

Д. Т. Н. Е. И. Суздальцев, К. Т. Н. Д. В. Харитонов, А. С. Ермолаев

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

УДК 666.266.6

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ СНИЖЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЛИТИЙАЛЮМОСИЛИКАТНОГО СТЕКЛА И ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ РАДИОТЕХНИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Проведены исследования возможности использования закристаллизованного в низкотемпературной печи (до 1000 °С) литийалюмосиликатного стекла для изготовления изделий радиотехнического назначения.

Ключевые слова: стеклокерамика, литийалюмосиликатное стекло, термомеханический анализ, рентгенофазовый анализ, микроструктура.

В настоящее время некоторые изделия радиотехнического назначения эксплуатируются в условиях длительного воздействия морской воды и повышенной влажности. В результате чего стеклокерамика с высокой эрозионной устойчивостью к пыли и дождю становится незаменимой для использования при изготовлении таких изделий.

В ОНПП «Технология» разработана и внедрена керамическая технология получения изделий из стеклокерамики ОТМ-357 (основная фаза β -сподумен) [1]. В соответствии с этой технологией изделия формуют из аморфного литийалюмосиликатного стекла. Результаты комплексных исследований стеклокерамики ОТМ-357 показали, что по уровню основных физико-технических свойств стеклокерамика соответствует аналогичным зарубежным материалам, разработанным в США (Пирокерам 9608) и на Украине (ситалл АС-418) по традиционной стекольной технологии, а по термостойкости, стабильности прочностных и диэлектрических свойств в диапазоне от 20 до 1175 °С существенно их превосходит.

Однако, несмотря на неоспоримые преимущества, керамическая технология производства изделий из стеклокерамики ОТМ-357 имеет ряд недостатков: необходимость длительного процесса термообработки заготовок в высокотемпературных печах обжига (более 70 ч), наличие градиента показателей физико-технических свойств по объему изделия (особенно по объему крупногабаритных изделий высотой до 1200 мм), что существенно затрудняет получение изделий с заданным уровнем радиотехнических характеристик.

Для того чтобы уменьшить длительность процесса термообработки заготовок в высокотемпе-

ратурных печах обжига и градиент показателей физико-технических свойств по объему изделия была предложена технология получения изделий из предварительно закристаллизованного стеклокристаллического материала ОТМ-357-О (основная фаза β -сподумен) [2]. Это позволяет сократить длительность термообработки с 70 до 24–30 ч и получить материал с более однородной структурой. Однако применение в качестве исходного материала литийалюмосиликатного стекла, закристаллизованного при 1170–1250 °С в течение 4–8 ч, требует дополнительного использования высокотемпературных печей обжига и увеличивает время на обжиг одного изделия до 10 ч. Цель настоящей работы — исследование возможности снижения температуры предварительной кристаллизации исходного литийалюмосиликатного стекла и его применения для изготовления изделий радиотехнического назначения.

Исследование процессов кристаллизации литийалюмосиликатного стекла проводили на установках термического (дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК) и термогравиметрический анализ (ТГА)), дилатометрического, рентгенофазового (РФА) анализов и сканирующем электронном микроскопе EVO-40 XVP (СЭМ). Для определения керамических показателей (плотности, водопоглощения) были использованы стандартные методы, приборы и установки. ДСК и ТГА проводили на установке STA 449F1, дилатометрический анализ — на дилатометрах типа ДКВ-5А и ДКВ-804, РФА — на дифрактометре ДРОН-6, прочностные свойства определяли на установке типа 9024 ДП 100/1500, диэлектрические

