

Д. Т. Н. Е. И. Суздальцев(✉), Е. В. Горелова

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

УДК 666.762.43.017:620.197.7

МОДИФИЦИРОВАНИЕ КВАРЦЕВОЙ КЕРАМИКИ С ПОВЫШЕННОЙ ИЗЛУЧАТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТЬЮ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИМ СВЯЗУЮЩИМ

Представлены результаты исследования, а также схема получения беспористой кварцевой керамики с повышенной излучательной способностью путем объемного модифицирования кремнийорганическим связующим.

Ключевые слова: излучательная способность, кварцевая керамика, объемное модифицирование, кремнийорганическое связующее.

Кварцевая керамика обладает уникальным сочетанием физико-технических и технологических свойств. Отвечая целому ряду высоких требований, предъявляемых к современным материалам для высокоскоростных летательных аппаратов, кварцевая керамика имеет сравнительно низкую степень черноты. Возникает необходимость повышения излучательной способности материала для увеличения его устойчивости в условиях воздействия высокотемпературных газовых потоков. Известно, что путем модифицирования исходных материалов различными примесными веществами удастся существенно изменять их свойства. В этом плане не является исключением и кварцевая керамика.

Лучшим легирующим материалом для повышения абляционной устойчивости керамических материалов является оксид хрома. При введении Cr_2O_3 в кварцевую керамику увеличение потерь тепла происходит за счет повышения коэффициента черноты материала в области температур выше 1300°C и за счет поглощения около 2000 ккал/кг тепла, которое идет на образование Cr_2O и CrO [1].

Система $\text{SiO}_2\text{--Cr}_2\text{O}_3$ достаточно подробно изучена Бантингом и Кейтом. По их данным, в системе не обнаружено никаких двойных соединений и отмечено образование двух не смешивающихся жидкостей при высоких температурах (рис. 1) [2], что способно наряду с «зачернением» керамики (увеличением излучательной способности) за счет «супензионного эффекта» увеличить вязкость расплава и

тем самым уменьшить скорость уноса материала в условиях набегающего теплового потока.

Добавки Cr_2O_3 в количестве не более 5 мас. % существенно не влияют на процесс спекания кварцевой керамики (рис. 2). Увеличение количества добавки приводит к резкой активизации кристаллизационного процесса. Основными фазами керамики с добавками Cr_2O_3 после обжига в интервале $1100\text{--}1300^\circ\text{C}$ являются SiO_2 , Cr_2O_3 и кристобалит. Предель-

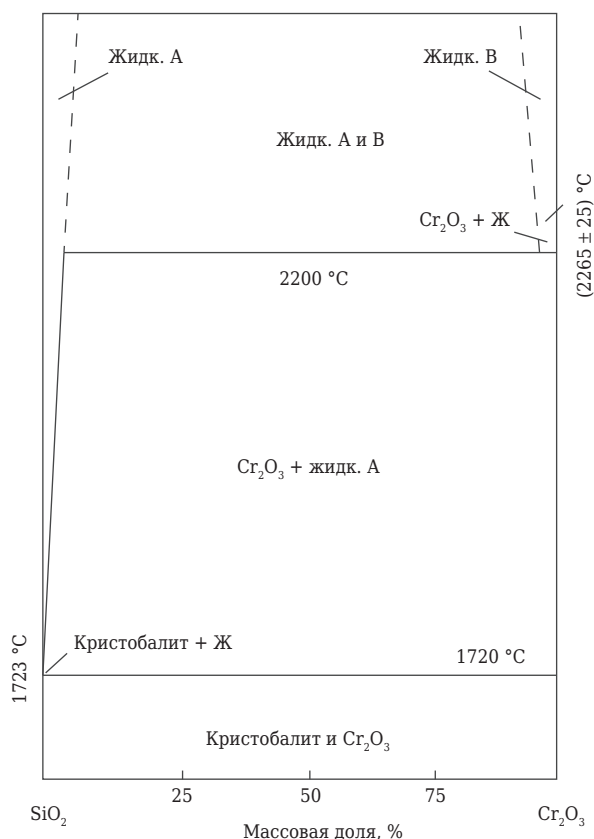


Рис. 1. Диаграмма состояния системы $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ (по Бантингу, построена Кейтом)

✉
Е. И. Суздальцев
E-mail: info@technologiya.ru

ной температурой при спекании кварцевой керамики с добавками 0,5–2,0 % Cr_2O_3 является интервал до 1200 °С. При этом пористость образцов керамики находится в пределах 5–10 % [3]. Уровень основных физико-технических свойств кварцевой керамики с добавками до 2 % Cr_2O_3 (далее — Силихрит) соответствует уровню показателей кварцевой керамики без добавок, а оптические свойства существенно различаются (табл. 1).

