

FRI-CR-1-CT(R)-03

INCREASING THE STRENGTH OF QUARTZ CERAMICS

Assoc. Prof. Olena Khomenko, PhD

Department of Chemical Technology of Ceramics and Glass,
Ukrainian State University of Chemical Engineering, Ukraine
E-mail: elenahtks@ukr.net

Assoc. Prof. Tsvetan Dimitrov, PhD

Branch Razgrad
University of Ruse "Angel Kanchev", Bulgaria
E-mail: tz_dimitrow@abv.bg

Student Oleksandra Makedonskaya

Department of Chemical Technology of Ceramics and Glass,
Ukrainian State University of Chemical Engineering, Ukraine
E-mail: jjqwertyqw@gmail.com

***Abstract:** The article explores a way to improve the operational characteristics of quartz ceramics. The method includes introducing into the slip of finely ground quartz glass finely dispersed refractory fibers of aluminosilicate composition and a boron-containing component. Modifying additives introduced into the composition of quartz ceramics in an amount up to 0.25 wt.% Fibers and up to 0,75 wt.% Boric acid made it possible to reduce the water absorption of the material calcined at 1200 °C by 25% and increase its strength by 32%. At the same time, the temperature coefficient of linear expansion of ceramics remains low, and the compressive strength increases. The electrical resistivity is slightly reduced, but the material remains in the class of dielectrics.*

***Keywords:** Quartz Ceramics, Grinding, Slip, Casting, Firing, Water Absorption, Mechanical Strength*

ВВЕДЕНИЕ

Кварцевая керамика - материал, который изготавливается на основе кварцевого стекла и обладает комплексом специфических свойств. Кварцевую керамику применяют в ракетной технике для изготовления головных частей ракет (Pivinskij, Yu. (2009)), обтекателей антенн, сопел ракетных двигателей, а также для футеровки тепловых агрегатов, в ядерной технике, при изготовлении телескопов, как выходной полуфабрикат при получении керметов, в качестве материала капсул для радиационных экспериментов и т.д.

Наиболее распространенный способ изготовления изделий из кварцевой керамики - литье водных шликеров в пористые гипсовые формы с последующей сушкой и обжигом при температурах 1200-1300°C (Pivinskij, Yu., Suzdałcsev, E. (2008); Khomenko E.S., Karasik E.V., Goleus V.I. (2017)). Преимуществом данного способа является относительная простота технологии; основным недостатком - низкая седиментационная устойчивость шликеров, и соответственно нестабильность их реологических показателей. Кроме того, трудности вызывает получение плотной структуры материала после обжига с высокими показателями прочности.

Указанные недостатки ученые предлагают устранять введением различных модифицирующих добавок в базовую шихту или применением пропиток. Однако к настоящему времени универсального и наиболее рационального способа не установлено.

Так, с целью снижения вероятности образования кристобалита в структуре кварцевой керамики, в работе (Pat. 2513745) был предложен способ получения изделий при пониженной температуре обжига. Способ включает в себя приготовление водного

шликера из боя кварцевого стекла, введение в него бескислородных активаторов спекания, содержащих бор (например, в виде порошка нитрида бора). Следующими этапами являются перемешивание шликера в шаровой мельнице, формирование керамического полуфабриката методом водного шликерного литья, сушку и обжиг в воздушной среде. Сам обжиг осуществляется в два этапа: на первом этапе происходит окисление добавки, содержащей бор, и образование в материале борного ангидрида при температуре 800-1000°C с выдержкой 1-3 часа. Затем температуру поднимают до 1150-1200°C и спекают материал до заданной плотности.

Для снижения водопоглощения, повышения эксплуатационных характеристик предлагается (Pat. 2509068) получение водного шликера кварцевого стекла, введение в шликер добавки оксида хрома в количестве 0,5-2,0%, формирование полуфабриката методом литья в гипсовые формы, сушку заготовок и обжиг при температуре 1100-1300°C. После обжига заготовки пропитывают метилфенилспиросилоксаном с последующей полимеризацией. После пропитки обожженных изделий отмечается снижение их пористости до значений менее 0,1%, а прочность при изгибе составляет 70-85 МПа.

