

4. **Бамборин, М. Ю.** Разработка сборных конструкций из УУКМ высокой теплопроводности / М. Ю. Бамборин, Н. В. Титова, Д. В. Ярцев [и др.] // Сб. тез. докл. междунар. молодежной конф. «Новые материалы и технологии глубокой переработки сырья — основа инновационного развития экономики России», 10–12 июля 2012 г., г. Геленджик.

5. **Бекман, И. Н.** Плутоний / И. Н. Бекман. — М. : Будва, 2009.

6. **Колесников, С. А.** Высокотемпературная обработка углерод-углеродных композиционных материалов. Сообщение 1. Термическая стабилизация свойств деталей из углерод-углеродных композиционных материалов двухмерного армирования / С. А. Колесников, Г. Е. Мостовой // Новые огнеупоры. — 2012. — № 4. — С. 31–38.

**Kolesnikov, S. A.** High-temperature treatment of carbon-carbon composite materials. Communication 1. Thermal stabilization of two-dimensionally reinforced carbon-carbon composite material object properties / S. A. Kolesnikov, G. E. Mostovoi // Refractories and Industrial Ceramics. — 2012. — Vol. 53, № 2. — P. 123–129.

7. **Костиков, В. И.** Технология изготовления изделий из композиционных материалов на основе углерода / В. И. Костиков // Технология производства изделий и интегральных конструкций из композиционных материалов в машиностроении. — М. : Готика, 2003. — 516 с.

8. **Разумов, Л. Л.** Исследование свойств композиционного углерод-углеродного материала, термообработанного при повышенных температурах / Л. Л. Разумов, С. К. Клюев, А. Б. Комаров // Цветные металлы. — 1987. — № 10. — С. 67–70.

9. **Колесников, С. А.** Углерод-углеродные композиты, разработка, исследование и применение в высокотемпературной технике / С. А. Колесников, А. К. Проценко // Сб. докл. междунар. конф. «Современное состояние и перспективы развития электродной продукции», 25–26 ноября 2010 г., г. Челябинск. — С. 259–271.

10. **Ярцев, Д. В.** Исследование пористой структуры и проницаемости углерод-углеродного композиционного материала двухмерного армирования, полученного по технологии изостатической карбонизации / Д. В. Ярцев, С. А. Колесников // Новые огнеупоры. — 2012. — № 8. — С. 30–34.

11. **Шулепов, С. В.** Физика углеграфитовых материалов / С. В. Шулепов. — М. : Metallurgy, 1972. — 256 с.

12. **Бушуев, Ю. Г.** Углерод-углеродные композиционные материалы : справочник / Ю. Г. Бушуев, М. И. Персин, В. А. Соколов. — М. : Metallurgy, 1994. ■

Получено 29.04.13

© М. Ю. Бамборин, Д. В. Ярцев, С. А. Колесников, 2013 г.

Д. Т. Н. Е. И. Суздальцев, Е. В. Миронова

ОАО «ОНПП «Технология», г. Обнинск Калужской обл., Россия

УДК 666.3.015.4

## ПРИМЕНЕНИЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКОЙ СМОЛЫ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ КЕРАМИКИ РАДИОТЕХНИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Представлены результаты исследований в области спекания керамических материалов радиотехнического назначения при модифицировании сырьевых материалов полимерными связующими, которые при высокотемпературной обработке образуют нанодисперсный оксид кремния. Предложенный способ наномодифицирования способствует интенсификации процесса спекания с обеспечением основных технических характеристик керамики на высоком уровне.

**Ключевые слова:** кремнийорганическая смола, керамика, спекание, наноразмерный SiO<sub>2</sub>.

Известно, что благодаря введению в исходное сырье различных добавок удается существенно повлиять на конечные свойства продукта. Даже незначительные количества модифицирующих добавок способны улучшить технические характеристики различных материалов. В металлургии с целью получения сплавов с определенными свойствами вводят небольшие добавки хрома, марганца, углерода, никеля и др. В сте-

кольной промышленности в качестве модификаторов используют различные оксиды, получая необходимые оптические свойства. Улучшить качество керамики на основе каолина можно за счет введения в состав шихты алюмокремнехромового порошка [1]. При производстве огнеупорной керамики для активации спекания можно использовать малые количества добавок, вводимых в исходный порошок, например 1 % TiO<sub>2</sub>, для

