

СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА БАЗЕ ОТХОДОВ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Н.М. Бобкова, С.Е. Баранцева, С.А. Гайлевич, О.Н. Вьяль

Белорусский государственный технологический университет

Ключевые слова: отходы стекловолокна, стеклокерамический композиционный материал, термопластическое прессование, спекание, кристаллизация, технические оксиды.

In the result of the research work friction-resistant glass-ceramic composit material is obtained. The components of this glass-system are $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ and technical oxid supplements Cr_2O_3 , TiO_2 and ZrSiO_4 . The composit has low cake temperature ($980^\circ\text{-}1100^\circ\text{C}$).

Настоящее исследование посвящено синтезу композиционных стеклокерамических материалов на базе отходов стекловолокна Полоцкого ПО "Стекловолокно".

Класс композиционных материалов, применяемых для работы в условиях повышенных механических нагрузок и трения, в основном представлен материалами из оксидной керамики, нитридов и боридов алюминия, титана, кремния, циркония и их смесей [1]. Их получение связано с большими энергетическими затратами из-за высоких температур спекания (до 1700°C) и со значительной стоимостью составляющих компонентов.

В последнее время перспективным направлением является синтез композиционных материалов не только с использованием стеклообразующих добавок в керамику, но и на основе

ситаллизирующихся стекол с наполнителями, в роли которых успешно выступают технические оксиды алюминия, титана, циркония, хрома и др. [2].

В ряде отраслей промышленности требуются износостойкие малогабаритные изделия сложной конфигурации - детали нитепроводящей гарнитуры, используемые в легкой промышленности и индустриальном текстиле. Наиболее распространенным для формирования изделий сложной формы и малых габаритов является метод термопластического литья под давлением. Принцип метода заключается в приготовлении горячего шликера, застывающего при комнатной температуре. При заполнении пластической массой под давлением холодной металлической формы происходит ее застывание в виде изделия необходимой конфигурации.

Одним из сложных и дорогостоящих этапов данной технологии является предварительная варка стекла для гранулята. Поэтому задачей настоящего исследования являлся поиск уже готовых стеклообразных материалов, которые могут быть основой для получения стеклокерамических композитов.

Известно, что путем введения малых добавок в стекла можно оказывать влияние на их свойства [3]. Особенно большое значение имеют добавки при синтезе ситаллов для получения плотной объемной кристаллизации, заданного фазового состава и комплекса свойств.

За основу при получении стеклокерамических композитов были взяты отходы стекловолокна из стекла "Е" следующего состава, мас. %: SiO_2 - (53 ± 0.5) ; Fe_2O_3 - 0.4 (не более); B_2O_3 - (10 ± 0.5) ; Al_2O_3 - (15 ± 0.5) ; CaO - (17 ± 0.4) ; F_2 - 0.3 (не более); $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ - 0.5; TiO_2 - не более 0.08 (ТУ 6-9-313-86).

Было изучено влияние различных добавок на ситаллоподобную кристаллизацию исходного стекла. В качестве добавок использовались оксиды: Cr_2O_3 , TiO_2 и минерал циркон - ZrSiO_4 . В отличие от стекольной технологии, по которой изделия получают непосредственно из расплава стекломассы, по термопластическому методу они изготавливаются из тонкоизмельченного порошка стекла, имеющего необходимый интервал спекания. Последнее обеспечивается присутствием крупных катионов типа R^{2+} . С этой точки зрения

наиболее перспективны бесщелочные ситаллы на основе полевых шпатов: кальциевого анортита, целъзиана [4]. Термообработка полуфабриката обуславливает получение монолитного кристаллического изделия с повышенными свойствами. При обжиге соблюдается прохождение ряда технологических стадий: от 20°C до (500-600)°C-удаление пластификатора в адсорбенте (тальк, глинозем); 600-1000°C - полная усадка, зарождение кристаллизации, окончательное спекание и кристаллизация.

Физико-химические свойства стекла типа "Е" приведены в табл. 1.

Таблица 1

Основные свойства стекла типа "Е"

Свойства	Единица измерения	Показатели свойств
Плотность	кг/м ³	2570
Химическая устойчивость (потери массы при кипячении)	%	
к H ₂ O		0.305
к NaOH		0.795
к HCl		5.665
Термостойкость	°C	250
Температура начала размягчения под нагрузкой 100 г	°C	710

Данные градиентной кристаллизации и рентгенофазового исследования показали, что стекло типа "Е" кристаллизуется с поверхности в виде тонкой пленки с формированием таких кристаллических фаз, как анортит (CaAl₂Si₂O₈) и диопсид (CaMgSi₂O₆).

