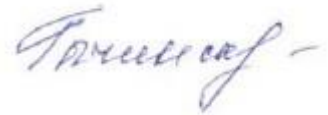


На правах рукописи



Тычинская Мария Сергеевна

**Исследование по совершенствованию технологии изготовления
крупногабаритных изделий на основе водных суспензий кварцевого стекла**

05.17.11 - Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2021

Работа выполнена в Государственном научном центре Российской Федерации Акционерном обществе «Обнинское научно-производственное предприятие «Технология» им. А.Г. Ромашина»

Научный руководитель: доктор технических наук
Харитонов Дмитрий Викторович,
заместитель директора научно-производственного комплекса по производственной деятельности – начальник цеха АО «Обнинское научно-производственное предприятие «Технология» им. А.Г. Ромашина»

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Брыков Алексей Сергеевич,
профессор кафедры «Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета)

кандидат технических наук
Иконников Константин Игоревич,
руководитель исследовательского центра специальной керамики ООО «НТЦ «Бакор»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов имени И.В. Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН)

Защита диссертации состоится «20» мая 2021 г. в ____ час. ____ мин. на заседании диссертационного Совета Д.002.060.04, созданного на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН по адресу: 119334, г. Москва, Ленинский проспект, д. 49.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИМЕТ РАН, на сайте ИМЕТ РАН <http://www.imet.ac.ru/ncd-4-15-546/news>. Автореферат диссертации размещен на сайте ИМЕТ РАН <http://www.imet.ac.ru> и на сайте ВАК <http://vak.ed.gov.ru/>.

Автореферат диссертации разослан _____ 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д.002.060.04,
кандидат геолого-минералогических наук



Ивичева С.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

В современном мире наблюдается постоянный рост требований к безопасности летательных аппаратов и их составных элементов. Вследствие усложнения конструктивных схем и роста скорости полета современных ракет, актуальной проблемой при их изготовлении является совершенствование существующей технологии и обеспечение высокого качества готовых изделий.

Одним из основных элементов высокоскоростных ракет является головной антенный радиопрозрачный обтекатель, который представляет собой конструкцию из радиопрозрачной оболочки и металлического шпангоута, соединенных между собой посредством адгезионного слоя. Главной задачей головного антенного обтекателя является защита антенного блока от воздействия внешних факторов. Кроме этого, обтекатель определяет тактико-технические характеристики ракеты и регулирует точность наведения на цель.

Ключевыми моментами при создании головных антенных обтекателей являются выбор материала радиопрозрачной части и обеспечение прочного и герметичного соединения радиопрозрачной оболочки с металлическим шпангоутом.

Ранее основным конструкционным материалом для ракет служил стеклопластик, однако в современных летательных аппаратах температура на поверхности обтекателя может достигать 2000 °С, что делает данный материал не пригодным для таких жестких условий эксплуатации. В настоящее время основными материалами для изготовления головных антенных обтекателей являются керамика и ситаллы. В последнее время керамика выходит на первый план, поскольку обладает высокими механическими характеристиками и эрозионной устойчивостью, а также высокой термостойкостью и низкой теплопроводностью. В частности, в качестве материала для изготовления крупногабаритных головных антенных обтекателей лидером является кварцевая керамика – материал, получаемый преимущественно из прозрачного и непрозрачного кварцевого стекла по керамической технологии. Термин «кварцевая керамика» был впервые предложен Ю.Е. Пивинским в 1967 году и стал общепринятым.

Значительный вклад в разработку технологии изготовления головных антенных обтекателей из кварцевой керамики и ее внедрение внесли Ю.Е. Пивинский, Е.И. Суздальцев, А.Г. Ромашин, М.Ю. Русин, А.И. Аноприенко и многие другие.

Несмотря на все преимущества керамического материала, главным недостатком является наличие случайного распределения дефектов (раковин, включений, микротрещин) в его структуре, которые оказывают негативное влияние на механические свойства керамики.

Кроме того, в случае кварцевой керамики важным требованием при изготовлении обтекателей является обеспечение однородности и высокого уровня физико-механических свойств материала. В частности, для исключения влияния на радиотехнические характеристики изделия и во избежание получения разных распределений толщины стенки по высоте, необходимо обеспечить однородность значений плотности кварцевой керамики по высоте изделия.

Герметичное и прочное соединение керамической оболочки и металлического шпангоута в конструкциях головных антенных обтекателей обеспечивается за счет использования кремнийорганического герметика в качестве эластичного адгезива. Такой подход позволяет избежать прорезывания отверстий в материале оболочки и сохранить ее целостность, в отличие от соединения посредством болтов и зажимов. Однако использование герметика требует поддержания высоких показателей прочностных характеристик клеевого соединения и полной герметичности готовых изделий.

Таким образом, повышение однородности и уровня физико-механических свойств кварцевой керамики, сокращение количества дефектов в структуре материала, а также увеличение прочностных характеристик клеевого соединения радиопрозрачной керамической оболочки с металлическим шпангоутом, несомненно, является актуальной задачей в современной оборонной промышленности.

Цель работы заключается в разработке методов совершенствования технологии изготовления головных антенных обтекателей из кварцевой керамики для повышения однородности и уровня физико-механических свойств керамического материала, сокращения количества дефектов и их точной идентификации в структуре материала, а также повышения прочности и герметичности соединения керамической оболочки с металлическим шпангоутом.

Для достижения поставленной цели были определены следующие **задачи**:

1. Разработать методику определения количественного содержания субмикрочастиц SiO_2 в шликере на основе кварцевого стекла и оценить их влияние на значения плотности заготовок из кварцевой керамики после обжига и вероятность возникновения трещин в изделиях.
2. Исследовать возможность вакуумирования шликера на основе кварцевого стекла с целью повышения однородности и уровня значений плотности керамического материала и сокращения количества раковин в его структуре.
3. Разработать методику визуально-оптического контроля оболочек из кварцевой керамики для своевременного выявления и устранения дефектов (раковин, трещин, включений) в процессе механической обработки.
4. Разработать технологию приготовления герметика «Виксинт У-2-28НТ» для повышения и стабилизации прочностных свойств клеевого соединения между керамической оболочкой и металлическим шпангоутом.

Научная новизна

1. На основе анализа физико-химических превращений субмикрочастиц SiO_2 в шликере на основе кварцевого стекла и данных по дзета-потенциалу системы выявлено влияние рН и продолжительности стабилизации шликера на вероятность возникновения трещин в изделиях из кварцевой керамики.
2. Установлено, что вакуумирование шликера возможно осуществлять в рамках технологии изготовления крупногабаритных изделий из кварцевой керамики для повышения однородности и уровня значений плотности керамического материала, а также для сокращения количества раковин в изделиях.
3. Показано, что для выявления и идентификации дефектов в структуре кварцевой керамики целесообразно использовать визуально-оптический метод, основанный на эффекте ослабления интенсивности светового потока при прохождении света через дефект в структуре материала. Разработана научно-обоснованная методика визуально-оптического контроля поверхности изделий из кварцевой керамики.
4. Установлено, что автоматический способ перемешивания герметика «Виксинт У-2-28НТ» в условиях вакуума позволяет добиться увеличения и стабилизации значений прочности клеевого соединения при сдвиге в системе кварцевая керамика-металл, а также сократить количество воздушных включений в структуре герметика после вулканизации. Впервые разработана технология приготовления герметика «Виксинт У-2-28НТ» в условиях вакуума для использования в качестве эластичного адгезива при соединении оболочки из кварцевой керамики с металлическим шпангоутом.

