

УДК 666.266.6

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА СТЕКЛОКЕРАМИКИ β -СПОДУМЕНОВОГО СОСТАВА. Часть I. Исследование стабильности свойств стеклокерамики в условиях длительного повторного воздействия высоких температур

Представлены результаты изменения свойств и фазового состава стеклокерамики β -сподуменового состава в результате многократных, длительных повторных высокотемпературных воздействий.

Ключевые слова: термообработка, фазовый состав, плотность, прочность, диэлектрическая проницаемость.

Прошло немногим более 10 лет с тех пор, как выдвинутая идея ситаллозамещающих технологий, поддержанная на уровне Правительства РФ, успешно используется в производстве изделий специальной техники. В свете последних событий, происходящих на Украине, принятое тогда решение приобретает особое значение. Важность и актуальность его связана с тем, что с распадом СССР на ряд независимых государств производство ситалловых обтекателей ракет осталось у единственного производителя на Украине. Не решив задачу ситаллозамещающих технологий в то время, Россия сейчас оказалась бы в кризисной ситуации в области комплектации определенной части ракетных комплексов головными обтекателями.

За прошедший период выполнен огромный объем экспериментальных работ [1–23], обеспечивший создание нового класса радиопрозрачных стеклокерамических материалов (ОТМ 357, ОТМ 357-О, ОТМ 357У, ОТМ 357ОУ, ОТМ 358, ОТМ 360) с использованием керамической технологии, включающей подготовку высококонцентрированных водных шликеров из стекла литийалюмосиликатного состава, получение заготовок литьем в пористые формы, спекание заготовок и их кристаллизацию в совмещенном режиме термообработки. Это направление явилось научной и практической основой в разработке промышленной технологии производства стеклокерамических обтекателей и обеспечило

импортозамещение специальных видов продукции [22].

Сложность задач, которые нами тогда были поставлены, заключалась в том, что в мировой практике этими вопросами не занимались, поскольку существовала традиционная стекольная технология получения ситаллов. С начала разработки новой технологии нами проводилась работа в двух направлениях — получение керамики из исходного аморфного стекла и получение керамики из предварительно закристаллизованного до фазы β -сподумена материала. И первое и второе направления были прогнозируемыми, поскольку в условиях производства неизбежно появляются технологические отходы. Однако жесткие сроки, поставленные перед исполнителями в части выхода на конкретную продукцию, отодвинули на второй план работы по использованию отходов производства.

В процессе накопления опыта работы в условиях производства с выходом на устойчивый технологический процесс изготовления изделий из стекла литийалюмосиликатного состава [8] решить проблему исключения брака в процессе спекания и кристаллизации не удалось. В результате по мере увеличения объема производства изделий возрастало количество технологических отходов плотно спеченного материала, содержащего основную кристаллическую фазу в виде β -сподумена. В этой связи возникла необходимость изучения возможности использования данного материала в основном производстве [15–17]. Необходимо было решить ряд технических и технологических задач:

– возможны ли изменения фазового состава материала в результате его повторных термообработок при высоких температурах и как это может отразиться на его физико-технических свойствах;



Е. И. Суздальцев
E-mail: mironova_kv@mail.ru

– какова степень загрязнения аппаратурным железом при дроблении исходного кускового материала для подготовки к помолу и переработки в шликер, поскольку его исходный предел прочности при изгибе существенно выше (>110 МПа), чем у аморфного стекла (80 МПа);

– возможно ли использование разработанной технологии получения высококонцентрированных водных шликеров из аморфного литий-алюмосиликатного стекла для переработки закристаллизованного материала и как существенная разница в значениях их механической прочности может отразиться в данном процессе;

– возможно ли спекание отформованных заготовок из закристаллизованного до фазы β -сподумена материала до нулевых значений кажущейся пористости в приемлемом для используемого технологического оборудования температурном диапазоне;

– возможна ли реализация достигнутого уровня показателей физико-технических свойств стеклокерамики, полученной из исходного аморфного стекла (материал ОТМ 357), для материала из предварительно закристаллизованного стекла фазы β -сподумена.

В данной публикации представлены результаты исследований для ответа на первую сформулированную задачу.

С этой целью были подготовлены образцы и заготовки из отходов стеклокерамики после их обжига при 1250 °С в течение 7 ч. Заготовка была разрезана на 7 равных частей по высоте (примерно по 120 мм каждая часть). Затем данный материал последовательно дополнительно термообработывали при 1250 °С в течение 5–7 ч. После каждого цикла термообработки отбирали образцы и часть заготовки для определения кажущейся плотности, предела прочности при изгибе, диэлектрической проницаемости, температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) и фазового состава. Общее количество термообработок составило 7 циклов, или 37-ч воздействие высоких температур.

