

УДК 666.1:666.3

## ВЛИЯНИЕ ОДНОСТАДИЙНОЙ ОБРАБОТКИ КВАРЦЕВОЙ КЕРАМИКИ ГЕЛЕОБРАЗУЮЩИМИ ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ НА ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

С.К. Евстропьев<sup>a</sup>, В.М. Волынкин<sup>b</sup>, А.В. Шашкин<sup>b</sup>, К.В. Дукельский<sup>c</sup>, А.Г. Коробейников<sup>d,e</sup>,  
Ю.А. Гатчин<sup>d</sup>, В.И. Поляков<sup>d</sup>

<sup>a</sup> ОАО «ГОИ им. С.И. Вавилова», 192171, Санкт-Петербург, Россия

<sup>b</sup> ОАО «НИТИОМ ВНЦ «ГОИ им. С.И. Вавилова», 192171

<sup>c</sup> Санкт-Петербургский государственный университет аэрокосмического приборостроения, 190000, Санкт-Петербург, Россия

<sup>d</sup> Университет ИТМО, 197101, Санкт-Петербург, Россия, Korobeynikov\_A\_G@mail.ru

<sup>e</sup> Санкт-Петербургский филиал Института земного магнетизма, ионосферы и распространения радиоволн им.Н.В. Пушкова Российской академии наук (СПбФ ИЗМИРАН), 199034, Санкт-Петербург, Россия

**Аннотация.** Приведены основные результаты исследования влияния обработки кварцевой керамики кремнийсодержащими и алюминийсодержащими гелеобразующими водными растворами на ее прочность и пористость. Для пропитки образцов пористой кварцевой керамики предложены и изготовлены водно-спиртовые растворы на основе тетраэтоксисилана (TEOS,  $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$ ) с добавками нитрата алюминия. Образцы керамики пропитывались растворами при комнатной температуре в течение 12 мин. После пропитки образцы подвергались сушке при комнатной температуре в течение 24 ч и термообработке в электрической муфельной печи. Проведенные эксперименты показали, что пропитка гелеобразующими растворами пористых образцов кварцевой керамики даже без дополнительной термообработки приводит к увеличению прочности необожженных образцов в 6–7 раз. Высокотемпературная термообработка предварительно пропитанных керамических образцов приводит к разложению нитрата алюминия и удалению органических остатков, а также упрочнению образовавшихся дополнительных связей между частицами материала. Это также значительно улучшает прочностные характеристики кварцевой керамики. Таким образом, экспериментально показана возможность значительного упрочнения пористой кварцевой керамики и увеличения стабильности ее прочностных свойств путем предварительной пропитки кремнийсодержащими и алюминийсодержащими гелеобразующими растворами даже без дополнительной термообработки. Выявлено, что пропитка образцов пористой кварцевой керамики этими растворами приводит лишь к незначительному уменьшению пористости образцов. Последующая термообработка пропитанных пористых керамических образцов при температуре 900–1200 °С приводит к дополнительному значительному увеличению их механической прочности.

**Ключевые слова:** кварцевая керамика, пропитывающий раствор, прочность, температура.

## INFLUENCE OF QUARTZ CERAMICS SINGLE-STAGE PROCESSING BY GEL-FORMING WATER SOLUTIONS ON ITS STRENGTH CHARACTERISTICS

S. K. Evstropiev<sup>a</sup>, V. M. Volynkin<sup>a</sup>, A. V. Shashkin<sup>a</sup>, K. B. Dukel'sky<sup>b</sup>,  
A. G. Korobeynikov<sup>c,d</sup>, Yu. A. Gatchin<sup>c</sup>, V. I. Polyakov<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Vavilov State Optical Institute, 192171, Saint Petersburg, Russia, evstropiev@bk.ru

<sup>b</sup> Saint Petersburg State University of Aerospace Instrumentation, 190000, Saint Petersburg, Russia, KDukel@GOI.ru