Новизна технических решений подтверждена тремя патентами Российской Федерации: № 2640778, 2018 г.; № 2661216, 2018 г.; № 2694116, 2019 г. Кроме того, по результатам работы соискателем подано две заявки на выдачу патентов Российской Федерации.

Практическая значимость работы

1. Разработаны рекомендации по регулированию технологических параметров приготовления шликера на основе кварцевого стекла, обеспечивающие снижение количества трещин при производстве головных антенных обтекателей (рН шликера в диапазоне 6-7, продолжительность стабилизации шликера 5-6 суток).
2. Установлено, что вакуумирование шликера на основе кварцевого стекла перед формованием крупногабаритных заготовок позволяет повысить уровень значений плотности керамического материала на $0,01 \text{ г/см}^3$ и улучшить ее однородность более, чем на 30 %, а также

сократить количество раковин в изделиях из кварцевой керамики за счет удаления воздуха из шликера.

3. Разработана методика визуально-оптического контроля изделий из кварцевой керамики на наличие дефектов (трещин, раковин, включений) в процессе механической обработки оболочек. Внедрение методики визуально-оптического контроля в технологический процесс производства головных антенных обтекателей из кварцевой керамики позволило уменьшить трудоемкость процесса механической обработки в 2 раза и сократить количество несоответствующей продукции на 13 %.

4. Разработана технология автоматического перемешивания компонентов герметика «Виксинт У-2-28НТ», внедрение которой в серийное производство головных антенных обтекателей из кварцевой керамики позволило добиться увеличения прочности клеевого соединения при сдвиге в системе кварцевая керамика-металл до 17 % и уменьшения разброса значений прочности на 37 %, а также сократить количество воздушных включений в структуре герметика после вулканизации.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Методика определения количественного содержания субмикрочастиц SiO_2 в шликере на основе кварцевого стекла.

2. Результаты исследования физико-химических превращений субмикрочастиц SiO_2 в шликере на основе кварцевого стекла и дзета-потенциала системы в зависимости от рН и длительности стабилизации шликера, оценка их влияния на значения плотности заготовок из кварцевой керамики после обжига и вероятность возникновения трещин в изделиях.

3. Результаты исследования возможности вакуумирования шликера на основе кварцевого стекла для повышения однородности и уровня значений плотности кварцевой керамики и сокращения количества раковин в керамическом материале.

4. Методика визуально-оптического контроля оболочек из кварцевой керамики для обнаружения структурных дефектов в материале и результаты ее опробования и внедрения в серийное производство головных антенных обтекателей из кварцевой керамики.

5. Технология автоматического перемешивания компонентов герметика «Виксинт У-2-28НТ» и результаты ее опробования и внедрения в серийное производство головных антенных обтекателей из кварцевой керамики.

Апробация и внедрение результатов работы

Основные результаты работы представлены на международных и всероссийских конференциях: Научно-технической конференции «Адгезионные материалы», г. Москва, 2016 г.; II Международной научно-технической конференции «Современные достижения в области клеев и герметиков: материалы, сырье, технологии», г. Дзержинск, 2016 г.; XXI Международной научно-технической конференции «Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов», г. Обнинск, 2016 г.; XVIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулёва «Химия и химическая технология в XXI веке», г. Томск, 2017 г.; III Всероссийской научной конференции с международным участием, посвященной 60-летию ИХТРЭМС ФИЦ КНЦ РАН «Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов», г. Апатиты, 2018 г.; 13-й Международной научно-технической конференции «Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка», г. Минск, 2018 г.; VII Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», г. Суздаль, 2018 г.; XX Международной научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке», г. Томск, 2019 г.; XXII Международной научно-технической конференции «Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов», г. Обнинск, 2019 г.; XII Всероссийском межотраслевом молодёжном конкурсе научно-технических работ и проектов «Молодежь и будущее авиации и космонавтики», г. Москва, 2020 г.

Результаты работы нашли применение в серийном производстве головных антенных обтекателей из кварцевой керамики в АО «ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина» (г. Обнинск).

Публикации

По материалам исследования опубликованы 7 работ в научных изданиях, рецензируемых Web of Science и Scopus, 3 патента на изобретения, а также тезисы 7 докладов на международных и всероссийских конференциях.

Объем и структура работы

Работа состоит из введения, шести глав, выводов, списка литературы и приложений.

Материал работы изложен на 137 страницах машинописного текста, содержит 19 таблиц, 38 рисунков и 17 формул. Список литературы включает 78 источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение

Актуальность данной диссертационной работы обоснована необходимостью улучшения физико-механических свойств кварцевой керамики, сокращения количества дефектов в ее структуре и увеличения прочностных характеристик клевого соединения радиопрозрачной керамической оболочки с металлическим шпангоутом в конструкциях головных антенных обтекателей. На основании актуальности сформулированы цель и задачи исследования, показана и аргументирована научная новизна работы и ее практическая значимость.

Глава 1. Обзор научной и патентной литературы

В данной главе приведен обзор существующих радиопрозрачных материалов и дана сравнительная характеристика их свойств. Показано, что кварцевая керамика занимает лидирующее место при производстве головных антенных радиопрозрачных обтекателей. Подробно рассмотрены особенности керамической технологии изготовления обтекателей, которые обуславливают возникновение дефектов в структуре кварцевой керамики, неоднородность физико-механических свойств по высоте изделий и сложность узла соединения керамической оболочки с металлическим шпангоутом с точки зрения конструкции. Сделан вывод о том, что необходимо не только исследовать возможность сокращения количества дефектов (трещин, раковин, включений) в керамическом материале, но и разработать точную методику их выявления и идентификации. Установлено, что при изготовлении изделий из кварцевой керамики имеет место неоднородность физико-механических свойств по высоте оболочки, в частности, плотность материала может значительно отличаться в торце и носке изделия. Для исключения влияния данного фактора на радиотехнические характеристики изделия и во избежание получения разных распределений толщины стенки по высоте необходимо обеспечить однородные значения плотности кварцевой керамики по высоте изделия. Показано, что существующая технология приготовления герметика «Виксинт У-2-28НТ» для соединения керамической оболочки и металлического шпангоута не обеспечивает стабильных высоких значений прочности клевого соединения при сдвиге, что может привести к разрушению конструкции обтекателя. Кроме того, в структуре герметика после вулканизации часто имеют место случаи образования воздушных включений, что снижает прочность и герметичность готовых изделий.

Глава 2. Методическая часть

Перечислены основные методы анализа: определение плотности шликера; определение рН шликера; определение условной вязкости шликера; определение относительной влажности шликера; определение содержания частиц размером $> 0,63$ мкм в шликере; определение кажущейся плотности сырца керамического материала; определение кажущейся плотности, открытой пористости и водопоглощения керамического материала; метод определения прочности клевого соединения при сдвиге в системе керамика-металл; титрование золя SiO_2 соляной кислотой в присутствии NaF ; метод высушивания золя SiO_2 до постоянной массы; метод определения прочности клевого соединения при сдвиге образцов; метод определения предела прочности керамического материала при статическом изгибе.