Здесь следует отметить, что каждый режим термообработки проводился последовательно один за другим и сопровождался охлаждением и очередным нагревом до 1250 °С. В этой связи длительность высокотемпературного воздействия была значительно больше указанных 37 ч и сопровождалась существенным термоударом. Анализ полученных результатов свидетельствует о

высокой устойчивости предварительно закристаллизованного материала к воздействию высоких температур (табл. 1, 2). Прослеживается исключительная стабильность значений кажущейся плотности, что означает отсутствие дополнительного спекания материала; стабильность значений ТКЛР, ε и $\text{tg}\delta$, что означает отсутствие дополнительных фазовых образований, и это подтверждается результатами рентгенофазового анализа (табл. 3).

Таблица 1. Свойства образцов стеклокерамики β -сподуменового состава, прошедших дополнительную термообработку при 1250 °С

Число обжигов	Температура обжига, °С / выдержка, ч*	Свойства материала			
		кажущаяся плотность, г/см ³	предел прочности при изгибе, МПа	диэлектрическая проницаемость ε	тангенс угла диэлектрических потерь, 10 ⁻⁴
Исходный	1250 / +7	2,46	129	6,88	106
1	1250 / +5	2,43	111	6,66	106
2	1250 / +5	2,50	116	6,65	109
3	1250 / +5	2,46	117	6,65	108
4	1250 / +5	2,45	127	6,66	107
5	1250 / +5	2,45	107	6,60	108
6	1250 / +5	2,45	101	6,60	112
7	1250 / +7	2,46	99	6,57	107

* Знак + означает дополнительную длительность термообработки в очередном режиме.

Таблица 2. Свойства образцов стеклокерамики β -сподуменового состава, полученных из заготовок и прошедших дополнительную термообработку при 1250 °С

Число обжигов	Температура обжига, °С / выдержка, ч, печь	Свойства материала				
		кажущаяся плотность, г/см ³	предел прочности при изгибе, МПа	диэлектрическая проницаемость ε	$\text{tg}\delta$ при 20 °С, 10 ⁻⁴	ТКЛР, 10 ⁻⁷ °С ⁻¹ , при 200–900 °С
Исходный	1250 / +7	2,46	128	6,88	106	7–15
1	1250 / +5	2,43	110	6,66	114	6–15
2	1250 / +5	2,44	107	6,63	114	6–15
3	1250 / +5	2,43	102	6,60	114	6–15
4	1250 / +5	2,45	114	6,63	115	6–15
5	1250 / +5	2,44	112	6,59	115	6–15
6	1250 / +5	2,45	102	6,60	116	6–15

Таблица 3. Рентгенофазовый анализ образцов стеклокерамики β -сподуменового состава, прошедших дополнительную термообработку (дифрактометр ДРОН-2, $\text{Cu K}\alpha$ -излучение)

Число обжигов	Интенсивность линий кристаллических фаз, мм			
	β -сподумен	рутил	корунд	петалит
Исходный	147	35	20	– 8
1	142	33	13	2 11
2	144	31	14	2 10
3	146	34	15	3 12
4	143	35	18	– 13
5	136	30	17	2 11
6	145	33	12	2 12
7	150	32	15	– 13

Однако отмечается незначительная деградация прочности при изгибе, что объясняется некоторым поверхностным «разрыхлением» кристаллов, хотя даже после семикратного дополнительного воздействия высоких температур (1250 °С) предел прочности при изгибе находится в пределах требований технических условий на стеклокерамику β-сподуменового состава (материал ОТМ 357).

Приведенные выше результаты исследований характерны в части работоспособности при 1250 °С. Но материалы данного класса нашли широкое применение и в целом ряде других отраслей промышленности. В этом плане целесообразно рассмотреть предельные возможности стеклокерамики ОТМ 357 (материал с основной кристаллической фазой β-сподумен) в широком диапазоне температур.

С этой целью образцы, взятые от серийно выпускаемых изделий с известными показателями физико-технических свойств, подвергали допол-

нительной термообработке в интервале температур 400–1250 °С длительностью до 200 ч и при 1280 и 1300 °С длительностью до 1 ч. При этом наработка общей выдержки до 200 ч при 1100, 1200 и 1250 °С проводилась дискретно по 5–6 ч в сутки, а общий набор времени термообработки при данных температурах сопровождался многократными циклами нагрева и охлаждения.