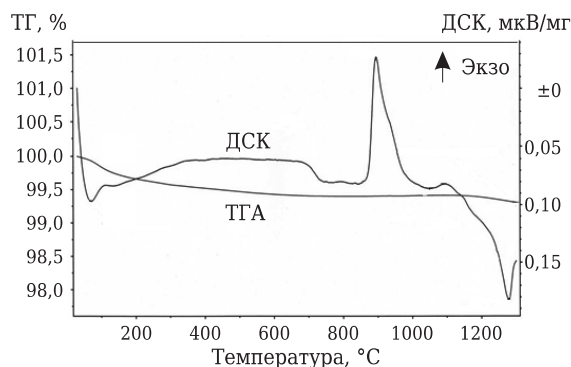


Рис. 1. Термический анализ литийалюмосиликатного стекла

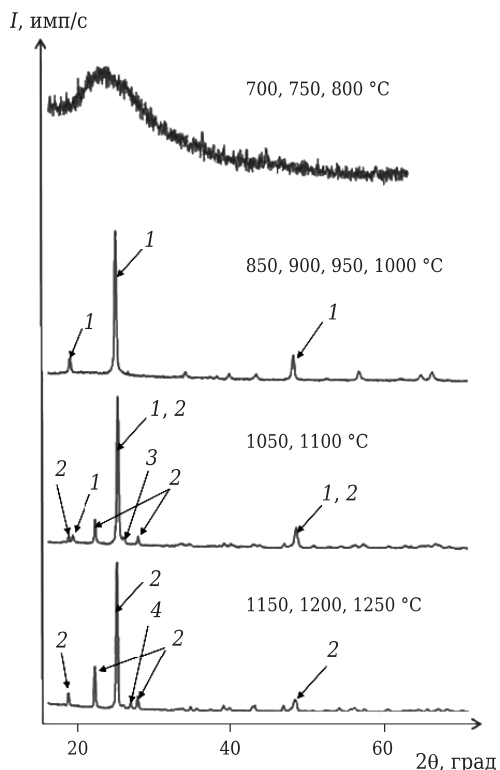


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы образцов литийалюмосиликатного стекла после термообработки при 700–1250 °С (указаны на рисунке) с выдержкой 2 ч: 1 — твердый раствор с гексагональной решеткой; 2 — твердый раствор β-сподумена; 3 — алюмотитанат; 4 — рутил

свойства — на высокотемпературном диэлектрометре «Кварц».

В качестве образцов для ДСК и ТГА использовали исходное литийалюмосиликатное стекло β-сподуменного состава. Для dilatометрического анализа образцы литийалюмосиликатного стекла термообработывали при температурах от 600 до 1225 °С без выдержки и с выдержкой при максимальных температурах 2 ч. Для РФА образцы литийалюмосиликатного стекла термообрабо-

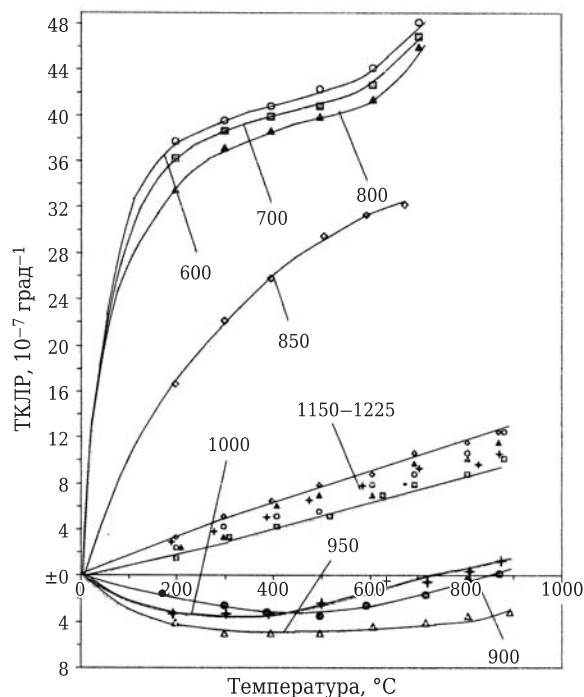


Рис. 3. Температурная зависимость ТКЛР образцов литийалюмосиликатного стекла, обожженных без выдержки при различных температурах (указаны на кривых, °С)

тали при 700–1250 °С с выдержкой при максимальных температурах 2 ч.

Для исследования микроструктуры и свойств материала были изготовлены опытные партии образцов, обожженные при 1250 °С в течение 6 ч. Исходные заготовки для образцов изготовили из аморфного литийалюмосиликатного стекла, из стеклокерамики, обожженной при 1250 °С в течение 6 ч, из стекла, закристаллизованного при 850 °С в течение 2 ч и при 1180 °С в течение 6 ч.

ТГА (рис. 1) показал, что с повышением температуры наблюдается незначительная потеря массы образца — менее 0,5 %. ДСК (рис. 1) установлено присутствие двух экзотермических пиков при 900 и 1100 °С. Данные экзотермические пики можно связать с процессом кристаллизации и фазовыми превращениями в образцах.