С целью повышения прочности и термостойкости изделий, изготовленных из кварцевой керамики, предлагается (Pat. 2525892) пропитывать сырой полуфабрикат смесью $Al(NO_3)_3$, тетраэтоксисилана, этанола и воды. Способ получения керамики включает изготовление шликера из боя кварцевого стекла, формирование сырой заготовки методом отливки в гипсовые формы, пропитку заготовки жидким раствором, сушку пропитанных заготовок кварцевой керамики и последующую термообработку при температуре 950-1200°C.

Для повышения высокотемпературной прочности кварцевой керамики при сохранении диэлектрических и теплофизических свойств предлагается (Pat. 2458022) использовать наночастицы $\alpha-Al_2O_3$. Для этого методом шликерного литья получают основу из кварцевой керамики, открытая пористость которой после обжига составляет 7-14%. Для отливки исходная полидисперсная суспензия имеет размеры зерен в следующем соотношении, %: 0,1-5,0 мкм 20-30 долей, 60-500 мкм 2-10, остальные - средняя фракция. В качестве модифицирующей добавки материал содержит наночастицы $\alpha-Al_2O_3$ в количестве 1,0-2,5 мас.%, которые внедрены в зоны стыка зерен кварцевого стекла за счет массопереноса.

Таким образом, вопрос повышения эксплуатационных характеристик кварцевой керамики изучается многими учеными, однако каждый из указанных способов имеет как положительные, так и отрицательные стороны. Последние, в основном связаны со значительным повышением стоимости материала или увеличением стадийности технологического процесса, что приводит к увеличению факторов, влияющих на конечный продукт. Поэтому актуальным является дальнейший поиск решений и исследования в области разработки кварцевой керамики.

ИЗЛОЖЕНИЕ

Целью проведенных исследований явилось выполнить подбор модифицирующих добавок для повышения эксплуатационных характеристик кварцевой керамики.

В качестве основного материала для получения кварцевой керамики был выбран бой прозрачного кварцевого стекла. В качестве добавок были выбраны тонкодисперсные волокна и борная кислота. Тонкодисперсные тугоплавкие керамические волокна (табл. 1) вводились с целью стабилизировать реологические свойства шликеров при отливке изделий, а также «армировать» структуру кварцевого материала и повысить его прочностные характеристики. Борная кислота выступала как спекающая добавка.

В работе применяли стандартные методы исследований: определение влажности керамических шликеров - по потере массы, гранулометрического состава - ситовым методом, текучести - с помощью чаши Форда по времени истечения 100 мл шликера, водопоглощения обожженных образцов - методом гидростатического взвешивания,

механической прочности образцов - измерением разрушающего усилия на гидравлическом прессе. Удельное объемное электрическое сопротивление опытных образцов определяли с помощью тераомметра Е6-13А, температурный коэффициент линейного расширения - с помощью кварцевого дилатометра ДКВ-5, для изучения микроструктуры обожженных образцов применяли растровый электронный микроскоп „РЕМ-106-Г” при увеличении 1000-3000 раз.

Табл. 1. Характеристика исследуемых волокон

Наименование характеристики	Показатель
Температура применения, °С:	1260-1300
Плотность, кг/м ³	128
Теплоемкость при температуре 1000°С	1130
Предел прочности на разрыв (128 кг/м ³), МПа	≥0,06
Химический состав:	
- SiO ₂	51-55
- Al ₂ O ₃	45-49

Для планирования и обработки эксперимента применяли симплексный метод. Шихтовой состав опытных масс приведен в табл. 2.

