

С.Вандрай

Вандрай Светлана Николаевна

**РАЗРАБОТКА РАДИОПРОЗРАЧНОГО СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКОГО
МАТЕРИАЛА КОРДИЕРИТОВОГО СОСТАВА**

2.6.14 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2022

Работа выполнена в Государственном научном центре Российской Федерации Акционерном обществе «Обнинское научно-производственное предприятие «Технология» им. А.Г. Ромашина»

Научный руководитель: Кандидат технических наук
Лемешев Дмитрий Олегович
Декан факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, доцент кафедры химической технологии керамики и огнеупоров Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева, ведущий инженер-технолог АО «ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина»

Официальные оппоненты: Доктор технических наук, профессор
Пантелеев Игорь Борисович
заведующий кафедрой химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов
Санкт-Петербургского государственного технологического института (технический университет)

Доктор физико-математических наук, доцент, профессор
Степанов Владимир Александрович
начальник отделения лазерных и плазменных технологий
Обнинского института атомной энергетики – филиала федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»

Ведущая организация: ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова (ИХС РАН)

Защита диссертации состоится « ____ » _____ 2022 г. в ____ час. ____ мин. на заседании диссертационного Совета 24.1.078.04, созданного на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук по адресу: 119334, г. Москва, Ленинский проспект, 49.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института (ИМЕТ РАН) и на сайте ИМЕТ РАН <http://www.imet.ac.ru>. Автореферат диссертации размещен на сайте ИМЕТ РАН <http://www.imet.ac.ru> и на сайте ВАК <http://vak.ed.gov.ru/>.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.1.078.04



Ивичева С.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Стеклокерамические материалы являются современными стеклокристаллическими материалами (СКМ) и представляют собой искусственные неорганические многофазные материалы с поликристаллической структурой, которые получают путем направленной кристаллизации стекол определенных составов, а также разнообразными способами керамических технологий. Высокие эксплуатационные характеристики в сочетании с технологичностью позволяют отнести СКМ к числу особо перспективных материалов.

Возможности применения СКМ разнообразны – их применяют в различных отраслях техники от авиации, ракетостроения и электроники до медицины и строительной индустрии и других отраслей. Промышленное производство одного из СКМ, шлакоситалла, впервые в мире было организовано в СССР. В настоящее время в мире известно более 100 марок СКМ различного назначения – пирокерам, фотокерам, ситалл и др.

Примером применения СКМ являются ситалловые головные антенные обтекатели ракет. Обтекатель является важным элементом летательного аппарата и должен соответствовать определенным требованиям по радиотехническим, механическим и термическим параметрам. Невысокое значение тангенса угла диэлектрических потерь и стабильность диэлектрической проницаемости в равной степени являются определяющими параметрами в выборе материала для реального обтекателя.

Таким требованиям соответствуют радиопрозрачные термостойкие СКМ – ситаллы, свойства и наименования которых, определяются основной кристаллической фазой. Это сподуменовые, кордиеритовые, анортитовые, цельзиановые и некоторые другие материалы. Отличительной особенностью данных материалов являются высокая эрозионная устойчивость к пылевому и дождевому воздействию, стабильность характеристик при длительном воздействии морской воды и высокой влажности без каких-либо покрытий.

Разработка и производство радиопрозрачных обтекателей из сподуменовых ситаллов до конца 1990-х годов были сосредоточены на предприятии КНПП «Кварсит», ранее ПО «Автостекло», г. Константиновка Донецкой области, Украина. В современной России производство керамических радиопрозрачных обтекателей имеется только на предприятии АО «ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина (г. Обнинск, Калужской области). Обтекатели из кварцевой керамики и сподуменовой стеклокерамики производятся на данном предприятии в промышленных объемах. В основе их изготовления лежит керамическая технология водного шликерного литья. Стеклокерамические сподуменовые обтекатели были разработаны в начале 2000-х годов для импортозамещения и как альтернатива радиопрозрачным ситалловым обтекателям, изготавливаемым по традиционной стекольной технологии.