Попытка получения стеклокристаллического материала на основе отходов стекловолокна путем увеличения свободной энергии за счет развития площади фазового раздела (повышение величины удельной поверхности с 3000 до 7000см²/г) не привела к желаемым результатам. Изделия из порошков стекол с указанными удельными поверхностями, термообработанные в интервале температур 800-1000°C, отличались

при низкой температуре термообработки (880-800°C) либо большим водопоглощением, либо деформацией их контуров (900-1000°C) в связи с жидкостным характером спекания, происходящим по механизму вязкого течения.

Известно, что можно также достичь снижения энергетического барьера кристаллизации изменением химического состава стекла, введением эффективных катализаторов кристаллизации, т.е. стимулированием объемного характера кристаллизации. Нами была предпринята попытка создания стеклокерамического материала путем введения в порошок стекловолкна кристаллических добавок, так как введение катализаторов кристаллизации в расплав отходов стекловолкна не исключило бы энергоемкий процесс синтеза стекла.

Анализ свойств ряда оксидов позволил выбрать в качестве нуклеаторов кристаллизации (наполнителей) оксиды хрома, титана и циркон, а также их комбинации, свойства которых приведены в табл.2. Шаг варьирования добавок в интервале 2.5-10 мас. дол.% составлял 2.5%.

Таблица 2

Основные свойства добавок

Соединение	T пл. °C	Плотность кг/м ²	ТКЛР·10 ⁷ C ⁻¹	Твердость по Моссу	Микро- твердость МПа
Циркон- ZrSiO ₄	1800	4660-4700	42	7.5	8410-15050
Рутил - TiO ₂	1825	4230	78	6-6.5	10000
Хромит - Cr ₂ O ₃	2275	3240		9.5	30000

Стекло и наполнитель (порошки с удельной поверхностью до 6500см²/г) тщательно перемешивались. Для составления шликерной массы использовали парафин (12%) и олеиновую кислоту (0.5%). Далее отливались образцы в виде дисков и штабиков, которые проходили термическую обработку (1 стадия с целью выжигания связки (600°C) и создания необходимой прочности (780°C) в адсорбенте); 11 стадия в интервале температур 950-1100°C.

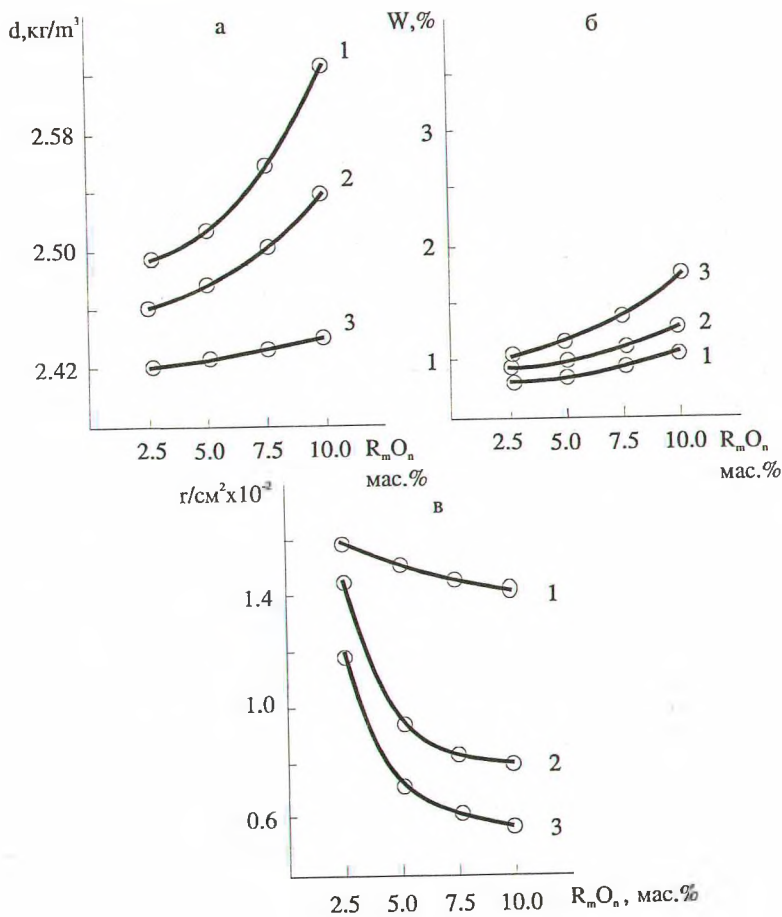


Рис. 1. Зависимость плотности (а), водопоглощения (б) и износоустойчивости (в) от вида и количества добавок - наполнителей 1 - ZrSiO₄; 2 - TiO₂; 3 - Cr₂O₃.

