

И. А. Чернышев^{1,2} (✉), Е. В. Маслова², д. т. н. Д. В. Харитонов^{1,2},
к. т. н. А. А. Анашкина^{1,2}

¹ ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», Москва, Россия

² АО «ОНПП «Технология» имени А. Г. Ромашина», г. Обнинск Калужской обл., Россия

УДК 666.3:514.51].017:66.046.4

ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА СПЕКАНИЕ И ФАЗОВЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ

Обобщены сведения о влиянии разных факторов на кристаллизацию изделий из кварцевой керамики при их термообработке. Выдвинуто предположение об образовании силикагеля в процессе печной сушки заготовок и о его влиянии на термообработку и качество конечного изделия.

Ключевые слова: кварцевая керамика, степень кристобалитизации, золь кремниевой кислоты, силикагель, газовая среда.

В настоящее время кварцевая керамика применяется во многих отраслях науки и техники. Уникальные тепло- и электрофизические свойства керамики, изготовленной из кварцевого стекла, определили ее ключевую позицию в аэрокосмической отрасли. Технология производства кварцевой керамики была сформулирована еще в середине XX в. и с тех пор остается неизменной.

Основными этапами технологии кварцевой керамики аэрокосмического назначения являются подготовка сырья, заключающаяся в приготовлении шликера одностадийным методом, и термообработка. Главная особенность керамики этого назначения — полное отсутствие кристаллизации. Такая структура приобретает в результате уплотнения и упрочнения в процессе термообработки, но предпосылки формируются на каждом этапе производства, начиная с выбора сырья.

Формирование структуры без кристаллизации — сложный процесс, который зависит от множества факторов. В настоящей статье обобщены и систематизированы экспериментальные результаты, полученные разными исследо-

вателями, и эмпирические данные реального производства кварцевой керамики.

МЕХАНИЗМ СПЕКАНИЯ КВАРЦЕВОЙ КЕРАМИКИ

Спекание — это результат термообработки отформованной заготовки в условиях, при которых возможно протекание диффузионных процессов. Первоочередным результатом спекания является упрочнение заготовки; в большинстве технологических процессах происходят также уплотнение и изменение некоторых физических свойств.

Так как в технологии изготовления некоторых видов изделий из кварцевой керамики важным фактором является аморфная структура, то сам процесс спекания проходит по так называемому механизму «вязкого спекания» (вязкого течения). Данная теория была сформулирована в середине XX в. Френкелем [1] и на протяжении многих лет дорабатывалась [2, 3]. В итоге сформировались два основных положения, отличающие вязкое течение от остальных механизмов спекания [2, 3]:

- спекание происходит вследствие переноса вещества по всему объему;
- границ зерен нет, следовательно, укрупнение и рост зерен невозможны.

Основной проблемой, возникающей при спекании аморфной кварцевой керамики, является процесс кристобалитизации, при котором ухудшаются как механические, так и электрофизические свойства, а также возрастает вероятность разрушения изделия из-за его объемных изменений.



И. А. Чернышев
E-mail: yamatokage777@gmail.com

ВЛИЯНИЕ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА И СПОСОБА ПОДГОТОВКИ СЫРЬЯ

Многочисленные исследования показали, что кристаллизация кварцевого стекла начинается при значительно более низкой температуре, чем температура начала полиморфных превращений диоксида кремния, протекающих по общепринятой схеме. В частности, авторы публикации [4] изучали влияние гранулометри-

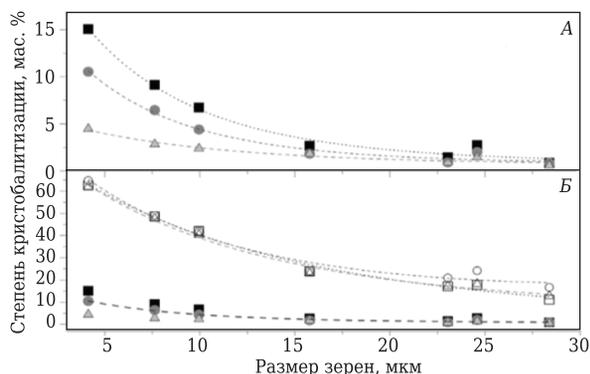


Рис. 1. Зависимость степени кристаллитизации образцов от способа подготовки пробы, температуры обжига и преобладающего размера зерен: А — 1200 °С; Б — 1200 °С (снизу) и 1300 °С (сверху). ■, □, — шликерно-литая заготовка; ●, ○, — — прессованная заготовка; Δ, ▲, - - - - — порошок

