

Д. т. н. Е. И. Суздальцев (✉), А. С. Ермолаев

ОАО «Обнинское научно-производственное предприятие «Технология»,
г. Обнинск Калужской обл., Россия

УДК 666.266.6

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА СПЕКАНИЯ МАТЕРИАЛА ИЗ ЗАКРИСТАЛЛИЗОВАННЫХ ОТЛИВОК, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ СЛИВОВ ЛИТИЙАЛЮМОСИЛИКАТНОГО СТЕКЛА ПОСЛЕ ФОРМОВАНИЯ

Проведены исследования механизма спекания материала из закристаллизованных при 850 °С в течение 2 ч отливок, полученных из сливов литийалюмосиликатного стекла после формования. Рассчитана кажущаяся энергия активации спекания материалов ОТМ-357, 357-С, ОТМ-357-О, которая составила 65±15, 155±15 и 245±15 ккал/моль соответственно.

Ключевые слова: стеклокерамика, литийалюмосиликатное стекло, линейная усадка, энергия активации, плотность, пористость, водопоглощение.

В настоящее время в ОНПП «Технология» используются керамические технологии получения изделий из стеклокерамики ОТМ-357 и ОТМ-357-О (основная фаза β-сподумен) [1–4]. В соответствии с этими технологиями изделия получают шликерным литьем в гипсовые формы. Шликер готовят из крупки аморфного литийалюмосиликатного (LAS) стекла (материал ОТМ-357) и из предварительно закристаллизованной крупки или из боя бракованных после обжига изделий (материал ОТМ-357-О). Предварительную кристаллизацию крупки LAS стекла проводят при 1170–1250 °С в течение 4–8 ч.

В работах [5, 6] была показана возможность получения материала из закристаллизованных при 850 °С в течение 2 ч отливок, полученных из сливов LAS стекла после формования, для изготовления заготовок и их последующего спекания при 1250 °С с выдержкой от 2 до 5 ч (357-С). Материал 357-С имеет стабильный фазовый состав в виде твердого раствора β-сподумена и рутила и близкие к нулю значения пористости и водопоглощения.

Материалы ОТМ-357, ОТМ-357-О и 357-С имеют близкие свойства, несмотря на то что их получают из разного исходного сырья: аморфного LAS стекла, закристаллизованных бракованных изделий (1250 °С в течение 4–6 ч) и закристаллизованных при 850 °С в течение 2 ч отливок, полученных из сливов LAS стекла после формования. Возможно, формирование близких свойств материалов связано с особенностями механизмов их спекания и тем, что окончательная максимальная температура

термообработки одинаковая и составляет 1250 °С. Поэтому исследование механизмов спекания данных материалов актуально.

В работе [3] был детально изучен механизм спекания материала ОТМ-357-О и рассчитана кажущаяся энергия активации спекания по формуле $\tau = K \cdot \exp(E/RT)$,

где τ — время, необходимое для достижения определенной степени уплотнения; K — константа, зависящая от свойств спекаемого материала и выбранного значения пористости; E — кажущаяся энергия активации спекания; R — универсальная газовая постоянная; T — температура. Кажущаяся энергия активации спекания материала ОТМ-357-О составила 128 ккал/моль*. В данной работе в соответствии с работой [7] был сделан вывод: близкие значения кажущейся энергии активации спекания материала ОТМ-357-О (128 ккал/моль) и аморфного кварцевого порошка (144 ккал/моль) показывают, что преобладающим механизмом спекания материала ОТМ-357-О является вязкое течение.

Таким образом, цель настоящей работы — исследование механизма спекания материала 357-С и его сравнение с механизмами спекания материалов ОТМ-357, ОТМ-357-О.