Отличительным преимуществом керамических технологий перед классической стекольной технологией является способность существенного расширения химических и фазовых составов получаемых материалов. По керамическим технологиям возможно получение более однородных по структуре материалов. Использование керамических технологий дает возможность корректировки составов исходных материалов, что значительно расширяет уровень диапазона свойств получаемых материалов.

Традиционная стекольная технология изготовления стеклокристаллических обтекателей кордиеритового состава также применялась за пределами России на предприятии КНПП «Кварсит» (Украина), но затем это предприятие прекратило свое существование. В отсутствие в РФ производственной базы для реализации стекольной технологии изготовления обтекателей очевидной является необходимость разработки других, в том числе керамических, способов получения СКМ на основе магнийалюмосиликатной системы (МАС).

В связи с этим разработка подходов и способов, позволяющих для получения СКМ кордиеритового состава реализовать одну из керамических технологий, осуществляемых путем формирования зернистых структур на основе кристаллизующихся стекол, является актуальной задачей. В основе данной технологии лежит метод шликерного литья из водных высококонцентрированных вяжущих суспензий (ВКВС), но нерешенными остаются вопросы, касающиеся принципиальной возможности получения высококонцентрированных суспензий

основных алюмооксидных стекол магнийалюмосиликатного (МАС) состава с высокой объемной долей твердой фазы. Важным является также выявление целесообразности использования диспергирующих добавок, влияющих на реологические характеристики ВКВС, и решение проблем, связанных с поверхностными свойствами частиц твердой фазы ВКВС.

Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы ФЦП №2 по Государственному контракту № 12208.1007999.18.010 «Разработка новых керамических радиопрозрачных материалов на основе высокотемпературных оксидов и нитридов, а также технологии их производства для антенных обтекателей ракет различных классов» (шифр «РПМ»).

Цель работы – получение нового высокопрочного, радиопрозрачного СКМ кордиеритового состава, обладающего стабильными диэлектрическими характеристиками в интервале рабочих температур до 1200 °С, методом шликерного литья из водных ВКВС с последующим спеканием и кристаллизацией.

Для достижения данной цели в работе необходимо было решить следующие **задачи**:

- определить параметры процесса измельчения МАС стекла для решения проблемы получения ВКВС на основе основных оксидных материалов в водной среде;
- исследовать влияние природы и концентрации диспергирующих добавок на свойства ВКВС;
- оптимизировать параметры и реологические характеристики суспензий и отработать технологию приготовления литейных водных ВКВС на основе МАС стекла;
- получить образцы высокоплотного материала и изучить влияние условий получения и параметров ВКВС на плотность и пористость сырца-полуфабриката;
- исследовать влияние температурно-временных условий термической обработки на процессы спекания и фазообразования в МАС системе при получении стеклокерамики, изучить ее микроструктуру;
- изучить механические, диэлектрические и теплофизические свойства полученного СКМ кордиеритового состава.

Научная новизна результатов, полученных в диссертационной работе состоит в следующем:

1. Установлено, что получение водных ВКВС на основе МАС стекла, являющегося основным материалом с низким значением ИП катионов, возможно при измельчении МАС стекла в водной среде в присутствии диспергирующих добавок в виде натриевых солей полиакриловой кислоты (ПАН). При этом молекулы ПАН, адсорбируясь на вновь создаваемых при измельчении поверхностях частиц твердой фазы суспензии, снижают их активность по отношению к воде, а также увеличивают их гидродинамический объем и препятствуют агломерированию, за счет чего улучшаются литейные свойства ВКВС.

2. Выявлено, что эффект диспергирования нарастает с увеличением длины углеводородной цепи молекул ПАН за счет увеличения толщины сольватной оболочки вокруг частиц МАС стекла в ВКВС. При этом объемная доля твердой фазы суспензий увеличивается до значений $C_v \geq 0,70$, что способствует получению сырца-полуфабриката материала с более высокой кажущейся плотностью и меньшей пористостью.

3. Изучены процессы спекания и кристаллизации, осуществляемые в едином процессе термической обработки, выявлены особенности процессов, заключающиеся в том, что наиболее интенсивно образование зародышей кристаллизации и рост кристаллов протекают на поверхности отдельных частиц, что объясняется высокой дефектностью их поверхности, созданной в результате измельчения стекла, а за счет массопереноса в места контактов частиц происходит спекание и уплотнение материала до плотности, равной не менее 98% от теоретической, и открытой пористости, близкой к нулю.