Табл. 2. Шихтовой состав опытных керамических масс

Сырьевой материал	№ опытного образца, мас.%						
	1	2	3	4	5	6	7
Бой кварцевого стекла	100	99,5	99,0	99,0	99,0	99,5	99,2
Армирующее волокно	-	0,5	1,0	0,5	-	-	0,4
Борная кислота	-	-	-	0,5	1,0	0,5	0,4

Шликер готовили мокрым помолом сырья до остатка на сите №0063 <0,5%. Волокна вводили после окончания помола шликера и тщательно перемешивали полученную суспензию. В результате введения добавок в целом несколько увеличилось время истечения 100 мл шликера - от 19 с для базового состава №2 до 26 с для состава №3 с максимальным количеством добавки волокон. Однако, седиментационная устойчивость шликеров заметно повысилась - шликера в состоянии покоя меньше расслаивались и дольше сохраняли однородность. Борная кислота в изученном количестве существенного влияния на реологические свойства шликеров не оказала.

Опытные образцы формовали методом шликерного литья в гипсовые формы. Обжиг осуществляли при температуре 1200°С с выдержкой 1 час при максимальной температуре. Были определены показатели водопоглощения обожженных образцов и механической прочности на сжатие, а также механическая прочность на изгиб и температурный коэффициент линейного расширения.

При обработке результатов с помощью программы Si.exe, разработанной на кафедре химической технологии керамики и стекла, которая позволяет оценить совместное влияние исследованных добавок на водопоглощение и механическую прочность на сжатие опытных образцов, были получены следующие зависимости (рис. 1).

Из приведенных рисунков следует, что наибольшее значение механической прочности при сжатии имеют образцы в области состава №5 с максимальным содержанием борной кислоты. Однако, при сопоставлении с показателями температурного расширения и прочности на изгиб (рис. 2), данный состав не является оптимальным ввиду ухудшения отмеченных показателей. С учетом показателей всего комплекса прочностных и термических свойств обожженных образцов, интерес представляет состав, находящийся на стороне треугольника планирования между №4 и №5, который содержит 0,25 мас.% волокнистой добавки и 0,75 мас.% борной кислоты.

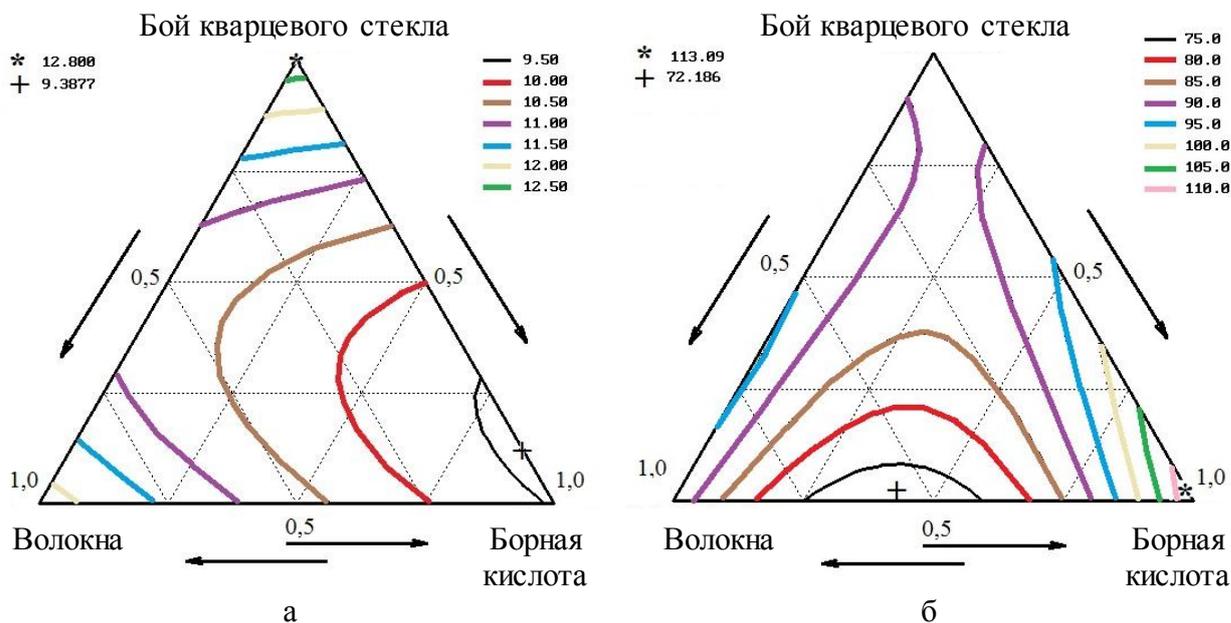


Рис. 1. Зависимость водопоглощения (а) и механической прочности на сжатие (б) опытных образцов от количества армирующих волокон и борсодержащей добавки