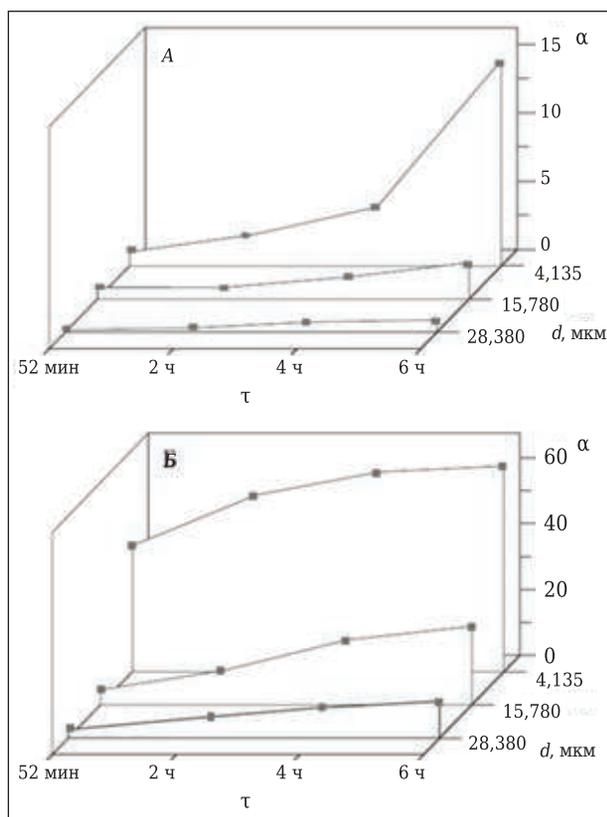


Рис. 2. Зависимости степени кристаллитизации α образца от среднего размера фракции d, длительности τ и температуры термообработки: А — 1200 °С; Б — 1300 °С [4]

ческого состава, методов формования образцов и длительности их термообработки на степень кристаллитизации (рис. 1, 2).

Из рис. 1, 2 можно сделать вывод, что чем меньше размер частиц кварцевого стекла, тем заготовка в большей степени склонна к образованию кристаллита. Заметная разница в степени кристаллитизации наблюдается также при разных методах формования. Это, предположительно, связано с площадью контакта частиц: чем плотнее расположены частицы, тем вероятнее образование кристаллической фазы. Повышенная степень кристаллитизации в шликерно-литых заготовках (см. рис. 1) обусловлена, скорее всего, присутствием дополнительного источника кислорода (подробнее этот аспект будет рассмотрен ниже).

ВЛИЯНИЕ ГАЗОВОЙ СРЕДЫ ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ

Некоторые исследователи показали, что определенную роль в образовании кристаллической фазы в кварцевой керамике играет газовая среда. Так, авторы статьи [5] пришли к выводу, что кислород влияет на кристаллизационную способность кварцевой керамики. Такое заключение было сделано при сравнении содержания кристаллической фазы при термообработке образцов в вакууме и в обычной атмосфере печи: в вакууме отмечались уменьшение содержания кристаллита на поверхности и его небольшое увеличение в объеме образцов, что объясняется отсутствием кислорода в печном пространстве. Такой же вывод сделан авторами публикации [6]: при нагреве кварцевого стекла до 1500 °С в атмосфере сухого азота и в глубоком вакууме наблюдалось полное отсутствие кристаллизации. Кроме того, было выдвинуто предположение о том, что кварцевое стекло имеет нестехиометрическое строение и его формулу можно представить в виде SiO_{2-x} . В таком случае процесс кристаллизации является следствием приведения кристаллической решетки к идеальному состоянию SiO_2 вследствие поступления кислорода извне.

Авторы публикации [7] пришли к такому же заключению, но, кроме того, получили данные о влиянии на заметное поверхностное образование кристаллической фазы избытка водорода и оксида углерода.

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ НА ОБРАЗОВАНИЕ КРИСТОБАЛИТА

Множество исследований, связанных с процессом кристаллизации керамики на основе кварцевого стекла, показали ожидаемое отсутствие тридимита и образование кристаллита в качестве кристаллической фазы. Основными при-

месями, которые приводят к кристаллизации, являются оксиды щелочных и щелочноземельных металлов. Результаты подробного исследования на эту тему приведены в публикации [8]. Степень влияния оксида и его содержания на кристаллизационную способность кварцевого стекла показана на рис. 3.