Практическая значимость работы

1. Разработана технология получения водных ВКВС на основе МАС стекла путем одностадийного процесса мокрого измельчения и стабилизации механическим перемешиванием с применением солей полиакриловой кислоты в качестве диспергирующих добавок (Патент №2566840 RU от 19.05.2014, Патент №2582146 RU от 24.12.2014)

2. Установлены и оптимизированы параметры процессов измельчения МАС стекла, стабилизации ВКВС и термической обработки сырца-полуфабриката, обеспечивающие получение беспористого СКМ кордиеритового состава (Патент № 2619570 RU от 05.02.2016).

3. Разработана технология получения радиопрозрачного СКМ кордиеритового состава методом шликерного литья из водных ВКВС с последующим спеканием и кристаллизацией.

4. Впервые методами керамической технологии получен высокотемпературный радиопрозрачный СКМ на основе кордиерита, с близким к нулю водопоглощением и высоким уровнем прочностных и диэлектрических свойств, не уступающий известным ситаллам аналогичного состава.

5. В производственных условиях АО «ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина» изготовлены и испытаны образцы кордиеритовой стеклокерамики, получены справочные данные по свойствам и разработаны технические условия ТУ 1-596-493-2012 «Стеклокерамика ОТМ-361».

На защиту выносятся следующие положения:

1. Результаты исследования возможности получения водных ВКВС на основе МАС стекла путем одностадийного мокрого измельчения и стабилизации механическим перемешиванием с применением солей полиакриловой кислоты.

2. Результаты исследования влияния температурно-временных условий термической обработки на процессы спекания и фазообразования в МАС системе при получении стеклокерамики.

3. Технология получения радиопрозрачного стеклокерамического материала кордиеритового состава.

4. Результаты изучения механических, диэлектрических и теплофизических свойств полученного материала.

Надежность и достоверность результатов, полученных в работе, основана на статистической значимости данных исследований, проведенных при помощи современных инструментальных методов анализа, таких как рентгеновская дифрактометрия, сканирующая электронная микроскопия, рентгеноспектральный микроанализ РСМА.

Апробация работы

Основные положения и результаты кандидатской работы были представлены на XX (1-3 октября 2013 года), XXI (5-7 октября 2016 года) и XXII (15-17 октября 2019 года) международных научно-технических конференциях «Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов», II Всероссийской молодежной научно-технической конференции с международным участием «Инновации в материаловедении» (1-4 июня 2015 года), II Всероссийской научно-технической конференции «Роль фундаментальных исследований при реализации стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» (29 июня 2015 года), Региональной конференции «Инновационно-технологическое сотрудничество в области химии для развития Северо-Западного Региона России» (22-23 октября 2015 года).

По теме диссертационной работы опубликовано:

Всего автором опубликовано 15 работ, из которых 4 статьи в рецензируемых научных изданиях, включенных в перечень ВАК, 3 патента на изобретение и 8 тезисов докладов.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, обзора литературных данных, экспериментальной части, обсуждения результатов, итогов и списка литературы. Общий объем диссертации - 120 страниц, включая 33 рисунка, 21 таблицу, 28 формул и библиографию, содержащую 158 наименований.

Содержание работы

Введение содержит обоснование актуальности проведенной работы, цели и задачи работы, оценку научной и практической значимости полученных результатов, обоснование надежности и достоверности результатов, а также сведения об апробации работы.

В первой главе представлен обзор литературных данных по способам получения кордиеритовых стеклокерамических материалов и изделий из них, а также по фундаментальным и прикладным проблемам керамической технологии изготовления изделий методом шликерного литья из водных ВКВС. Рассмотрены основные методы исследования реологического поведения ВКВС, теоретические и практические стороны использования добавок диспергаторов в технологии ВКВС. Рассмотрены основные физико-химические свойства кордиерита $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$, разъяснены причины выбора данного материала. Цели и задачи исследования сформулированы на основании данных обзора литературы.

Во второй главе представлено описание методик определения основных свойств ВКВС.