получения высокоплотных известьсодержащих тиглей, стаканов-дозаторов и др. [2]. Кроме того, введением различных добавок можно регулировать диэлектрические свойства керамики. Например, в работе [3] показано, что зависимость диэлектрической проницаемости от состава материала может быть описана с помощью уравнения Лихтенекера

$$lg\varepsilon = clg\varepsilon_1 + (l - c)lg\varepsilon_2,$$

где  $\varepsilon$  — диэлектрическая проницаемость композиционного материала;  $c$  — объемная концентрация материала добавки;  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  — диэлектрическая проницаемость материала добавки и матрицы соответственно. Так, в работе [4] приводятся результаты исследований по получению радиопрозрачных стеклокерамических материалов  $\beta$ -сподуменового состава с регулируемой диэлектрической проницаемостью в пределах 7–12 ед., модифицированных добавками оксида титана.

В производстве изделий радиотехнического назначения в ОАО «ОНПП «Технология» используют керамические технологии изготовления силаллов и кварцевой керамики. При этом процесс спекания керамики требует длительных выдержек и энергетических затрат. При термообработке сырца происходит довольно ощутимая усадка, что вызывает необходимость формования изделий с большим припуском, что, в свою очередь, осложняет механическую обработку. В настоящей работе исследовали влияние модифицирования сырца керамики различными типами кремнийорганическими смолами на процесс спекания.

На первом этапе исследований объектом наблюдений стала кварцевая керамика, которая, как известно, обладает уникальным сочетанием физико-технических и технологических свойств. До сих пор ученым и практикам не удалось хотя бы приблизительно в такой же мере реализовать аналогичные свойства керамических материалов других видов. В то же время кварцевая керамика имеет открытую пористость 9–11 %, что существенно ограничивает возможности ее использования в конструкциях изделий и требует

специальных мер по обеспечению влагозащиты путем нанесения на поверхность керамики различных кремнийорганических смол или лакокрасочных материалов.

Известно, что путем модифицирования исходных материалов различными смолами удается существенно улучшить характеристики кварцевой керамики и расширить возможности использования изделий на ее основе. В связи с этим многие годы в ОАО «ОНПП «Технология» велись работы по пропитке кварцевой керамики. С этой точки зрения представляется актуальным найти способ получения кварцевой керамики с минимальными значениями пористости. Технология изготовления изделий из кварцевой керамики [5, 6], использующаяся в настоящее время, включает приготовление водного шликера кварцевого стекла, формование заготовок методом шликерного литья в гипсовые формы, сушку заготовок и их обжиг при 1200–1300 °С. Понятно, что такие высокие температуры требуют специальных печей и больших энергозатрат, поэтому снижение температуры обжига также является одной из актуальных проблем. Отметим, что снижение температуры должно способствовать и уменьшению концентрации кристобалита в составе конечного материала, что неизбежно приведет к улучшению физико-технологических свойств кварцевой керамики.

При выполнении данной работы было предложено проводить наномодифицирование кварцевой керамики непосредственно перед ее термообработкой после формования. В качестве модифицирующей добавки были опробованы четыре кремнийорганические смолы, характеризующиеся высоким содержанием кремния — растворы метилфенилспиросилоксана (МФСС-8), тетраэтоксисилана (ТЭОС), полиметилфенилсилоксана (ПМФС) и этилсиликата (ЭТС-40). После пропитки образцов этими смолами проводили обжиг при 1000 °С с выдержкой 4 ч и при 1250 °С с выдержкой 2 ч. Результаты эксперимента приведены в табл. 1. Наилучшей модифицирующей добавкой оказалась МФСС-8, массовая доля кремния в ней 20–30 %, следовательно, при

**Таблица 1. Свойства керамических образцов после обжига при модифицировании сырца кварцевой керамики различными смолами**

Модифицирующая добавка	Режим термообработки*		Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>	Открытая пористость, %	Водопоглощение, %
	температура, °С	выдержка, ч			
МФСС-8	1000	4	1,98	10,2	5,12
	1250	2	2,09	4,98	2,39
ТЭОС	1000	4	1,94	11,53	5,91
	1250	2	1,98	10,5	5,33
ПМФС	1000	4	1,98	10,36	5,23
	1000	4	1,92	12,92	6,73

\* Скорость подъема температуры 300 °С/ч.

