

И. С. Качан, Л. М. Силич

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СПЕКАНИЯ НА НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛА

Получение изделий из ситаллов методом порошковой технологии обуславливается необходимостью придания изделиям определенной конфигурации, которую нельзя придать методом отливки или прессования. В отличие от стекольной технологии, по которой изделия изготавливаются из расплава стекломассы, по термопластической технологии их получают из тонкоизмельченного порошка стекла. Для этого необходимо подобрать тонину помола порошка, установить оптимальные добавки связки для получения шликерной массы и определить режим термообработки изделий. Последний должен совмещать процессы спекания порошка стекла и объемной кристаллизации. При спекании, обеспечивающем упрочнение и уплотнение изделия, происходит заполнение свободного пространства жидкой фазой внутри зерен материала и между ними, а также между элементами кристаллических решеток вещества, т. е. происходит «цементирование» системы жидкой фазой. Впервые термопластическая технология изготовления изделий из стеклокристаллических материалов была разработана в Государственном научно-исследовательском институте стекла [1, 2].

Поскольку спекание в значительной степени связано с физико-химическими свойствами изделий, представляло интерес проследить за характером влияния степени спекания на свойства закристаллизованного материала. Для исследования был взят состав № 50Т₁₄ системы $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{BaO} - \text{TiO}_2$.

Данный состав обеспечивал в результате режима ситаллизации мелкую однородную кристаллизацию с размерами кристаллов 0,2—0,6 мк: в качестве основной кристаллической фазы выкристаллизовывался низкотемпературный β -цельзиан.

Стекло было сварено при температуре 1500° и затем выливалось на воду для получения гранулята, который далее подвергался помолу в фарфоровой шаровой мельнице. Определе-

ние тонины помола производилось на приборе ВНИИТИСа — ПСХ-2, принцип действия которого основан на зависимости воздухопроницаемости слоя порошка от величины его удельной поверхности. В нашем случае удельная поверхность составляла около $6000 \text{ см}^2/\text{г}$.

В качестве термопластической связки использовался парафин, обладающий способностью неоднократно переходить из твердого состояния в жидкое и наоборот и не оказывающий влияния на структуру и свойства изделия. Для снижения поверхностной энергии порошка вводилась олеиновая кислота, которая образовывала мономолекулярный адсорбционный слой. Изделия, отформованные методом горячего литья под давлением, подвергались термообработкам, обеспечивающим медленное выгорание связки и затем ситаллизацию и спекание материала. Режим кристаллизации выбирался на основании изучения данных градиентной кристаллизации и ДТА. Образцы спекались при температурах 1120, 1140, 1160, 1180, 1200° в течение полчаса, затем измерялись их некоторые физико-химические свойства.

Результаты изучения кинетики спекания масс в интервале данных температур, характеризующейся изменением водопоглощения и плотности в зависимости от температуры спекания, показывают, что процесс спекания протекает довольно равномерно с замедлением при температуре 1140°, при которой водопоглощение приближается к нулю. Плотность образцов, содержащих 10 и 12% связки, изменялась соответственно от 2,90 и 2,99 $\text{г}/\text{см}^3$ при температуре спекания 1120° до 3,06 и 3,08 $\text{г}/\text{см}^3$ при температуре спекания 1120°, причем уплотнение структуры происходило постепенно. В данном случае количество связки не играло существенной роли.

Электронномикроскопические исследования образцов (рис. 1), обработанных при различных конечных температурах в интервале 1120—1200°, позволяют следующим образом характеризовать превращения, происходящие в материале.

При температуре 1120° кристаллы и зерна целльзиана окружены большим количеством стекловидной фазы. Появление жидкой фазы еще до температуры 1230°, т. е. до самой низкой температуры появления жидкой фазы в системе $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ [3], можно объяснить возникновением новых эвтектических расплавов более сложного состава из-за наличия двуокиси титана. Стекловидная фаза играет особую роль, понижая температуру спекания образца, обеспечивая подвижность структурных элементов кристаллизационной фазы, способствуя образованию более крупных монолитных участков. Спекание массы завершается при температуре 1190—1200°.

На рис. 2 представлены зависимости удельного сопротивления от температуры образцов, обожженных при температурах 1200, 1180, 1160, 1140° и содержащих 10 и 12% связки.

В координатах $\lg \rho_v - \frac{1}{T}$ наблюдаются прямые линии, что связано с постоянной эффективной энергией активации переносчика тока (т. е. Ba^{2+}) при температурах измерения; количество связки не является решающим фактором и в данной зависимости.

