



УДК 666.266.6

doi: 10.18577/2307-6046-2015-0-11-4-4

**ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ СОЗДАНИЯ
РАДИОПРОЗРАЧНЫХ СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ
АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ СИСТЕМ (обзор)**

А.С. Чайникова

кандидат технических наук

М.Л. Ваганова

кандидат химических наук

Н.Е. Щеголева

кандидат технических наук

Ю.Е. Лебедева

кандидат технических наук

Ноябрь 2015

Всероссийский институт авиационных материалов (ФГУП «ВИАМ» ГНЦ) – крупнейшее российское государственное материаловедческое предприятие, на протяжении 80 лет разрабатывающее и производящее материалы, определяющие облик современной авиационно-космической техники. 1700 сотрудников ВИАМ трудятся в более чем тридцати научно-исследовательских лабораториях, отделах, производственных цехах и испытательном центре, а также в четырех филиалах института. ВИАМ выполняет заказы на разработку и поставку металлических и неметаллических материалов, покрытий, технологических процессов и оборудования, методов защиты от коррозии, а также средств контроля исходных продуктов, полуфабрикатов и изделий на их основе. Работы ведутся как по государственным программам РФ, так и по заказам ведущих предприятий авиационно-космического комплекса России и мира.

В 1994 г. ВИАМ присвоен статус Государственного научного центра РФ, многократно затем им подтвержденный.

За разработку и создание материалов для авиационно-космической и других видов специальной техники 233 сотрудникам ВИАМ присуждены звания лауреатов различных государственных премий. Изобретения ВИАМ отмечены наградами на выставках и международных салонах в Женеве и Брюсселе. ВИАМ награжден 4 золотыми, 9 серебряными и 3 бронзовыми медалями, получено 15 дипломов.

Возглавляет институт лауреат государственных премий СССР и РФ, академик РАН, профессор Е.Н. Каблов.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ СОЗДАНИЯ РАДИОПРОЗРАЧНЫХ СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ СИСТЕМ (обзор)

doi: 10.18577/2307-6046-2015-0-11-4-4

Проведен анализ современного состояния технологических решений в области радиопрозрачных стеклокерамических материалов на основе алюмосиликатных систем. Рассмотрено развитие методов получения стеклокерамики от классической стекольной технологии к керамической. Показано, что осуществление направленной контролируемой кристаллизации стекла позволяет получать материалы с уникальным сочетанием физико-механических, теплофизических и функциональных свойств. Приведены примеры применения золь-гель технологии для получения алюмосиликатной керамики. Обсуждены преимущества и недостатки различных технологических подходов, применяемых при создании радиопрозрачных ситаллов. Рассмотрены технологические проблемы создания конструкций сложной формы из радиопрозрачной стеклокерамики.

Ключевые слова: радиопрозрачные ситаллы, стеклокристаллические материалы, алюмосиликатные системы, катализаторы кристаллизации, стекольная технология, керамическая технология, золь-гель технология.

A.S. Chainikova, M.L. Vaganova, N.E. Shchegoleva, Yu.E. Lebedeva

Technological aspects of fabrication of radiotransparent glass-ceramic materials based on high-temperature aluminosilicate systems (review)

An analysis of state-of-art technology solutions in the area of radiotransparent glass-ceramic materials based on aluminosilicate systems was made. The development of glass-ceramic materials fabrication methods was overviewed from glass to ceramic technology. It was shown that direct controlled crystallisation performance provides fabrication of materials with unique combination of physical-mechanical, thermophysical and functional properties. The examples of sol-gel fabrication of aluminosilicate ceramics were given. Advantages and disadvantages of different technological methods used for radiotransparent pyrocerams fabrication were discussed. Technological problems of creating complex constructions made of radiotransparent pyrocerams were overviewed.

Keywords: radiotransparent pyrocerams, glass-ceramic materials, aluminosilicate materials, aluminosilicate systems, crystallisation catalysts, glass technology, ceramic technology, sol-gel technology.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

Введение

Развитие новых поколений перспективной авиационно-космической техники и электроники требует разработки и внедрения широкого класса материалов, обладающих повышенными показателями физико-химических, механических, термических и электрических характеристик [1].

Чрезвычайно остро эта проблема стоит при конструировании новых изделий, узлов и элементов деталей для авиации и космоса, где применяемые материалы работают

в условиях экстремально высоких термомеханических нагрузок, должны иметь минимально возможную плотность и стабильные функциональные характеристики, быть технологичными и экономически эффективными [2–4].

Тактико-технические характеристики современных аэрокосмических систем различного назначения и соответственно эффективность их использования во многом определяются техническими характеристиками радиотехнических систем, размещенных на борту. Для их защиты от внешних воздействий используются радиопрозрачные материалы, к которым предъявляется комплекс требований: высокие радиотехнические характеристики и термостойкость, низкие значения теплопроводности, теплоемкости, высокая прочность во всем температурном диапазоне, высокая ударная вязкость, низкая плотность – как фактор снижения массы. В качестве наиболее перспективных материалов, удовлетворяющих всем вышеуказанным требованиям, рассматриваются высокотемпературные стеклокристаллические материалы (стеклокерамика, ситаллы, glass-ceramics, vitroceraams, pyroceraamics, vitroceraamiques, sittals) [5].

Стеклокерамика представляет собой материал, полученный путем направленной кристаллизации стекла, как правило, инициируемой посредством термообработки и введения в его исходный состав нуклеирующих добавок (катализаторов кристаллизации). Стеклокристаллические материалы характеризуются содержанием кристаллической фазы в количестве 0,5–99,5% (в большинстве случаев 30–70%) и остаточной стеклофазы.

Неконтролируемая кристаллизация стекла в традиционной технологии изделий на его основе является нежелательным процессом, который может привести к снижению их эксплуатационных характеристик. Однако осуществление направленной контролируемой кристаллизации стекла позволяет получать материалы с уникальным сочетанием физико-механических, теплофизических и функциональных свойств [6].

На основе стеклокерамики могут быть получены изделия сложной формы различных размеров, пористость которых близка к нулю. Размер кристаллов в структуре ситаллов может изменяться – от нанометров до микрометров, что позволяет в широких пределах варьировать их характеристики. Анализ патентных и научно-технических литературных данных позволяет проследить за развитием разработок в области составов и технологий получения высокотемпературных стеклокерамических материалов, в том числе радиопрозрачных.

Впервые ситаллы были получены в 1953 г. американским исследователем S.D. Stookey из компании Corning Glass Works [7]. С этого момента разработка и исследование стеклокристаллических материалов приобрела большую актуальность. Стеклокерамика выпускается предприятиями в качестве коммерческих продуктов таких марок, как: Robax[®], Ceran[®], Zerodur[®] (фирма Schott, Германия); TS-10, Cleaceram[®] (фирма Ohara, Япония); Piroswiss[®], Contraflam[®], Keralite[®] (фирма St. Gobain, Франция); Macor[®], Dicoi[®], Pyroceraam[®] (компания Corning, США); Neoceram[®], Firelite[®], (компания Nippon Electric Glass, Япония), Transarm[®] (фирма Alstom, Франция), Kerablack[®] (фирма Eurokera, Франция); Vitronit[®] (фирма Vitron, Германия), ОТМ-350 (ОНПП «Технология», Россия) и др. Среди разработчиков и производителей стеклокерамики лидируют такие фирмы, предприятия и институты, как Corning (США), Schott (Германия), St. Gobain (Франция), Nippon Electric Glass (Япония), Ohara (Япония), Ivoclar (Германия), Vitron (Германия), Fuji Photo (Япония), Pittsburg Plate Glass (США), NGK Insulators (Япония), Sklo Union (Греция), CBP Engineering (Великобритания), International Ceramics (Великобритания), Alstom (Франция), Eurokera (Франция), ОНПП «Технология» (Россия), ООО «ФАЗАР» (Россия), РХТУ им. Д.И. Менделеева (Россия) и др.