Основные свойства суспензий определяли по стандартным методикам: плотность – по вычислению массы 100 мл суспензии, вязкость – определяя время истечения 100 мл суспензии через отверстие известного размера вискозиметра Энглера, влажность определяли по вычислению убыли массы известного количества суспензии до постоянного значения при сушке при 120°C , концентрацию ионов водорода определяли на приборе преобразователе ионометрическом И-500, зерновой состав частиц твердой фазы суспензии определяли ситовым анализом и седиментационным методом, детальная информация о дисперсности частиц получена на лазерном сканирующем анализаторе распределения размеров частиц Partica LA-950 из данных интегрального и дифференциального распределения. Характер реологического поведения суспензий определяли с помощью измерений на ротационном вискозиметре Воларовича РВ-8 с коаксиальными цилиндрами. При определении кажущейся плотности и открытой пористости сырца-полуфабриката использовали метод гидростатического взвешивания парафинированных образцов.

Процесс кристаллизации и структура материалов изучены методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе NETZSCH DSC-404 F1, рентгенофазовый анализ выполняли на дифрактометре ДРОН-6, микроструктура материала исследована с помощью сканирующего электронного микроскопа Zeiss EVO 40 XVP.

В данной главе изложены также методы определения физико-механических, теплофизических, диэлектрических свойств материала и методы исследования структуры и фазового состава. Диэлектрические, теплофизические и механические свойства материала определены по государственным стандартам и методикам испытаний, разработанным в соответствии с ними.

В третьей главе рассмотрены научные основы методов шликерного литья из водных ВКВС и способы реализации этих методов для основных материалов типа сложных алюмосиликатных систем, а также этапы разработки технологии получения водного ВКВС на основе МАС стекла.

Метод шликерного литья является одним из самых известных методов формования керамических материалов. Метод шликерного литья применяется для изготовления изделий разных форм и габаритов. Изделия, изготовленные методом шликерного литья имеют достаточно равномерное распределение свойств материала по их объему.

Исследование процессов изготовления агрегативно- и седиментационноустойчивых водных суспензий на основе МАС представляет большой интерес, потому что получение ВКВС основных материалов стекла с высокой концентрацией твердой фазы практически не изучено.

В качестве основы способа приготовления суспензий МАС стекла применяли общие принципы технологии получения ВКВС. В общем виде технология получения ВКВС включает в себя измельчение исходного материала, добавление в систему дисперсионной среды и

проведение регулирования литейных свойств суспензии при стабилизации методом механического перемешивания. Для улучшения литейных свойств суспензий использовали рН-электролиты и диспергирующие добавки.

В процессе исследования было изучено влияние различных факторов на получение ВКВС, а именно:

- определены условия измельчения исходного стекла, в том числе, количество дисперсионной среды, необходимое и достаточное для измельчения с получением суспензии с минимальной долей связанной жидкости W_x ;
- установлен оптимальный зерновой состав твердой фазы в суспензии;
- изучено поведение суспензий в процессе стабилизации и показана возможность регулирования их литейных свойств с применением электролитов и диспергирующих добавок;
- оптимизированы параметры процесса получения высокоплотных седиментационно-устойчивых суспензий, пригодных для получения качественных заготовок.

Для приготовления ВКВС использовали ситаллообразующее стекло марки ОТМ-554 (ТУ 1-596-488-2012) следующего состава: MgO – $11,8 \pm 1,3\%$, Al_2O_3 – $29,8 \pm 1,0\%$, SiO_2 – $45,9 \pm 2,1\%$, TiO_2 – $12,0 \pm 1,0\%$, As_2O_3 – $1,85 \pm 1,0\%$.

Измельчение материала осуществляли посредством мокрого помола в дисперсионной среде мелющими телами из Al_2O_3 в шаровой мельнице с корундовой футеровкой. Соотношение количества мелющих тел и измельчаемого материала составляло 3,5:1 и 4:1. Дистиллированная вода использовалась в качестве дисперсионной среды. Стабилизацию полученной суспензии проводили методом механического перемешивания, с применением соляной кислоты HCl для улучшения литейных свойств. Значения рН доводили до значений 2,3-2,6, соответствующих литейному интервалу суспензий на основе МАС стекла, установленному опытным путем.

