

метрическому диопсиду. Наблюдается увеличение характеристических максимумов магнетита (см. рис. 3). Параметр элементарной ячейки возрастает до  $8,401 \text{ \AA}$ , по-видимому, вследствие вхождения в твердый раствор с магнетитом составляющих, имеющих более высокие значения этого параметра, например  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ .

В результате значительно изменяется форма кристаллов, а их размеры достигают 2–3 мкм (см. рис. 1).

Таким образом, в процессе кристаллизации шлакового железосодержащего стекла можно выделить четыре стадии. Первая – около  $650^\circ\text{C}$  – характеризуется выделением феррошпинелей со структурой магнетита, которому предшествует микрогетерогенное разделение в исходном стекле, обусловленное наличием  $\text{FeO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в его составе. На второй стадии  $700\text{--}800^\circ\text{C}$  происходит образование наряду со шпинелями диопсидоподобного твердого раствора. В интервале температур  $900\text{--}950^\circ\text{C}$  отмечается формирование плотной, мелкокристаллической диопсидоподобной фазы с незначительным содержанием феррошпинелей. Четвертая стадия – около  $1050^\circ\text{C}$  – характеризуется перекристаллизацией пироксена, сопровождающаяся выделением вторичных феррошпинелей.

Полученные данные позволяют рекомендовать для получения практически мономинерального пироксенового шлакоситалла двухступенчатый режим термообработки: I ступень –  $670^\circ\text{C}$ ; II ступень –  $950^\circ\text{C}$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кручинин Ю.Д., Кручинина Л.П., Васильева Л.А. Некоторые особенности кристаллизации железосодержащего шлакового стекла пироксенового состава. – Изв. АН СССР. Неорганич. мат.-лы, 1974, 10, № 9, с. 1726–1729.
  2. Егорова Л.С., Павлушкин Н.М. Фазовые переходы при кристаллизации железосодержащих шлаковых стекол. – Тр. МХТИ им. Д.И. Менделеева. 1979, № 108, с. 48–49.
  3. Стеклообразование и кристаллизационная способность стекол на основе шлака комбината "Южуралникель"/Л.А. Жунина, Т.И. Ротман, Л.Г. Дашинский. – В сб.: Стекло, ситаллы и силикаты. Минск, 1980, вып. 9, с. 12–15.
  4. Бляссе Ж. Кристаллохимия феррошпинелей. – М., 1968. – 184 с.
  5. Зевин Л.С., Хейкер Д.М. Рентгеновский метод исследования строительных материалов. – М., 1965. – 362 с.
  6. Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Д. Породообразующие минералы. – М., 1967. – 389 с.
  7. Белов Н.В. Кристаллохимия силикатов с крупными катионами. – М., 1961. – 67 с.
- Index to the Powder Diffraction File 1970, JCPDS. – Philadelphia.

УДК 666.01

Л.М. СИЛИЧ, канд.техн.наук (БТИ),  
Т.А. РЕУТ, В.И. РУСАК, канд.техн.наук (БПИ),  
В.Д. ЧЕРЕПАНОВ, А.А. КОНЫШЕВ, О.Н. БЕСКАРАЕВА (БТИ)

### ОТРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ СИТАЛЛОВЫХ ИЗОЛЯТОРОВ ДЛЯ ВАКУУМ-ПЛОТНЫХ ТЕПЛОСТОЙКИХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В ряде отраслей промышленности часто требуются изделия сложной конфигурации с точными размерами. В частности, это относится к изоляторам вакуум-плотных теплостойких электрических соединителей. В настоящее

время в качестве основного материала изоляторов используется высокоглиноземистая керамика. Основным недостатком традиционных алюмооксидных керамик являются невысокий процент выхода готовых изделий и необходимость применения высокотемпературного оборудования (температура обжига 1650–1700 °С) [1]. Весьма перспективными в этом плане являются стеклокристаллические материалы, ситаллы, благодаря комплексу высоких физико-механических, диэлектрических и химических свойств [2,3].

Необходимо отметить, что далеко не все стеклокристаллические материалы могут быть получены указанным методом. Это связано с наличием либо отсутствием определенного температурного интервала спекания, величина которого расширяется в присутствии крупных щелочноземельных катионов  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ .

В связи с вышеприведенными данными для изготовления ситалловых изоляторов для вакуум-плотных электрических соединителей за основу была принята бесщелочная бариево-кальциевая система  $SiO_2-TiO_2-Al_2O_3-BaO-CaO$ , основные кристаллические фазы которой — целзиан, анорит и рутил — дают основания предположить высокие диэлектрические характеристики, повышенную радиационную устойчивость, высокую термостойкость изделий, а также возможность применения порошковой технологии [3].