По области применения существующую стеклокерамику можно условно разделить на следующие типы: высокотемпературная, механически обрабатываемая, конструкционная, высокопрочная, стеклокерамика для зубного протезирования, биоактив-

ная, стеклокерамика с электропроводящими или диэлектрическими свойствами, прозрачная и с оптическими свойствами, огнестойкая, стеклокерамика для бронезащиты. Однако все эти типы могут перекрываться, поскольку на основе одной и той же системы оксидов могут быть получены стеклокристаллические материалы с различными комбинациями свойств.

Технические характеристики радиопрозрачных стеклокристаллических материалов

Несмотря на многообразие разработанных керамических композиционных материалов, ограниченное число материалов может быть использовано для создания антенных обтекателей [8].

Радиопрозрачные стеклокерамические материалы, применяемые в авиационной технике, наиболее часто используются для изготовления обтекателей ракет, относятся к высокотемпературным и характеризуются низким значением ТКЛР, высокими рабочими температурами, а также обладают такой комбинацией свойств, которая позволит эксплуатировать изделие на их основе в критических условиях, т. е. гомогенностью, низкой диэлектрической проницаемостью (ϵ), низким тангенсом угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$), высокой механической прочностью, высокими износостойкостью и термостойкостью.

Тангенс угла диэлектрических потерь определяет количество энергии, поглощаемой материалом обтекателя при прохождении через него излучения. Другими словами, обтекатель, выполненный из материала, характеризующегося высоким значением $\text{tg}\delta$, снижает радиус действия антенного устройства. Кроме того, важна не только малая величина $\text{tg}\delta$, но и его стабильность во всем диапазоне температур эксплуатации.

Значения диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь и длины волны передающего устройства определяют толщину стенки обтекателя. Помехи минимальны в том случае, если толщина стенки имеет величину, кратную половине длины волны рабочего излучения. Диэлектрическая проницаемость влияет на частоту излучения, распространяемого в стеклокерамическом обтекателе, а следовательно – на его длину волны. В случае если $\text{tg}\delta$ сохраняет минимальное значение, толщина стенки может быть увеличена за счет снижения диэлектрической проницаемости, также как и в случае $\text{tg}\delta$ большое значение имеет стабильность ϵ в диапазоне рабочих температур обтекателя.

Поскольку во время полета радиопрозрачные обтекатели испытывают вибрации, они должны обладать высокой механической прочностью. Кроме того, обтекатели должны характеризоваться высокой термостойкостью, которая определяется главным образом механической прочностью, упругими свойствами (модуль упругости) и значением температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР). В основном снижение ТКЛР ведет к повышению термостойкости.

Стеклокерамические материалы обладают высокой однородностью свойств и термостойкостью, имеют достаточно малый тангенс угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta < 0,001$) и высокую стабильность свойств при изменении температур: например, по данным патента для стронцийанортитовых ситаллов диэлектрическая проницаемость не меняется более чем на $\pm 1\%$, а тангенс угла потерь – более чем на $\pm 20\%$ при изменении температуры от 0 до 1200°C [9].

Одним из основных коммерческих продуктов на основе стеклокристаллических материалов является радиопрозрачная стеклокерамика. Первый состав радиопрозрачной стеклокерамики, разработанный на основе системы $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (MAS), был описан в 1960 г. (компания Corning, США) в патенте, посвященном получению стеклокерамики [10]. Этот состав получил название Corning 9606 и производится под торговой маркой Pyrocera 9606 (компания Corning, США).

Точность изготовления обтекателей из стеклокерамических материалов высока. Так, расслоение по толщине заготовки стеклокерамики марки ОТМ-357 (ОНПП «Технология», Россия), отформованной методом шликерного литья, не превышает $0,08 \text{ г/см}^3$ [11]. Это дает возможность обеспечить малое влияние их (расслоений) на характеристики излучения соответствующих антенных устройств. Обтекатели из высокотемпературной стеклокерамики могут успешно применяться при скоростях $>3\text{М}$ и работать в условиях жесткого термоудара (с темпом нагрева – до $250\text{--}300^\circ\text{C/с}$).

Технологические подходы получения стеклокристаллических материалов

В современной технологии стеклокристаллических материалов выделяются две следующие тенденции: продолжает успешно развиваться классический стекольный способ получения этих материалов и одновременно все большее значение приобретает порошковый способ получения ситаллов (спеченные ситаллы), основанный на принципах технологии получения керамики.

В первом случае изделие формируется из стекольного расплава методами традиционной стекольной технологии, а затем подвергается термообработке с целью его кристаллизации. Во втором – стекло исходного состава измельчается и формируется с помощью методов керамической технологии, а затем подвергается термообработке с целью его спекания и кристаллизации.

Классическая стекольная технология получения стеклокерамических материалов

Преимущества данного способа получения ситаллов: относительная простота, поточность, большая производительность, возможность обеспечения высокого уровня автоматизации технологических процессов. Однако существенны и недостатки, обусловленные обязательностью использования стеклообразующих веществ, жесткими требованиями к ним по варочным и формовочным способностям, необходимостью прецизионного соблюдения составов и технологических режимов.

Для формования стекла перед его кристаллизацией можно применять все методы, известные в традиционной стекольной технологии. На практике формование ситалловых стекол сопряжено с большими трудностями: многие из них являются весьма «короткими» и имеют узкий температурный интервал формования, который сдвинут в область повышенных температур.

При формовании ситаллов чаще всего применяют литье и прессование. Для использования других методов необходимо корректировать состав в таком направлении, чтобы изменение его вязкости было аналогично изменению вязкости у обычных стекол.

Еще одна сложность – повышенная склонность к кристаллизации. Температурный интервал формования часто является областью наиболее интенсивной кристаллизации стекла. Поэтому распространенным приемом формования стекла при получении ситаллов является литье – простое и центробежное. Этот прием дает возможность относительно легко избежать частичной кристаллизации в процессе формования, поскольку формование осуществляется при минимальной вязкости, следовательно – при высокой температуре.

Оптимальная термическая обработка является самым важным элементом технологии получения ситаллов. Термическая обработка обеспечивает максимальное образование центров кристаллизации, необходимую степень закристаллизованности, заданный фазовый состав ситалла. Классическую технологию применяют для получения высокотемпературного радиопрозрачного ситалла на основе системы SAS [10]. В патенте американской компании Corning стекольный метод также использован для получения стеклокерамики на основе системы BAS (или SAS) [12].

Керамическая технология получения стеклокерамических материалов

Порошковая технология стеклокристаллических материалов позволяет использовать в качестве исходных кристаллизующиеся стекла чрезвычайно широкого диапазона составов, в том числе непригодные для классического метода – высоковязкие, «короткие», с незначительной и весьма высокой кристаллизационной способностью. При этом в большинстве случаев спеченные материалы приобретают равномерную микрокристаллическую структуру с высоким содержанием кристаллической фазы.

Керамическим способом можно получить стеклокристаллические материалы с плотно спеченной и регулируемой пористой структурой открытого и закрытого типа. Порошковая технология по сравнению с классической стекольной обеспечивает повышенную стабильность и воспроизводимость физико-химических свойств этих материалов. Керамическая технология наиболее распространена при получении антенных обтекателей.

Важнейшей стадией керамической технологии является термическая обработка материала с целью спекания стеклопорошков и их направленной кристаллизации для придания им заданной структуры. Причем процессы уплотнения и кристаллизации являются конкурирующими и могут проходить как последовательно, так и одновременно. Поэтому важнейшей задачей является установление оптимальных параметров термообработки, при которых пройдут оба данных процесса с образованием заданной структуры материала. Причем, если в большинстве литературных источников до сих пор указывалось, что сначала необходимо проводить стадию спекания, а затем кристаллизацию заготовки, то специалисты ОНПП «Технология» предложили способ получения антенного обтекателя путем измельчения, формования методом шликерного литья и последующего спекания предварительно закристаллизованного стекла литийалюмосиликатного состава $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (LAS) [11]. Данный способ позволяет повысить качество изготовленных обтекателей и сократить количество невозвратного брака.