Для достижения поставленной цели и получения возможности сравнивать механизмы спекания материалов ОТМ-357, ОТМ-357-О и 357-С были изготовлены методом шликерного литья заготовки из аморфного LAS стекла, закристаллизованных бракованных изделий (1250 °С в течение 4–6 ч) и закристаллизованных при 850 °С в течение 2 ч отливок, полученных из сливов LAS стекла после формования соответственно. На полученные заготовки кажущейся плотностью 2,078, 2,230 и 2,108



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

* 1 ккал = 4,2 кДж.

г/см³ и пористостью 15,2, 15,9 и 14,0 % соответственно были нанесены риски для определения линейной усадки. Разные величины плотности заготовок связаны с тем, что для их формирования используется разное исходное сырье: аморфное LAS стекло, закристаллизованное LAS стекло со структурой твердого раствора β-сподумена и закристаллизованное LAS стекло со структурой твердого раствора β-эвкрипитита.

Заготовки из каждого материала термообработывали вместе при 1200, 1225 и 1250 °С с выдержкой 1, 2, 4 и 8 ч.

Для определения керамических показателей (кажущейся плотности, пористости, водопоглощения и линейной усадки) использовали стандарт-

ные методы, приборы и установки. Результаты представлены на рис. 1–4.

Анализ свойств обожженных заготовок показал, что материалы ОТМ-357, 357-С и ОТМ-357-О имеют разную кинетику уплотнения. При 1250 °С материалы ОТМ-357, 357-С и ОТМ-357-О спекаются до плотности 2,47, 2,46–2,49, 2,47–2,52 г/см³ соответственно, при этом их закрытая пористость и водопоглощение близки к нулю.

При 1250 °С с выдержкой 8 ч материалы ОТМ-357, 357-С и ОТМ-357-О достигают разной степени уплотнения (усадка составляет 6,2, 5,6 и 4,3 %) и разной плотности — 2,47, 2,49 и 2,52 г/см³ соответственно.

В соответствии с работой [3] в данной работе был произведен расчет кажущейся энергии ак-



Рис. 1. Зависимость кажущейся плотности материалов ОТМ-357 (а), 357-С (б) и ОТМ-357-О (в) от температуры (указана на кривых, °С) и продолжительности обжига

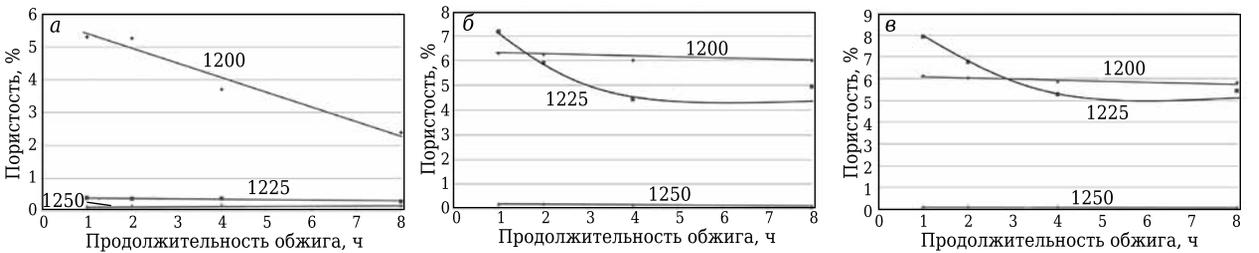


Рис. 2. Зависимость пористости материалов ОТМ-357 (а), 357-С (б) и ОТМ-357-О (в) от температуры (указана на кривых, °С) и продолжительности обжига