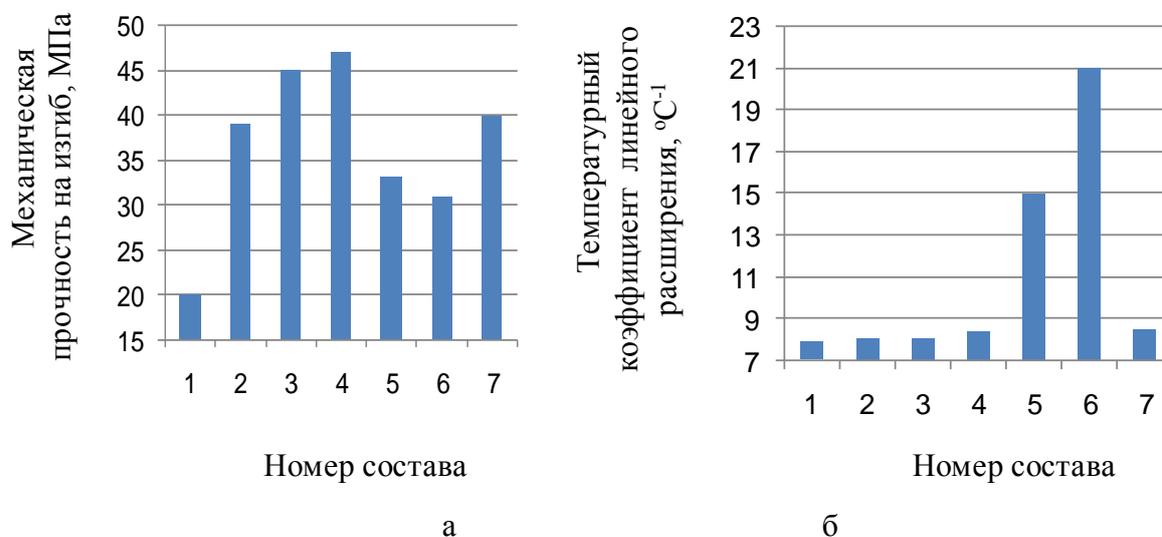


Рис. 2. Показатели механической прочности на изгиб (а) и температурного коэффициента линейного расширения при 500°C (б) исследуемых образцов

Таким образом, введение тонкодисперсных керамических волокон способствует повышению механической прочности на изгиб, поскольку они выступают в качестве «каркаса» структуры образца (рис. 3). Введение борной кислоты совместно с волокнами интенсифицирует спекание в том случае, если ее количество не превышает 0,75 мас. %.

Изменение электрических свойств при введении модифицирующих добавок в кварцевую керамику наблюдается в сторону снижения показателей ее удельного объемного электрического сопротивления. Для исследуемых образцов $\lg \rho_v$ при 380 °C составляет: №1 - 11,4; №3 - 11,2; №4 - 10,1; №5 - 9,7. Однако материалы относятся к классу диэлектриков ($\lg \rho_v > 9$).