Следует отметить, что при получении ситаллов первым способом необходимым условием является введение в его состав катализаторов кристаллизации, обеспечивающих объемную кристаллизацию. Во втором же случае содержание катализатора может быть снижено или сведено к нулю, поскольку кристаллизация происходит во время обжига одновременно со спеканием, и роль катализатора выполняет высокая удельная поверхность частиц, т. е. имеет место поверхностная кристаллизация частиц, которые затем спекаются в монолитный объемно-закристаллизованный материал.

Основными проблемами при применении керамической технологии являются: приготовление шликеров с требуемыми технологическими свойствами, оптимизация стадий термообработки с целью проведения направленных процессов спекания и кристаллизации, которые являются конкурирующими. Варьируя температурный режим спекания литийалюмосиликатной стеклокерамики состава ОТМ-533, удалось получить материал с плотностью от 1,97–2,04 до 2,41–2,51 г/см³ и пористостью от 9–15 до 0,2–0,4% соответственно. Стеклокерамика, полученная описанным способом, имеет значение диэлектрической проницаемости 6,44–7,36 и прочность 84–110 МПа [13]. Методичное исследование свойств и отработка режимов обжига, зародышеобразования и кристаллизации позволили снизить продолжительность термообработки стеклокерамики на основе β -сподумена в 2,5–3 раза за счет определения оптимальной скорости подъема температуры и времени выдержки на всех стадиях термообработки материала.

На процесс спекания, а следовательно, и на свойства стеклокерамических материалов, полученных по керамической технологии, также влияет добавление модифицирующих спекающих добавок. Так, добавление оксида хрома в количестве 0,1–0,7% может интенсифицировать спекание литийалюмосиликатной стеклокерамики и тем самым повысить ее физико-механические свойства без ухудшения радиопрозрачных свойств [14].

По сравнению со стеклокристаллическими материалами, полученными по классической стекольной технологии, ситаллы, полученные путем порошковой технологии, обладают более высоким уровнем свойств: высокой прочностью, твердостью, температуроустойчивостью, теплопроводностью, устойчивостью к истиранию, термостабильностью, трещиностойкостью. Исследователи отмечают, что применение порошковой технологии для получения ситаллов позволяет получать целые классы стеклокерамических материалов с заданными свойствами путем изменения технологических параметров. Возможность варьировать физико-механические, термические, диэлектрические, антикоррозионные свойства значительно расширяет сферу применения данных материалов [15].

По порошковой технологии получено подавляющее число материалов на основе высокотемпературной стеклокерамики, в том числе радиопрозрачной. Так, авторами работы [16] предложена керамическая технология получения стеклокерамики на основе системы MAS, основной фазой в которой является кордиерит, полученный путем варки стекла, последующего его измельчения и спекания.

Проблемы технологии получения радиопрозрачных керамических материалов для изделий авиационно-космической техники

Разработка радиопрозрачных материалов на основе литий- и магнийалюмосиликатной керамики

В ряде публикаций российских авторов описаны технологические подходы получения керамических материалов со специальными свойствами для применения при изготовлении обтекателей ракет [17–19]. Рассмотрены преимущества применения в этих целях кварцевой керамики и стеклокерамики, получаемой как по классической стекольной технологии, так и по керамической технологии.

Применение новых модифицированных технологических подходов позволяет получать материалы с заданными свойствами. Так, материал марки TSM-983 с добавкой оксида хрома обладает повышенной радиопрозрачностью [20], добавление нитрида бора позволяет снизить температуру спекания при получении материала марки TSM-107 [21]. Теми же авторами было установлено, что путем добавления оксида титана можно контролировать значение константы диэлектрической проницаемости материала марки TSM-109, добавление нитрида кремния и карбида кремния способствует повышению окислительной стойкости материалов марок TSM-108 и OTM-353.

В настоящее время для изготовления обтекателей широко применяют сподумен-эвкриптитовые ситаллы на основе системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, имеющие ТКЛР, близкий к нулю, высокую термостойкость, коррозионную стойкость и низкие значения диэлектрических потерь.

Стеклокерамика на основе литийалюмосиликатных составов хорошо зарекомендовала себя как основа температуроустойчивых радиопрозрачных материалов для изготовления конструкций специального назначения. Использование керамической технологии открывает большие возможности для получения стеклокерамики на основе литийалюмосиликатных систем различного фазового состава с широким спектром свойств путем варьирования химического состава.

Важную роль в процессе направленной кристаллизации играет природа и содержание катализатора кристаллизации. Введение в литийалюмосиликатную стеклокерамику катализатора кристаллизации оксида титана (TiO_2) позволяет получить термостойкий радиопрозрачный стеклокерамический материал, основной фазой которого является β -сподумен. При использовании от 0 до 20% TiO_2 значение константы диэлектрической проницаемости материала меняется от 7 до 12 [22]. Добавление SiO_2 позволяет получить класс высокотемпературных радиопрозрачных материалов с варьируе-

мыми свойствами: при введении от 5 до 40% оксида кремния в состав литийалюмосиликатной стеклокерамики марки ОТМ-553 диэлектрическая проницаемость материала меняется от 4,5 до 6,7, предел прочности при изгибе – от 60 до 110 МПа, пористость – от 0 до 11% [23].

В США наиболее известным стеклокерамическим радиопрозрачным материалом является Ругосерам 9606 (Corning 9606) компании Corning Glass, представляющий собой стеклокерамику системы $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ с оксидом титана (TiO_2) в качестве катализатора кристаллизации состава №15 [10]. Главной кристаллической фазой в этом сплаве является кордиерит ($MgO \cdot Al_2O_3$), обеспечивающий низкие диэлектрические потери, высокую устойчивость к тепловому удару и высокую механическую прочность, а также устойчивость к дождевой эрозии. Материалы данного класса используют для изготовления обтекателей, а также для изделий морского и аэродромного базирования, поскольку в связи с отсутствием пористости они отличаются хорошей устойчивостью к длительному воздействию морской воды и повышенной влажности даже без использования специальных покрытий.

Влияние режимов термообработки на свойства полученной стеклокерамики состава $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ исследовано в University of Sheffield (Великобритания). В качестве катализатора кристаллизации использовали TiO_2 . В зависимости от режима термообработки основными фазами полученного материала могут быть силикат магния, титанат алюминия и кварц или титанат магния-алюминия, алюминат магния и кварц. При исследовании влияния режима термообработки на плотность и механические свойства установлено, что твердость материала возрастает с повышением степени кристалличности [24].

В последние годы большая часть исследований в области MAS и LAS стеклокерамики посвящена изучению нуклеирующего действия различных катализаторов кристаллизации (ZrO_2 , TiO_2 и др.) на самых ранних стадиях кристаллизации, поскольку эти данные могут позволить создать материалы с новыми свойствами. Так, в работе ученых из Германии, Канады и Японии [25] указано, что при использовании в качестве катализатора кристаллизации оксида циркония в стеклокерамике на основе MAS могут образовываться дестабилизированные твердые растворы высокотемпературной формы кварца. Дестабилизация может привести к превращению высокотемпературной формы в низкотемпературную при охлаждении материала после кристаллизации, что может привести к возникновению остаточных напряжений, а следовательно, упрочнению стеклокерамики. В работе [26] изучено влияние природы катализатора кристаллизации на процесс кристаллизации и свойства LAS стеклокерамики. Показано, что лучшим катализатором является P_2O_5 , поскольку обеспечивается формирование только необходимой фазы дисиликата лития.