РФА (рис. 2) показал, что образцы, термообработанные при 700–800 °С, являются аморфными, при 850–1000 °С происходит кристаллизация стекла в виде твердого раствора переменного состава с гексагональной решеткой, при 1050–1100 °С осуществляется фазовый переход твердых растворов с гексагональной решеткой в твердые растворы β-сподумена и при 1150–1250 °С наблюдаются твердые растворы β-сподумена. При РФА в образцах обнаружены рутил и титанат алюминия.

Dilatометрическим анализом (рис. 3, 4) установлено, что образцы литийалюмосиликатного стекла, кристаллизующиеся при 900–1000 °С в

Таблица 1. Свойства стеклокерамических материалов, полученных из различного исходного сырья и обожженных при 1250 °С в течение 6 ч

Образец	Исходный материал заготовок	Кажущаяся плотность, г/см ³	Водопоглощение, %	Предел прочности при изгибе, МПа, при 20 °С	Диэлектрическая проницаемость при 20 °С	Тангенс угла диэлектрических потерь tgδ, 10 ⁻⁴
1	Аморфное стекло	2,49	0,05	125	7,00	115
2	Стеклокерамика, обожженная при 1250 °С, 6 ч	2,48	0,03	126	6,92	117
	Исходное стекло, закристаллизованное при:	2,50	0,04	128	6,95	116
3	1180 °С, 6 ч					
4	850 °С, 2 ч	2,51	0,05	129	7,10	114

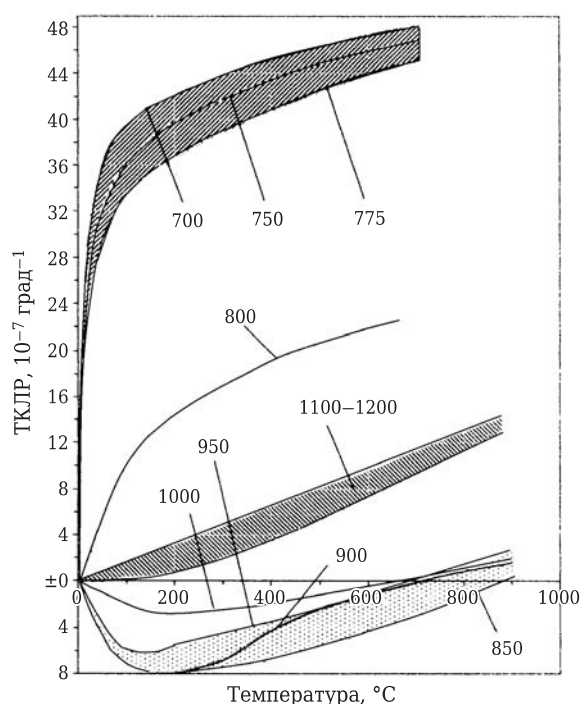


Рис. 4. Температурная зависимость ТКЛР образцов литийалюмосиликатного стекла, термообработанных при различных температурах (указаны на кривых, °С) с выдержкой 2 ч

виде твердых растворов с гексагональной решеткой (по результатам РФА), имеют близкие к нулю значения температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР), что дает возможность быстро нагревать и охлаждать образцы при термообработке. Длительность термообработки при 900–1000 °С не приводит к существенным изменениям ТКЛР. Это дало возможность разработать технологию раздельного обжига изделий.

По этой технологии изделия формируют из аморфного литийалюмосиликатного стекла и термообработывают в две стадии: сначала в низкотемпературной печи при 850–900 °С в течение 1–5 ч со скоростью подъема температуры 20–60 °С/ч, а затем в высокотемпературной печи при 1230–1250 °С в течение 4–7 ч со скоростью

Таблица 2. Плотность материала по высоте заготовок из стеклокристаллических материалов, полученных из различного исходного сырья и обожженных при 1250 °С в течение 6 ч

Зона по высоте заготовки от основания с интервалом 120 мм	Плотность, г/см ³ , исходного материала заготовки (см. табл. 1)			
	1	2	3	4
1	2,49	2,48	2,51	2,50
2	2,49	2,48	2,51	2,51
3	2,49	2,48	2,50	2,51
4	2,48	2,49	2,51	2,51
5	2,48	2,48	2,51	2,51
6	2,48	2,48	2,51	2,50
7	2,47	2,48	2,50	2,50
8	2,46	2,49	2,50	2,49
9	2,46	2,49	2,51	2,49
10	2,45	2,48	2,49	2,48

подъема температуры до 500 °С/ч. Технология многооперационная, требуется дополнительная операция перемещения изделий из низкотемпературной печи в высокотемпературную, в результате чего на изделиях могут образоваться дефекты. Для того чтобы не перемещать изделия из низкотемпературной печи в высокотемпературную и при этом иметь возможность их быстрого нагрева со скоростью подъема температуры до 500 °С/ч, необходимо сначала проводить кристаллизацию литийалюмосиликатного стекла, затем формировать из него изделия и только потом обжигать.