выжигании полимера образуется до 45 % оксида кремния. Именно МФСС-8 была выбрана для дальнейшей работы.

Так как спекание — это термически активированный процесс, происходящий в пористых материалах, то его можно существенно интенсифицировать введением модифицирующих добавок, к которым относятся образующиеся при термическом разложении МФСС-8 частицы нанодисперсного SiO<sub>2</sub>.

Для лучшего понимания предложенного процесса модифицирования необходимо рассчитать теоретическую толщину пленки кремнийорганической смолы в объеме сырца кварцевой керамики. Толщину  $h$  рассчитывали по формуле

$$h = \frac{V_{\text{пол}}}{S},$$

где  $V_{\text{пол}}$  — объем полимера в порах, см<sup>3</sup>;  $S$  — суммарная поверхность частиц в образце см<sup>2</sup>. Объем полимера в порах вычисляли по формуле

$$V_{\text{пол}} = PV_{\text{обр}}\delta/100,$$

где  $P$  — пористость сырца кварцевой керамики, %;  $V_{\text{обр}}$  — объем образца, см<sup>3</sup>;  $\delta$  — изменение массы образца после пропитки и полимеризации. Формула для вычисления суммарной поверхности частиц в образце

$$S = S_{\text{уд.ч}}m_{\text{обр}},$$

где  $S_{\text{уд.ч}}$  — удельная поверхность частиц, составляющих образец сырца кварцевой керамики, см<sup>2</sup>/г;  $m_{\text{обр}}$  — масса образца, г.

Исходя из вышеизложенного получили формулу для расчета:

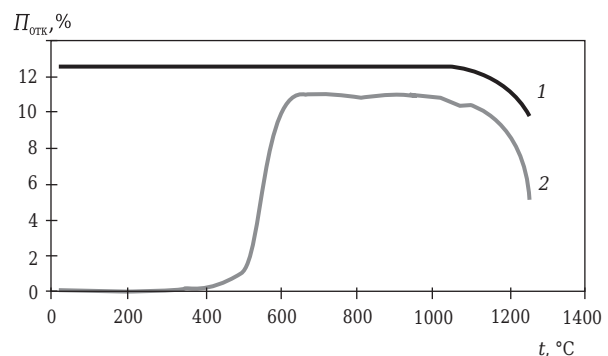
$$h = \frac{PV_{\text{обр}}\delta}{100S_{\text{уд.ч}}m_{\text{обр}}},$$

Результаты расчета показали, что толщина полимера в образце составляет около 3,0 нм, т. е. в образце образуется пленка наноразмера, которая укрывает частицы, составляющие сырец кварцевой керамики. Таким образом, можно предполагать следующий механизм предложенного модифицирования кварцевой керамики: при термообработке нанопленка полимера разлагается, образуя летучие органические соединения (ацетон, бензол, метан и др.), а также твер-

дый остаток — оксид кремния в нанодисперсном состоянии. Далее при повышении температуры начинается спекание с участием полученных частиц.

Особый интерес представляют температурные интервалы выгорания органической составляющей смолы и начинающегося затем процесса спекания. Для их определения провели термообработку модифицированных образцов кварцевой керамики от 300 до 1250 °С с последующим измерением пористости. По полученным данным была построена зависимость, изображенная на рисунке.

При термообработке до 300 °С изменение пористости не зафиксировано, до 500 °С происходит медленное разложение полимера, после 500 °С разложение идет с более высокой скоростью. При 650–700 °С наблюдается полное выгорание полимера с образованием пор, но спекание материала не прослеживается — материал проявляет свойства сырца, но с меньшей пористостью. Повышение температуры от 1000 °С вызывает спекание материала, что подтверждается уменьшением пористости. При температуре термообработки свыше 1125 °С модифицированный сырец достигает значений пористости обычной кварцевой керамики — 10 %, а при более высоких температурах его пористость становится еще меньше. При этом нужно отметить, что усадка в процессе спекания модифицированной керамики значительно сокращается, что подтверждается данными табл. 2. При обжиге обычной кварцевой керамики при 1250 °С и выдержке 2 ч усадка 1,2–1,6 %, пористость спеченного материала 9–11 %.