Глава 3. Исследование возможности сокращения количества трещин в изделиях из кварцевой керамики

По результатам анализа технологического процесса производства головных антенных обтекателей из кварцевой керамики показано, что одним из факторов, снижающих качество материала оболочки, является наличие трещин в структуре материала.

Возникновение трещин в изделиях может быть обусловлено как технологическими особенностями процесса их изготовления (операции формования и обжига), так и исходными параметрами шликера (рН, плотность, вязкость, время стабилизации). Из литературных данных известно, что в процессе помола кварцевого стекла в шликере образуется некоторое количество субмикрочастиц диоксида кремния (коллоидного компонента), которые оказывают значительное влияние на механическую прочность отливок. В рамках настоящего исследования выдвинуто предположение о том, что от содержания и физико-химического состояния данных частиц в шликере может зависеть вероятность образования трещин в структуре керамических заготовок.

Для оценки возможности сокращения количества трещин в изделиях из кварцевой керамики подтверждено образование в шликере субмикрочастиц SiO₂, разработана методика определения их количественного содержания в шликере и проведен анализ их влияния на свойства заготовок и образование в них трещин.

3.1. Разработка методики определения количественного содержания субмикрочастиц SiO₂ в шликере на основе кварцевого стекла

Для отделения субмикрочастиц SiO₂ от остальной части твердой фазы в шликере использовали центрифугу с частотой вращения ротора 3000 об/мин. Анализ микроструктуры коллоидного компонента показал, что структура равномерная, состоит из частиц неопределенной морфологии размером ~ 90-300 нм, что согласуется с литературными данными и подтверждает эффективность метода центрифугирования для отделения коллоидного компонента от более крупных частиц кремнезема в шликере на основе кварцевого стекла.

Концентрацию коллоидного компонента в шликере находили двумя методами – титрованием золя соляной кислотой в присутствии фторида натрия и методом высушивания до постоянной массы. На основе полученных данных определяли концентрацию коллоидного компонента, пересчитанную на весь объем шликера – приведенную концентрацию $\overline{C}_{\text{кк}}^{\text{нр}}$ (%).

3.2. Оценка влияния количественного содержания в шликере субмикрочастиц SiO₂ на плотность кварцевой керамики

Из каждой из анализируемых партий шликера были отформованы образцы, которые затем одновременно обжигали в печи при температуре 1260 °С в течение 2 ч. Результаты определения кажущейся плотности каждого из образцов приведены в таблице 1.

Таблица 1

Результаты определения кажущейся плотности образцов из кварцевой керамики после обжига

№ партии шликера	$\overline{C}_{\text{кк}}^{\text{нр}}$, %	Кажущаяся плотность γ , г/см ³	№ партии шликера	$\overline{C}_{\text{кк}}^{\text{нр}}$, %	Кажущаяся плотность γ , г/см ³
1	0,25	1,96	14	0,20	2,03
2	0,15	1,95	15	0,34	2,05
3	0,12	1,97	16	0,23	2,07
4	0,15	1,96	17	0,31	2,03
5	0,09	1,97	18	0,44	2,03
6	0,12	2,04	19	0,29	2,06
7	0,13	2,03	20	0,40	2,09
8	0,14	2,05	21	0,31	2,04

9	0,42	2,05	22	0,32	2,00
10	0,63	2,03	23	0,27	2,00
11	0,22	1,99	24	0,20	2,04
12	0,21	2,00	25	0,23	1,99
13	0,25	2,03	26	0,31	2,02

Установлено, что зависимость между содержанием в шликере коллоидного компонента и плотностью керамического материала после обжига отсутствует, поскольку, предположительно, концентрация высокодисперсных частиц кремнезема в шликере мала и практически не отличается для различных партий шликера. На следующем этапе проводили исследование влияния физико-химического состояния субмикрочастиц SiO_2 в суспензии кварцевого стекла на свойства керамического материала.

3.3. Оценка влияния физико-химического состояния субмикрочастиц SiO_2 в шликере на образование трещин в изделиях из кварцевой керамики

Водная суспензия частиц кварцевого стекла, содержащая частицы менее 0,3 мкм (субмикрочастицы), как правило, содержит в себе кремнезоль, представляющий собой смесь различных форм кремниевой кислоты. С физико-химической точки зрения состояние водной суспензии субмикрочастиц кварцевого стекла может быть описано схемой, представленной на рисунке 1.

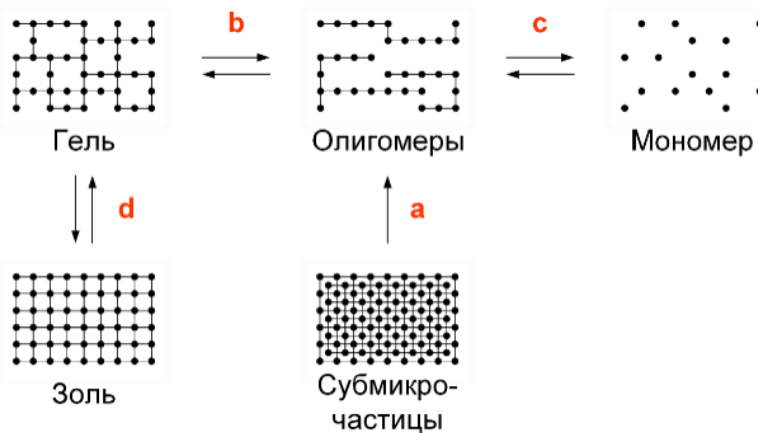


Рис. 1 – Схема физико-химических превращений, описывающих состояние водной суспензии субмикрочастиц кварцевого стекла: необратимая гидратация субмикрочастиц (а), обратимые гидролиз и поликонденсация (b, c), обратимые коагуляция и набухание геля без изменения молекулярной массы (d)

Согласно литературным данным, сдвиг в превращениях **a**, **b**, **c**, **d** зависит от pH системы. При $\text{pH} < 5$ скорости превращений **a**, **b** и **c** малы. Повышение pH смещает состояние системы вверх — в сторону равновесий $\text{гель} \xrightleftharpoons{\text{b}} \text{олигомеры} \xrightleftharpoons{\text{c}} \text{мономер}$. В то же время повышение pH влияет на равновесия **b** и **c** по горизонтали, смещая состояние системы вправо. Для кремнезоль с низкой концентрацией кремниевой кислоты (менее 650 моль/м^3) максимальная скорость гелеобразования наблюдается при pH от 5,5 до 6, одновременно это и условная граница возникновения тиксотропных свойств.

При $\text{pH} \geq 6$ состояние кремнезоля смещается в правую сторону, до равновесия **c** между олигомерами и низкомолекулярными формами кремниевой кислоты, вплоть до крайнего состояния — мономера кремниевой кислоты. Фактически состояние субмикрочастиц кварцевого стекла в жидком шликере полностью описывается превращениями **a**, **b** и **c**.