Экспериментально показана склонность магнийалюмосиликатного стекла к гидратации, свойственной основным материалам: для получения удовлетворительной текучести суспензии требуется значительное количество дистиллированной воды – не менее 25% от массы измельчаемого материала. Так, при соблюдении этого условия были получены высококонцентрированные суспензии с высокой объемной долей твердой фазы $C_v \geq 0,60$ и хорошей текучестью, при меньших количествах воды вязкость суспензий оставалась высокой и они не обладали требуемыми литейными свойствами. Общая пористость сырца-полуфабриката, изготовленного из таких суспензий, была достаточно велика – около 29-32%. При его термической обработке отмечалась высокая линейная усадка 9-12%, однако кажущаяся плотность спеченного материала составляла $2,49-2,51 \text{ г/см}^3$, что соответствует приблизительно 94% теоретической плотности.

С целью снижения эффекта гидратации и уменьшения времени контакта частиц материала с водой были оценены и другие механизмы улучшения литейных свойств высококонцентрированных суспензий, в частности, основанные на создании стерического эффекта и тонкого разделения конгломератов частиц посредством использования полимерных диспергирующих агентов.

Полимерные диспергирующие добавки имеют свойства как классических смачивающих, так и диспергирующих агентов. Полиакрилаты содержат электростатический заряд и, одновременно, модифицированы поверхностно-активными группами (рисунок 1).

При введении в дисперсные системы молекулы полиакрилатов адсорбируются на поверхности частиц твердой фазы, и образуют на поверхности утолщенную оболочку, создающую значительный отрицательный электрокинетический потенциал (рисунок 2), который обеспечивает эффективную диспергацию и разжижение суспензии.

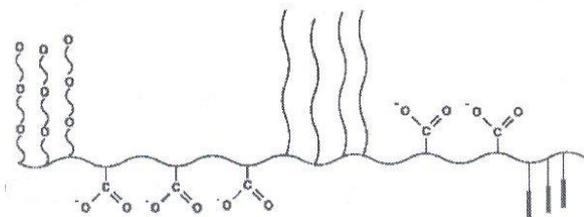


Рисунок 1. Поверхностно-активные группы комбинированных диспергаторов

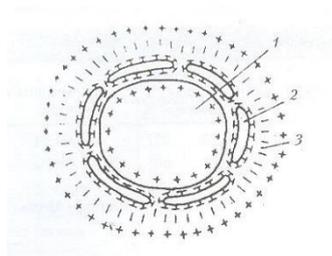


Рисунок 2. Схематичное изображение механизма действия полимерных диспергирующих добавок: 1 – частица твердой фазы; 2 – органическая молекула коллоидного размера, имеющая отрицательный заряд на поверхности (анионные группы); 3 – граничная оболочка воды

На основании литературных данных для исследования были выбраны и применены диспергирующие агенты в виде полимолекулярных химических соединений, таких как соли полиакриловой кислоты. Основное назначение диспергирующих агентов связано с реализацией диспергирующего эффекта в уже полученных суспензиях. Однако, при получении суспензий на основе МАС стекла диспергирующее действие полиакрилатов было использовано уже при измельчении стекла.

При измельчении МАС стекла в водной среде в присутствии натриевых солей полиакриловой кислоты (ПАН) молекулы ПАН, адсорбируясь на вновь создаваемых при измельчении поверхностях частиц твердой фазы, снижают их активность по отношению к воде, а также увеличивают их гидродинамический объем и препятствуют агломерированию, за счет чего снижается доля связанной воды и улучшаются литейные свойства суспензии.

В работе использовали натриевые, условно обозначенные Р1 и Р2, и аммонийную, Р3, соли полиакриловой кислоты, синтезированные в АО «НИИ полимеров им. акад. В.А. Каргина с опытным заводом», г. Дзержинск Нижегородской области. Основные характеристики сополимеров представлены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики солей полиакриловой кислоты

Наименование полиэлектролита	Массовая доля нелетучих веществ, %	Средневесовая молекулярная масса, г/моль	Полидисперсность
Полиакрилат натрия (Р1)	41,1	5200	1,4
Полиакрилат натрия (Р2)	46,2	16000	2,7
Полиакрилат аммония (Р3)	30,6	35700	3,2

Измельчение осуществляли путем трехступенчатой загрузки измельчаемого материала, полиакрилаты вместе с водой вводили при загрузке первой порции материала, для стабилизации и регулирования реологических свойств ВКВС применяли механическое перемешивание. Из полученных суспензий отливали образцы сырца-полуфабриката и определяли кажущуюся плотность и общую пористость сырца-полуфабриката.