<sup>c</sup> ITMO University, 197101, Saint Petersburg, Russia, Korobeynikov\_A\_G@mail.ru

<sup>d</sup> Pushkov Institute of Terrestrial Magnetism, Ionosphere and Radio Wave Propagation of the Russian Academy of Sciences St. Petersburg Branch (St.P. FIZMIRAN), 199034, Saint Petersburg, Russia, Korobeynikov\_A\_G@mail.ru

**Abstract.** The main research results of the influence of quartz ceramics processing by silicon- and aluminum-containing gel-forming water solutions on its durability and porosity are given. Aqueous-alcoholic solutions based on tetraethoxysilane (TEOS,  $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$ ) with additives of aluminum nitrate are proposed for impregnation of porous quartz ceramics samples. Ceramic samples are being impregnated with solutions at the room temperature for 12 minutes. After impregnation they are being exposed to drying at the room temperature for 24 hours and heat treatment in the electric muffle furnace. The made experiments show that impregnation of quartz ceramics porous samples by gel-forming solutions leads to durability growth of not burned samples by 6-7 times even without additional heat treatment. High-temperature heat treatment of previously impregnated ceramic samples leads to decomposition of aluminum nitrate and removal of fossils, and also to hardening of the formed additional bonds between material particles. It considerably improves strength characteristics of quartz ceramics as well. Thus, the possibility of considerable hardening of porous quartz ceramics and stability growth of its strength properties by preliminary impregnation of silicon- and aluminum-bearing gel-forming solutions even without additional heat treatment is experimentally shown. It is revealed that impregnation of porous quartz ceramic samples by these solutions leads only to insignificant reduction of porosity of samples. Subsequent heat treatment of the impregnated porous ceramic samples at the temperatures, equal to 900-1200°C, results in additional significant increase in their mechanical durability.

**Keywords:** quartz ceramics, impregnating solution, durability, temperature.

### Введение

Кварц широко применяется при производстве кварцевого стекла [1] и кремнеземистых огнеупоров. Например, кварцевая керамика является хорошо известным материалом, применяемым в различных областях промышленности. Традиционно в качестве исходного материала для получения кварцевой керамики используются шликеры на основе дисперсных порошков кварцевого стекла [2]. Для создания стек-

лоприпаса (тигли, мешалки и др.) в качестве метода формования изделий используется шликерное литье в гипсовые формы с последующей сушкой и термообработкой.

Решению проблемы увеличения прочности и уменьшения пористости различных изделий из кварцевой керамики посвящено большое количество научных статей и патентов (например, [3–7]). Одним из наиболее эффективных способов упрочнения кварцевой керамики является ее пропитка растворами, содержащими модифицирующие компоненты [4, 8–10]. Для пропитки используются водные растворы солей хрома [9, 10], алюминия [4], а также растворы, содержащие соединения щелочных или щелочноземельных металлов, фосфора или бора [8].

Физико-химические процессы, протекающие при сушке и термообработке пропитанной кварцевой керамики и определяющие ее упрочнение, включают осаждение в порах материала модифицирующих соединений и их дальнейшую эволюцию в процессе термообработки. В [4] показано, что при сушке и последующей термообработке кварцевой керамики, обработанной раствором соли алюминия, происходит формирование наночастиц  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и их внедрение в зоны стыка зерен кварцевого стекла за счет массопереноса.

Хорошо известным связующим материалом являются золи кремнезема [11]. На практике в качестве исходного материала для коллоидного кремнезема используются растворы жидкого стекла (см., например, [12]). Для получения стеклоприпаса, свободного от примесей щелочных металлов, в качестве исходного материала для получения золь кремнезема можно использовать кремнийорганические соединения. Использование кремнийорганических связующих для производства технической оксидной керамики описано в литературе. Так, в [13] приведены результаты разработок по использованию тетраэтоксисилана (TEOS) и других органосиликатных соединений в качестве связующего для порошкообразных материалов при изготовлении композиционных материалов.