Кроме того, отмечено [8], что при наличии в материале 0,03 % Na₂O и 0,15 % Al₂O₃ кристаллизация отсутствует, а при добавлении смесей оксидов щелочных и щелочноземельных металлов с оксидом алюминия кристаллизационная способность материала уменьшается. Авторы статьи [9] подтверждают эти результаты и связывают интенсификацию кристаллизации с образованием легкоплавких расплавов, которые кристаллизуются сами и в дальнейшем могут стать источниками центров кристаллизации.

Авторы публикации [10] изучали влияние оксидов редкоземельных элементов на образование кристобалита и установили, что оксиды La₂O₃, Nb₂O₅, Er₂O₃ и Yb₂O₃ уменьшают кристаллизационную способность материала. Кроме того, было отмечено, что добавка 2 % Yb₂O₃ чистой 99,9 % значительно ингибирует процесс кристаллизации.

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ СЫРЬЯ

В настоящее время для производства сырья из плавного кварца применяют технологические процессы, разработанные еще в середине XX в. Каждый из методов обеспечивает получение сырьевых материалов с требуемыми характеристиками, но у каждого из них есть свои достоинства и недостатки [7]. Принципиально методы делятся на плавку в электрических печах и газопламенную плавку. Электрические методы при этом подразделяются на вакуум-атмосферный и вакуум-компрессионный, при котором плавление происходит под давлением инертного (для данного процесса) газа.

Ранее было отмечено, что для производства стекла используют кварц высокого качества с содержанием SiO₂ не менее 99,9 %. Немаловажную роль в электрической плавке играет также качество графитовых тиглей. Фактором, отрицательно влияющим на спекание керамики, может стать углерод, который поступает из некачественных тиглей, или кремний, который может восстанавливаться углеродом и в дальнейшем стать центром кристаллизации.

При производстве сырья газопламенным способом важно качество кварца. Однако при использовании кислородно-водородного пламени возникает гидратированная пленка на поверхности и в меньшей степени в объеме трубки или цилиндра из кварцевого стекла, которая

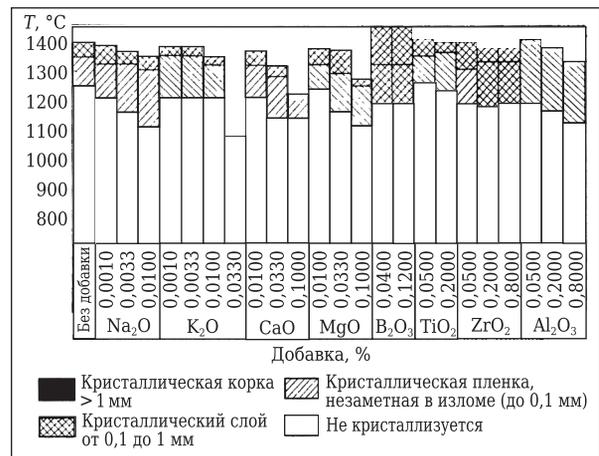


Рис. 3. Влияние оксидов на кристаллизационную способность кварцевого стекла [8]

диссоциирует с разрушением кремнекислородной цепочки, прикрепляя в зоне разрыва гидроксильную группу.

Как отмечено ранее, наличие источников кислорода обеспечивает образование более идеальной структуры кристаллической решетки и при обжиге керамики приводит к ее кристаллизации.

ВЛИЯНИЕ ПРОИСХОЖДЕНИЯ ДИСПЕРСИОННОЙ СРЕДЫ

На данный момент в открытых источниках отсутствуют исследования, касающиеся влияния непосредственно происхождения или состава дисперсионной среды на спекание технической кварцевой керамики. В некоторых научных работах можно встретить лишь выводы, сделанные в результате изучения других факторов.

Отправной точкой исследований, каким-либо образом связанных с этой областью, является неоднократно подтвержденное образование золя кремниевой кислоты в процессе мокрого измельчения кварцевого стекла. Из изучения доступных материалов можно сделать вывод, что влияния непосредственно кремниевой кислоты на спекание кварцевой керамики не наблюдается. Однако в некоторых научных работах, связанных с этим направлением исследований, присутствует один фактор, который может оказаться решающим в изучении влияния происхождения или состава дисперсионной среды. Этот фактор — полимеризация кремниевой кислоты с образованием силикагеля. Силикагель — высушенный гель, образующийся из перенасыщенных растворов кремниевой кислоты при pH > 5÷6 и нагревании до 150–200 °C [11, 12]. В технологии технической кварцевой керамики используется режим обжига, предусматривающий сушку изделий как раз при

температуре около 200 °С продолжительностью примерно 2 ч. Исходя из этого, можно утверждать, что при этом возможно образование силикагеля.