В результате проведенных исследований установлено, что в интервале температур до 1250 °С дополнительного «старения» материала при многократных циклических воздействиях нагрева и охлаждения изменение показателей свойств незначительно и, как в прежнем случае, они остаются на уровне требований технических условий на стеклокерамику ОТМ 357. Дополнительная термообработка при 1280 и 1300 °С длительностью до 1 ч приводит к появлению в материале стеклофазы и его вспениванию (табл. 4, 5). Следовательно, можно считать, что допол-

Таблица 4. Влияние дополнительной термообработки на показатели основных физико-технических свойств стеклокерамики β-сподуменового состава

Температура, °С	Время термообработки, ч	Кажущаяся плотность, г/см ³			Предел прочности при изгибе, МПа			Диэлектрическая проницаемость			Тангенс угла диэлектрических потерь, 10 ⁻⁴		
		значение		Δ*, %	значение		Δ*, %	значение		Δ*, %	значение		Δ*, %
		начальное	конечное		начальное	конечное		начальное	конечное		начальное	конечное	
400	1	2,44	2,44	0,0	120	120	0,0	6,83	6,83	0,0	110	109	-0,9
	10	2,44	2,44	0,0	120	115	-4,1	6,80	6,80	0,0	109	111	+1,8
	50	2,48	2,48	0,0	120	128	+6,7	7,00	7,09	+1,3	109	111	+0,9
500	1	2,46	2,46	0,0	120	122	+1,7	7,01	7,00	-0,1	110	110	0,0
	10	2,48	2,48	0,0	120	120	0,0	6,99	7,00	+0,1	108	109	-0,9
	50	2,47	2,47	0,0	109	107	-1,8	6,91	6,92	+0,1	111	109	-0,9
600	1	1,43	2,43	0,0	120	118	-1,7	6,83	6,82	-0,1	112	109	-2,6
	10	1,49	2,49	0,0	120	121	+0,8	7,04	7,02	-0,3	110	110	0,0
	50	1,49	2,48	-0,4	109	100	-8,2	7,19	7,18	-0,1	114	113	-0,8
800	1	2,43	2,43	0,0	120	115	-4,1	6,84	6,85	+0,1	111	111	0,0
	10	2,47	2,47	0,0	120	115	-4,1	6,95	6,94	-0,1	112	111	-0,9
	50	2,46	2,46	0,0	109	102	-6,4	7,01	7,02	+0,1	114	113	-0,9
1000	1	2,45	2,45	0,0	120	120	0,0	6,85	6,87	+0,3	110	109	-0,9
	10	2,50	2,50	-0,4	120	115	-4,1	7,06	7,05	-0,1	112	109	-2,7
	50	1,46	2,45	-0,4	120	118	-1,7	6,92	6,93	+0,1	109	108	-0,9
1100	1	2,45	2,45	0,0	120	115	-4,1	6,85	6,86	+0,1	110	110	0,0
	10	2,49	2,49	0,0	120	125	+4,1	7,00	7,02	+0,3	109	110	+0,9
	50	2,50	2,50	0,0	120	113	-5,8	7,24	7,27	+0,4	107	109	+1,8
	75	2,46	2,46	0,0	120	117	-2,5	6,93	6,93	0,0	114	110	-3,5
	100	2,49	2,48	-0,4	109	109	0,0	6,97	7,01	+0,6	113	112	-0,9
1200	1	2,45	2,45	0,0	120	117	-2,5	6,86	6,86	0,0	111	109	-0,9
	10	2,47	2,47	0,0	120	113	-2,5	6,88	6,91	+0,4	109	113	+3,5
	50	2,47	2,47	0,0	109	109	0,0	6,92	6,94	+0,3	109	112	+2,7
	75	2,49	2,48	-0,4	109	104	-4,5	6,89	7,04	+0,7	114	108	-5,2
	100	2,49	2,49	0,0	109	106	-2,8	6,88	7,00	-2,9	113	115	+1,7
1250	10	2,46	2,46	0,0	109	95	-3,7	6,94	6,89	-0,7	112	115	+2,6
	25	2,47	2,47	0,0	109	93	-14,6	6,91	6,80	-1,5	111	115	+3,5
	50	2,47	2,48	+0,4	109	94	-13,7	6,83	7,03	+2,8	113	116	+2,6
	100	2,47	2,48	+0,4	109	100	-8,3	7,14	6,80	-4,7	116	123	+5,7
	150	2,47	2,48	+0,4	109	96	-11,9	6,87	6,56	-4,5	111	114	+2,6
	200	2,49	2,49	-0,8	109	91	-16,5	6,90	6,93	+0,4	112	114	-1,8

* «+» увеличение, «-» снижение уровня свойств относительно исходных значений.