В водных растворах TEOS гидролизуетеся с образованием коллоидных частиц кремнезема, размер и степень агрегации которых зависят от концентрации и pH растворов. Влияние pH раствора на протекание процессов гидролиза TEOS и конденсации частиц кремнезема подробно описано в литературе (см., например, [10]).

В [14] описано применение в качестве пропитывающей жидкости TEOS для упрочнения безобжиговой кварцевой керамики. При этом технологический процесс осуществляется в два этапа. На первом этапе пористая заготовка из кварцевой керамики пропитывается чистым (негидролизованным) TEOS. Гидролиз TEOS и формирование коллоидных частиц кремнезема осуществляется в щелочной среде на втором этапе путем дополнительной обработки уже пропитанной заготовки водным раствором аммиака в течение 24 ч. Необходимость использования двухстадийного и длительного процесса пропитки керамического материала является существенным недостатком способа упрочнения, описанного в [14].

В настоящей работе представлены результаты исследования влияния одностадийной обработки кварцевой керамики гелеобразующими водными растворами, содержащими TEOS и нитрат алюминия, на прочность и пористость материала.

### Методика эксперимента

В качестве исходного материала были использованы образцы кварцевой керамики, полученные методом шликерного литья в гипсовые формы и подвергнутые сушке при комнатной температуре. Образцы имели форму штабиков размерами 65×8×8 мм и характеризовались пористостью около 25%.

Для пропитки образцов пористой кварцевой керамики были изготовлены водно-спиртовые растворы на основе тетраэтоксисилана (TEOS,  $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$ ) с добавками нитрата алюминия. Химический состав растворов приведен в табл. 1. Образцы керамики пропитывались растворами при комнатной температуре в течение 12 мин. После пропитки образцы подвергались сушке при комнатной температуре в течение 24 ч и термообработке в электрической муфельной печи. Для испытаний в каждом технологическом режиме обработки (температура и длительность термообработки; состав пропитывающего раствора) использовались серии из 5 образцов.

| Номер пропитывающего раствора | Химический состав растворов |        |      |  |
|-------------------------------|-----------------------------|--------|------|--|
|                               | Вода                        | Этанол | TEOS | $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ |
| 1                             | 10                          | 25     | 29   | 4  |
| 2                             | 9                           | 25     | 30   | 5  |
| 3                             | 9                           | 25     | 30   | 10   |

Таблица 1. Химический состав пропитывающих растворов, г

Определение кажущейся плотности и открытой пористости проведено методом гидростатического взвешивания в соответствии с ГОСТ 2409-80. Определение предела прочности при изгибе проведено ме-

тодом трехточечного изгиба. Морфология материалов исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии на приборе SUPRA 55VP-25-78.

**Экспериментальные результаты и обсуждение**

Проведенные эксперименты показали, что пропитка гелеобразующими растворами пористых образцов кварцевой керамики даже без дополнительной термообработки приводит к значительному увеличению их прочности. В табл. 2 приведены экспериментально определенные значения прочности исходных и пропитанных различными растворами образцов кварцевой керамики.

| Номер пропитывающего раствора | Прочность, МПа | Среднеквадратичное отклонение $\sigma$ , МПа | Относительное стандартное отклонение $\sigma/P_{cp}$ |
|-------------------------------|----------------|--|--|
| Без пропитки                  | 2,06           | 0,2  | 0,09   |
| 1                             | 13,44          | 0,23   | 0,17   |
| 2                             | 15,00          | 0,18   | 0,12   |
| 3                             | 13,04          | 0,7  | 0,05   |

Таблица 2. Прочность керамических образцов до термообработки

В [12, 15] существенное упрочнение кварцевой керамики без стадии высокотемпературного обжига достигалось при ее автоклавной обработке. Полученные нами данные (табл. 2) свидетельствуют о том, что пропитка гелеобразующими растворами увеличивает прочность необожженных образцов в 6–7 раз. Достигнутое значительное упрочнение материала позволяет рассматривать пропитку гелеобразующими растворами в качестве эффективного метода обработки необожженных изделий из кварцевой керамики, снижающего риск их повреждения при транспортировке или последующей обработке.