Для подтверждения схемы физико-химических превращений, описывающих состояние водной суспензии субмикрочастиц кварцевого стекла, на примере производства головных

антенных обтекателей были получены графические зависимости процента брака от значений рН шликера (рис. 2).

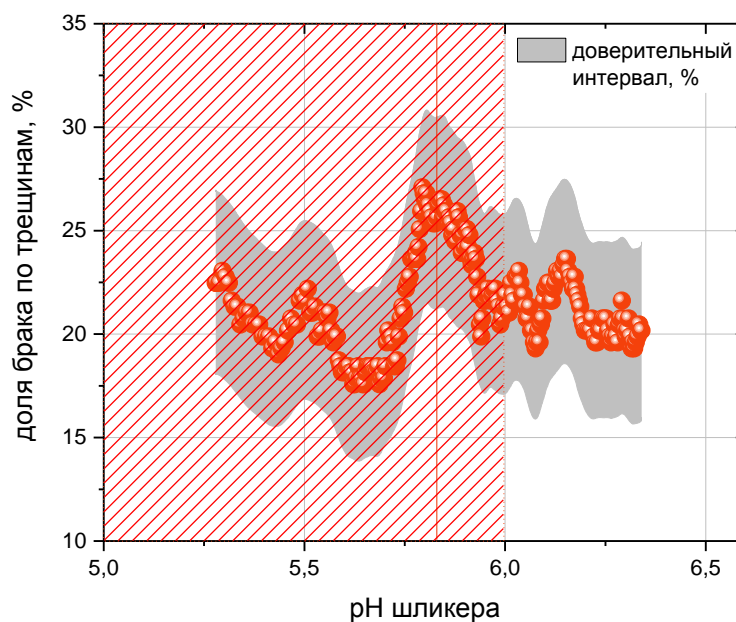


Рис. 2 – Зависимость среднего процента брака по трещинам изделий из кварцевой керамики от рН шликера, построенная по данным за двухлетний период (оптимальная область рН не заштрихована)

Наибольшие значения брака по трещинам на графике рассчитанной зависимости соответствуют неоптимальным значениям параметра. При этом максимум наблюдается при рН $\approx 5,83$ с шириной пика около 0,3. Очевидно, что оптимальные значения рН нужно искать среди значений левой и правой ветвей графика.

Узкий пик максимума брака по трещинам на кривой (рис. 2) при рН $\approx 5,83$ соответствует максимальной концентрации геля кремниевой кислоты, который может способствовать агрегации частиц шликера. Левое плечо кривой при рН $\leq 5,5$ на рис. 2 соответствует превращению **a** с преобладанием субмикрочастиц, не перешедших в кремнезоль. Правое плечо кривой при рН ≥ 6 соответствует равновесию **c** с преобладанием олигомеров и низкомолекулярных форм кремниевой кислоты. Применительно к исследуемому шликеру, максимальная концентрация олигомеров может наблюдаться при рН ≈ 6 . Таким образом, оптимальная для работы область рН – значения рН ≥ 6 , в частности, интервал от 6 до 7, который можно получить, используя для приготовления шликера деионизованную или дистиллированную воду.

Образование и устойчивость золя кремниевой кислоты зависят не только от рН среды, но и от механического воздействия на дисперсию. Технология приготовления шликера из кварцевого стекла включает в себя ротационное перемешивание шликера перед формованием изделий (стабилизацию шликера). Результаты анализа влияния продолжительности стабилизации шликера на процент брака по трещинам приведены на рисунке 3.

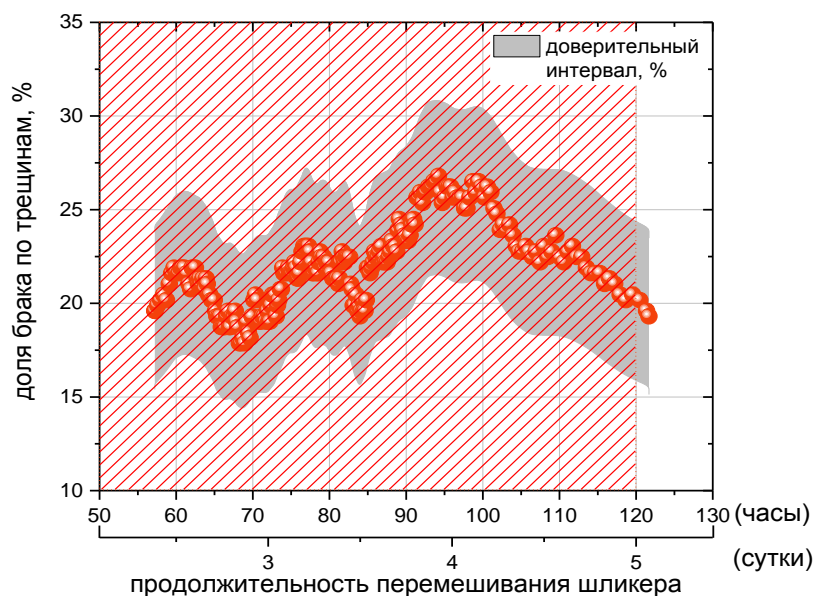


Рис. 3 – Зависимость среднего процента брака по трещинам изделий из кварцевой керамики от продолжительности стабилизации шликера по данным за двухлетний период (оптимальная продолжительность стабилизации не заштрихована)

Результаты анализа, так же, как и в случае рН шликера, могут быть объяснены присутствием в шликере кремнезоля. Воздействие механического поля (перемешивание) смещает состояние дисперсии субмикрочастиц кварцевого стекла (рис. 1) вверх и вправо, по аналогии с влиянием повышения рН. Такое поведение системы объясняется тем, что гидратация субмикрочастиц кварцевого стекла и гидролиз геля кремниевой кислоты лимитируется диффузией гидроксид-ионов. Это означает, что перемешивание ускоряет эти процессы и сдвигает состояние системы в сторону образования олигомеров и низкомолекулярных форм кремниевой кислоты (рис. 1).

Максимум на графике зависимости брака по трещинам от продолжительности ротационного перемешивания шликера (рис.3) может соотноситься с максимальным содержанием геля. Тогда левое плечо графика с продолжительностью перемешивания менее 3 суток соответствует превращению **a** (рис. 1) с преобладанием нерастворенных субмикрочастиц. Правое плечо графика с продолжительностью перемешивания 5 суток и более соответствует равновесию **b** (рис. 1) с преобладанием олигомеров и низкомолекулярных форм кремниевой кислоты. По аналогии с результатами анализа влияния рН шликера на брак по трещинам изделий, оптимальная продолжительность ротационного перемешивания шликера должна составлять не менее 5 суток, например, 5–6 суток.

Таким образом, для сокращения количества трещин в изделиях из кварцевой керамики выданы следующие рекомендации: использовать шликер на основе кварцевого стекла с рН в диапазоне от 6 до 7 и продолжительностью стабилизации 5-6 суток.