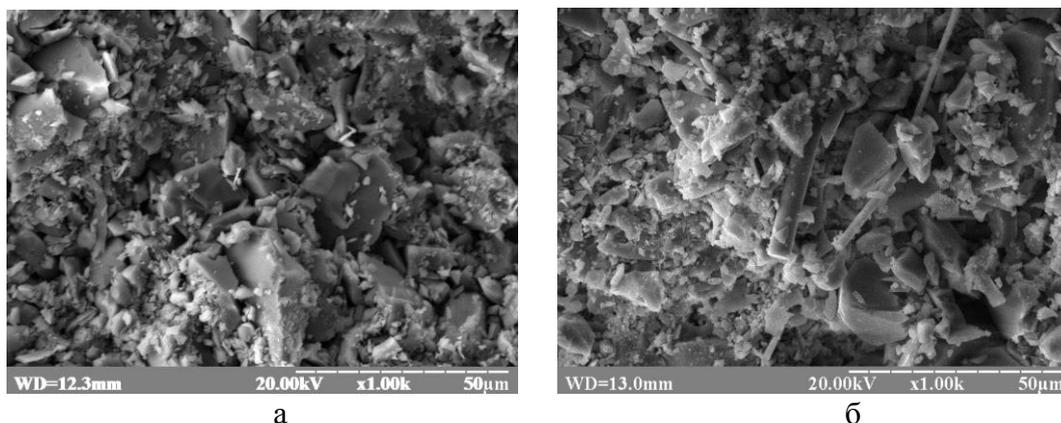


Рис. 3. Микроструктура исследуемых образцов №1 (а) и №4 (б)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, предложен способ повышения эксплуатационных характеристик кварцевой керамики, который состоит во введении в состав материала модифицирующих добавок. Установлено, что введение до 0,25 мас.% волокон и до 0,75 мас.% кислоты способствует повышению прочности материала на 32%. Кроме того, наблюдается значительное увеличение плотности структуры.

Тонкодисперсные волокна выступают в качестве «армирующего» материала на всех стадиях технологического процесса изготовления изделий. Важно также, что введение волокон в состав шликеров повышает их однородность и снижает склонность к расслоению. Однако, введение кварцевых волокон более 0,25 мас.% приводит к затруднению сливания шликера из гипсовой формы, а также к ухудшению спекания материала при обжиге.

Добавка борной кислоты способствует спеканию материала и формированию плотной структуры. Однако, ее количество ограничено снижением показателей удельного объемного электрического сопротивления обожженных образцов.

Разработка может быть применена для изготовления изделий из кварцевой керамики, работающих в условиях повышенных механических нагрузок как на сжатие, так и на изгиб, а также при резких сменах температур в широком диапазоне.

REFERENCES

Khomenko E.S., Karasik E.V., Goleus V.I. (2017) *Impact of kaolin addition on properties of quartz ceramics*. Functional Materials. Vol. 24. No 4. P. 593-598. <https://doi.org/10.15407/fm24.04.593>.

Pivinskij, Yu. (2009). *Quartz ceramics, artificial ceramic binders (HCBS) and ceramic concrete - history and prospects of technology development*. St. Petersburg: Metteks, 17.

Pivinskij, Yu., Suzdaŕczev, E. (2008) *Quartz ceramics and refractories*. Vol. 2. Materials, their properties and applications. Moscow: Teploe`nergetik, 671.

Pat. 2513745 (RU) C04B 35/14 Borodaj F. Ya., Suzdaŕczev E. I., Shushkova O. P. *The method of obtaining quartz ceramics with a low firing temperature*. No. 2012127968/03; 03.07.2012; 20.04.2014.

Pat. 2509068 (RU) C04B35/14 Suzdaŕczev E.I., Kharitonov D.V., Rusin M.Yu. at ell. *The method of obtaining quartz ceramics with high emissivity*. No. 2012149713/03; 21.11.2012; 10.03.2014.

Pat. 2525892 (RU) C04B35/14 Evstrop`ev S.K., Voly`kin V.M., Shashkin A.V. at ell. *The method of obtaining quartz ceramics*. No. 2013130201/03; 01.07.2013; 20.08.2014.

Pat. 2458022 (RU) C03C10/12 Borodaj F.Ya., Vikulin V.V., Itkin S.M. at ell. *Non-modified quartz ceramics with increased high temperature strength*. No. 2011104828/03; 09.02.2011; 10.08.2012.