

Е. В. Миронова, д. т. н. Д. В. Харитонов (✉), к. т. н. А. А. Анашкина,
д. т. н. М. Ю. Русин, Е. Б. Корендович

АО «ОНПП «Технология» имени А. Г. Ромашина» ГНЦ РФ,
г. Обнинск Калужской обл., Россия

УДК 666.3:549.514.51]:[678.043.536:662.8.056.5

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРИ ПРОПИТКЕ НА СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННОЙ КВАРЦЕВОЙ КЕРАМИКИ

Описаны основные способы влагозащиты изделий из кварцевой керамики, показано преимущество кварцевой керамики, модифицированной объемной пропиткой раствором МФСС-8. Приведены экспериментальные данные по свойствам модифицированной кварцевой керамики, полученные при разных вариантах пропитки.

Ключевые слова: кварцевая керамика, лакокрасочные покрытия (ЛКП), влагозащита, пропитка, продукт МФСС-8.

ВВЕДЕНИЕ

Для изготовления радиопрозрачных изделий, подверженных воздействию теплосиловых нагрузок, применяют неорганические материалы, в частности кварцевую керамику НИАСИТ, обладающую хорошими диэлектрическими, теплофизическими и технологическими характеристиками [1]. Кварцевая керамика НИАСИТ благодаря сочетанию физико-технических свойств нашла широкое применение среди изделий радиотехнического назначения, например для оболочек радиоаппаратуры летательных аппаратов. Радиотехнические свойства изделий напрямую зависят от их диэлектрической проницаемости. Кварцевая керамика НИАСИТ имеет открытую пористость до 7–12 % и легко впитывает воду.

Для сохранения диэлектрических свойств изделий из кварцевой керамики крайне важна их влагозащита, поэтому большая часть изделий из керамики НИАСИТ имеет специальные покрытия. Как правило, с внешней стороны изделий наносят лакокрасочные покрытия (ЛКП), а с внутренней стороны чаще всего пропитывают кремнийорганическим связующим с последующей полимеризацией. Пропитку можно осуществлять разными растворами и способами

в зависимости от требуемых конечных свойств изделий. Так как термостойкость полимеров зависит от структуры макромолекул, а термоокислительная стабильность и негорючесть от типа обрамляющих цепи органических групп, очень важно сочетать в молекуле полимера оптимальную структуру и подходящие боковые группы.

Наибольший эффект дает сочетание метильных и фенильных обрамляющих групп [2]. Среди пропитывающих составов, которые наиболее часто используют, можно выделить композицию на основе раствора продукта тетракис(метилфенилсилоксангидрокси)титан (ТМФТ) с добавкой фенолоформальдегидной смолы СФ-340 и раствор продукта метилфенилспироксилоксан (МФСС-8). При термообработке продукты полимеризуются с образованием термостойкого влагонепроницаемого полимера. Структурные формулы молекул ТМФТ и МФСС-8 показаны на рис. 1 и 2.

Кремнийорганические полимеры, содержащие фенильные группы, обладают термо- и морозостойкостью, что важно для изделий, подверженных термоциклированию со значительным колебанием температуры, а также для изделий, работающих при высоких температурах. Пропитка растворами ТМФТ и МФСС-8 и последующая полимеризация приводят к образованию

✉
Д. В. Харитонов
E-mail: info@technologiya.ru

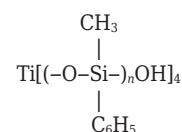


Рис. 1. Структурная формула молекулы продукта ТМФТ

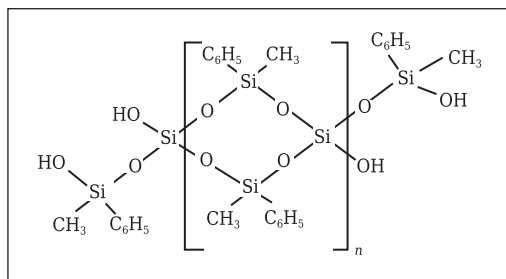


Рис. 2. Структурная формула молекулы продукта МФСС-8

на поверхности изделия термостойкой пленки, которая обеспечивает герметичность изделия и полностью защищает от проникновения влаги.