Глава 4. Исследование возможности повышения однородности значений плотности керамического материала и сокращения количества раковин в его структуре

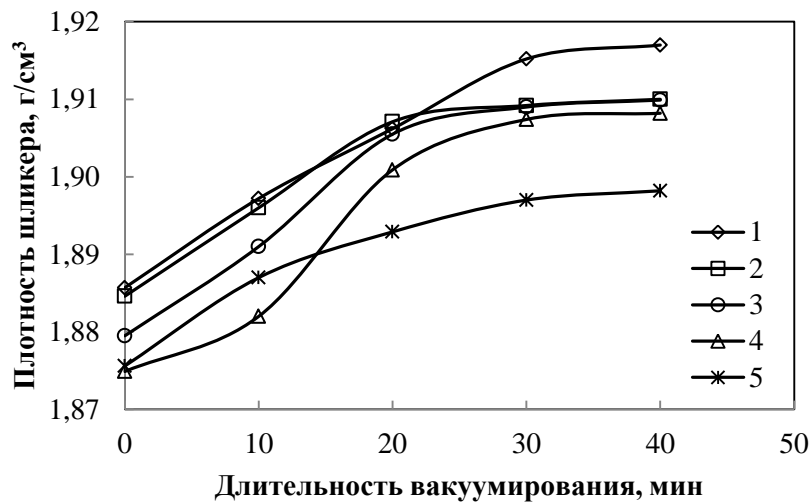
Одним из способов сокращения раковин в керамическом материале и повышения однородности и уровня значений плотности шликера в керамической промышленности является вакуумирование. При вакуумировании удаляется часть воздуха, который был захвачен во время приготовления шликера и последующем его перемешивании. Удаление воздуха обеспечивает некоторое повышение плотности отливки и препятствует образованию в ней раковин.

На первом этапе исследования проведена апробация метода и выбран режим вакуумирования шликера.

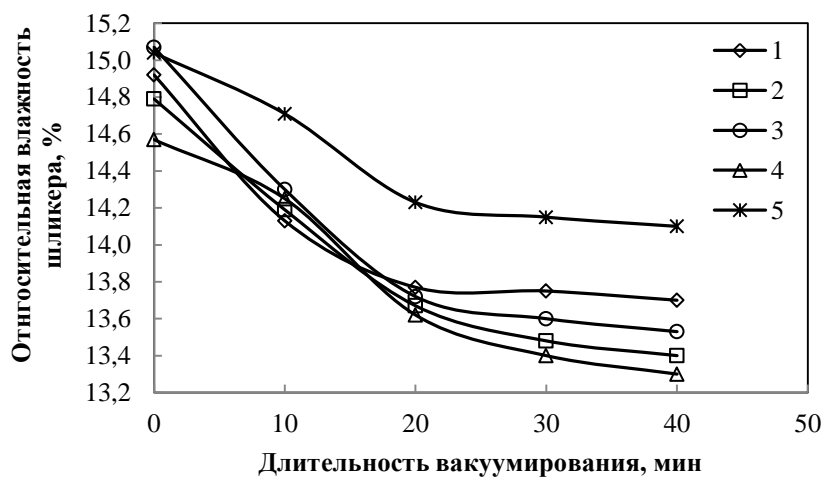
4.1. Апробация и подбор режима вакуумирования шликера

Вакуумирование шликера осуществляли в металлической емкости объемом 0,5 л при непрерывном механическом перемешивании. Время вакуумирования находилось в пределах 10-

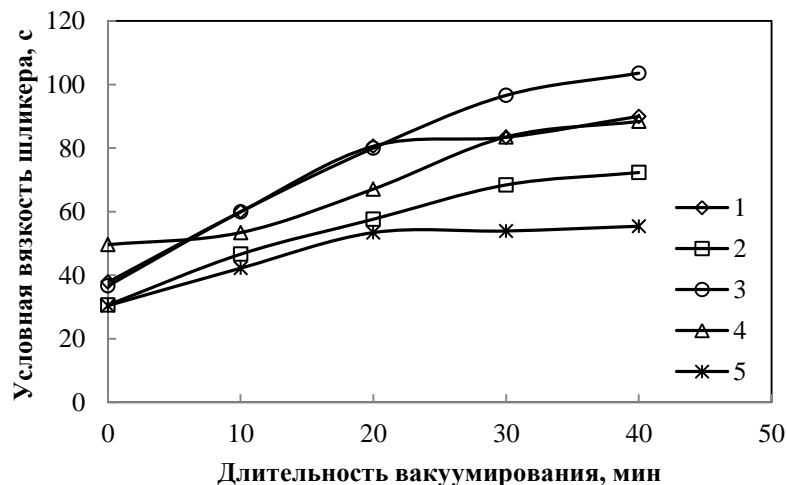
40 мин. На рисунке 4 представлено изменение плотности образцов и параметров шликера в зависимости от времени его вакуумирования.



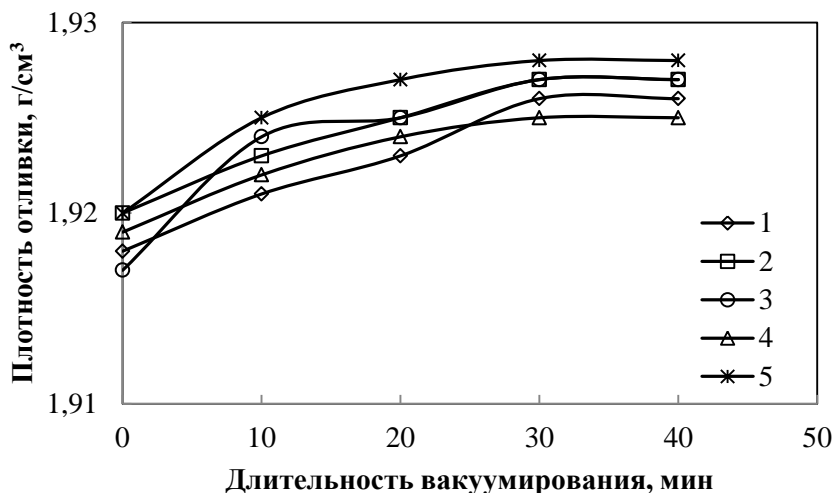
а



б



в



2

Рис. 4 – Изменение параметров партий шликера 1-5 и плотности отформованных образцов в зависимости от продолжительности вакуумирования: а – плотность шликера, г/см³; б – относительная влажность шликера, %; в – условная вязкость, с; г – плотность отливки, г/см³

Видно, что изменение свойств шликера происходит в первые 30 мин вакуумирования. За это время разность значений плотности и влажности до и после вакуумирования достигает 0,03 г/см³ и 1,6 %, соответственно. Плотность отливки при вакуумировании шликера повышается в среднем на 0,01 г/см³.

Таким образом, определено, что вакуумирование шликера следует проводить в течение 30 мин. Далее проведена оценка влияния вакуумирования шликера на плотность кварцевой керамики до и после обжига.

4.2. Оценка влияния вакуумирования шликера на свойства образцов из кварцевой керамики до и после обжига

Параллельно были отформованы 8 образцов (4 шт. - из шликера после вакуумирования, 4 шт. – из шликера без вакуумирования). Затем на 4 образцах (2 шт. - из шликера после вакуумирования, 2 шт. – из шликера без вакуумирования) определили плотность и пористость сырца, а оставшиеся 4 образца обожгли в печи при температуре 1265 °С в течение 2 часов. По результатам исследования установлено, что в случае вакуумирования керамический материал до обжига стал плотнее на 0,01 г/см³. Плотность обожженных образцов также увеличилась на 0,01 г/см³.