Авторы публикации [13] обобщают результаты исследований, касающихся влияния происхождения и состава воды на структуру силикагеля. Можно сделать следующий общий вывод: дистиллированная или подкисленная вода создает на поверхности частиц силикагеля гидрофильный слой, который препятствует агрегации частиц, а обратный эффект наблюдается при использовании водопроводной или дистиллированной воды с растворенным в ней бикарбонатом кальция концентрацией, соответствующей водопроводной.

Исходя из вышеизложенного и существующих данных о попытке использования для производства изделий в качестве дисперсионной среды дистиллированной воды, можно предположить, что в процессе печной сушки*, действительно, происходит полимеризация кремниевой кислоты с образованием силикагеля, который способствует упрочнению сырца и улучшению процесса спекания.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При термообработке заготовок из кварцевого стекла при производстве некоторых видов керамики важно отсутствие кристаллизации. При этом возникают трудности в поиске информации о причинах кристаллизации, так как даже в специализированной литературе может отсутствовать какой-либо фактор. В настоящей статье рассмотрены наиболее важные из них:

- влияние фракционного состава, способа подготовки проб и длительности термообработки. Высокодисперсные частицы, мокрый способ подготовки проб и продолжительный обжиг увеличивают вероятность и степень кристаллизации аморфной структуры;

Библиографический список

1. **Frenkel, J. J.** Viscous flow of crystalline bodies under the action of surface tension / *F. F. Frenkel* // *J. Phys. (Moscow)*. — 1945. — Vol. 9. — P. 385–391.
2. **Kang, S. J. L.** Sintering: densification, grain growth and microstructure / *S. J. L. Kang*. — Elsevier : Oxford, 2005. — 266 p.
3. **Rahaman, M. N.** Sintering of ceramics / *M. N. Rahaman*. — Boca Raton : CRC Press, 2007. — 388 p.
4. **Pagliari, L.** A kinetic study of the quartz-cristobalite phase transition / *L. Pagliari, M. Dapiaggi, A. Pavese, F.*

* В технологии кварцевой керамики, осуществляемой на предприятии, различают сушку на воздухе при комнатной температуре и сушку в печи на остаточном тепле (Примеч. авт.).

- влияние газовой среды при термообработке. Установлено, что в кислородной среде (высокая влажность или избыток кислорода) и в восстановительной среде возрастает вероятность образования кристаллической фазы и ее содержание увеличивается;

- влияние примесей на образование кристаллической фазы. Наиболее активно кристаллизация происходит в присутствии примесей оксидов щелочных и щелочноземельных металлов, в то время как оксид алюминия и оксиды редкоземельных элементов уменьшают кристаллизационную способность материала;

- влияние способа получения сырья для производства кварцевой керамики на основе кварцевого стекла. Установлено, что при электроплавке возникает вероятность загрязнения углеродом или восстановившимся кремнием. Газопламенный метод закладывает основу для возникновения кристаллизации при термообработке керамики.

Сделано предположение, что в процессе сушки образуется силикагель разной структуры. В зависимости от условий образования он может обеспечивать дополнительное уплотнение материала, что приводит к его кристаллизации, а при высокотемпературной обработке — разрушаться с образованием кремния, который является центром кристаллизации. Кроме того, силикагель может выступать в качестве дополнительного источника кислорода. С другой стороны, силикагель может обеспечивать дополнительную прочность изделия после печной сушки.

Факт образования силикагеля и его вероятное влияние при термообработке не описаны ни в одном из открытых источников. Более того, в исследованиях, находящихся в открытом доступе, нет и намека на эти предположения. Поэтому в дальнейшем решено исследовать влияние непосредственно силикагеля на спекание аморфной кварцевой керамики.

Francescon // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2013. — Vol. 33. — P. 3403–3410.

5. **Suzdal'tsev, E. I.** Fabrication of high-density quartz ceramics: Research and practical aspects. Part 3. Sintering of quartz ceramics / *E. I. Suzdal'tsev* // *Refract. Ind. Ceram.* — 2005. — Vol. 46, № 5. — P. 384–390.