В работе [27] было изучено влияние природы и содержания катализатора кристаллизации на процессы фазообразования стеклокерамики на основе систем MAS, LAS и $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ (CAS). В качестве катализаторов кристаллизации использовали оксиды титана и циркония. Установлено, что в отношении понижения температуры кристаллизации более эффективным является использование только одного оксида – TiO_2 , нежели их комбинации. Однако природа катализатора (TiO_2 или ZrO_2) не влияет на количество остаточной стеклофазы, т. е. на степень кристалличности в конечном материале.

Разработка радиопрозрачных материалов на основе барий- и стронцийалюмосиликатной керамики

Несмотря на значительные мировые достижения в развитии технологических подходов получения кварцевой, литий- и магнийалюмосиликатной керамики с хоро-

шим уровнем радиотехнических характеристик, разработанные к настоящему времени материалы имеют температуры эксплуатации, не превышающие 1100°C.

С развитием скоростей и маневренности летательных аппаратов требуются более совершенные радиопрозрачные материалы, обладающие низкой диэлектрической проницаемостью и малыми диэлектрическими потерями, высокой температурой эксплуатации (>1400°C), высокой механической прочностью, эрозионной стойкостью к воздействию дождя, пыли и газов при полетах на гиперзвуковых скоростях.

В связи с этим, помимо кордиеритовой и сподумен-эвкрипитовой стеклокерамик, на протяжении трех десятилетий являющихся основными материалами для антенных обтекателей летательных аппаратов и радиопрозрачных элементов различных конструкций, в последние годы большое внимание исследователей привлекают стеклокерамические материалы на основе систем SrO–Al₂O₃–SiO₂ (SAS) и BaO–Al₂O₃–SiO₂ (BAS), содержащих кристаллические фазы моноклинного стронциевого анортита и цельзиана или их твердые растворы. Эти фазы характеризуются высокими температурами плавления (>1700°C), низкими значениями диэлектрических характеристик, хорошими прочностными свойствами и достаточно низкими значениями ТКЛР, что делает их очень перспективными для создания высокотемпературных радиопрозрачных материалов [28].

При формировании стеклокерамических и стеклокристаллических материалов, содержащих кристаллические фазы моноклинного стронциевого анортита и цельзиана, важной задачей становится оптимизация технологических параметров термообработки с целью проведения направленного процесса кристаллизации с получением стеклокерамики, содержащей только стабильную моноклинную форму цельзиана (в отличие от гексагональной).

Так, в России, в РХТУ им. Д.И. Менделеева совместно с ОНПП «Технология» в последние годы проведены комплексные исследования по разработке оптимальных составов и режимов термообработки Sr-анортитовых ситаллов, характеризующихся сниженными температурами варки исходного стекла, повышенными значениями теплофизических, механических и диэлектрических свойств. Разработан метод направленной кристаллизации фаз моноклинного стронциевого анортита и тиалита в системе SrO–Al₂O₃–SiO₂–TiO₂. Предложенный метод позволяет предотвратить кристаллизацию неустойчивого рутила и гексагонального стронциевого анортита. Благодаря этому получен стеклокерамический материал SAS системы, содержащий фазы тиалита и моноклинного стронциевого анортита с микротвердостью 9,6 ГПа, значением ТКЛР: $\alpha=49 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ в интервале температур 20–1250°C, диэлектрической проницаемостью 8,2 в интервале температур до 1200°C, рабочей температурой 1200°C и температурой размягчения 1400°C [29]. Результаты исследований показали, что такая стеклокерамика по уровню термических и диэлектрических свойств, их стабильности в широком диапазоне температур значительно превосходит радиопрозрачные стеклокерамические материалы, применяемые в России в настоящее время [30]. По результатам проведенных исследований, в 2012 году РХТУ им. Д.И. Менделеева был запатентован радиопрозрачный стеклокристаллический материал на основе стронцийалюмосиликатной стеклокерамики с использованием оксида титана (TiO₂) в качестве катализатора кристаллизации, характеризующийся: рабочей температурой и термостойкостью 1200°C, ТКЛР: $\alpha=49 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, пределом прочности при изгибе на уровне 130 МПа и диэлектрической проницаемостью в интервале температур 20–1200°C при частоте 10¹⁰ Гц – от 8,15 до 8,30, при этом tgδ находится на уровне 0,0060–0,0069 [9]. Основными преимуществами разработанного в РХТУ материала являются его высокая радиопрозрачность в сочетании с высокими термостойкостью и температурной стабильностью механических, термических и диэлектрических свойств в широком интервале температур – от 20 до 1200°C. Этот материал был получен методом классической стекольной технологии.

Теми же авторами разработана и керамическая технология получения данной стеклокерамики, включающая варку стекла, его последующее измельчение и обжиг, во время которого происходит спекание и кристаллизация. Полученные результаты показали, что в порошковой технологии ситаллизирующихся составов стекол при синтезе на их основе спеченных ситаллов определяющей становится роль размера частиц исходных стеклопорошков и зависимость уплотнения от их величины носит экстремальный характер. Другими словами существует узкий интервал дисперсности порошков, на основе которых, применяя многоступенчатый режим термообработки, можно получать плотно спеченные материалы требуемого фазового состава с высокими механическими характеристиками [31].

Это означает, что, если при получении керамики или спекании некристаллизующихся стекол следует стремиться к уменьшению тонины помола для интенсификации процесса уплотнения, то при получении спеченной стеклокерамики на основе ситаллизирующихся составов стекол существует узкий интервал дисперсности, в котором процесс спекания на начальной стадии превалирует над кристаллизацией и далее может проходить одновременно с выделением кристаллической фазы, но это зависит от ее состава и количества. В соответствии с разработанными в работе рекомендациями для исследуемого стронцийалюмосиликатного стеклопорошка с оптимальной дисперсностью 20–50 мкм был получен материал, имеющий лучшие показатели по сравнению с синтезированными ранее [9] и характеризующийся открытой пористостью на уровне 0,3%, относительной плотностью 96%, пределом прочности при изгибе 130 МПа и микротвердостью 9600 МПа.

В США, для создания более совершенных высокотемпературных радиопрозрачных материалов, также рассматривается стеклокерамика на основе моноклинных алюмосиликатов стронция и бария, имеющая для барийсодержащих составов следующие характеристики: $\epsilon=6,55-7,0$ и $\text{tg}\delta=(8-25)\cdot 10^{-4}$, для стронцийсодержащих составов: $\epsilon=6,16-6,77$ и $\text{tg}\delta=(11-50)\cdot 10^{-4}$ при 1100°C [12, 32].

В отчете NASA, подготовленном к конференции, проводимой Американским керамическим обществом, описано изучение процессов кристаллизации при получении BSAS стеклокерамики [33]. Получена стеклокерамика, содержащая только моноклинную форму гексацельзиана. Проблема образования нестабильной гексагональной формы решена путем введения в BAS систему оксида стронция. Установлено, что добавка оксида стронция ускоряет кристаллизацию моноклинного цельзиана при более низких температурах. Показано, что на основе BSAS составов может быть получена стеклокерамика с высокой прочностью и плотностью путем спекания или горячего прессования. Отмечено, что такая стеклокерамика является многообещающей матрицей для высокотемпературных композиционных материалов.

В Южной Корее решение проблемы получения стеклокерамики, содержащей только стабильную моноклинную форму цельзиана, было достигнуто в компании Daejin University (Department of Materials Science and Engineering), что позволило получить стеклокерамические композиционные материалы с высокой радиопрозрачностью, прочностью, низким ТКЛР. Стеклокерамика, содержащая моноклинный стронциевый анортит, получена на основе стехиометрического состава после кристаллизации при 1100°C в течение 1 ч или при температуре $\geq 1184^\circ\text{C}$ в течение более короткого периода [34, 35].