Наличие открытой пористости в кварцевой керамике Силихрит существенно ограничивает возможности ее использования в жестких климатических условиях и требует специальных мер по обеспечению влагозащиты. До настоящего момента для влагозащиты изделий из Силихрита применялся только один способ — нанесение лакокрасочных покрытий (ЛКП) на наружную поверхность изделий.

В настоящей работе предложен новый способ влагозащиты кварцевой керамики — объемное модифицирование материала из жидкой фазы кремнийорганического связующего МФСС-8 (раствор метилфенилспироксидов в ацетоне). Долгое время данное направление являлось бесперспективным. Считалось, что кварцевая керамика Силихрит не пропитывается, а наличие кристобалита после объемного модифицирования МФСС-8 существенно уменьшает прочность материала. Примером использования Силихрита в конструкции изделий может служить патент 2209494 на головной обтекатель ракеты. Сущность данного технического решения заключается в том, что радиопрозрачная оболочка состоит из радиопрозрачного внутреннего силового элемента из пористой кварцевой керамики без добавок с введенным в поры полимером и внешнего теплозащитного элемента из пористой кварцевой керамики Силихрит. На рис. 3 показано продольное сечение конструктивной схемы об-

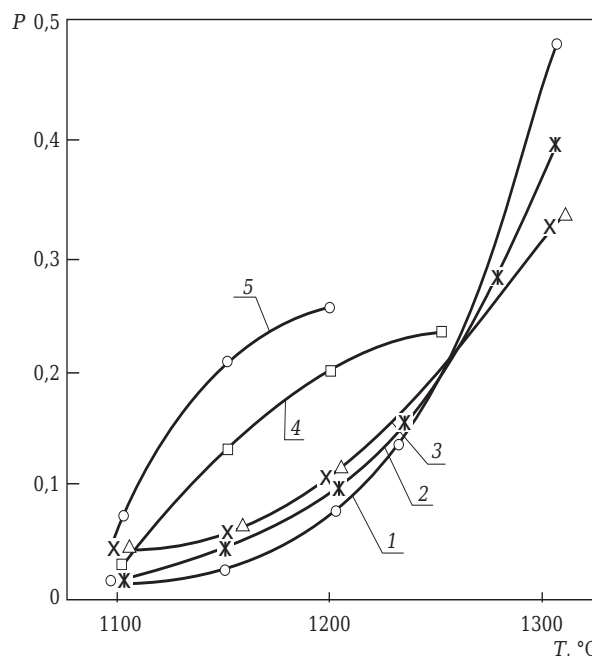


Рис. 2. Зависимость доли спеченных пор P от температуры T обжига кварцевой керамики с добавками оксида хрома: 1 — керамика без добавок и с добавками 0,5 и 1,0 %; 2 — с добавкой 4,0 %; 3 — 5,0 %; 4 — 10,0 %; 5 — 20,0 %

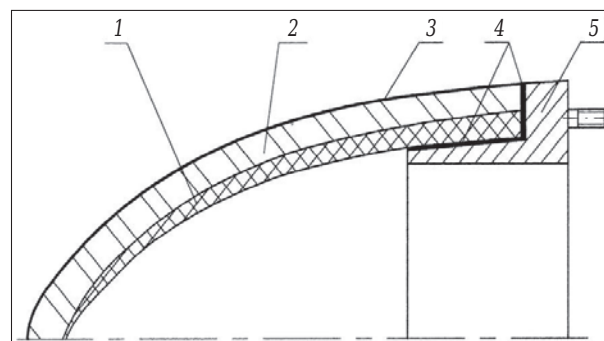


Рис. 3. Конструктивная схема обтекателя: 1 — внутренний силовой элемент; 2 — внешний теплозащитный элемент; 3 — влагозащитное покрытие (ВЗП); 4 — слой герметика; 5 — инваровый шпангоут

Таблица 1. Свойства кварцевой керамики Нисит и Силихрит

Показатели	Нисит (ТУ 1-596-195–2009)	Силихрит (ТУ 1-596-210–85)
Кажущаяся плотность, г/см ³	1,94–2,05	1,96–2,05
Открытая пористость, %	7–12	7–11
Предел прочности при 20 °С, МПа:		
при изгибе	Не менее 34	30–80
при сжатии	Не менее 98	100–200
Диэлектрическая проницаемость при частоте 10 ¹⁰ Гц и температуре 20 °С	3,30–3,53	3,30–3,55
Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 10 ¹⁰ Гц и температуре, °С :		
20	0,004	0,004
1200	0,010	0,010