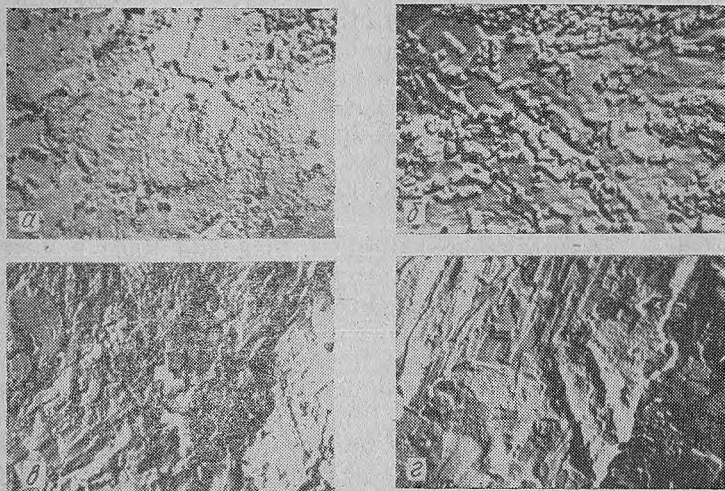


Рис. 1. Электронномикроскопическое исследование спекания образца при температурах:

a — 1120°; *b* — 1160°; *v* — 1180°; *z* — 1200°.

Энергия активации электропроводности состава изменяется от 0,95 эв при температуре спекания 1140° до 1,4 эв при температуре спекания 1200°.

Сопоставляя значения энергий активации данных образцов с графиком И. Н. Зерцаловой, Е. А. Файнберг и Л. А. Гречаник [4], характеризующим характер проводимости в зависимости от энергии активации, можно предположить ионную проводимость.

Поскольку температуры спекания обуславливают наличие 30—35% стекловидной фазы, а в кристаллической фазе Ba^{2+} связывается не полностью ($\text{Ba Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), то можно предположить, что электропроводность ситаллов определяют ионы бария.

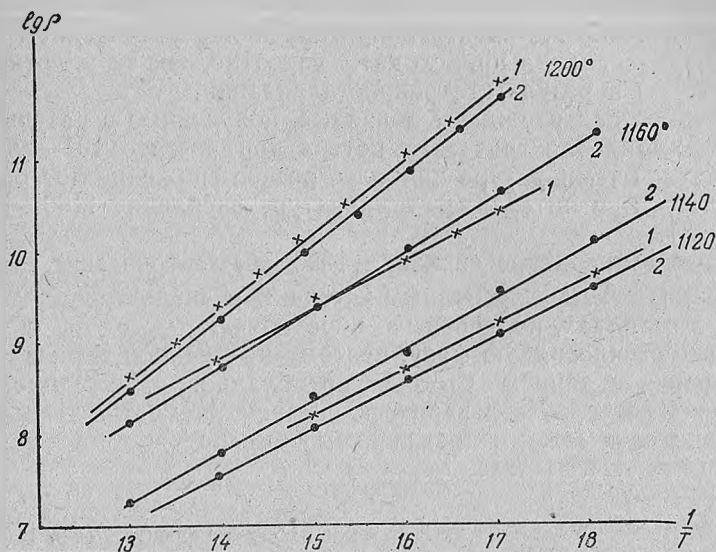


Рис. 2. Температурная зависимость удельного сопротивления образцов, имеющих в составе связки (%):

1—10; 2—12.

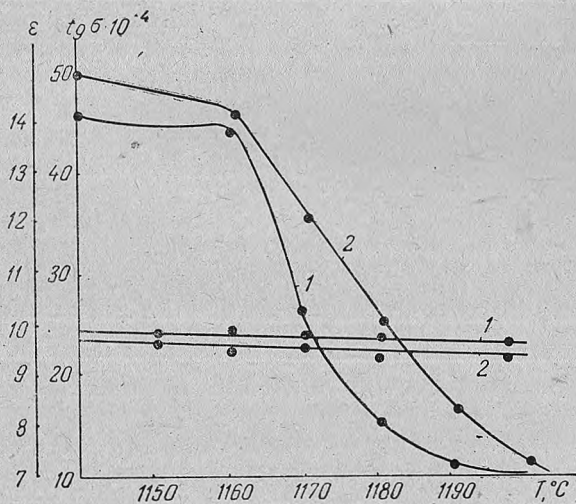


Рис. 3. Зависимость диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости от температуры спекания изделий, содержащих связки (%):

1—10; 2—12.

Повышение же электросопротивления с увеличением температуры спекания происходит, вероятно, из-за уплотнения структуры в результате рекристаллизации.

Это же подтверждают и данные, полученные в результате измерения диэлектрических потерь при частоте 10^6 гц; при комнатной температуре наиболее резкое снижение потерь наблюдается в интервале температур спекания $1160\text{--}1190^\circ$ (рис. 3).

При температуре спекания 1200° диэлектрические потери составляют $5 \cdot 10^{-4}$. Основным источником диэлектрических потерь в ситаллах, полученных порошковым методом, можно считать стекловидную фазу, поэтому при данной температуре измерения и данной частоте преобладает релаксационная природа потерь. Диэлектрическая проницаемость также несколько снижается с повышением температуры спекания.

Литература

1. А. В. Авдеев, Е. А. Тахер. Инф.-техн. сб. ГИИпроекта, вып. 15(144), Госплан СССР, 1958.
2. Е. А. Тахер, Э. Ф. Филипова. «Стекло и керамика», 1967, № 7, стр. 20.
3. Н. А. Торопов и др. ДАН СССР, новая сер., 1953, т. 89, № 1.
4. Сб.: Электрические свойства и строение стекла. Мат-лы к IV Всесоюз. совещанию по стеклообразному состоянию. М.—Л., 1964.