Теми же авторами проводилось детальное изучение влияния введения различных добавок в стехиометрический состав стронциевого анортита. В частности, установлено, что добавка оксида бора или оксида бора с оксидом титана позволяет снизить температуру начала кристаллизации моноклинного стронциевого анортита на $\sim 50^\circ\text{C}$ [36, 37]. Повышение содержания оксида алюминия по сравнению со стехиометрическим составом также приводит к снижению температуры кристаллизации, однако ведет

к образованию гексагональной формы цельзиана наряду с моноклинной [38]. Однако при введении 8% (по массе) Al_2O_3 к стехиометрическому составу стронциевого анортита после кристаллизации при $1300^\circ C$ в течение 2 ч может быть получена стеклокерамика, содержащая только моноклинную форму анортита и характеризующаяся отсутствием остаточной стеклофазы [39]. Добавление к стехиометрическому составу одновременно оксидов алюминия и бора позволяет снизить продолжительность термообработки исходного стекла с целью кристаллизации стронциевого анортита, сохранив при этом высокие значения физико-механических свойств [40].

Следует отметить, что с точки зрения технологичности бесщелочная стеклокерамика является тугоплавкой и температуры варки исходных стекол достигают $1600\text{--}2000^\circ C$. В большинстве случаев получение стеклокерамических материалов на их основе проводится с применением керамической технологии. Однако синтез проводится также с применением золь-гель метода. Интенсивные исследования по применению золь-гель технологии для получения алюмосиликатной керамики, в том числе и радиопрозрачных стеклокерамических материалов, ведутся в ВИАМ [41–49]. Данный метод позволяет получать нанокристаллические порошки с равномерным распределением компонентов, которые после стадии спекания превращаются в монолитный стеклокерамический материал, характеризующийся более высокими механическими свойствами по сравнению со стеклокерамикой, полученной по традиционной керамической технологии. Однако существует проблема агрегации исходных порошков, которая может привести к наличию остаточной пористости материала. Эта проблема может быть решена путем применения высокого давления при уплотнении материала.

Технологические подходы создания радиопрозрачных конструкций и деталей для изделий авиационно-космической техники

Многочисленные усилия исследователей и разработчиков направлены также на решение технологических проблем создания конструкций сложной формы из радиопрозрачной стеклокерамики с высоким уровнем физико-механических и радиотехнических свойств [50, 51].

Значительный опыт накоплен по созданию конструкций и деталей из кварцевой керамики. Главным недостатком керамических и упрочненных волокнами композиционных материалов на основе кварцевой керамики является довольно низкая прочность. Поэтому такие материалы изначально использовались в авиационной технике для изготовления радиопрозрачных окон телеметрических антенн и малоразмерных обтекателей бортовых коммуникационных систем. Для конструкций такого типа предел прочности при изгибе $20\text{--}40$ МПа является вполне достаточным, при этом монтаж таких конструкций на летательном аппарате не вызывает затруднений.

При конструировании носовых обтекателей ракет основной проблемой является повышение прочности керамической оболочки и снижение механической нагрузки на нее. Одним из вариантов решения этой проблемы является конструкция, где керамическая оболочка предназначена прежде всего для теплозащиты, тогда как механическую нагрузку несет конус из стеклопластика. Обтекатель монтируется на корпусе ракеты при помощи конуса из стеклопластика, внутрь которого вставляется керамический конус, упрочненный стекловолокном. Керамический конус изготавливают из кварцевой керамики Niasite, модифицированной оксидом хрома с целью повышения отражательной способности. Обтекатель, сконструированный таким образом, работоспособен при скоростях полета $(10\text{--}15)M$ в течение $20\text{--}165$ с [50]. Здесь же описана подобная конструкция, в которой для повышения прочности внешний конус смонтирован из сегментов разного размера, изготовленных из кварцевого стекла, внутренний конус сделан из высокоглиноземной керамики. Для создания керамических обтекателей с повышенной прочностью в ОНПП «Технология» проводятся исследования с целью получения материалов на

основе кварцевой керамики с пределом прочности при изгибе не менее 40 МПа. У обтекателей типа S-300 прочностные характеристики повышены путем дополнительного крепления в виде рамы из материала Invar, который имеет ТКЛР, близкий к ТКЛР кварцевой керамики. Типичный обтекатель летательного аппарата состоит из кварцевой керамики, покрытой снаружи слоем стеклопластика. Такая конструкция обладает хорошими радиотехническими характеристиками благодаря высокой стабильности диэлектрической константы керамического слоя и высокоточной обработке поверхности электропроводящих элементов. В ОНПП «Технология» при сотрудничестве с МКБ «Новатор» (Екатеринбург, Россия) также осуществили комплексный подход при разработке летательных аппаратов нового поколения, в котором соединены возможности оптико-волоконной технологии для контроля полета ракеты и преимущества применения абляционных материалов для защиты поверхности аппарата от эрозии. Теплозащитное действие абляционных материалов основано на процессе уноса вещества с поверхности твердого тела потоком горячего газа. Данный подход реализован в конструкции гиперзвукового летательного аппарата типа 63Т6.

Заключение

Проведен анализ современного состояния научно-теоретических исследований и технологической реализации в области радиопрозрачных стеклокерамических материалов на основе алюмосиликатных систем, производимых в России и ведущих странах мира. Проведенный обзор научно-патентной литературы демонстрирует, что развитие методов получения стеклокерамики от классической стекольной технологии к керамической, а также применение золь-гель технологии позволяет получать целые классы стеклокерамических материалов с заданными свойствами путем изменения технологических параметров. Возможность варьировать физико-механические, термические, диэлектрические, антикоррозионные свойства значительно расширяет сферу применения данных материалов. В данной работе показаны преимущества и недостатки различных технологических подходов при создании радиопрозрачных ситаллов.

Промышленно выпускаемые в настоящее время известные материалы, такие как Пирокерам 9606, Пирокерам 9608 производства США и AS370, AS023, AS418 производства Украины, уже не удовлетворяют требованиям, предъявляемым к современным летательным аппаратам. Многочисленные исследования в различных странах показывают перспективность применения новых классов материалов, в том числе на основе стронций- и барийалюмосиликатных систем. Однако для решения проблемы внедрения высокотемпературной стеклокристаллической керамики необходимы дальнейшие исследования для повышения термоустойчивости, прочности, стабильности диэлектрических характеристик перспективных материалов, а также проведение работ по масштабированию технологических решений до уровня промышленного выпуска элементов конструкций сложной формы из радиопрозрачной стеклокерамики с высоким уровнем физико-механических и радиотехнических свойств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» //Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33.
2. Каблов Е.Н., Гращенков Д.В., Исаева Н.В., Солнцев С.С. Перспективные высокотемпературные керамические композиционные материалы //Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 20–24.
3. Каблов Е.Н., Щетанов Б.В., Ивахненко Ю.А., Балинова Ю.А. Перспективные армирующие высокотемпературные волокна для металлических и керамических композиционных материалов //Труды ВИАМ. 2013. №2. Ст. 05 (viam-works.ru).

