов, фториды и т.д.

Отмечается, что кристаллизация в процессе повторного нагрева гораздо быстрее проходит на поверхности, чем внутри стекла. Поэтому можно считать, что в пористых материалах процесс кристаллизации проходит легче и полнее, чем в плотных материалах.

В качестве катализаторов кристаллизации были опробованы следующие соединения: TiO_2 , ZrO_2 , P_2O_5 , SnO_2 , P_2O_5 и SnO_2 – не могли быть использованы, так как значительно ухудшали пористую структуру пенокерамики. /2-4/.

В табл.2 приведены данные по КТЛР при температуре $200^\circ C$ для пенокерамики в зависимости от температуры термообработки, которые показывают, что в результате термообработки при температурах $1000 - 1100^\circ C$ происходит кристаллизация кристобалита, приводящая к снижению $tg\delta$.

Таблица 2

**Влияние термообработки на КТЛР и
диэлектрические свойства пенокерамики ВКП – 4Л**

Температура термообработки $x/^\circ C$	$tg\delta \cdot 10^4$	ϵ	КТЛР $\alpha \cdot 10^6$ при температуре $200^\circ C$
б/г	10	1,48	2,65
1000	2,2	1,477	9,45
	1,7	1,484	
1050	1,9	1,477	11,16
	1,8	1,484	
1100	2,4	1,46	11,83
	1,4	1,460	
1150	7,8	1,489	----
	7,9	1,493	

x/ выдержка при температуре термообработки составляла 20 часов.

Из данных таблицы видно, что из-за образования кристобаллита и его резких изменений объема при понижении температуры, коэффициент линейного термического расширения увеличивается, диэлектрические потери уменьшаются в 4 раза, составляя $1-2 \times 10^{-4}$. Пористость становится открытой, что дало возможность использовать пенокерамику ВКП-4Л как фильтр для наночастиц, например, углерода и получить на ее основе радиопоглощающий материал. /7/ Хорошая однородность по пористости и величине пор по их размерам пенокерамики ВКП-3Л, ВКП-4Л, ПК-1, 4СО открывает новые перспективы использования их в качестве фильтров для микроволнового диапазона. /8,9/

**Основные физико – технические свойства
стеклокристаллической пенокерамики**

Наименование свойств	Цельзиановая радиопрозрачная			Суперлегкая алюмоборосиликатная	Радиопоглощающая
	ВКП-3Л	ВКП-4Л	ПК-1	4 СО	РПК-1
Кажущаяся плотность, кг/м ³	200-1200	200-1000	180-230	120-140	430-550
Пористость, %	93,3-60	93,3-67	94,0-92,3	95,7-95,0	86-81
Предел прочности при сжатии, МПа	1-32	1-28	0,6-1,3	0,6-0,9	2-4,5
Теплопроводность в интервале температур 200-800°С, Вт/м.град	0,18-0,8	0,15-0,7	0,1-0,2	0,08-0,1	0,4-0,06
КТЛР в интервале температур 100-700°С, $\alpha * 10^6$ град	2,9	4,7	3-3,5	4-5	5
ϵ при $f=10^{10}$ гц	1,22-2,65	1,22-2,37	1,18-1,27	1,15-1,19	--
Тангенс угла диэлектрических потерь $tg\delta * 10^4$	4-20	3-8	5	8-10	--
Коэффициент отражения от плоской поверхности, %	--	--	--	--	1-5
Затухание, dB	--	--	--	--	30
Температура вспенивания, °С	1250-1300	1250-1300	1260-1270	940-960	960-980

ВЫВОДЫ

Разработана технология высокопористой стеклокристаллической пенокерамики методом вспенивания в обжиге стеклокристаллических масс, что дало возможность изготавливать радиопрозрачные пенодиэлектрики из бесщелочных составов с пористостью до 96%, диэлектрической проницаемостью 1,18 – 2,5 и тангенсом угла диэлектрических потерь менее $5 \cdot 10^{-4}$. Разработанная технология обеспечивает получение высокооднородных пенодиэлектриков с разноплотностью не более 1 – 3 % по объему изделий размерами 400x400x200 мм.

Получены радиопоглощающие пеноматериалы, обладающие затуханием более 30 dB, в сочетании с низким уровнем (1-5%) отражения электромагнитного излучения от плоской поверхности.

В отличие от производства пеностекла, технология не требует перевода в стеклообразное состояние исходной шихты на основе природных сырьевых материалов, достаточно провести тепловую обработку смеси с целью удаления кристаллизационной воды, разложения карбонатов и образования небольшого количества расплава, необходимого для спекания и вспенивания стеклокристаллической массы.

Показана возможность совмещения указанных процессов в едином цикле при изготовлении радиопоглощающей пенокерамики практически полностью из природного сырья: перлита, бората кальция и кокса.

Получение суперлегковесной стеклокристаллической пенокерамики с пористостью до 96% (кажущаяся плотность 120 кг/м^3) обеспечивалась выбором составов в алюмоборосиликатных системах с температурой вспенивания до 1000°C при введении, кроме карбид–кремниевого газообразователя добавок поверхностно – активных веществ.

Литература:

1. Черепанов Б.С., Давидович Д.И. Макроструктура пенокерамики и ее прочностные свойства. – Стекло и керамика, 1981, №6, с13-14.
2. Хресина В.В., Черепанов Б.С. Исследование процесса вспенивания в обжиге стеклокристаллических масс. – В кн.: Исследования в области сырья и производства керамических изделий.: Тр. Института «Ниистройкерамика». 1977, вып. 43, стр. 88-94.
3. Макмиллан П.У. Стеклокерамика.—М.: Мир, 1967.--217 стр.
4. Тыкачинский И.Д. Проектирование и синтез стекол и ситаллов с заданными свойствами.-- М. Стройиздат, 1977 – 144 стр.
5. Черепанов Б.С., Павлов Д.Е. Исследование системы $\text{BaO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ с целью получения пористой основы негорючих РПМ. Специальная радиоэлектроника. М.: Минрадиопром СССР, 1977, вып.5-6, с. 47-51.
6. Кайнарский И.С. Карборундовые огнеупоры. М.: Metallurgizdat, 1963, -- 252 с.
7. АС 933653 (СССР) Способ получения фильтрующей керамики. Б.С. Черепанов, В.В. Хресина, В.Ф. Павлов, О.С. Грум-Гржимайло. Оpubл. в БИ 1982, №21.
8. Ирисова Н.А., Козлов Г.В., Мандрусов В.Е., Черепанов Б.С., Чернышов И.М. Диэлектрические свойства пенокерамики в миллиметровом диапазоне.—ЖТФ, 1974, т.44, вып.1, с 173—176.
9. АС 396769 (СССР) Диэлектрический фильтр миллиметрового диапазона. Б.С. Черепанов, Н.А. Ирисова, Г.В. Козлов, В.Е. Мандрусов, И.М. Чернышов. Оpubл. в Б.И., 1973, №36.