Для оценки температурной стойкости полимера можно использовать температуру термодеструкции, при которой потери массы составляют 1 %. Так, для полимера на основе ТМФТ такая температура составляет около 300 °С, для полимера на основе МФСС-8 не ниже 350 °С. Таким образом, керамика НИАСИТ с наполнением из полимера, полученного из МФСС-8, является более термостойкой.

При наполнении полимера более высоко-термостойким материалом термостойкость состава увеличивается. При модифицировании кварцевой керамики полимерами получается композиционный материал, устойчивый к воздействию влаги с незначительной потерей термостойкости. Кроме того, деструкция полимера на основе МФСС-8 происходит с образованием SiO₂, практически не влияющего на диэлектрические характеристики материала, а термодеструкция полимера на основе ТМФТ происходит с образованием оксидов титана, которые, наоборот, существенно влияют на диэлектрическую проницаемость.

Полые осесимметричные изделия пропитывают путем обливания их полости в специальных кантователях в течение некоторого времени (поверхностная пропитка), или путем

выдержки раствора внутри изделия в пропитывающем устройстве в течение некоторого времени на определенной высоте (пропитка переменной глубины), или путем выдержки изделия в растворе до его проникновения на всю толщину (объемная пропитка). Объемная пропитка позволяет получать композиционный материал, устойчивый к воздействию влажной среды, без использования ЛКП, что расширяет возможности применения изделий. Известно, что ЛКП при эксплуатации подвержены образованию разных дефектов (царапины, вспучивания, отслоения), приводящих к потере защитных свойств. Кроме того, технологическая схема изготовления изделий из объемно-пропитанной керамики более короткая, так как обычно после испытаний изделий в ходе производственного контроля ЛКП может повредиться (рис. 3).

Для объемной пропитки используют раствор продукта МФСС-8, как более термостойкого по сравнению с продуктом ТМФТ, так как с внешней стороны оболочек воздействуют более высокие температуры, чем с внутренней, и полимерный материал на поверхности должен быть устойчивым к этим температурам. Распределенный в порах полимер обеспечивает улучшение эксплуатационных свойств керамики, что может быть использовано для изделий из кварцевой керамики радиотехнического назначения [3]. Модифицированную таким образом керамику НИАСИТ можно применять без нанесения лакокрасочных материалов на внешнюю поверхность изделий.

Пропитка материала может проходить при проникновении раствора в матрицу естественным путем, а также при предварительном вакуумировании. При естественной пропитке происходят два процесса: проникновение раствора в систему открытых пор керамики и вытеснение содержащегося в керамике воздуха. При последнем варианте процесс значительно ускоряется, так как частично или полностью исключено замещение газа, находящегося в порах, раствором. Можно выделить одностороннее фронтальное



Рис. 3. Технологическая схема изготовления изделий из кварцевой керамики при пропитке поверхностной (а) и объемной (б)

распространение раствора, а также распространение раствора со всех сторон при полном погружении изделия в раствор. Очевидно, что для толстостенных изделий полное погружение в раствор не только приводит к перерасходу раствора, но и затрудняет отвод газа из пор; часто пропитывать полностью весь объем материала не удается. В этом случае предпочтительны вакуумирование, а также фронтальное распространение раствора. Контролировать полноту пропитки можно визуально, поскольку светопропускание пропитанной керамики существенно выше, чем у непропитанной. Для объемной пропитки небольших образцов (минимальный размер стороны 10–15 мм) допустим способ полного погружения, так как они полностью пропитываются за небольшой промежуток времени.

На свойства объемно-пропитанной керамики могут влиять разные технологические факторы: длительность выдержки в растворе, температура матрицы и раствора при пропитке, плотность пропитывающего раствора, воздействие физических факторов (давление, вакуум, ультразвуковые колебания и др.). Ряд технологических факторов, влияющих на процесс пропитки пористых керамических изделий раствором полимера, рассмотрен в публикации [4], в которой указаны математические зависимости свойств материала от длительности пропитки и других характеристик.