4. Каблов Е.Н., Герасимов В.В., Висик Е.М., Демонис И.М. Роль направленной кристаллизации в ресурсосберегающей технологии производства деталей ГТД //Труды ВИАМ. 2013. №3. Ст. 01 (viam-works.ru).
5. Уварова Н.Е., Гращенков Д.В., Исаева Н.В., Орлова Л.А., Саркисов П.Д. Высокотемпературные радиопрозрачные материалы: сегодня и завтра //Авиационные материалы и технологии. 2010. №1. С. 16–21.
6. Каблов Е.Н., Гращенков Д.В., Исаева Н.В., Солнцев С.С., Севастьянов В.Г. Высокотемпературные конструкционные композиционные материалы на основе стекла и керамики для перспективных изделий авиационной техники //Стекло и керамика. 2012. №4. С. 7–11.
7. Corning U.S., Zanotto E.D. A Bright future for glass-ceramics //American ceramic society bulletin. 2010. V. 89. №8. P. 19–27.
8. Suzdal'tsev E.I. Radio transparent, heat-resistant materials for the 21th century //Refractories and Industrial Ceramics. 2002. V. 43. №3–4. P. 103–110.
9. Радиопрозрачный стеклокристаллический материал для авиационной техники: пат. 2440936 Рос. Федерация; опубл. 27.01.2012.
10. Method of making ceramics and product thereof: pat. 2920971 US; publ. 12.01.1960.
11. Способ изготовления антенного обтекателя из стеклокерамики литийалюмосиликатного состава: пат. 2326094 Рос. Федерация; опубл. 10.06.2008.
12. Refractory glass ceramics: pat. 7867932 US; publ. 05.03.2009.
13. Suzdal'tsev E.I., Zaichuk N.V., Rozhkova T.I. The Waste Used in the Production of Glass Ceramics of Lithium Alumina-silicate Composition //Refractories and Industrial Ceramics. 2003. V. 44. №4. P. 273–276.
14. Suzdal'tsev E.I., Kharitonov D.V. Intensified Sintering of Lithium Aluminosilicate Ceramics //Refractories and Industrial Ceramics. 2004. V. 45. №2. P. 88–90.
15. Соловьев В.И., Ахлестин Е.С., Сысоев Е.Р., Тряпкин А.А. Перспективы развития порошковой технологии ситаллов //Стекло и керамика. 1992. №3. С. 12–14.
16. Sintered cordierite glass-ceramic bodies: pat. 8394732 US; publ. 12.03.2013.
17. Суздальцев Е.И., Харитонов Д.В., Дмитриев А.В. Состояние работ в области синтеза радиопрозрачных материалов и перспективы создания новых композиций с улучшенными радиотехническими характеристиками //Конструкции из композиционных материалов. 2008. №2. С. 45–54.
18. Саркисов П.Д., Гращенков Д.В., Орлова Л.А., Уварова Н.Е., Попович Н.В. Современные достижения в области создания высокотемпературных радиопрозрачных материалов //Техника и технология силикатов. 2009. Т. 16. №1. С. 2–10.
19. Чайникова А.С., Воропаева М.В., Алексеева Л.А., Орлова Л.А., Самсонов В.И. Современное состояние разработок в области радиопрозрачных кордиеритовых ситаллов (обзор) //Авиационные материалы и технологии. 2014. №S6. С. 45–51.
20. Керамический материал: пат. 540844 Рос. Федерация; опубл. 30.12.1976.
21. Способ получения керамики из кварцевого стекла: пат. 614073 СССР; опубл. 05.07.1978.
22. Suzdal'tsev E.I. Glass Ceramics of β -Spodumene Composition with Controlled Dielectric Constant //Refractories and Industrial Ceramics. 2002. V. 43. №5–6. P. 176–178.
23. Suzdal'tsev E.I., Rozhkova T.I. Materials with Controlled Dielectric Constants Based on a Glass Ceramic of Lithium Alumina-silicate Composition //Refractories and Industrial Ceramics. 2003. V. 44. №4. P. 260–262.
24. Shamsudin Z., Hodzic A., Soutis C., Hand R.J., Hayes S.A., Bond I.P. Characterization of Thermo-mechanical Properties of $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Glass Ceramic with Different Heat Treatment Temperatures //Journal of Materials Science. 2011. V. 46. №17. P. 5822–5829.
25. Patzig C., Höche T., Hu Y., Ikeno H., Krause M., Dittmer M., Gawronski A., Rüssel C., Tanaka I., Henderson G.S. Zr coordination change during crystallization of $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ glass ceramics //Journal of Non-Crystalline Solids. 2014. №384. P. 47–54.
26. Fernandes H.R., Tulyaganov D.U., Ferreira J.M.F. The role of P_2O_5 , TiO_2 and ZrO_2 as nucleating agents on microstructure and crystallization behavior of lithium disilicate-based glass //Journal of materials science. 2013. №48. P. 765–773.
27. Yun Mo Sung, Jong-Sub Lee, Kee-Chun Shin. The role of precursor nuclei in the crystallization of aluminosilicate glasses //Journal of materials science letters. 2000. V. 19. P. 675–677.

28. Shabanova G.N., Taranenkova V.V., Korogodskaya A.N., Khristich E.V. Structure of the BaO–Al₂O₃–SiO₂ system (review) //Glass and Ceramics. 2003. V. 60. №1–2. P. 43–46.
29. Orlova L.A., Popovich N.V., Uvarova N.E., Poleari A., Sarkisov P.D. High-temperature Resistant Glass-ceramics Based on Sr-anorthite and Tialite Phases //Ceramics International. 2012. V. 38. №8. P. 6629–6634.
30. Сигаев В.Н. Кафедре химической технологии стекла и ситаллов 80 лет: юность умеет – зрелость может //Стекло и керамика. 2013. №4. С. 6–13.
31. Саркисов П.Д., Орлова Л.А., Попович Н.В., Брунч Р., Чайникова А.С., Клинкмюллер К., Щеголева Н.Е. Процессы спекания и кристаллизации при получении стронцийанортитовой стеклокерамики //Стекло и керамика. 2012. №8. С. 14–16.
32. Ceramic material: pat. 5642868 US; publ. 01.07.1997.
33. Bansal N.P., Hyatt M.J. Crystallization and Properties of Sr–Ba Aluminosilicate Glass-Ceramic Matrices /In: NASA Technical memorandum 10764 Prepared for the 15th Annual Conference on Composites and Advanced Ceramics sponsored by the American Ceramic Society. Cocoa Beach, Florida. 1991.
34. Yun Mo Sung, Woo Chul Kwak. Influence of Various Heating Procedures on the Sintered Density of Sr-celsian Glass-ceramic //Journal of Materials Science Letters. 2002. V. 21. №11. P. 841–843.
35. Yun Mo Sung. Monocelsian formation in the SrO–Al₂O₃–2SiO₂ glass //Journal of Materials Science Letters. 2000. V. 19. P. 453–454.
36. Yun Mo Sung. Crystallization characteristics of SrO–Al₂O₃–SiO₂–B₂O₃ glass //Journal of materials science letters. 2001. V. 20. P. 2235–2237.
37. Yun Mo Sung. Phase formation kinetics in SrO–Al₂O₃–SiO₂–B₂O₃ glass //Journal of materials science. 2002. V. 37. P. 699–703.
38. Yun Mo Sung, Sungtae Kim. Sintering and crystallization of off-stoichiometric SrO–Al₂O₃–2SiO₂ glasses //Journal of materials science. 2000. V. 35. P. 4293–4299.
39. Yun Mo Sung. Crystallization of celsian glasses of (SrO–Al₂O₃–2SiO₂)–(Al₂O₃) pseudobinary compositions //Journal of materials science letters. 2001. V. 20. P. 839–840.
40. Yun Mo Sung. Mechanical properties of off-stoichiometric celsian glass-ceramics //Journal of materials science letters. 1999. V. 18. P. 1229–1232.
41. Уварова Н.Е., Орлова Л.А., Лебедева Ю.Е., Гращенков Д.В. Применение метода электронного парамагнитного резонанса для изучения структурных изменений в процессе гелеобразования при получении керамики и стеклокерамики золь-гель методом //Авиационные материалы и технологии. 2011. №3. С. 26–30.
42. Гращенков Д.В., Солнцев С.С., Щеголева Н.Е., Наумова А.С., Гапонов Б.Н. Стеклокерамический композиционный материал //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 368–372.
43. Щеголева Н.Е., Гращенков Д.В., Ваганова М.Л., Солнцев С.С. Перспективный стеклокерамический композиционный материал //Техника и технология силикатов. 2014. Т. 21. №1. С. 6–11.
44. Щеголева Н.Е., Ваганова М.Л., Гращенков Д.В. Применение рентгенофазового анализа для изучения процесса кристаллизации при получении кальцийалюмосиликатной керамики золь-гель методом //Перспективные материалы. 2014. №5. С. 16–21.
45. Орлова Л.А., Чайникова А.С., Попович Н.В., Лебедева Ю.Е. Композиты на основе алюмосиликатной стеклокерамики с дискретными наполнителями //Стекло и керамика. 2013. №4. С. 41–46.
46. Лебедева Ю.Е., Гращенков Д.В., Попович Н.В., Орлова Л.А., Чайникова А.С. Разработка и исследование термостабильных покрытий, полученных золь-гель методом в системе Y₂O₃–Al₂O₃–SiO₂, для SiC-содержащих материалов //Труды ВИАМ. 2013. №12. Ст. 03 (viam-works.ru).
47. Солнцев С.С., Розененкова В.А., Миронова Н.А., Соловьева Г.А. Высокотемпературные покрытия на основе золь-гель технологии //Труды ВИАМ. 2014. №1. Ст. 03 (viam-works.ru).
48. Лебедева Ю.Е., Попович Н.В., Орлова Л.А. Защитные высокотемпературные покрытия для композиционных материалов на основе SiC //Труды ВИАМ. 2013. №2. Ст. 06 (viam-works.ru).
49. Каблов Е.Н., Гращенков Д.В., Уварова Н.Е. Исследования методом инфракрасной спектроскопии структурных изменений гелей в процессе термической обработки при получении вы-