Суздальцев, Е. И. Научные и практические основы получения высокоплотной кварцевой керамики. Часть 3. Спекание кварцевой керамики / *Е. И. Суздальцев* // *Новые огнеупоры*. — 2005. — № 10. — С. 60–67.

6. **Боганов, А. Г.** Закономерности кристаллизации и природа кварцевого стекла / *А. Г. Боганов, В. С. Руденко, Г. Л. Башнина* // *Неорганические материалы*. — 1966. — Т. 2, № 2. — С. 363–379.

7. **Ботвинкин, О. К.** Кварцевое стекло / *О. К. Ботвинкин, А. И. Запороцкий*. — М. : Стройиздат, 1965. — 259 с.

8. **Кинд, Н. Е.** Влияние различных добавок на свойства непрозрачного плавленого кварца / Н. Е. Кинд, Г. А. Махлина // Стеклообразное состояние. Тр. третьего Всесоюзного совещания, Ленинград, 1960. — С. 331–334.

9. **Суздальцев, Е. И.** Научные и практические основы получения высокоплотной кварцевой керамики. Часть 1. Основные сведения о кварцевом стекле и кварцевой керамике / Е. И. Суздальцев // Новые огнеупоры. — 2005. — № 8. — С. 48–54.

10. **Ma, Fei.** Effect of rare earth nano-oxide on sintering and crystallization of fused quartz ceramic materials / Fei Ma, Zhifa Wang, Jinglong Bu [et al.] // Adv. Mater. Res. — 2010. — Vol. 97–101. — P. 880–883.

11. Интернет-портал Chem.ru [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://chem.ru/silikagel.html>.

12. **Хабабутдинов, Д. А.** Характеристика сорбционных свойств адсорбентов на основе силикагелей / Д. А. Хабабутдинов, Ф. В. Новиков // Worldscience: problems and innovations. Сб. статей победителей VII международной научно-практической конференции, 2017. — С. 25–27.

13. **Неймарк, И. Е.** Силикагель, его получение, свойства и применение / И. Е. Неймарк, Р. Ю. Шейнфайн. — Киев : Наукова думка, 1973. — 200 с. ■

Получено 08.10.21

© И. А. Чернышев, Е. В. Маслова,
Д. В. Харитонов, А. А. Анашкина, 2022 г.

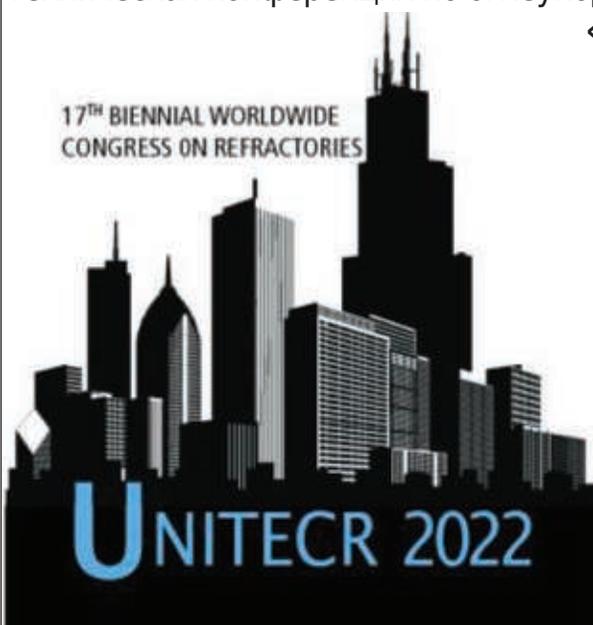
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

UNITECR 2022 — 17-й всемирный конгресс и объединенная международная техническая конференция по огнеупорам

«Огнеупоры как глобальная отрасль»

17TH BIENNIAL WORLDWIDE
CONGRESS ON REFRACTORIES

15–18 марта 2022 г.
Чикаго, США



Тезисы докладов принимаются по основным темам:

- Огнеупоры:
 - для черной металлургии
 - для стекольной промышленности
 - для цветной металлургии
 - для цементной промышленности
 - для нефтехимических процессов
 - для сжигания отходов
- Сырье
- Экологическая устойчивость и переработка
- Достижения в области производства, установок и оборудования
- Огнеупорные инженерные системы и дизайн
- Новые разработки
- Базовая наука
- Энергосбережение и изоляция
- Тестирование огнеупоров
- Образование
- Применение промышленных огнеупоров
- Кооперация среди клиентов, производителей и исследователей

ceramics.org