Так как спекание изделий, в значительной степени определяющее величину усадки, зависит от тонины помола, представлялось целесообразным выявить влияние гранулометрии на величину усадки изделий. С этой целью стекло системы  $SiO_2-TiO_2-Al_2O_3-BaO-CaO$  синтезировалось при температуре 1500 °С и затем выливалось на воду для получения гранулята, который далее подвергался помолу в шаровой мельнице. Определение тонины помола производилось на приборе ПСХ-2, принцип действия которого основан на зависимости воздухопроницаемости слоя порошка от величины его удельной поверхности. Для исследования было выбрано 4 типа стеклопорошков с удельной поверхностью 4000, 5000, 5500 и 6000  $см^2/г$ .

Для приготовления шликера в качестве термопластической связки использовался парафин, обладающий способностью неоднократно переходить из твердого состояния в жидкое и наоборот—не оказывающий влияния на структуру и свойства изделий. Для снижения поверхностной энергии порошка вводилась олеиновая кислота, которая образовывала мономолекулярный адсорбционный слой.

Из приготовленных шликеров с различной тониной помола стекла при температуре 70 °С методом горячего литья под давлением формовались изделия различных типоразмеров. Полученные заготовки подвергались соответствующей тепловой обработке, которая включала стадию выжигания парафина, ситаллизацию по разработанному режиму и спеканию изделий. Выжигание связки на 1-й и 2-й ступени ситаллизации изделий проводилось в адсорбенте (глиноземе) для равномерного прогревания и предотвращения коробления изделий. Спекание производилось на изделиях, освобожденных от адсорбента.

Исследования показали, что уменьшение размера частиц и увеличение удельной поверхности приводят к росту усадки в процессе термической обработки и, как следствие, к увеличению плотности спеченного изделия. Это, возможно, связано с тем, что при повышении дисперсности порошка возрас-

тает число контактов между частицами, а последнее сопровождается увеличением прочности коагуляционной структуры системы.

Можно заметить, что основное изменение усадки от 8,3 до 9,5 % достигается при увеличении удельной поверхности от 4000 до 5000 см<sup>2</sup>/г. Дальнейшее повышение величины удельной поверхности от 5500 до 6000 см<sup>2</sup>/г практически оставляет усадку неизменной.

Установлено, что изделия каждого типоразмера характеризовались своей усадкой, отличной от других. Так, для I вида изделий из стеклопорошка с удельной поверхностью 5500 см<sup>2</sup>/г усадка составляла по большому диаметру 12,7%; малому — 13,8, высоте — 12,5 и по диаметру отверстий — 3,3 %. Для II вида изделий усадка по диаметру составляла 11,5 %; высоте — 9,7; диаметру отверстий — 6,9 %. Для III вида изделий усадка по диаметру составляла 13 %; высоте — 15,4; диаметру отверстий — 9,1 %.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что различные по конфигурации изделия не могут характеризоваться какой-то постоянной величиной усадки. Они должны рассчитываться в каждом конкретном случае. При этом необходимо учитывать общий фактор — влияние гранулометрии и давление при формовке, увеличивающие плотность спекания образцов.

С целью изучения влияния гранулометрического состава на количество связующего вещества из стеклопорошков с различной удельной поверхностью формовались диски методом отливки в металлическую форму диаметром 35 мм и толщиной 5—10 мм. Количество термопластической связки-парафина составляло в каждом случае 9 %, 10, 11, 12 и 12,5 %. Оценивая текучесть шликерной массы при различной удельной поверхности стеклопорошка и различном количестве пластической связки, выявили, что при более развитой удельной поверхности (5500 и 6000 см<sup>2</sup>/г) требуется более высокое содержание термопластического связующего — 12 и 12,5 % парафина. При более грубом помоле (4000 и 5000 см<sup>2</sup>/г) количество связующего — 10—11 %.

Таким образом, в результате термической обработки отлитых дисков установлено: чем больше величина удельной поверхности и количество связующего вещества, тем выше величина усадки и плотности образцов.

Увеличение удельной поверхности стеклопорошка, т.е. уменьшение размера частиц до величины  $S = 5500 \text{ см}^2/\text{г}$ , приводит к росту усадки образцов в процессе термической обработки и в конечном итоге к увеличению спекаемости и плотности. При повышении степени дисперсности стеклопорошка возрастает число контактов между частицами и вследствие этого возрастает плотность и прочность образцов. Повышение величины удельной поверхности от 5500 до 6000 см<sup>2</sup>/г практически не изменяет усадки изделий.

Усадка изделий сложной конфигурации не является постоянной величиной для всех параметров. Она изменяется по высоте, длине, общему диаметру и диаметру отверстий. Поэтому при переходе к изделиям новой конфигурации вновь требуется определение усадки по всем параметрам.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Балкевич В.Л. Техническая керамика. — М., 1968. — 200 с. Тахер Е.А., Филипова З.Ф. Структурно-механические свойства шликеров из порошков стекла. — В сб.: Стекло и керамика. М., 1967, № 7, с. 20. Качан И.С., Силич Л.М. Влияние температуры спекания на некоторые физико-механические свойства материала. — В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы. Минск, 1970, вып. 1, с. 162.