- сокотемпературных стеклокерамических материалов по золь-гель технологии //Авиационные материалы и технологии. 2011. №2. С. 22–25.
50. Romashin A.G., Rusin M.Yu., Borodai F.Ya. Structural Ceramic and Fibrous Materials Based on Quartz Glass //Refractories and Industrial Ceramics. 2004. V. 45. №6. P. 387–391.
51. Xian Xin Li, Ying Sun, Jia Lu Li, Ming Ma. Research Progress of SiO₂ Matrix Composites Materials for Radomes //Advanced Materials Research. 2012. V. 430–432. P. 1119–1122.

REFERENCES LIST

1. Kablov E.N. Innovacionnye razrabotki FGUP «VIAM» GNC RF po realizacii «Strategicheskikh napravlenij razvitiya materialov i tehnologij ih pererabotki na period do 2030 goda» [Innovative developments of FSUE «VIAM» SSC of RF on realization of «Strategic directions of the development of materials and technologies of their processing for the period until 2030»] //Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). S. 3–33.
2. Kablov E.N., Grashhenkov D.V., Isaeva N.V., Solncev S.S. Perspektivnye vysokotemperaturnye keramicheskie kompozicionnye materialy [Perspective high-temperature ceramic composite materials] //Rossijskij himicheskij zhurnal. 2010. T. LIV. №1. S. 20–24.
3. Kablov E.N., Shhetanov B.V., Ivahnenko Ju.A., Balinova Ju.A. Perspektivnye armirujushhie vysokotemperaturnye volokna dlya metallicheskih i keramicheskikh kompozicionnykh materialov [The perspective reinforcing high-temperature fibers for metal and ceramic composite materials] //Trudy VIAM. 2013. №2. St. 05 (viam-works.ru).
4. Kablov E.N., Gerasimov V.V., Visik E.M., Demonis I.M. Rol napravlennoj kristallizacii v resur-soberegajushhej tehnologii proizvodstva detalej GTD [Role of the directed crystallization in the resource-saving production technology of details of GTE] //Trudy VIAM. 2013. №3. St. 01 (viam-works.ru).
5. Uvarova N.E., Grashhenkov D.V., Isaeva N.V., Orlova L.A., Sarkisov P.D. Vysokotemperaturnye radioprozrachnye materialy: segodnya i zavtra [High-temperature radiotransparent materials: today and tomorrow] //Авиационные материалы и технологии. 2010. №1. S. 16–21.
6. Kablov E.N., Grashhenkov D.V., Isaeva N.V., Solncev S.S., Sevastyanov V.G. Vysokotemperaturnye konstrukcionnye kompozicionnye materialy na osnove stekla i keramiki dlya perspektivnykh izdelij aviacionnoj tehniky [High-temperature constructional composite materials on the basis of glass and ceramics for perspective products of the aircraft equipment] //Steklo i keramika. 2012. №4. S. 7–11.
7. Corning U.S., Zanotto E.D. A Bright future for glass-ceramics //American ceramic society bulletin. 2010. V. 89. №8. P. 19–27.
8. Suzdaltsev E.I. Radio transparent, heat-resistant materials for the 21th century //Refractories and Industrial Ceramics. 2002. V. 43. №3–4. P. 103–110.
9. Radioprozrachnyj steklokristallicheskij material dlya aviacionnoj tehniky [Radiotransparent glass crystal material for the aircraft equipment]: pat. 2440936 Ros. Federaciya; opubl. 27.01.2012.
10. Method of making ceramics and product thereof: pat. 2920971 US; publ. 12.01.1960.
11. Sposob izgotovleniya antennogo obtekatelya iz steklokeramiki lithium aluminiumo silicat sostava [Way of production of an antenna fairing from glass ceramics of lithium aluminosilicate structure]: pat. 2326094 Ros. Federaciya; opubl. 10.06.2008.
12. Refractory glass ceramics: pat. 7867932 US; publ. 05.03.2009.
13. Suzdaltsev E.I., Zaichuk N.V., Rozhkova T.I. The Waste Used in the Production of Glass Ceramics of Lithium Alumina-silicate Composition //Refractories and Industrial Ceramics. 2003. V. 44. №4. P. 273–276.
14. Suzdal'tsev E.I., Kharitonov D.V. Intensified Sintering of Lithium Aluminosilicate Ceramics //Refractories and Industrial Ceramics. 2004. V. 45. №2. P. 88–90.
15. Solovev V.I., Ahlestin E.S., Sysoev E.R., Tryapkin A.A. Perspektivy razvitiya poroshkovoj tehnologii sitallov [Prospects of development of powder technology of sital] //Steklo i keramika. 1992. №3. S. 12–14.
16. Sintered cordierite glass-ceramic bodies: pat. 8394732 US; publ. 12.03.2013.
17. Suzdalcev E.I., Haritonov D.V., Dmitriev A.V. Sostojanie rabot v oblasti sinteza radioprozrachnykh materialov i perspektivy sozdaniya novykh kompozicij s uluchshennymi radiotekhnicheskimi harakteristikami [Condition of works in the field of synthesis of radiotransparent materials and prospect