Цель настоящей работы — исследование влияния ряда технологических факторов при получении модифицированной продуктом МФСС-8 кварцевой керамики НИАСИТ на ее эксплуатационные свойства. В ходе исследования было проверено влияние нагревания исходного материала, ультразвуковых волн, выдержки при невысокой температуре перед полимеризацией, длительности подъема температуры до температуры полимеризации. Влияние исследуемых факторов оценивали по плотности, пористости, водопоглощению, прочности образцов, их диэлектрическим характеристикам и герметичности методом гелиевого обдува; проводили также тест на светопропускание. Светопропускание оценивали по цвету прошедшего от источника белого света через образец толщиной 14 мм светового потока силой около 100 лм.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Известно, что на скорость пропитки материала влияет температура, так как температура обуславливает кинетику массообмена. Кроме того, в нагретой керамике концентрация воздуха в порах меньше, т. е. вытеснение газообразного вещества будет проходить быстрее. Имея термостабильный пропитывающий раствор, можно предполагать, что при пропитке нагретой керамики процесс будет проходить быстрее.

Продукт МФСС-8 имеет способность к увеличению молекулярной массы при длительном хранении даже при комнатной температуре, а при его нагревании полимеризация активизируется. Поэтому представляет практический интерес исследовать свойства полученной керамики при пропитке нагретой матрицы. При этом была выбрана невысокая температура (55 °С) — ниже температуры кипения ацетона (56 °С), так как используется ацетоновый раствор.

Структура кварцевой керамики не имеет геометрически правильных определенного размера сквозных капилляров и характеризуется сложной сетью пустот неправильной формы. Пустоты могут быть в виде каналов и капилляров с перешейками, расположенных под разными углами, и иметь тупиковые ответвления. Поверхность каналов и капилляров может иметь неровности. Схематично проекция сети пор показана на рис. 4. Из ряда исследований, обобщенных в книге [5], следует, что в отдельных локальных участках керамики скорость распространения раствора и скорость вытеснения воздуха из пор неодинаковы. Из-за сложной поровой структуры газообразные продукты при полимеризации могут быть заблокированы внутри керамики. Предположительно, это проявляется в изделиях из кварцевой керамики с введенным в поры полимером в виде локального изменения светопропускания, что осложняет проведение визуально-оптического контроля на присутствие трещин. С этой точки зрения интерес представляют эксперименты, в которых для лучшего удаления газообразных и низколетучих веществ проводятся дополнительная выдержка пропитанной керамики при невысоких температурах, а также медленный подъем температуры при полимеризации.

Известно, что эффективным способом дегазации материалов и жидкостей является воздействие на систему ультразвуковых колебаний, что также было опробовано в ходе исследований. Для проведения работ были подготовлены

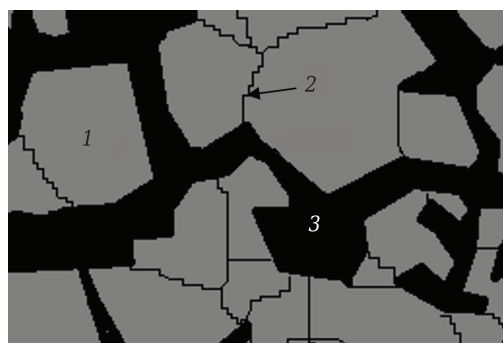


Рис. 4. Схема расположения порового пространства между спеченными частицами керамики: 1 — частицы керамики; 2 — граница спеченных между собой зерен керамики; 3 — поры

образцы из кварцевой керамики НИАСИТ, на которых определяли исходные свойства: плотность, пористость, водопоглощение, прочность при изгибе, диэлектрическую проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь (при 10^{10} Гц). Пропитку образцов проводили на всю глубину методом полного погружения образцов в ацетоновый раствор МФСС-8. Перед пропиткой образцы сушили при 150 °С в течение 3 ч для удаления влаги. Раствор МФСС-8 комнатной температуры (21–22 °С) разбавляли ацетоном до плотности 974–975 кг/м³. Для полной пропитки образцов их помещали в раствор на 18–20 ч. Полноту пропитки оценивали визуально: при полной пропитке образцы из белых непрозрачных становились полупрозрачными. После пропитки образцы извлекали из раствора и выдерживали на воздухе до термообработки в течение 3 ч. После окончания пропитки и сушки на воздухе образцы нагревали в сушильном шкафу при ступенчатом подъеме температуры до 275 °С с выдержкой в течение 5 ч.

