

### З. Ф. Манченко

## ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА СВОЙСТВА СИТАЛЛОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ ТЕРМОПЛАСТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Основные положения производства ситалловых изделий термопластическим методом рассмотрены в работах Е. А. Тахер, З. Д. Филипповой, Т. И. Федосеевой [278—280]. Они базируются на отдельных принципах технологии горячего литья керамических изделий и показывают, что весьма ответственным этапом в технологии изготовления ситаллов этим способом является термическая обработка отформованного полуфабриката, в процессе которой происходят в нем глубокие структурные превращения, приводящие к образованию плотного монолитного мелкокристаллического изделия с максимальными значениями свойств.

Изучалось влияние температуры и времени термической обработки на объемную огневую усадку, водопоглощение, микротвердость и структуру ситаллов 30/6-29 и 26-У/512 системы  $\text{SiO}_2$ — $\text{TiO}_2$ — $\text{V}_2\text{O}_5$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{CaO}$ . Хорошо проваренная и осветленная стекломасса выливалась в холодную проточную воду для получения гранулята, который после высушивания подвергался размолу до тонкодисперсного состояния (удельная поверхность 6—8 тыс.  $\text{см}^2/\text{г}$ ).

Полученный таким способом порошок стекла смешивался с технологической связкой. Основываясь на характеристиках технологических связок, приведенных различными авторами [279—285], в качестве связки выбран парафин, обладающий способностью неоднократно переходить из твердого состояния в жидкое (и наоборот) и не оказывающий влияние на структуру и свойства изделия. Для снижения поверхностной энергии порошка вводилась олеиновая кислота, которая на поверхности частиц должна образовывать мономолекулярный адсорбционный слой. Изделия формовались методом горячего литья под давлением 3—4 атм и подвергались термической обработке.

При этом изделия засыпались адсорбентом и помещались в холодную печь. С целью предотвращения коробления и растрескивания образцов в интервале температуры до  $600^\circ\text{C}$  (плавление и испарение связки) их нагревание проводилось со скоростью  $20^\circ/\text{час}$ . Затем скорость увеличивалась до  $100^\circ/\text{час}$ . В области

температуры 750°C изделия подвергались предкристаллизационной термообработке в течение 4 часов, после чего температура поднималась до 800—850°C, при которой начиналось спекание порошка.

В температурном интервале обработки изделий находится и температура начала размягчения исходного стекла (790°C). Очевидно, значительное уплотнение материала осуществляется за счет вязкого течения и сил поверхностного натяжения стекла, приводящих к интенсивному стягиванию частиц порошка [278].

Материал остается рентгеноаморфным, однако в стекле происходят глубокие структурные превращения, связанные с подготовкой его к кристаллизации.

В области температуры 900—1300°C осуществляется кристаллизация и спекание материала в плотное монолитное изделие. Результаты исследования влияния температуры термообработки на свойства стекол показаны на рис. 1а. Как видно на этом рисунке, при повышении температуры термообработки изделий наблюдается дальнейшее постепенное увеличение их огневой усадки, которая достигает 35%.

Микротвердость увеличивается, достигает максимального значения при 1200—1275°C и затем несколько снижается. Водопоглощение уменьшается и доходит до нулевых значений при температуре 1000° (ситалл № 30/6-29) и 1100°C (ситалл № 26-V/512).

Рентгенографические исследования тех же образцов показали, что постепенное спекание материала сопровождается активным процессом образования в нем кристаллических фаз анатаза