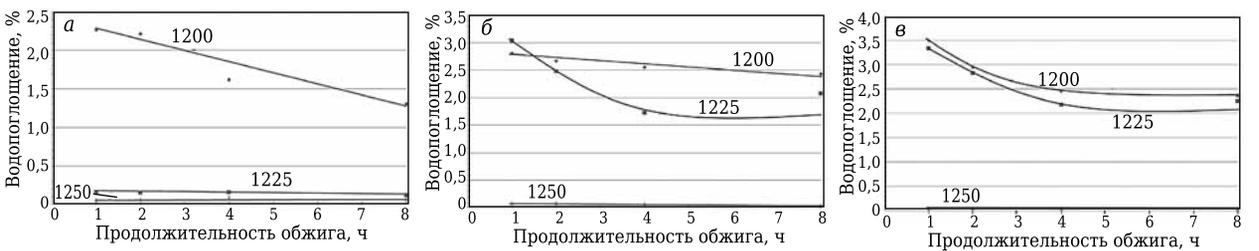


Рис. 3. Зависимость водопоглощения материалов ОТМ-357 (а), 357-С (б) и ОТМ-357-О (в) от температуры (указана на кривых, °С) и продолжительности обжига

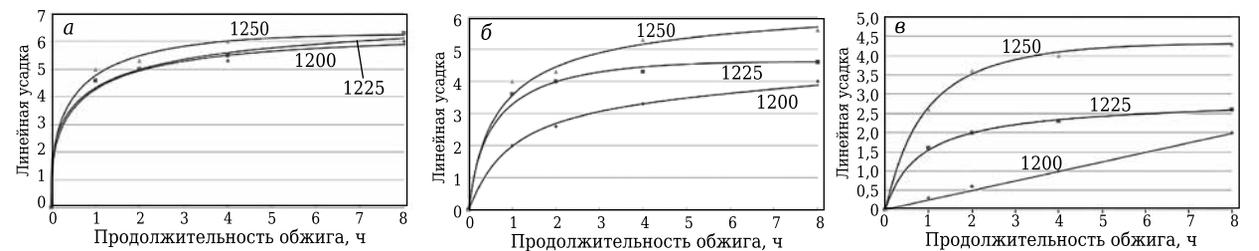


Рис. 4. Зависимость линейной усадки $\Delta L/L$ материалов ОТМ-357 (а), 357-С (б) и ОТМ-357-О (в) от температуры (указана на кривых, °С) и продолжительности обжига

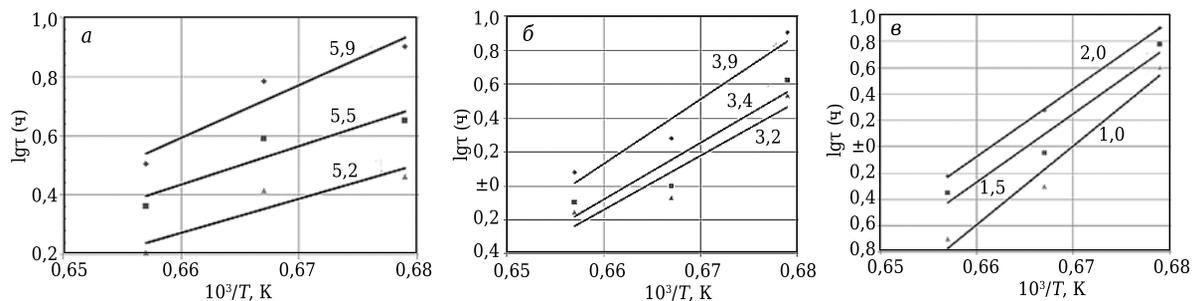


Рис. 5. Зависимость $\lg\tau$ от $1/T$ для материалов ОТМ-357 (а), 357-С (б) и ОТМ-357-О (в) с различной линейной усадкой (указана на кривых, %)

тивации по формуле $\tau = K \cdot \exp(E/RT)$. Для этого были построены зависимости $\lg\tau$ от $1/T$ (рис. 5) для произвольно выбранных трех значений линейной усадки и по наклону прямых вычислена кажущаяся энергия активации спекания материалов ОТМ-357, 357-С и ОТМ-357-О, значения ее составили 65 ± 15 , 155 ± 15 и 245 ± 15 ккал/моль соответственно. Величины кажущейся энергии активации рассматриваемых материалов значительно различаются, что свидетельствует о взаимосвязи спекания материалов с предысторией получения исходных заготовок. Возможно, это связано с тем, что исходное содержание аморфной и кристаллической фаз, значения плотности и пористости заготовок были разными. Это и определило различную кинетику уплотнения материалов при спекании. В то же время интервал полученных значений кажущейся энергии активации материалов свидетельствует о том, что вне зависимости от состояния исходного материала механизм

спекания является вязкое течение. При этом чем больше исходное содержание аморфной фазы LAS стекла в заготовках, тем меньше кажущаяся энергия активации спекания материала.