Зависимость открытой пористости кварцевой керамики  $P_{\text{отк}}$  от температуры термообработки  $t$  (выдержка 2 ч): 1 — кварцевая керамика; 2 — кварцевая керамика, модифицированная смолой МФСС-8

Таблица 2. Открытая пористость и усадка ( $\Delta l/l$ ) модифицированной кварцевой керамики после обжига

Показатели	Температура обжига*, °С							
	1000	1100	1125	1150	1175	1200	1225	1250
$P_{\text{отк}}, \%$	10,5	10,3	10,1	9,7	9,5	8,9	4,3	1,8
$\Delta l/l, \%$	0,16	0,20	0,41	0,42	0,66	0,9	0,91	0,95

\* Выдержка 2 ч.

Полученные в ходе эксперимента данные по плотности и прочности материала при различных температурах обжига также подтвердили, что процесс спекания существенно интенсифицируется, поскольку уровень показателей этих свойств, реализованных термообработкой модифицированных образцов при 1100 °С, сравним с аналогичными показателями образцов обычной кварцевой керамики, обожженной при 1230–1250 °С.

Далее был проведен ряд экспериментов по модифицированию представленным методом других керамических материалов. Результаты работы свидетельствуют, что предлагаемый метод перспективен не только для кварцевой керамики, но и для кварцевой керамики с оксидом хрома и для стеклокерамики литийалюмосиликатного состава. При проведении экспериментов было установлено, что при спекании стеклокерамики при 1250 °С в течение 2–3 ч можно получать материал с физико-техническими свойствами стеклокерамики, спеченной при 1250 °С в течение 7 ч. При введении в матрицу добавки SiO<sub>2</sub> наблюдается снижение диэлектрической проницаемости. Использование кремнийорганической смолы в качестве модифицирующей добавки сырца керамических материалов уменьшает линейную усадку всех исследованных материалов при их спекании.

Таким образом, предложенный способ наномодифицирования пригоден для керамики различных видов, способствует интенсификации процесса спекания с обеспечением основных технических характеристик на высоком уровне.

\* \* \*

Работа выполнена при поддержке РФФИ и правительства Калужской области, грант № 12-08-97502.

#### Библиографический список

1. **Анциферов, В. Н.** Применение отходов производства синтетических каучуков при получении алюмосиликатной керамики / В. Н. Анциферов, Т. С. Голоднова, С. Е. Порозова [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2002. — № 10. — С. 22–26.
2. **Гропянов, А. В.** Технология получения высокоплотных спеченных известковых огнеупоров / А. В. Гропянов // Огнеупоры и техническая керамика. — 2004. — № 1. — С. 35–39.
3. **Суздальцев, Е. И.** Свойства кварцевой керамики / Е. И. Суздальцев // Неорганические материалы. — 1984. — Т. 20. — С. 330.
4. **Суздальцев, Е. И.** Исследования по получению стеклокерамики β-сподуменового состава с регулируемой диэлектрической проницаемостью / Е. И. Суздальцев // Огнеупоры и техническая керамика. — 2002. — № 5. — С. 15–17.
5. **Пивинский, Ю. Е.** Кварцевая керамика / Ю. Е. Пивинский, А. Г. Ромашин. — М.: Металлургия, 1974. — 264 с.
6. **Пивинский, Ю. Е.** Кварцевая керамика и огнеупоры. Т. 1. Теоретические основы и технологические процессы: справ. изд. / Ю. Е. Пивинский, Е. И. Суздальцев; под ред. Ю. Е. Пивинского. — М.: Теплоэнергетик, 2008. — 672 с. ■

Получено 23.04.13

© Е. И. Суздальцев, Е. В. Миронова, 2013 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



Физико-химия и технология  
неорганических материалов

26—29 ноября 2013 г.

Москва, ФГБУН «Институт металлургии  
и материаловедения им. А. А. Байкова РАН»

## V международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов»

На конференции планируется обсудить и обобщить весь спектр результатов исследований в области прочности, деформации и разрушения материалов и наноматериалов. В рамках проведения конференции будут проведены семинары и выставка, знакомящие участников и гостей конференции с новейшими образцами оборудования для исследования структуры, процессов деформации и разрушения материалов и наноматериалов. К открытию конференции будет выпущен сборник трудов.

Сайт конференции: <http://www.dfmn.imetran.ru>. E-mail: [dfmn@imetran.ru](mailto:dfmn@imetran.ru)

Адрес: 119991, Москва, Ленинский проспект, 49