Высокотемпературная термообработка предварительно пропитанных керамических образцов приводит к разложению нитрата алюминия и удалению органических остатков, а также упрочнению образовавшихся дополнительных связей между частицами материала. На рис. 1 представлены зависимости прочности исходного (кривая 1) и пропитанного раствором № 1 (см. табл. 1) (кривая 2) керамических образцов от температуры термообработки. Видно, что упрочнение исходных непропитанных образцов наблюдается лишь при температурах термообработки более 1000–1100 °С. Термообработка непропитанных керамических образцов при температуре 900 °С не приводит к изменению их прочности. Аналогичная термообработка пропитанных образцов приводит к значительному их упрочнению.

Проведенные нами эксперименты показали также, что предварительная пропитка пористых образцов уменьшает величины относительного отклонения значений их прочности. Для пропитанных образцов эти значения значительно меньше, чем для необработанной керамики, во всем использованном диапазоне температур термообработки (900–1200 °С). Это свидетельствует о том, что обработка кварцевой керамики предварительной пропиткой гелеобразующими растворами обеспечивает не только значительное увеличение прочности, но и существенное уменьшение разброса ее значений, т.е. возрастает стабильность прочностных характеристик материала.

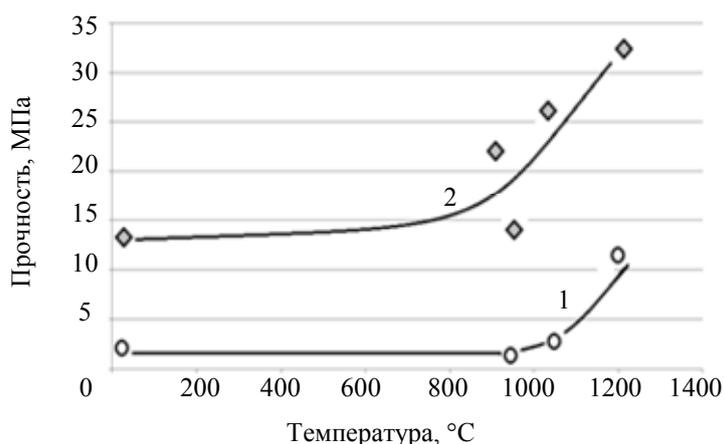


Рис. 1. Зависимость прочности на изгиб от температуры термообработки традиционной кварцевой керамики (кривая 1) и кварцевой керамики, предварительно пропитанной гелеобразующим раствором (кривая 2)

Измерения плотности и пористости образцов показали, что однократная пропитка лишь незначительно уменьшает пористость керамики. Так, после термообработки при 1050 °С в течение 2 ч пористость непропитанной керамики составляет 20%, а предварительная пропитка раствором № 1 (см. табл. 1) с последующей аналогичной термообработкой уменьшает пористость образцов до 18%. Аналогично,

лишь небольшое уменьшение пористости керамики при предварительной их однократной пропитке наблюдается и при других температурах термообработки.

При сушке и последующей высокотемпературной термообработке из пропитывающего раствора в порах керамического материала формируются оксидные соединения кремния и алюминия. При этом объем образующейся твердой фазы мал по сравнению с объемом пропитывающего раствора и с объемом заполненных этим раствором пор соответственно. В связи с этим пористость керамического материала при однократной его пропитке и последующей термообработке уменьшается незначительно. Наблюдаемое при предварительной пропитке значительное упрочнение керамики при лишь небольшом уменьшении ее пористости может объясняться тем, что формирующийся из раствора оксидный материал заполняет мелкие поры и дополнительно связывает частицы керамики.