Рассчитанная в настоящей работе кажущаяся энергия активации для материала ОТМ-357-О (245 ккал/моль) значительно отличается от энергии активации, рассчитанной в работе [3] (128 ккал/моль). В соответствии с полученными результатами работы и данными, приведенными в статье [3], материал ОТМ-357-О достигает разной степени уплотнения (усадка 4,3 и 6,9 %) при сравнимой конечной плотности (2,51–2,52 г/см³). Это лишний раз подтверждает влияние исходного состояния заготовок на процесс спекания.

Результаты проведенного исследования свидетельствуют о необходимости более внимательного отношения к подходу определения технологии обжига изделий с учетом влияния исходного состояния заготовок.

Библиографический список

1. Пивинский, Ю. Е. Кварцевая керамика и огнеупоры : справочное издание. В 2 т. Т. 2. Материалы, их свойства и области применения / Ю. Е. Пивинский, Е. И. Суздальцев ; под ред. Ю. Е. Пивинского. — М. : Теплоэнергетик, 2008. — 464 с.
2. Суздальцев, Е. И. Реотехнологические свойства водных суспензий на основе закритализованного литий-алюмосиликатного стекла / Е. И. Суздальцев, Т. И. Рожкова, Т. В. Зайчук // Огнеупоры и техническая керамика. — 2003. — № 11. — С. 2–7.
3. Суздальцев, Е. И. Использование отходов при производстве стеклокерамики литийалюмосиликатного состава / Е. И. Суздальцев, Т. В. Зайчук, Т. И. Рожкова // Огнеупоры и техническая керамика. — 2003. — № 6. — С. 12–17.
4. Суздальцев, Е. И. Влияние условий термообработки на формирование структуры и свойств стекла и стеклокерамики литийалюмосиликатного состава / Е. И. Суздальцев // Огнеупоры и техническая керамика. — 2002. — № 4. — С. 16–24.
5. Суздальцев, Е. И. Исследование возможности снижения температуры предварительной кристаллизации литийалюмосиликатного стекла и его использования для изготовления изделий радиотехнического назначения / Е. И. Суздальцев, Д. В. Харитонов, А. С. Ермолаев // Новые огнеупоры. — 2013. — № 6. — С. 49–53.

Suzdal'tsev, E. I. Study of the possibility of reducing preliminary crystallization temperature of lithium aluminosilicate glass and its use for preparing components for radio engineering purposes / E. I. Suzdal'tsev, D. V. Kharitonov, A. S. Ermolaev // Refractories and Industrial Ceramics. — 2013. — Vol. 54, № 3. — P. 238–242.

6. Суздальцев, Е. И. Исследование спекания заготовок из закритализованных отливок, полученных из сливов литийалюмосиликатного стекла после формования / Е. И. Суздальцев, А. С. Ермолаев // Новые огнеупоры. — 2015. — № 3. — С. 119–122.

Suzdal'tsev, E. I. Study of crystallized casting workpiece sintering prepared from lithium-aluminum silicate glass drainage after casting / E. I. Suzdal'tsev, A. S. Ermolaev // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 56, № 2. — P. 160–163.

7. Соломин, Н. В. Исследование кинетики спекания стеклообразной двуокиси кремния / Н. В. Соломин, Г. М. Томилов // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. — 1970. — Т. 6, № 10. — С. 1853–1856. ■

Получено 15.07.15

© Е. И. Суздальцев, А. С. Ермолаев, 2015 г.