Кристаллизацию литийалюмосиликатного стекла можно осуществлять при 1180–1250 °С [2]. При этих температурах в образцах формируются твердые растворы β-сподумена. Кристаллизацию литийалюмосиликатного стекла можно осуществлять также при 850–1000 °С в виде твердых растворов с гексагональной решеткой, а формирование из них твердых растворов β-сподумена

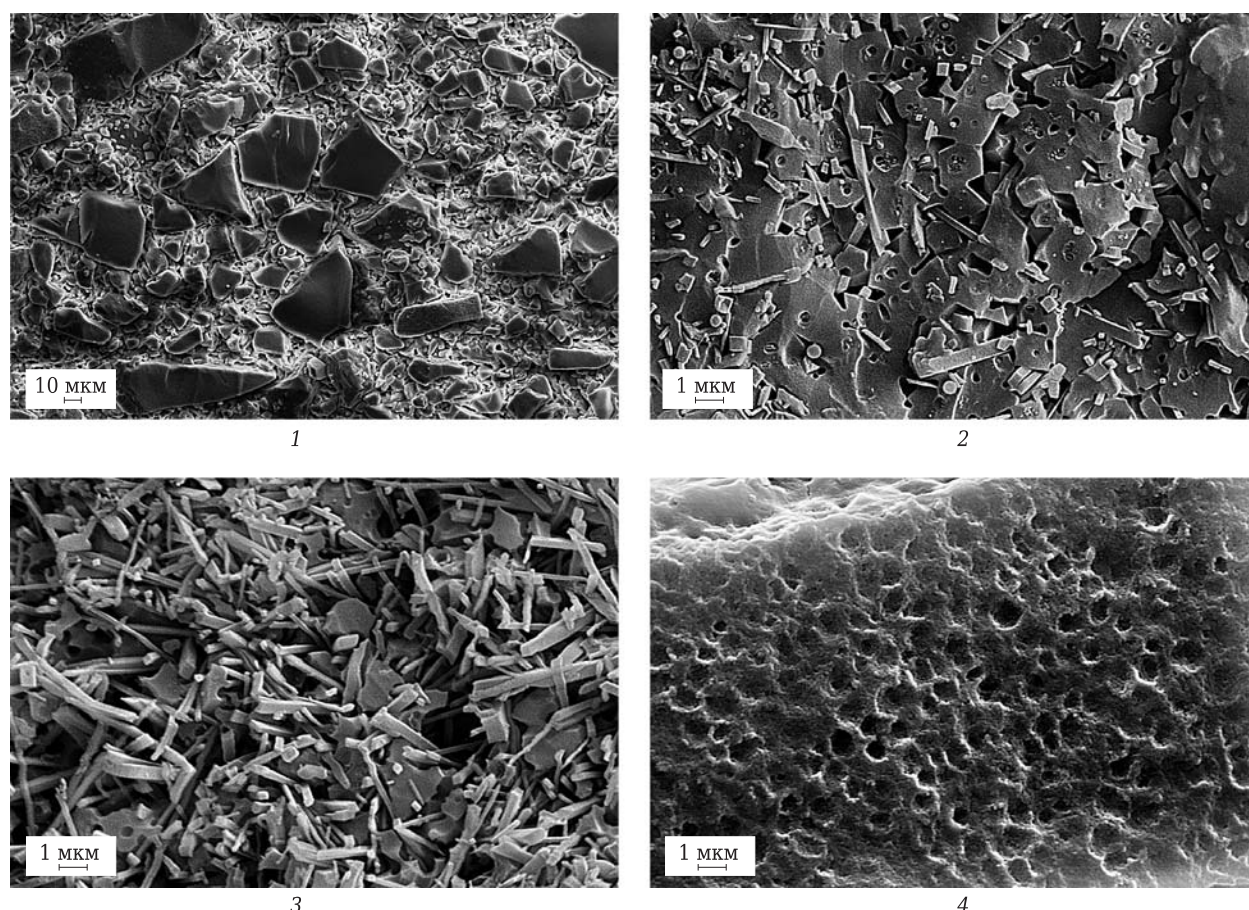


Рис. 5. Микроструктура образцов 1–4 (см. табл. 1): 1 — $\times 500$; 2–4 — $\times 10000$

будет происходить во время окончательного обжига изделий при $1230\text{--}1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ [3–6].