На рис. 2 приведены электронномикроскопические снимки поверхности образцов исходной кварцевой керамики (рис. 2, а) и образца керамики, предварительно пропитанного раствором № 1 (рис. 2, б). Оба образца керамики были подвергнуты термообработке при 1050 °С. Сравнение приведенных снимков показывает, что принципиальных изменений в структуре материала не наблюдается. Однако обращает на себя внимание визуально проявляемая несколько большая связанность структуры материала, подвергнутого предварительной пропитке.

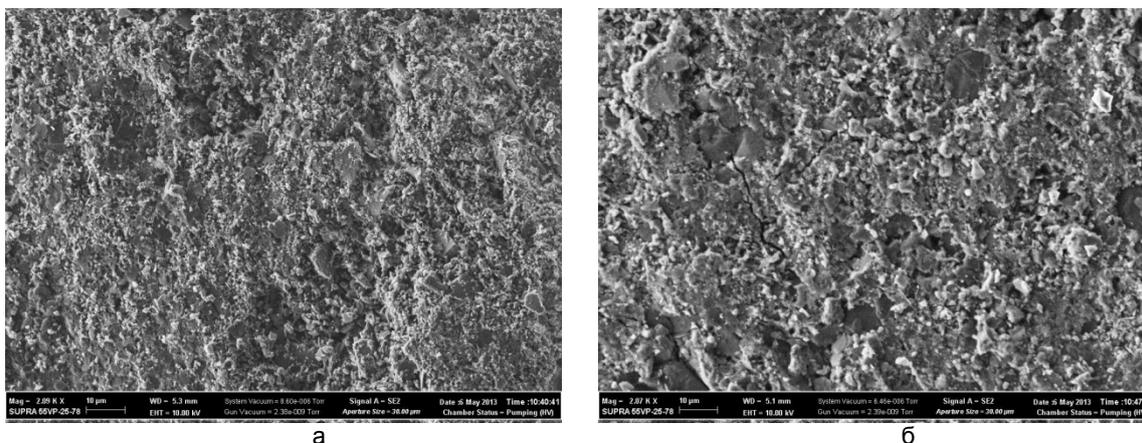


Рис. 2. Электронно-микроскопический снимок поверхности кварцевой керамики после термообработки при 1050°С: не прошедшей обработку пропитывающим раствором (а); после обработки пропитывающим раствором (б)

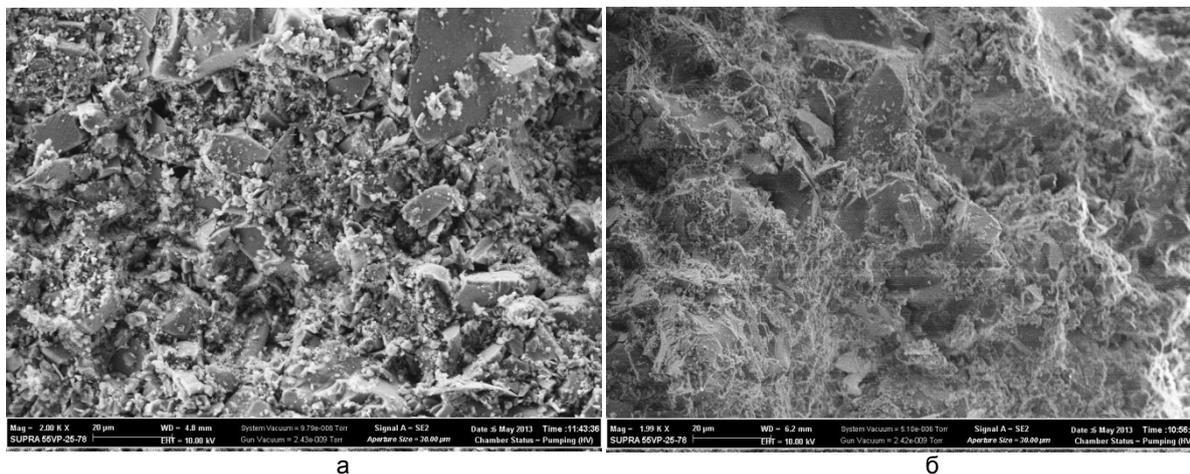


Рис. 3. Электронно-микроскопический снимок поверхности кварцевой керамики после термообработки при 1050°С: не прошедшей обработку пропитывающим раствором (а); после обработки пропитывающим раствором (б)