4.3. Оценка влияния вакуумирования шликера на плотность и пористость материала необожженных заготовок из кварцевой керамики

Шликер на основе кварцевого стекла после стабилизации был отвакуумирован на промышленной установке (максимальный объем емкости для вакуумирования – 30 л). Из шликера была отформована партия оболочек. Шликер подавали в гипсовую форму под давлением непосредственно из емкости, где происходило вакуумирование.

Выявлено, что в случае всех оболочек после вакуумирования плотность необожженного материала возрастает на 0,01 г/см³.

4.4. Оценка влияния вакуумирования шликера на плотность, пористость и водопоглощение материала заготовок из кварцевой керамики после обжига

Из шликера на основе кварцевого стекла параллельно были отформованы 2 оболочки (1 – без вакуумирования шликера, 2 – с вакуумированием шликера в течение 30 мин). Оболочки обожгли в печи при температуре 1265 °С в течение 2 часов, разрезали на сегменты по высоте и провели определение плотности, пористости и водопоглощения материала (таблица 2).

Таблица 2

Плотность, пористость и водопоглощение оболочек из кварцевой керамики по высоте после обжига в результате вакуумирования шликера

№ оболочки	Расстояние от торца, мм	Плотность, г/см ³		Пористость, %		Водопоглощение, %		
		По образцам	Среднее	По образцам	Среднее	По образцам	Среднее	
5 (без вакуумирования)	0-150	1,97	1,97	10,6	10,6	5,4	5,4	
		1,97		10,6		5,4		
	150-300	1,97	1,97	10,5	10,4	5,3	5,3	
		1,97		10,3		5,2		
	300-450	1,98	1,98	10,2	10,2	5,1	5,2	
		1,98		10,2		5,2		
	450-600	1,98	1,98	10,0	10,0	5,0	5,0	
		1,98		10,0		5,0		
	600-700	2,00	2,00	9,4	9,5	4,7	4,8	
		1,99		9,5		4,8		
	Среднее		1,98		10,1		5,1	
	6 (с вакуумированием)	0-150	1,98	1,98	9,9	9,9	5,0	5,0
1,98			9,9		5,0			
150-300		1,98	1,98	9,9	9,9	5,0	5,0	
		1,98		9,9		5,0		
300-450		1,98	1,99	9,9	9,8	5,0	5,0	
		1,99		9,7		4,9		
450-600		1,99	1,99	9,7	9,7	4,9	4,9	
		1,99		9,7		4,9		
600-700		1,99	2,00	9,4	9,3	4,7	4,7	
		2,00		9,2		4,6		
Среднее			1,99		9,7		4,9	

Как показал анализ, плотность материала после вакуумирования действительно возрастает на 0,01 г/см³, при этом разность значений плотности в торце и носке заготовки уменьшается более, чем на 30 %.

4.5. Оценка влияния вакуумирования шликера на прочность материала оболочек из кварцевой керамики и наличие в нем раковин

Вакуумирование шликера не повлияло на прочность при статическом изгибе ($\sigma_{изг.}$) кварцевой керамики. Однако разброс значений прочности в случае вакуумирования уменьшился на 0,2 кгс/мм², что свидетельствует о стабилизации значений $\sigma_{изг.}$

Далее был проведен визуально-оптический контроль оболочек на наличие раковин в структуре материала, по результатам которого дефектов ни в одной из оболочек обнаружено не было.

Таким образом, исследование показало, что вакуумирование шликера на основе кварцевого стекла непосредственно перед формованием изделий позволяет стабилизировать и повысить уровень значений плотности керамического материала, а также снизить его пористость и водопоглощение. Прочность кварцевой керамики при этом остается неизменной. Кроме того, поскольку раковин в оболочках после механической обработки обнаружено не было, вакуумирование шликера показало себя как эффективный способ для устранения дефектов внутри материала заготовок.

Глава 5. Разработка методики визуально-оптического контроля оболочек из кварцевой керамики для обнаружения структурных дефектов

Для обнаружения и идентификации дефектов в структуре кварцевой керамики необходимо использовать метод, позволяющий оперативно и с высокой точностью определять характер, размер и расположение дефектов. Этим требованиям удовлетворяет визуально-оптический способ анализа структурных дефектов, основанный на эффекте ослабления интенсивности светового потока при прохождении света через дефект в структуре материала.

Методика визуально-оптического контроля и специальные технические средства для ее осуществления были разработаны в рамках данного исследования.

На первом этапе проводили выявление дефектов вблизи наружной и внутренней поверхностей в проходящем оптическом излучении (рис. 5).

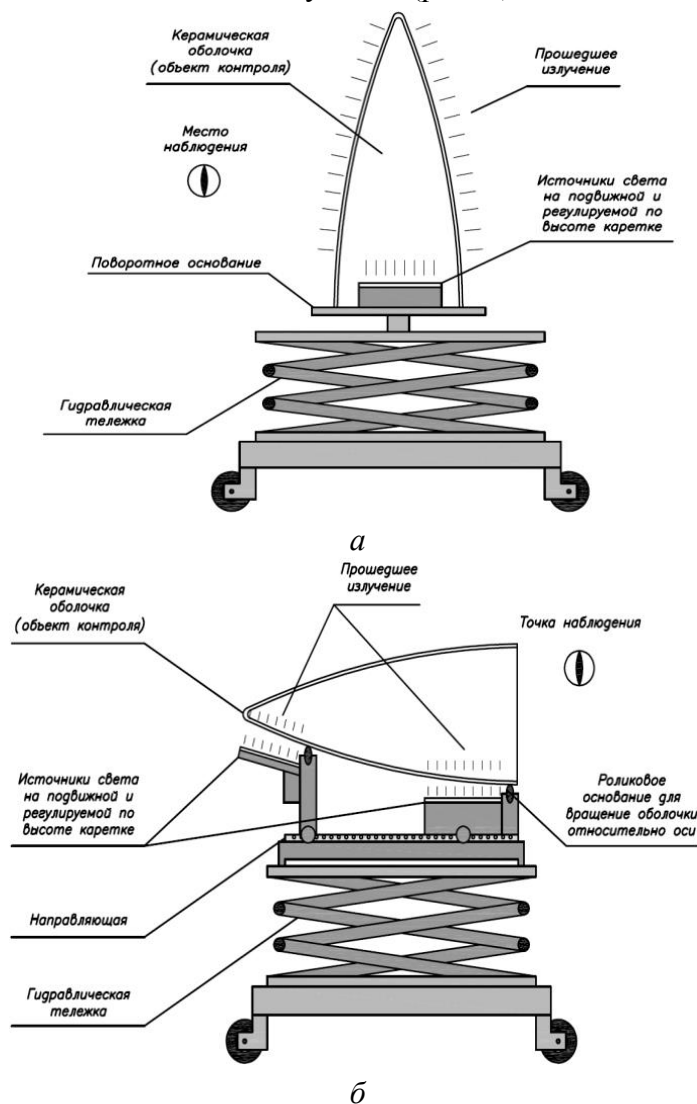


Рис. 5 – Схема контроля наружной (а) и внутренней (б) поверхностей в проходящем излучении

В случае выявления дефектов в проходящем свете проводили второй этап: анализ и отбраковку обнаруженного дефекта в отраженном свете (рис. 6).