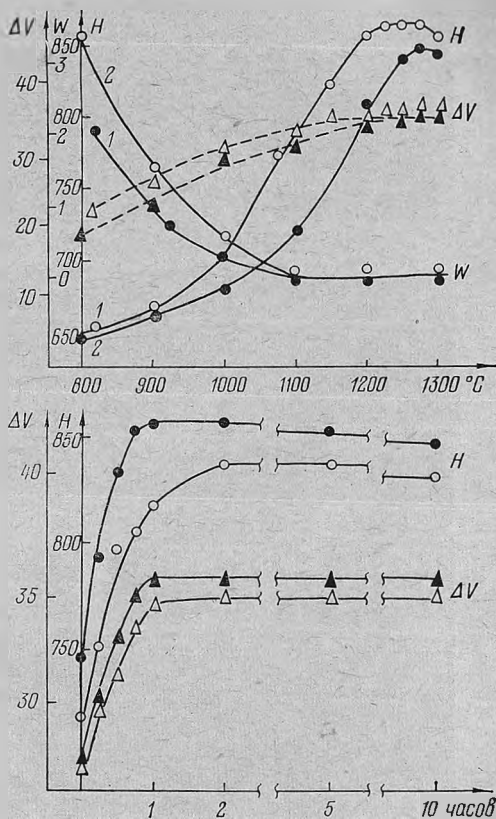


Рис. 1. Влияние температуры (а) и времени термообработки (б) на микротвердость  $H$ , водопоглощение  $W$ , и объемную усадку  $\Delta V$  стекло системы  $\text{SiO}_2\text{—TiO}_2\text{—B}_2\text{O}_3\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—CaO}$ :

1—состав 30/6-29; 2—26-V/512.

( $d = 3,508; 1,887; 1,696; 1,66; 1,447$ ) и твердых растворов, меж-  
плоскостные расстояния которых приближаются к силлиманиту  
( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ), ранкиниту ( $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ), анортиту ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot$   
 $\cdot 2\text{SiO}_2$ ) и  $\beta$ -шаннониту ( $\beta \cdot 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ). Как видно на элек-  
тронно-микроскопических снимках (рис. 2), количество этих крис-

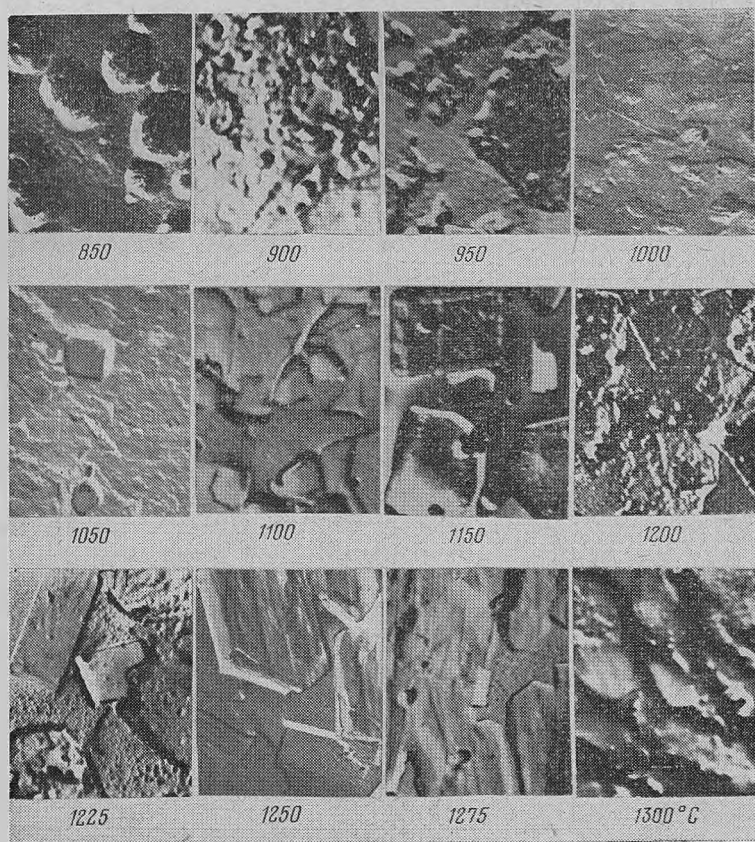


Рис. 2. Влияние температуры одночасовой термообработки на  
структуру стекла 30/6-29.

таллообразований при температуре обработки до  $1000^\circ\text{C}$  не-  
велико.