Исследование опытных партий образцов, изготовленных из разного исходного материала, показало, что они имеют тождественный фазовый состав (твердый раствор β -сподумена, рутил), сопоставимые значения прочности, плотности, водопоглощения и диэлектрических свойств (табл. 1). Использование закристаллизованного литийалюмосиликатного стекла для формования заготовок способствует повышению их однородности и уменьшению градиента показателей физико-технических свойств по объему изделия, особенно крупногабаритных высотой до 1200 мм (табл. 2) [7].

Исследование микроструктуры исходных материалов показало, что образец из аморфного стекла представляет собой сочетание зерен обломочной морфологии размером от $\sim 2,5$ до 10 и от 10 до 120 мкм, которые равномерно распределены между собой (рис. 5, образец 1). Микроструктура образца обожженной стеклокерамики состоит из блоков, пронизанных удлиненными призматическими кристаллами (рис. 5, образец 2). Микроструктура образца литийалюмосиликатного стекла закристаллизованного при $1180\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 6 ч, состоит из удлиненных призматиче-

ских кристаллов и блоков между ними (рис. 5, образец 3). Микроструктура образца литийалюмосиликатного стекла, закристаллизованного при $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 2 ч, имеет на поверхности зерен тонкозернистые агрегаты, свидетельствующие о процессе кристаллизации (рис. 5, образец 4).

Микроструктура образцов, изготовленных из данных исходных материалов, после обжига при $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ с выдержкой 6 ч состоит из удлиненных призматических и блочных кристаллов и равномерно распределенных пор (рис. 6). Микроструктура обожженных образцов требует более глубокого исследования.

Таким образом, показана возможность использования для изготовления заготовок литийалюмосиликатного стекла, предварительно закристаллизованного при $850\text{--}900\text{ }^{\circ}\text{C}$, что обеспечивает снижение уровня температур термообработки стекла с $1180\text{--}1250$ до $850\text{--}900\text{ }^{\circ}\text{C}$. В результате появляется возможность проводить термообработку не в высокотемпературных печах обжига, а в низкотемпературных (до $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) с сокращением времени термообработки в высокотемпературных печах.