Существенно другая картина наблюдается для электронно-микроскопических снимков областей излома образцов (рис. 3). Если для образца керамики, не подвергнутого упрочняющей обработке, наблюдается полное разрушение структуры материала (рис. 3, а), то образец, подвергнутый упрочняющей обработке (рис. 3, б), сохраняет связанные воедино кремнеземистые частицы.

### Заключение

Экспериментально показана возможность значительного упрочнения кварцевой керамики и увеличения стабильности ее прочностных свойств путем предварительной пропитки кремнийсодержащими и

алюминийсодержащими гелеобразующими растворами до стадии высокотемпературного спекания материала. Пропитка этими растворами приводит к дополнительному связыванию частиц керамического материала и лишь незначительно уменьшает его пористость. Последующая термообработка пропитанных керамических образцов при температурах 900–1200 °С приводит к дополнительному значительному увеличению их механической прочности.

### References

1. Korobeynikov A.G., Gatchin Y.A., Dukel'skiy K.V., Ter-Nersesyantz E.V. Tekhnologicheskie metody snizheniya urovnya opticheskikh poter' v mikrostrukturirovannykh volokonnykh svetovodakh [Process methods with low level of optical losses for the microstructured fiber light guides]. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2014, no. 1 (89), pp. 31–38.
2. Pivinskii Yu.E., Romashin A.G. *Kvartsevaya Keramika* [Quartz Ceramic]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1974, 264 p.
3. Kanzaki S., Tabata H., Abe O., Shigetoshi O., Chitake Y., Senshu M. *Process for producing alumina silica sintered ceramics having improved high-temperature strength*. Patent US, no. 4895814, 1990.
4. Borodaj F.Ya., Vikulin V.V., Itkin S.M., Ljashenko L.P., Shkarupa I.L., Samsonov V.I. *Nanomodifitsirovannaya kvartsevaya keramika s povyshennoi vysokotemperaturnoi prochnost'yu* [High-temperature strength nanomodified quartz ceramic]. Patent RF, no. 2458022, 2012.
5. Baikova L.G., Mamalimov R.I., Pesina T.I., Chmel' A.E., Shcherbakov A.I. Structural transformations during heat-treatment of quartz ceramic. *Glass and Ceramics*, 2013, vol. 70, no. 7–8, pp. 303–305.
6. Vikulin V.V., Borodaj F.Ya., Itkin S.M., Rusin M.Yu., Shkarupa I.L. *Sposob polucheniya kvartsevoi keramiki i izdelii iz nee* [Method of producing quartz ceramic and articles from quartz ceramic]. Patent RF, no. 2380341, 2010.
7. Itkin S.M., Vikulin V.V., Rusin M.Yu., Shkarupa I.L. *Sposob obrabotki izdelii iz kvartsevoi keramiki* [Method for treatment of articles made of quartz ceramic]. Patent RF, no. 2267470, 2006.
8. Sato N., Emori I., Takada K., Inomoto S., Kawazu M. *Method for producing porous silica ceramic material*. Patent US, no. 20090206525, 2009.
9. Vikulin V.V., Borodaj F.Ya., Borodaj S.P., Shkarupa I.L. *Sposob polucheniya obolochek antennykh obtekatelei iz kvartsevoi keramiki* [Method of making antenna dome cladding from quartz ceramic]. Patent RF, no. 2436206, 2011.
10. Church P.K., Knutson O.J. *Method of impregnating porous refractory bodies with inorganic chromium compound*. Patent US, no. 3789096, 1974.
11. Per R.K. *The Chemistry of Silica*. John Wiley & Sons, 1979, 866 p.
12. Bezv V.A., Pivinskii Yu.E. *Sposob izgotovleniya kvartsevoi keramiki* [A method for manufacturing quartz ceramics]. Certificate of authorship USSR, no. 804607, 1981.
13. Yao I.M. *Kompozitsionnye keramicheskie materialy na osnove kremniorganicheskogo svyazuyushchego i tugoplavkikh beskislorodnykh napolnitelei*. Avtoref. kand. tekhn. nauk [The composite ceramic materials based on silicone binder and refractory anoxic fillers. Dr. eng. sci. thesis]. Kazan', Kazanskii gosudarstvennyi tekhnologicheskii univ. Publ., 2000, 18 p.
14. Matusевич I.S., Akh"yan A.M. *Sposob uprochneniya neobozhzhennoi kvartsevoi keramiki* [Method of hardening unfired quartz ceramics]. Certificate of authorship USSR, no. 1137091, 1985.