1-й вариант пропитки образцов кварцевой керамики: образцы комнатной температуры были помещены в емкость с пропитывающим раствором и герметично закрыты для устранения испарения ацетона. 2-й вариант пропитки: образцы были предварительно нагреты до 55 °С, помещены в емкость с пропитывающим раствором и герметично закрыты. 3-й вариант пропитки: образцы, нагретые до 55 °С, были помещены в нагретый раствор, а после пропитки были выдержаны при температуре (50±15) °С в течение 24 ч. 4-й вариант пропитки был аналогичен 1-му, но при полимеризации подъем температуры до максимальной температуры осуществляли, сократив скорость ее подъема в 3 раза для лучшего удаления газообразных продуктов, выделяющихся при отверждении смолы. Пропитку под воздействием ультразвука, осуществляли в 5-м варианте пропитки; при этом наблюдалось интенсивное газовыделение.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исходные свойства керамики и свойства, полученные при разных вариантах пропитки и с последующей полимеризацией, приведены в таблице. Данные свидетельствуют, что пропитка кварцевой керамики НИАСИТ раствором МФСС-8 с последующей полимеризацией снижает водопоглощение и пористость до нулевых значений. При этом практически не изменяется диэлектрическая проницаемость и незначительно снижается тангенс угла диэлектрических потерь. Это подтверждает целесообразность применения предлагаемого метода влагозащиты для радиотехнических изделий. Следует отметить, что пропитка, как правило, упрочняет материал, что также подтверждают полученные данные. При этом известно, что чем менее прочна исходная керамика, тем больше она может быть упрочнена при введении в ее объем полимера.

По значениям прочности при 950 °С видно, что эффект упрочнения керамики при высоких температурах также сохраняется, несмотря на то что при таких температурах в полимере происходит разрушение цепей. В ходе исследований существенного изменения плотности, пористости, водопоглощения, а также улучшения или ухудшения прочностных и диэлектрических свойств керамики при разных вариантах пропитки и полимеризации не выявлено; разница в полученных значениях обусловлена как погрешностью измерений, так и возможными структурными различиями отдельно взятых образцов.

Оценка газопроницаемости образцов методом гелиевого обдува показала, что наилучшей герметичностью обладают образцы, полученные по 3-му варианту пропитки (перед полимеризацией они были подвергнуты дополнительной сушке при 50 °С). Вероятно, это произошло из-за перераспределения олигомера в объеме образца и увеличения его концентрации в нижнем слое, что при полимеризации обеспечи-

Свойства образцов кварцевой керамики НИАСИТ до и после пропитки и полимеризации

Показатель	Значение показателя образца					
	до пропитки	после пропитки по варианту				
		1	2	3	4	5
Кажущаяся плотность, г/см ³	1,98	2,04	2,03	2,05	2,04	2,01
Открытая пористость, %	9,47	0,03	0,02	0,04	0,04	0,04
Водопоглощение, %	4,76	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02
Герметичность $Q_{\text{не}}$, Па·м ³ /с	–	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$6,5 \cdot 10^{-7}$	$5,6 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$
Диэлектрическая проницаемость	3,43	3,49	3,46	3,51	3,49	3,44
Тангенс угла диэлектрических потерь, 10^{-4}	5,0–7,0	3,0	3,0	2,0	2,0	2,0
Предел прочности при изгибе, МПа:						
при 20 °С	56±8	63±5	64±5	59±9	65±7	72±9
при 950 °С	89±1,3	106±10	110±2	118±21	111±2	10,7±7
Цвет света*, прошедшего через керамику	Б/с-ж	Ж/о	О/к	К/о	К/о	С-ж/о

*Б/с-ж — от белого до светло-желтого; ж/о — от желтого до оранжевого; о/к — от оранжевого до красного; к/о — от красного до оранжевого; с-ж/о — от светло-желтого до оранжевого.