Таблица 5. Относительные изменения* величины основных кристаллических фаз стеклокерамики β -сподуменового состава

Температура обработки, °C	Время обработки, ч	Значения показателей, отн. ед., для фаз			
		твёрдый раствор β -сподумена	рутил	корунд	петалит
Исходные	0	0,97	0,06	0,03	0,08
400	1	0,97	0,06	0,03	0,08
	10	1,07	0,21	0,11	0,11
	50	1,03	0,24	0,12	0,06
500	1	1,08	0,07	0,02	0,08
	10	0,98	0,06	0,03	0,07
	50	1,05	0,26	0,15	0,10
600	1	1,00	0,07	0,03	0,07
	10	0,94	0,05	0,03	0,07
	50	1,03	0,26	0,12	0,11
800	1	1,07	0,07	0,02	0,08
	10	0,97	0,06	0,03	0,07
	50	1,02	0,28	0,13	0,11
1000	1	1,10	0,08	0,02	0,09
	10	0,95	0,06	0,03	0,08
	50	1,05	0,26	0,11	0,08
1100	1	1,03	0,26	0,12	0,09
	10	0,99	0,06	0,03	0,08
	50	1,06	0,26	0,13	0,07
	75	0,96	0,07	0,03	0,12
	100	1,19	0,27	0,12	0,09
1200	1	1,05	0,28	0,11	0,09
	10	1,00	0,07	0,03	0,08
	50	0,96	0,24	0,15	0,12
	75	1,14	0,21	0,10	0,10
	100	1,03	0,20	0,08	0,11
1250	1	1,01	0,25	0,15	0,08
	10	0,94	0,21	0,10	0,12
	25	1,00	0,21	0,10	0,13
	50	1,09	0,06	0,02	0,10
	75	1,11	0,24	0,11	0,11
	100	1,00	0,05	0,02	0,09
1280	150	1,10	0,23	0,12	0,09
	1	1,01	0,016	0,05	0,11
	1	0,99	0,06	0,02	0,07

* Отношение величины интенсивности кристаллических фаз к эталону.

нительные температурные воздействия на материал данного класса выше 1250 °C критические и его работоспособность при таких воздействиях не гарантирована.

Таким образом, результаты исследований убедительно свидетельствуют о возможности и

целесообразности использования технологических отходов после обжига в виде образцов, заготовок, оболочек после механической обработки и испытаний в качестве сырья для основного производства. При этом технологические отходы можно использовать многократно.

Библиографический список

1. Суздальцев, Е. И. Новое направление в области синтеза высокотермостойких, радиопрозрачных стеклокристаллических материалов / Е. И. Суздальцев // Инженерно-физический журнал. — 2001. — Т. 74, № 6. — С. 121–130.
2. Суздальцев, Е. И. Закономерности формирования структуры и свойств ситалла литийалюмосиликатного состава в процессе термообработки / Е. И. Суз-

дальцев // Инженерно-физический журнал. — 2002. — Т. 75, № 2. — С. 125–131.

3. Суздальцев, Е. И. Радиопрозрачные, высокотермостойкие материалы XXI века / Е. И. Суздальцев // Огнеупоры и техническая керамика. — 2002. — № 3. — С. 16–25.

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. 16–25.

5. *Суздальцев, Е. И.* Исследование процессов получения высокоплотных водных суспензий и формирования заготовок из стекла литийалюмосиликатного состава / *Е. И. Суздальцев* // Огнеупоры и техническая керамика. — 2002. — № 11. — С. 10–23.

6. *Суздальцев, Е. И.* Исследования по получению стеклокерамики β -сподуменового состава с регулируемой диэлектрической проницаемостью / *Е. И. Суздальцев* // Огнеупоры и техническая керамика. — 2002. — № 5. — С. 15–19.

7. *Суздальцев, Е. И.* Анализ свойств радиопрозрачных неорганических материалов и особенности керамической технологии синтеза ситаллов / *Е. И. Суздальцев* // Передовые технологии производства : сб. Т. 2 / под ред. С. В. Резника. — М. : МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2003. — С. 271–288.

8. *Суздальцев, Е. И.* Статистический анализ технологического процесса изготовления изделий из стеклокерамики литийалюмосиликатного состава / *Е. И. Суздальцев* // Огнеупоры и техническая керамика. — 2004. — № 3. — С. 12–18.