|   |   |
|---|---|
| <b>Евстропьев Сергей Константинович</b>   | – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, ОАО «ГОИ им. С.И. Вавилова», 192171, Санкт-Петербург, Россия, evstropiev@bk.ru   |
| <b>Волынкин Валерий Михайлович</b>        | – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, ОАО «НИТИОМ ВНЦ «ГОИ им. С.И. Вавилова», 192171, Санкт-Петербург, Россия, volynkin@yandex.ru   |
| <b>Шашкин Александр Викторович</b>        | – кандидат химических наук, начальник сектора, ОАО «НИТИОМ ВНЦ «ГОИ им. С.И. Вавилова», 192171, Санкт-Петербург, Россия, Shashkin2000@mail.ru   |
| <b>Дукельский Константин Владимирович</b> | – кандидат технических наук, доцент, доцент, Санкт-Петербургский государственный университет аэрокосмического приборостроения, 190000, Санкт-Петербург, Россия, KDukel@GOI.ru   |
| <b>Коробейников Анатолий Григорьевич</b>  | – доктор технических наук, профессор, профессор, Университет ИТМО, 197101, Санкт-Петербург, Россия; зам. директора по науке, Санкт-Петербургский филиал Федерального Государственного бюджетного учреждения науки Института Земного магнетизма, ионосферы и распространения радиоволн им.Н.В.Пушкова Российской академии наук (СПбФ ИЗМИРАН), 199034, Санкт-Петербург, Россия, Korobeynikov_A_G@mail.ru |
| <b>Sergei K. Evstropiev</b>               | – D.Sc., leading scientific researcher, Vavilov State Optical Institute, 192171, Saint Petersburg, Russia, evstropiev@bk.ru   |

- Valery M. Volynkin* – PhD, leading scientific researcher, Vavilov State Optical Institute, 192171, Saint Petersburg, Russia, volynkin@yandex.ru
- Alexander V. Shashkin* – PhD, Section head, Vavilov State Optical Institute, 192171, Saint Petersburg, Russia, Shashkin2000@mail.ru
- Konstantin V. Dukel'sky* – PhD, Associate professor, Associate professor, Saint Petersburg State University of Aerospace Instrumentation, 190000, Saint Petersburg, Russia, KDukel@GOI.ru
- Anatoly G. Korobeynikov* – D.Sc., Professor, ITMO University, 197101, Saint Petersburg, Russia; Deputy director for science, Pushkov Institute of Terrestrial Magnetism, Ionosphere and Radio Wave Propagation of the Russian Academy of Sciences St. Petersburg Branch (St.P. FIZMIRAN), 199034, Saint Petersburg, Russia, Korobeynikov\_A\_G@mail.ru
- Yury A. Gatchin* – D.Sc., Professor, Department head, ITMO University, 197101, Saint Petersburg, Russia, Gatchin@mail.ifmo.ru
- Vladimir I. Polyakov* – PhD, Associate professor, Associate professor, ITMO University, 197101, Saint Petersburg, Russia, v\_i\_polyakov@mail.ru

*Принято к печати 02.07.14*  
*Accepted 02.07.14*