ло образование менее проницаемой для гелия зоны. Можно выделить также 5-й вариант пропитки (при воздействии ультразвука), при котором получилось наилучшее светопропускание образцов, что свидетельствует о наименьшем содержании в них газообразных продуктов. Наихудшим с точки зрения светопропускания оказался вариант, в котором пропитывали нагретую матрицу. Вероятно, при этом происходит нагревание раствора с испарением ацетона и увеличением его вязкости и, как следствие, затрудняется заполнение тупиковых каналов и капилляров раствором.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подтверждена целесообразность модифицирования кварцевой керамики путем пропитки раствором МФСС-8 с последующей полимеризацией для влагозащиты и упрочнения.

Библиографический список

1. **Пивинский, Ю. Е.** Кварцевая керамика и огнеупоры. В 2 т. Т. 1. Теоретические основы и технологические процессы : справ. изд. / Ю. Е. Пивинский, Е. И. Суздальцев ; под ред. Ю. Е. Пивинского. — М. : Теплоэнергетик, 2008. — 671 с.
2. **Демченко, А. И.** Кремнийорганические покрытия / А. И. Демченко, А. Н. Поливанов, А. А. Аршинов // Все материалы. Энциклопедический справочник. — 2010 — № 12. — С. 27–33.
3. Пат. 2474013 С1. **Российская Федерация.** Антенный обтекатель / Суздальцев Е. И., Харитонов Д. В., Русин М. Ю., Анашкина А. А., Миронова Е. В. — № 2011126867/07 ; заявл. 29.06.2011 ; опубл. 27.01.2013.
4. **Русин, М. Ю.** Математическое моделирование процесса пропитки пористых керамических изделий рас-

Исследовано влияние некоторых технологических факторов при пропитке и полимеризации кварцевой керамики раствором МФСС-8 на конечные свойства образцов: пропитки нагретой матрицы, предварительной сушки пропитанной керамики перед полимеризацией, замедленного подъема температуры до максимального значения при полимеризации, воздействия ультразвука при пропитке. Результаты показали отсутствие существенного влияния вариантов модифицирования на плотность, пористость, водопоглощение, а также на прочность и диэлектрические характеристики керамики.

Представляют интерес отмеченные изменения в светопропускании образцов. Наилучшее светопропускание образцов обнаружено при их пропитке под действием ультразвука; такой способ пропитки может быть использован для изготовления изделий с особыми оптическими характеристиками.



твором полимера / М. Ю. Русин, В. И. Куракин // Тр. междунар. конф. «Теория и практика технологий производства изделий из композиционных материалов и новых металлических сплавов — 21 век». — М. : МГУ, 2001. — С. 591–597.

5. **Воюцкий, С. С.** Физико-химические основы пропитывания и импрегнирования волокнистых материалов дисперсиями полимеров / С. С. Воюцкий. — Л. : Химия, 1969. — 336 с. ■

Получено 09.11.21

© Е. В. Миронова, Д. В. Харитонов,
А. А. Анашкина, М. Ю. Русин,
Е. Б. Корендович, 2022 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

www.expocentr.ru

21–23 июня 2022 г.

ЛИТМАШ. РОССИЯ-2022

Международная выставка машин, оборудования, технологий и продукции металлургической промышленности

ОРГАНИЗАТОРЫ:

«МЕССЕ ДЮССЕЛЬДОРФ ГМБХ» (ГЕРМАНИЯ)

ООО «МЕССЕ ДЮССЕЛЬДОРФ МОСКВА» (РОССИЯ)

ООО «МЕТАЛЛ-ЭКСПО» (РОССИЯ)