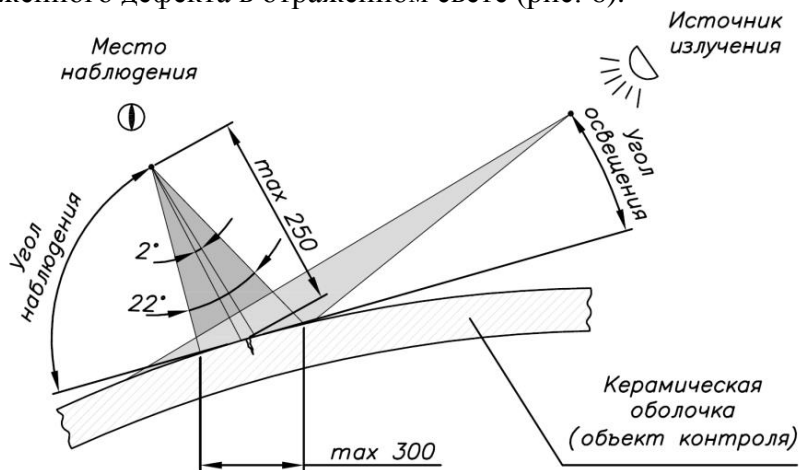


Рис. 6 – Схема контроля поверхности оболочки в отраженном излучении

Визуально-оптический контроль согласно разработанной методике проводили на этапе механической обработки оболочек – между операциями обработки внутренней и наружной поверхностей изделия. Такой подход позволил выявлять дефекты в тот момент, когда у стенки керамической оболочки еще есть запас по толщине за счет необработанной наружной поверхности, и, таким образом, есть возможность доработать и устранить дефекты при их наличии. В случае если дефект имеет критические размеры и не подлежит доработке, изделие сразу отправляется в брак и не передается на дальнейшие операции, что значительно сокращает трудоемкость и материальные затраты на его изготовление.

Установлено, что проведение промежуточного визуально-оптического контроля позволяет сократить количество несоответствующей продукции в процессе механической обработки на 13 %, вследствие своевременного обнаружения поверхностных дефектов и их устранения. При наличии на внутренней поверхности изделия дефектов, превышающих допустимые размеры и не поддающихся устранению, проведение визуально-оптического контроля позволяет сразу же забраковать изделие и не проводить лишнюю операцию механической обработки его наружной поверхности, что сокращает трудоемкость процесса механической обработки в 2 раза.

Методика успешно внедрена в серийное производство головных антенных обтекателей из кварцевой керамики.

Глава 6. Исследование возможности повышения и стабилизации прочностных свойств клеевого соединения между керамической оболочкой и металлическим шпангоутом

6.1. Анализ проблем при сборке головных антенных обтекателей на герметик «Виксинт У-2-28НТ»

По результатам анализа качества герметика и клеевого соединения керамической оболочки с металлическим шпангоутом выявлено, что в современном производстве головных антенных обтекателей из кварцевой керамики актуальной является проблема стабилизации прочности клеевых соединений конструкционных материалов, а также минимизации образования воздушных включений в структуре завулканизованного герметика, решение которой повысит качество клеевого соединения керамической оболочки с металлическим шпангоутом антенных обтекателей.

6.2. Разработка технологии автоматического перемешивания компонентов герметика «Виксинт У-2-28НТ»

Исходя из требований, предъявляемых к герметику «Виксинт У-2-28НТ», разработана установка для его автоматического перемешивания. Проблема неравномерного перемешивания герметика решена посредством использования фрезы особой конструкции, способной равномерно распределять герметик не только в объеме, но и по стенкам стакана. Проблема снижения прочности клеевого соединения вследствие образования воздушных включений в структуре герметика после вулканизации решена посредством использования вакуумной системы, которая позволяет избежать попадания воздуха в материал. Данные по прочности клеевого соединения при сдвиге образцов в случае использования вакуумной системы приведены в таблице 3.

Таблица 3

Данные по прочности клеевого соединения при сдвиге образцов в случае использования двух различных фрез для перемешивания

Место отбора пробы герметика	№ образца	Стандартная фреза	Фреза со скребком	Перемешивание под вакуумом
		$\tau_{сдв.}, \text{ кгс/см}^2$		
с фрезы	1	30,7	32,2	42,3
	2	32,9	31,5	41,9
со стенки стакана	3	герметик не застыл	33,7	40,7
	4	25,3	31,6	43,8

из основной массы	5	герметик не застыл	31,2	43,7
	6	31,2	33,7	42,2
Средние значения прочности		30,0 ± 1,2	32,3 ± 1,0	42,4 ± 1,2

Видно, что вакуумирование герметика позволило повысить прочность на 31 %.

На рисунке 7 приведены данные по прочности образцов, собранных параллельно в одни и те же дни с использованием двух различных способов перемешивания герметика. Видно, что прирост прочности в случае использования установки для перемешивания достиг 17 % (день № 7) по сравнению с образцами, собранными при тех же условиях с использованием ручного способа перемешивания, при этом разброс уменьшился по сравнению с ручным способом на 37 %.

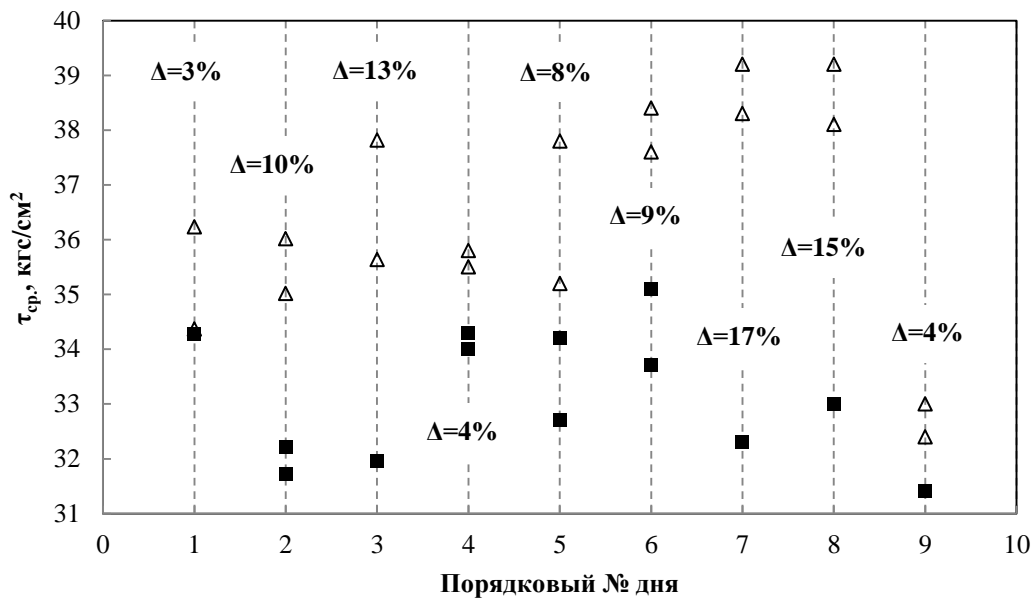


Рис. 7 – Данные по прочности клеевого соединения при сдвиге образцов, собранных в одинаковых условиях в одни и те же дни с использованием двух различных способов приготовления герметика - ручного (■) и автоматического (Δ)

Таким образом, в результате проведенного исследования разработана и внедрена в серийное производство головных антенных обтекателей установка для автоматического перемешивания герметика «Виксинт У-2-28НТ» в условиях вакуума, которая не только успешно справилась с поставленной задачей равномерного перемешивания компонентов герметика, но и позволила добиться увеличения прочности клеевого соединения в системе керамика-металл, а также сокращения количества пузырей воздуха в структуре герметика после вулканизации.