С приближением температуры обработки к  $1100\text{--}1150^\circ\text{C}$  уве-  
личивается степень закристаллизованности материала и крис-  
таллы приобретают ясно выраженную форму многогранников с  
размерами около  $1\text{--}3$  мк. Вместо анортита исключительно при  
всех обработках выше  $1000^\circ\text{C}$  выкристаллизовывается рутил

( $d=3,24; 2,488; 2,189; 1,689; 1,624$ ). Интенсивность дифракционных максимумов твердых растворов постепенно растет и межплоскостные расстояния все более приближаются к характерным расстояниям силлиманита и ранкинита ( $d=3,758; 2,983; 2,164; 2,249; 1,987; 1,976; 1,893; 1,713; 1,674; 1,523; 1,498; 1,424$ ).

Однако ввиду недостаточного спекания материала параметры свойств еще не достигают максимальных значений. В области температуры 1200—1250°C (ситалл № 30/6-29) и 1250—1275°C (ситалл 26-V/512) изделия окончательно спекаются и приобретают плотную, монолитную мелкокристаллическую структуру. Высокотемпературное спекание материала в этих интервалах, очевидно, осуществляется за счет остаточной стекловидной фазы, которая, плавясь, способствует диффузионному залечиванию пор в закристаллизованных при 1100—1150°C образцах, которые приобретают стекловидный блеск.

В процессе спекания материала существенное значение имеет время теплового воздействия, в течение которого протекает наиболее полно процесс образования спекшегося монолитного изделия, обладающего максимальными значениями физических свойств.

На рис. 1, б показана зависимость микротвердости, объемной огневой усадки и водопоглощения образцов ситаллов 30/6-29 и 26-V/512 от времени выдержки при максимальной температуре обработки 1225°C (ситалл 30/6-29) и 1250°C (ситалл 26-V/512).

Как видно на этом рисунке, наиболее активный процесс спекания образцов идет в течение первого часа, о чем говорит резкое увеличение значений микротвердости и объемной огневой усадки.

Увеличение времени обработки не приводит к заметному изменению микротвердости и объемной огневой усадки материалов.

Водопоглощение обоих ситаллов не зависит от времени выдержки и всегда остается нулевым.

Изучение структуры материала марки 30/6-29 показывает, что фазовый состав образцов претерпевает при увеличении времени обработки незначительные изменения. Все образцы имеют поликристаллическое строение. В качестве кристаллических фаз выпадает рутил и твердые растворы ряда силлиманит — ранкинит — шаннонит — анортит, межплоскостные расстояния которых предельно приближены к характеристическим расстояниям силлиманита и ранкинита.

Увеличение времени выдержки до 20 часов приводит к искажению параметров кристаллических решеток силлиманита и ранкинита ( $d=3,465; 3,345; 2,17; 1,943; 1,904; 1,795; 1,528; 1,501; 1,426$ ). Значительно увеличивается при этом концентрация стекловидной фазы, и оставшиеся кристаллы приобретают вид размытых деформированных многогранников, что приводит к некоторому снижению значений микротвердости.

Таким образом, проведенное исследование зависимости физических свойств стекол системы  $\text{SiO}_2\text{—TiO}_2\text{—V}_2\text{O}_5\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—CaO}$  от температурно-временных параметров обработки в комплексе с результатами рентгенографического и электронно-микроскопического изучения их структуры показали, что процесс совместного спекания и кристаллизации изделий является весьма сложным и ответственным этапом в технологии получения ситаллов термопластическим методом.

Процесс спекания состоит из трех стадий. На первой стадии в области температуры размягчения имеет место спекание рентгеноаморфного материала, сопровождающееся интенсивным уплотнением и изменением текстуры материала. На второй стадии (область экзоэффектов на термограмме стекла) одновременно с процессами спекания идет кристаллизация стекла и структурное превращение его в стеклокристаллический материал. Третья стадия характеризуется окончательным высокотемпературным ( $1250\text{—}1300^\circ\text{C}$ ) спеканием кристаллического вещества, которое осуществляется, очевидно, за счет диффузионного проникновения оставшейся расплавленной стеклофазы в поры образца.

Изделия в результате всего процесса термообработки значительно уменьшаются в размерах и приобретают плотную мелкокристаллическую структуру с нулевым водопоглощением и высокими физико-химическими свойствами.