Таблица 2. Основные свойства Силихрита исходного и модифицированного МФСС-8

Показатели	Силихрит исходный	Силихрит, модифицированный МФСС-8
Кажущаяся плотность, г/см ³	1,96–2,05	1,99–2,07
Открытая пористость, %	7–11	<0,2
Водопоглощение, %	–	<0,1
Предел прочности при изгибе при 20 °С, МПа	>30	>50
ТКЛР (средний) в интервале 20–900 °С, 10 ⁻⁷ град ⁻¹ , не более	9	9
Модуль упругости при 20 °С, МПа	24000–45000	39000–45000
Диэлектрическая проницаемость при 20 °С	3,30–3,55	3,40–3,65
Тангенс угла диэлектрических потерь при 20 °С	<0,004	<0,004

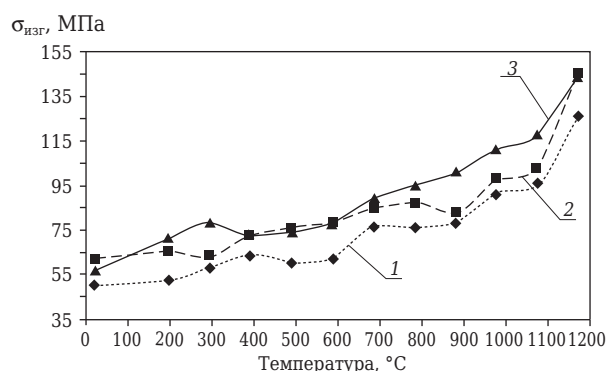


Рис. 4. Зависимость предела прочности при изгибе $\sigma_{изг}$ от температуры модифицированного МФСС-8 Силихрита: 1 — плотность исходного материала $\rho_{исх} = 1,96 \div 1,97$ г/см³; 2 — $\rho_{исх} = 1,98 \div 1,99$ г/см³; 3 — $\rho_{исх} = 2,00 \div 2,02$ г/см³

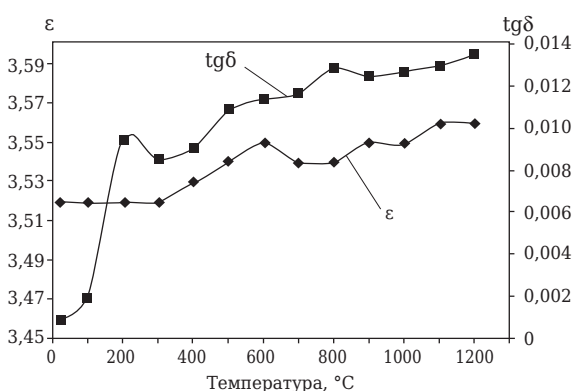


Рис. 5. Зависимость диэлектрических характеристик модифицированного Силихрита от температуры: ϵ — диэлектрическая проницаемость; $\text{tg}\delta$ — тангенс угла диэлектрических потерь

текателя [4], где внутренний силовой элемент служит в основном для герметизации обтекателя, а на внешний теплозащитный элемент нанесено методом напыления влагозащитное покрытие горячего отверждения.

Проведенные исследования модифицированного продуктом МФСС-8 Силихрита показывают не только отсутствие разупрочнения материала, а наоборот, увеличение его прочности

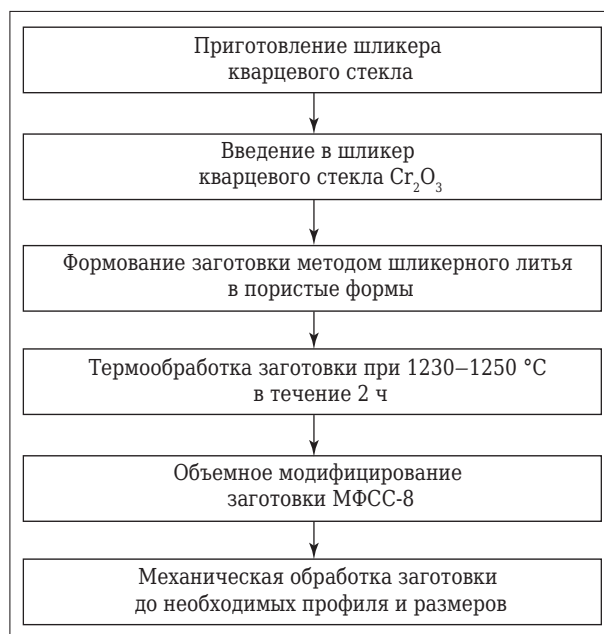


Рис. 6. Принципиальная технологическая схема получения беспористой кварцевой керамики с повышенной излучательной способностью

с одновременным резким снижением пористости (табл. 2). На рис. 4 изображены температурные зависимости предела прочности при изгибе материала с разной исходной плотностью. Следует также отметить, что у этого материала сохранилось такое немаловажное свойство для изделий радиотехнического назначения, как стабильность диэлектрических характеристик в широком диапазоне температур (рис. 5). С ростом температуры существенных изменений диэлектрических свойств не происходит.