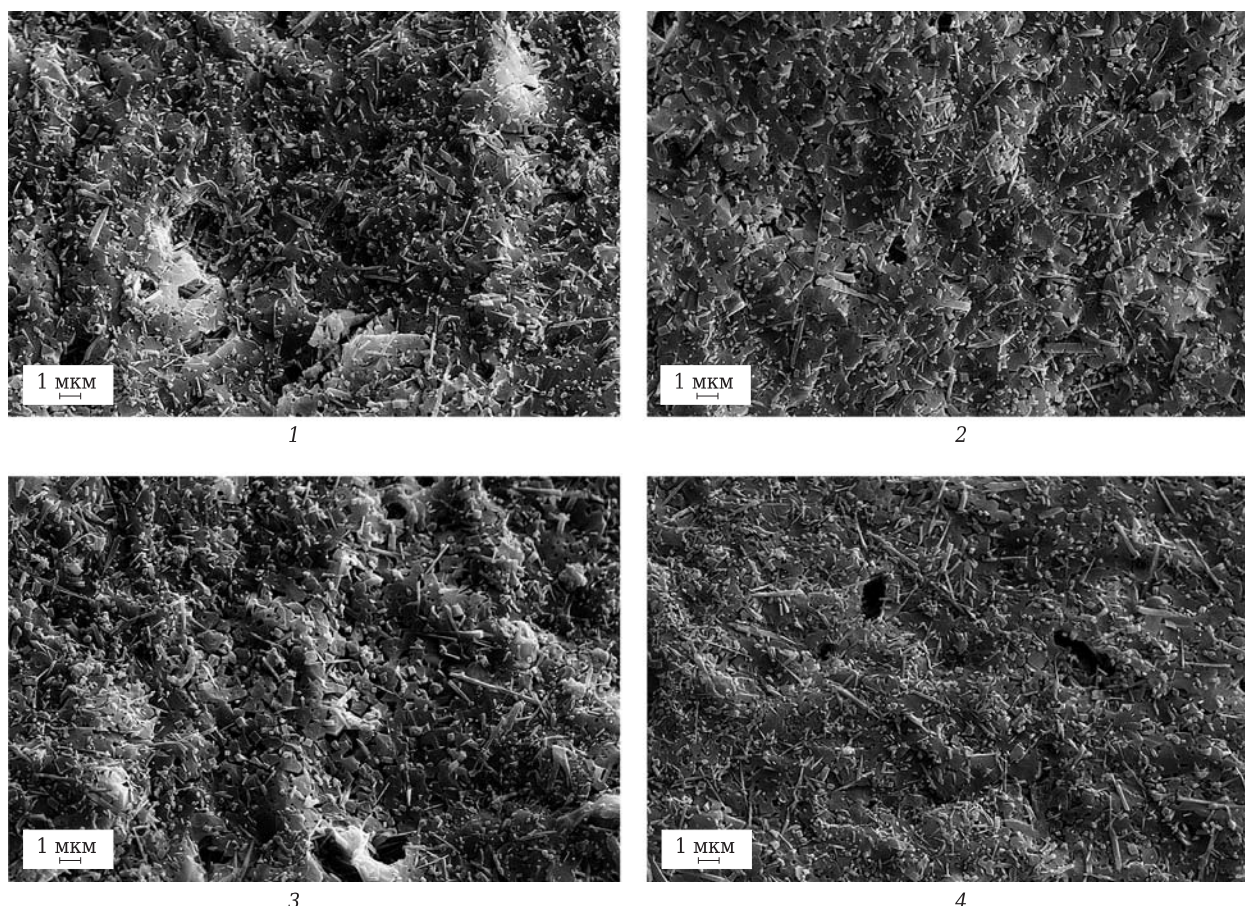


Рис. 6. Микроструктура образцов 1–4 после обжига при 1250 °С в течение 6 ч, изготовленных из различного исходного материала (см. табл. 1). $\times 4000$

Полученные результаты свидетельствуют о необходимости более глубоких исследований в направлении кристаллизации исходного стекла в области температур 850–900 °С, определения уровня свойств, возможности получения изделий, а также проведения их комплексных испытаний по режимам, близким к существующим в условиях эксплуатации.

Библиографический список

1. **Пивинский, Ю. Е.** Кварцевая керамика и огнеупоры : справочное издание 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. **Харитонов, Д. В.** Радиопрозрачный стеклокристаллический материал с улучшенным распределением физико-технических свойств / Харитонов Д. В. // *Авиационные материалы и технологии*. — 2012. — № 3. — С. 19–24.
3. **Суздальцев, Е. И.** Закономерности формирования структур и свойств ситалла литийалюмосиликатного состава в процессе термообработки / Е. И. Суздальцев // *Инженерно-физический журнал*. — 2002. — Т. 75, № 2. — С. 125–131.

4. **Суздальцев, Е. И.** Исследование предкристаллизационных процессов в стекле и стеклокерамике литий-алюмосиликатного состава методом ИК-спектроскопии / Е. И. Суздальцев, С. П. Бородай, А. С. Хамицаев [и др.] // *Огнеупоры и техническая керамика*. — 2003. — № 8. — С. 5–11.

5. **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.

6. **Суздальцев, Е. И.** Исследование механизма спекания и кристаллизации стеклокерамики литийалюмосиликатного состава / Е. И. Суздальцев, Д. В. Харитонов // *Огнеупоры и техническая керамика*. — 2003. — № 12. — С. 16–21.

7. **Суздальцев, Е. И.** Исследования по снижению градиента физико-технических свойств в крупногабаритных стеклокерамических заготовках / Е. И. Суздальцев, Д. В. Харитонов // *Огнеупоры и техническая керамика*. — 2011. — № 6. — С. 9–14. ■

Получено 02.04.13
© Е. И. Суздальцев, Д. В. Харитонов,
А. С. Ермолаев, 2013 г.