9. *Суздальцев, Е. И.* Температурное «старение» высокотермостойких, радиопрозрачных материалов / *Е. И. Суздальцев* // Огнеупоры и техническая керамика. — 2004. — № 11. — С. 15–23.

10. *Суздальцев, Е. И.* Материалы антенных обтекателей / *Е. И. Суздальцев* // Все материалы : энциклопедический справочник. — 2006. — № 3. — С. 18–29.

11. *Суздальцев, Е. И.* Исследование прочностных и упругих свойств стеклокерамики литийалюмосиликатного состава / *Е. И. Суздальцев* // Инженерно-физический журнал. — 2002. — Т. 75, № 2. — С. 125–131.

12. *Суздальцев, Е. И.* Исследование термостойкости стеклокерамики литийалюмосиликатного состава / *Е. И. Суздальцев* // Инженерно-физический журнал. — 2001. — Т. 74, № 6. — С. 131–135.

13. *Суздальцев, Е. И.* Расчетно-теоретическая модель формирования толщины стенки керамической заготовки при литье из водных шликеров в пористые формы / *Е. И. Суздальцев, В. И. Куракин* // Огнеупоры и техническая керамика. — 2001. — № 10. — С. 8–12.

14. *Суздальцев, Е. И.* Анализ влияния условий синтеза на свойства стеклокристаллических материалов и построение математической модели термообработки стекла и керамики литийалюмосиликатного состава / *Е. И. Суздальцев, В. И. Куракин* // Огнеупоры и техническая керамика. — 2001. — № 9. — С. 37–42.

15. *Суздальцев, Е. И.* Реотехнологические свойства водных суспензий на основе закристаллизованного литийалюмосиликатного стекла / *Е. И. Суздальцев, Т. И. Рожкова, Т. В. Зайчук* // Огнеупоры и техническая керамика. — 2003. — № 11. — С. 2–7.

16. *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.

17. *Суздальцев, Е. И.* Стеклокерамика с регулируемой ϵ на основе закристаллизованного литийалюмосиликатного стекла / *Е. И. Суздальцев, Т. И. Рожкова, Т. В. Зайчук* // Огнеупоры и техническая керамика. — 2004. — № 2. — С. 16–19.

18. *Суздальцев, Е. И.* Анализ соответствия прочности стеклокерамики ОТМ 357 требованиям к конструкции обтекателя / *Е. И. Суздальцев, М. Ю. Русин, В. И. Куракин* [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2004. — № 7. — С. 9–12.

19. *Суздальцев, Е. И.* О стойкости к ударному контактно-воздействию стеклокерамики β -сподуменового состава / *Е. И. Суздальцев, Т. И. Рожкова, Т. В. Зайчук* // Огнеупоры и техническая керамика. — 2006. — № 3. — С. 14–17.

20. *Суздальцев, Е. И.* К вопросу устойчивости стеклокерамики литийалюмосиликатного состава к воздействию эксплуатационных факторов летательных аппаратов / *Е. И. Суздальцев, А. С. Хамицаев* // Огнеупоры и техническая керамика. — 2005. — № 10. — С. 16–23.

21. *Суздальцев, Е. И.* Исследование устойчивости стеклокерамики литийалюмосиликатного состава к воздействию агрессивных сред / *Е. И. Суздальцев, Т. В. Зайчук, Л. И. Балакина* // 2006. — № 1. — С. 15–17.

22. *Суздальцев, Е. И.* Синтез высокотермостойких, радиопрозрачных стеклокерамических материалов и разработка технологии изготовления на их основе обтекателей летательных аппаратов : дис. ... докт. техн. наук / Суздальцев Евгений Иванович. — М., 2002. — 430 с.

23. *Суздальцев, Е. И.* Оптимизация технологии формирования крупногабаритных сложнопрофильных заготовок из шликеров литийалюмосиликатного стекла / *Е. И. Суздальцев, Т. П. Каменская, М. А. Суслова, Н. И. Ипатова* // Огнеупоры и техническая керамика. — 2004. — № 5. — С. 25–31. ■

Получено 11.06.14

© Е. И. Суздальцев, 2014 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

 10th Annual Ceramic Materials, Machinery, Supplies & Technology Show	10-Я МЕЖДУНАРОДНАЯ ВЫСТАВКА ПО ИНДИЙСКОЙ КЕРАМИКЕ 2015 21–23 января 2015 г. г. Ахмадабад, Гуджарат, Индия www.indian-ceramics.com  INCORPORATING National & International Ceramic Industry Suppliers Expo
---	---