Исходя из вышеизложенного, можно предложить следующую технологическую схему получения беспористой кварцевой керамики с повышенной излучательной способностью (рис. 6). Эта технологическая схема позволяет получать кварцевую керамику с улучшенными физико-техническими свойствами. Кроме того, благодаря объемному модифицированию

удалось получить беспористый материал с увеличенным коэффициентом черноты. Значения коэффициента черноты кварцевой керамики ($\lambda = 0,65$ мкм): Нисит 5–20, Силихрит 45–50, керамика Силихрит, модифицированная МФСС-8, > 60.

Кроме того, пропитка материала кремний-органическим связующим приведет к тому, что при воздействии на материал тепловых потоков будут происходить выпаривание-выгорание смолы и отведение от него вместе с парогазовым потоком излишнего тепла. Это предположение будет проверено в дальнейших работах. Таким образом, различные виды испытаний показали стабильность основных

свойств материала в широком диапазоне температур. Объемное модифицирование можно осуществлять на любой стадии после температурного обжига Силихрита. После механической обработки пропитанных изделий сохраняются все эксплуатационные свойства. Кроме того, это приводит к увеличению степени черноты, что повышает устойчивость материала к воздействию высокоскоростных газовых потоков.

* * *

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

Библиографический список

1. **Vasilos, T.** / T. Vasilos, R. Gannou // Ceram. Soc. Bull. — 1965. — Vol. 44. — P. 15.
2. **Торопов, Н. А.** Диаграммы состояния силикатных систем : справочник. Вып. 1. Двойные системы. / Н. А. Торопов, В. П. Барзаковский, В. В. Лапин, Н. Н. Курцева. — М. — Л. : Наука, 1965. — С. 105–107.
3. **Пивинский, Ю. Е.** Кварцевая керамика и огнеупоры. В 2 т. Т. 2. Материалы, их свойства и области применения : справ. изд. / Ю. Е. Пивинский,

Е. И. Суздальцев ; под ред. Ю. Е. Пивинского. — М. : Теплоэнергетик, 2008. — 464 с.

4. **Пат. 2209494 Российская Федерация.** Головной антенный обтекатель ракеты / Туманов А. И., Хора А. Н., Ромашин А. Г., Суздальцев Е. И., Русин М. Ю., Камнев П. И., Големенцев Л. В., Мещанкин Ю. С. ; опубл. 10.07.05, Бюл. № 21. ■

Получено 24.10.13

© Е. И. Суздальцев, Е. В. Горелова, 2014 г.

Представительство Promat GmbH

Департамент «Высокотемпературная изоляция»
Россия, 115477, Москва, ул. Кантемировская, 58
телефон: + 7 495 411 6007, факс: + 7 495 231 7977
Интернет: www.promat.ru, E-mail: hpi@promat.ru

Promat
High Performance Insulation

УНИКАЛЬНЫЕ МИКРОПОРИСТЫЕ ПЛИТЫ STEELFLEX ДЛЯ ИЗОЛЯЦИИ СТАЛРАЗЛИВОЧНЫХ КОВШЕЙ



Достоинства применения в сталковшах:

- Обладает теплопроводностью в 5 раз меньшей любых известных теплоизоляционных материалов;
- Не выгорает и не даёт усадку на всём интервале применения;
- Постоянство теплофизических свойств на всём интервале работы сталковша, т.е. температура на обечайке ковша 1-й и последней плавки будут одинаковые;
- Бережно сохраняет электроэнергию и минимизирует затраты;
- Увеличивает объём сталковша;
- Значительно снижает температуру оболочки сталковша;
- Снижает температуру поступающего расплава;
- Увеличивает стойкость рабочего и арматурного слоя;
- Снижает скорость остывания стали;
- Уменьшение времени на ремонты;
- Является защитным барьером в случае прохода металла.

Выпускаемая продукция:

- Микропористая теплоизоляция;
- Кермаволоконистые и поликристаллические плиты, картон, маты, модули и бумага;
- Плиты из силиката кальция;
- Огнеупорный легковесный кирпич;
- Огнеупорный клей для склеивания любых поверхностей;
- Высокотемпературные крепежные системы;
- Жаропрочные бетоны, ткани, ленты, шнуры;
- Фасонные изделия по чертежам заказчика;
- Отвердители и различного рода покрытия;
- Теплоизоляционные материалы для алюминиевой и стекольной промышленности;
- Подготовка проектов теплоизоляции агрегатов;
- Бесплатная доставка каталогов и образцов.

Приглашаем Вас оценить все достоинства эффективного применения продукции PROMAT:

Виртуальный калькулятор расчёта температуры на холодной стенке
<http://www.microthermgroup.com/high/EXEN/site/calculator.aspx>

Ищем партнеров для развития дистрибуторской сети в регионах.