Выводы

1. На основе анализа физико-химических превращений субмикрочастиц SiO₂ в шликере на основе кварцевого стекла и данных по дзета-потенциалу системы выявлено влияние рН и продолжительности стабилизации шликера на вероятность возникновения трещин в изделиях из кварцевой керамики. Выявлено, что рН шликера в диапазоне 6-7, продолжительность стабилизации шликера 5-6 суток обеспечивают снижение количества трещин при производстве головных антенных обтекателей.

2. Установлено, что вакуумирование шликера на основе кварцевого стекла перед формованием крупногабаритных заготовок позволяет повысить уровень значений плотности керамического материала на 0,01 г/см³ и улучшить ее однородность более, чем на 30 %, а также

сократить количество раковин в изделиях из кварцевой керамики за счет удаления воздуха из шликера.

3. Показано, что для выявления и идентификации дефектов в структуре кварцевой керамики целесообразно использовать визуально-оптический метод, основанный на эффекте ослабления интенсивности светового потока при прохождении света через дефект в структуре материала. Разработана научно-обоснованная методика визуально-оптического контроля поверхности изделий из кварцевой керамики в процессе механической обработки.

4. Установлено, что автоматический способ перемешивания герметика «Виксинт У-2-28НТ» в условиях вакуума позволяет добиться увеличения и стабилизации значений прочности клеевого соединения при сдвиге в системе кварцевая керамика-металл, а также сократить количество воздушных включений в структуре герметика после вулканизации. Разработана технология приготовления герметика «Виксинт У-2-28НТ» в условиях вакуума для использования в качестве эластичного адгезива при соединении оболочки из кварцевой керамики с металлическим шпангоутом, внедрение которой в серийное производство головных антенных обтекателей из кварцевой керамики позволило добиться увеличения прочности клеевого соединения при сдвиге в системе кварцевая керамика-металл до 17 % и уменьшения разброса значений прочности на 37 %, а также сократить количество воздушных включений в структуре герметика после вулканизации.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Харитонов Д. В., Анашкина А. А., Моторнова (Тычинская) М. С. Проблемы использования герметика Виксинт У-2-28НТ для крепления изделий в системе керамика-металл // Огнеупоры и техническая керамика. — 2016. — № 4-5. — С. 41–46.

2. Харитонов Д. В., Анашкина А. А., Моторнова (Тычинская) М. С. Повышение надежности клеевого соединения в конструкциях керамических головных антенных обтекателей. Часть 1. Разработка автоматической технологии перемешивания компонентов герметика Виксинт У-2-28НТ в условиях вакуума // Огнеупоры и техническая керамика. — 2016. — № 10. — С. 40–44.

3. Харитонов Д. В., Анашкина А. А., Моторнова (Тычинская) М. С. Повышение надёжности клеевого соединения в конструкциях керамических головных антенных обтекателей. Часть 2. Оценка влияния кинематических параметров перемешивания герметика Виксинт У-2-28НТ на прочность клеевого соединения в системе керамика-металл // Огнеупоры и техническая керамика. — 2017. — № 6. — С. 10–12.

4. Харитонов Д.В., Анашкина А.А., Моторнова (Тычинская) М.С., Шмидт Л.А. Технологические аспекты приготовления кремнийорганического герметика Виксинт У-2-28НТ для использования в силовых конструкциях керамических изделий // Клеи. Герметики. Технологии. — 2018. — № 1. — С. 26–31.

5. Харитонов Д.В., Макаров Н.А., Анашкина А.А., Моторнова (Тычинская) М.С. Влияние высокодисперсных частиц SiO₂ на процесс спекания кварцевой керамики. Выбор режима обжига изделий из кварцевой керамики и понятие коллоидного компонента // Стекло и керамика. — 2018. — № 5. — С. 24–29.

Effect of highly disperse SiO₂ on the sintering of quartz ceramic: firing regime choice for quartz ceramic articles and the colloidal component concept / D. V. Kharitonov, N. A. Makarov, A. A. Anashkina, M. S. Motornova (Tychinskaya) // Glass and Ceramics. — 2018. — Vol. 75, №. 5-6. — P. 190–194.

6. Патент 2640778. Российская Федерация, МПК C08L83/04, C09J183/04, C09K3/10. Способ приготовления кремнийорганического герметика марки ВИКСИНТ: № 2016146969: заявл. 29.11.2016: опубл. 11.01.2018 / Д.В. Харитонов, М.Ю. Русин, А.А. Анашкина, М.С. Моторнова (Тычинская). – 6 с.

7. Патент 2661216. Российская Федерация, МПК B08B3/08, B08B7/00. Способ удаления кремнийорганического герметика марки ВИКСИНТ с поверхности перемешивающей

фрезы: № 2017133384: заявл. 25.09.2017: опубл. 13.07.2018 / Д.В. Харитонов, М.Ю. Русин, М.С. Моторнова (Тычинская), А.А. Анашкина, Р.С. Конкина. – 6 с.

8. Харитонов Д.В., Анашкина А.А., Моторнова (Тычинская) М.С., Лемешев Д.О. Влияние содержания коллоидного компонента в шликере на основе кварцевого стекла на процесс спекания кварцевой керамики // Стекло и керамика. — 2019. — № 5. — С. 16–20.

Effect of the colloidal content in slip based on quartz glass / D. V. Kharitonov, A. A. Anashkina, M. S. Motornova (Tychinskaya), D. O. Lemeshev // Glass and Ceramics. — 2019. — Vol. 76, №. 5-6. — P. 174–177.

9. Патент 2694116. Российская Федерация, МПК G01N15/02. Способ определения содержания высокодисперсного диоксида кремния в шликере на основе кварцевого стекла: № 2018127121: заявл. 23.07.2018: опубл. 09.07.2019 / Д.В. Харитонов, М.Ю. Русин, А.А. Анашкина, М.С. Моторнова (Тычинская). – 6 с.

10. Охлупин Ю.С., Моторнова (Тычинская) М.С., Харитонов Д.В., Анашкина А.А., Маслова Е.В. Влияние pH и продолжительности перемешивания шликера на выход брака по трещинам изделий из кварцевой керамики // Стекло и керамика. — 2020. — № 1. — С. 32–36.