Как показали данные градиентной термообработки, введение всех указанных добавок свыше 5 мас.дол.% расширяет интервал спекания в среднем на 100° при формировании объемной мелкодисперсной структуры. По данным ДТА исходное стекло характеризуется эндоэффектом при 740°C и двумя экзоэффектами при 1000 и 1060°C , практически смыкающимися собой и ответственными за формирование анортита и диоксида. Введение различных добавок (Cr_2O_3 , TiO_2 и ZrSiO_4) и их комбинаций не изменяет вида кривых ДТА, но увеличивает общую площадь под экзопиками, что является признаком увеличения кристаллизационной способности исходного стекла.

Для синтезированных экспериментальных композиций были определены зависимости плотности (рис. 1,а), водопоглощения (рис. 1,б) и износостойкости (рис. 1,в) от вида и количества добавки. Обжиг был проведен при 1000°C .

Как видно из рис. 1,а, введение всех добавок приводит к повышению плотности и она согласуется с плотностью вводимых соединений, располагаясь в ряду: Cr_2O_3 (3240 кг/м^3) \rightarrow TiO_2 (4230 кг/м^3) \rightarrow ZrSiO_4 (4660 кг/м^3) [3].

Изучение водопоглощения (рис. 1,б) позволило также выявить определенную корреляцию данного свойства с величиной плотности композиции. Наибольшими показателями водопоглощения характеризуются композиции с Cr_2O_3 и TiO_2 , а наименьшими - с ZrSiO_4 . Этот результат может быть объяснен степенью спекания композиций, связанной с температурой плавления вводимых добавок. Водопоглощение уменьшается в композициях в ряду: Cr_2O_3 (2275°C) \rightarrow TiO_2 (1825°C) \rightarrow ZrSiO_4 (1800°C) [3].

Износостойкость синтезированных композиций (рис. 1,в) находится в тесной зависимости от твердости и микротвердости вводимых добавок и повышается в ряду: ZrSiO_4 (Н-9000 МПа, твердость-7.5) \rightarrow TiO_2 (Н-10000 МПа, твердость-6.5) \rightarrow Cr_2O_3 (Н-30000 МПа, твердость-9.5) [3].

По данным рентгенофазового анализа введение кристаллических добавок способствовало повышению кристаллизационной способности исходного стекла, что связано с усилением микрогетерогенности структуры, при этом интенсивность максимумов анортита,

формирующегося из стекла, заметно увеличивается. Кроме этого, при введении свыше 5 мас.дол. добавок, они сохраняются в виде собственно оксидов или минералов, внося свой вклад в улучшение показателей изучаемых свойств. Последнее позволило получить спеченные изделия точной конфигурации с тонкодисперсной кристаллической структурой.

Таким образом, в результате проведенных исследований разработаны основы синтеза стеклокерамических композиций материалов на основе отходов стекловолокна.

Изучение влияния вида и количества добавок на технологические характеристики литейных масс, катализированную кристаллизацию и свойства позволили рекомендовать для дальнейших исследований композиции "Стекловолокно - оксид хрома"; "Стекловолокно - оксид титана"; "Стекловолокно - оксид хрома-оксид титана". Вышеуказанные композиции отличаются невысокими температурами технологических режимов спекания (980-1000°C) и характеризуются максимально полной степенью кристаллизации и спекания. Исследования будут продолжены в направлении оптимизации составов и технологических параметров изготовления конкретных деталей для эксплуатационных испытаний на соответствующих предприятиях, использующих износостойкие конструкционные материалы, работающие в условиях повышенного трения.

Литература

1. Балкевич В.Л. Техническая керамика. -М., 1984.
2. Otto W. Evaluation of engineering ceramic for wear application // I. Ceram. Soc. -1955, v.38. -р. 473-474.
3. Павлушкин Н.М. Основы технологии ситаллов. -М.: Стройиздат, 1970.
4. Бобкова Н.М., Силич Л.М. Бесщелочные ситаллы и стеклокристаллические материалы. Минск: Наука и техника, 1992.