- of creation of new compositions with the improved radio engineering characteristics] //Konstrukcii iz kompozicionnyh materialov. 2008. №2. S. 45–54.
18. Sarkisov P.D., Grashhenkov D.V., Orlova L.A., Uvarova N.E., Popovich N.V. Sovremennye dostizheniya v oblasti sozdaniya vysokotemperaturnykh radioprozrachnykh materialov [Modern achievements in the field of creation of high-temperature radiotransparent materials] //Tehnika i tehnologiya silikatov. 2009. T. 16. №1. S. 2–10.
 19. Chanikova A.S., Voropaeva M.V., Alekseeva L.A., Orlova L.A., Samsonov V.I. Sovremennoe sostoyanie razrabotok v oblasti radioprozrachnykh kordieritovykh sitallov (obzor) [Current state of developments in the field of radio transparent cordierite glass-ceramic (review)] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2014. №S6. S. 45–51.
 20. Keramicheskij material [Ceramic material]: pat. 540844 Ros. Federaciya; opubl. 30.12.1976.
 21. Sposob polucheniya keramiki iz kvarcovego stekla [Way of receiving ceramics from quartz glass]: pat. 614073 SSSR; opubl. 05.07.1978.
 22. Suzdaltsev E.I. Glass Ceramics of β -Spodumene Composition with Controlled Dielectric Constant //Refractories and Industrial Ceramics. 2002. V. 43. №5–6. P. 176–178.
 23. Suzdaltsev E.I., Rozhkova T.I. Materials with Controlled Dielectric Constants Based on a Glass Ceramic of Lithium Alumina-silicate Composition //Refractories and Industrial Ceramics. 2003. V. 44. №4. P. 260–262.
 24. Shamsudin Z., Hodzic A., Soutis C., Hand R.J., Hayes S.A., Bond I.P. Characterization of Thermo-mechanical Properties of $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Glass Ceramic with Different Heat Treatment Temperatures //Journal of Materials Science. 2011. V. 46. №17. P. 5822–5829.
 25. Patzig C., Höche T., Hu Y., Ikeno H., Krause M., Dittmer M., Gawronski A., Rüssel C., Tanaka I., Henderson G.S. Zr coordination change during crystallization of $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ glass ceramics //Journal of Non-Crystalline Solids. 2014. №384. P. 47–54.
 26. Fernandes H.R., Tulyaganov D.U., Ferreira J.M.F. The role of P_2O_5 , TiO_2 and ZrO_2 as nucleating agents on microstructure and crystallization behavior of lithium disilicate-based glass //Journal of materials science. 2013. №48. P. 765–773.
 27. Yun Mo Sung, Jong-Sub Lee, Kee-Chun Shin. The role of precursor nuclei in the crystallization of aluminosilicate glasses //Journal of materials science letters. 2000. V. 19. P. 675–677.
 28. Shabanova G.N., Taranenkova V.V., Korogodskaya A.N., Khristich E.V. Structure of the $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system (review) //Glass and Ceramics. 2003. V. 60. №1–2. P. 43–46.
 29. Orlova L.A., Popovich N.V., Uvarova N.E., Poleari A., Sarkisov P.D. High-temperature Resistant Glass-ceramics Based on Sr-anorthite and Tialite Phases //Ceramics International. 2012. V. 38. №8. P. 6629–6634.
 30. Sigaev V.N. Kafedre himicheskoy tehnologii stekla i sitallov 80 let: yunost umeet – zrelost mozhet [To chair of chemical technology of glass and sital of 80 years: youth is able – the maturity can] //Steklo i keramika. 2013. №4. S. 6–13.
 31. Sarkisov P.D., Orlova L.A., Popovich N.V., Brunch R., Chajnikova A.S., Klinkmyuller K., Shchegoleva N.E. Processy spekaniya i kristallizacii pri poluchenii stronciyanortitovoj steklokeramiki [Processes of agglomeration and crystallization when receiving strontianite glass ceramics] //Steklo i keramika. 2012. №8. S. 14–16.
 32. Ceramic material: pat. 5642868 US; publ. 01.07.1997.
 33. Bansal N.P., Hyatt M.J. Crystallization and Properties of Sr–Ba Aluminosilicate Glass-Ceramic Matrices /In: NASA Technical memorandum 10764 Prepared for the 15th Annual Conference on Composites and Advanced Ceramics sponsored by the American Ceramic Society. Cocoa Beach, Florida. 1991.
 34. Yun Mo Sung, Woo Chul Kwak. Influence of Various Heating Procedures on the Sintered Density of Sr-celsian Glass-ceramic //Journal of Materials Science Letters. 2002. V. 21. №11. P. 841–843.
 35. Yun Mo Sung. Monocelsian formation in the $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-2SiO}_2$ glass //Journal of Materials Science Letters. 2000. V. 19. P. 453–454.
 36. Yun Mo Sung. Crystallization characteristics of $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ glass //Journal of materials science letters. 2001. V. 20. P. 2235–2237.
 37. Yun Mo Sung. Phase formation kinetics in $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ glass //Journal of materials science. 2002. V. 37. P. 699–703.
 38. Yun Mo Sung, Sungtae Kim. Sintering and crystallization of off-stoichiometric $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-2SiO}_2$ glasses //Journal of materials science. 2000. V. 35. P. 4293–4299.

39. Yun Mo Sung. Crystallization of celsian glasses of $(\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2)-(\text{Al}_2\text{O}_3)$ pseudobinary compositions //Journal of materials science letters. 2001. V. 20. P. 839–840.
40. Yun Mo Sung. Mechanical properties of off-stoichiometric celsian glass-ceramics //Journal of materials science letters. 1999. V. 18. P. 1229–1232.
41. Uvarova N.E., Orlova L.A., Lebedeva Ju.E., Grashhenkov D.V. Primenenie metoda elektronnoho paramagnitnogo rezonansa dlya izucheniya strukturnyh izmenenij v processe geleobrazovaniya pri poluchenii keramiki i steklokeramiki zol-gel metodom [Application of a method of an electronic paramagnetic resonance for studying of structural changes in process of jellification when receiving ceramics and glass ceramics sol-gel by method] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2011. №3. S. 26–30.
42. Grashhenkov D.V., Solncev S.St., Shhegoleva N.E., Naumova A.S., Gaponov B.N. Steklokeramicheskiy kompozicionnyj material [Glass-ceramic composite material] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №5. S. 368–372.
43. Shhegoleva N.E., Grashhenkov D.V., Vaganova M.L., Solncev S.S. Perspektivnyj steklokeramicheskiy kompozicionnyj material [Perspective glass-ceramic composite material] //Tehnika i tehnologija silikatov. 2014. T. 21. №1. S. 6–11.
44. Shhegoleva N.E., Vaganova M.L., Grashhenkov D.V. Primenenie rentgenofazovogo analiza dlja izucheniya processa kristallizacii pri poluchenii kalcijaljumosilikatnoj keramiki zol-gel metodom [Application of the X-ray phase analysis for studying of process of crystallization when receiving calcium aluminosilicate ceramics sol-gel by method] //Perspektivnye materialy. 2014. №5. S. 16–21.
45. Orlova L.A., Chajnikova A.S., Popovich N.V., Lebedeva Ju.E. Kompozity na osnove aluminosilikatnoj steklokeramiki s diskretnymi napolnitelyami [Composites on the basis of aluminosilicate glass ceramics with discrete fillers] //Steklo i keramika. 2013. №4. S. 41–46.
46. Lebedeva Ju.E., Grashhenkov D.V., Popovich N.V., Orlova L.A., Chajnikova A.S. Razrabotka i issledovanie termostabilnyh pokrytij, poluchennyh zol-gel metodom v sisteme $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, dlja SiC-soderzhashchih materialov [Development and research of thermostable coating received by sol-gel method in $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system for SiC-based materials] //Trudy VIAM. 2013. №12. St. 03 (viam-works.ru).
47. Solncev S.S., Rozenenkova V.A., Mironova N.A., Soloveva G.A. Vysokotemperaturnye pokrytiya na osnove sol-gel tehnologii [High-temperature coatings on basis of sol-gel technology] //Trudy VIAM. 2014. №1. St. 03 (viam-works.ru).
48. Lebedeva Ju.E., Popovich N.V., Orlova L.A. Zashhitnye vysokotemperaturnye pokrytiya dlya kompozicionnyh materialov na osnove SiC [Protective high-temperature coverings for composite materials on the basis of SiC] //Trudy VIAM. 2013. №2. St. 06 (viam-works.ru).
49. Kablov E.N., Grashhenkov D.V., Uvarova N.E. Issledovaniya metodom infrakrasnoj spektroskopii strukturnyh izmenenij gelej v processe termicheskoj obrabotki pri poluchenii vysokotemperaturnyh steklokeramicheskikh materialov po zol-gel tehnologii [Researches by method of infrared spectroscopy of structural changes of gels in the course of heat treatment when receiving high-temperature glass-ceramic materials on technology sol-gel] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2011. №2. S. 22–25.
50. Romashin A.G., Rusin M.Yu., Borodai F.Ya. Structural Ceramic and Fibrous Materials Based on Quartz Glass //Refractories and Industrial Ceramics. 2004. V. 45. №6. P. 387–391.
51. Xian Xin Li, Ying Sun, Jia Lu Li, Ming Ma. Research Progress of SiO_2 Matrix Composites Materials for Radomes //Advanced Materials Research. 2012. V. 430–432. P. 1119–1122.