В таблице 2 представлены примеры суспензий, их параметры и свойства сырца-полуфабриката. Полученные суспензии имели высокую плотность 2,00-2,29 г/см³, объемная доля твердой фазы C_v составляла 0,59-0,71. Слой адсорбированного полимера увеличивает гидродинамический объем частиц твердой фазы, а по мере увеличения длины углеводородной цепи увеличиваются значения C_v . Суспензии, полученные с использованием натриевой соли полиакриловой кислоты Р1 обладали приемлемой вязкостью, а наилучшие

заготовки сырца-полуфабриката имели невысокую пористость. Наименьшие значения общей пористости были получены на сырце-полуфабрикате, изготовленном из суспензий с диспергирующей добавкой Р3, хотя высокая вязкость суспензий осложняла процесс заполнения форм.

Таблица 2 – Параметры суспензий и свойства сырца-полуфабриката

№	Кол-во доб, масс. %	Параметры суспензий				Объемная доля твердой фазы, C_v	Свойства сырца-полуфабриката	
		$\rho_{\text{сусп.}}$, г/см ³	η , Па·с	T_{63} , %	до 5 мкм, %		$\rho_{\text{каж}}$, г/см ³	$P_{\text{общ.}}$, %
Суспензии с полиакрилатом натрия Р1 ($M_{\text{cp}} = 5200$ г/моль)								
1	0,32	2,00	0,14	9,51	19,51	0,592	1,86	30,23
2	0,75	2,11	0,23	16,58	25,64	0,650	2,06	22,73
3	0,84	2,29	0,41	7,24	40,64	0,701	2,16	18,69
Суспензии с полиакрилатом натрия Р2 ($M_{\text{cp}} = 16000$ г/моль)								
4	1,30	2,12	0,34	15,12	30,73	0,660	1,94	27,25
5	1,33	2,17	0,51	17,65	35,55	0,680	2,01	24,36
Суспензии с полиакрилатом аммония Р3 ($M_{\text{cp}} = 35700$ г/моль)								
6	1,08	2,28	0,51	20,78	34,46	0,710	2,23	16,14
7	1,04	2,27	0,55	21,46	34,04	0,690	2,18	18,23

Эксперименты показали, что наибольший электростерический эффект, способствующий дефлокуляции частиц твердой фазы в суспензиях МАС стекла, был получен при использовании полиакрилатов с бóльшей длиной углеводородной цепи. В то же время, эти суспензии имеют высокую вязкость, что осложняет процесс заполняемости форм, особенно для крупногабаритных изделий.

Все суспензии МАС стекла, полученные с использованием диспергирующих добавок в виде солей полиакриловой кислоты, после стабилизации в течение 22-40 часов имели характер течения близкий к дилатантному (рисунок 3-5). Дилатансия характеризуется ростом эффективной вязкости при увеличении напряжения сдвига. Рост эффективной вязкости обусловлен смещением частиц в состояние менее плотной упаковки при увеличении скорости сдвига. При этом жидкость всасывается в возникающие поры, с одновременным увеличением системы в объеме и повышением ее вязкости.

По итогам полученных результатов для дальнейшей работы и получения ВКВС на основе МАС стекла была выбрана диспергирующая добавка натриевая соль полиакриловой кислоты Р1. Выбор Р1 был обусловлен и тем, что Р1 формирует наименьший, по сравнению с Р3 и Р2, слой адсорбированного полимера на частицах твердой фазы. По итогам проведенных исследований можно сделать вывод: для получения суспензии с достаточной текучестью при измельчении МАС стекла в систему необходимо вводить не более 19-25% дистиллированной воды, рассчитанной от массы измельчаемого материала. Количество вводимой натриевой соли полиакриловой кислоты Р1 должно находиться в интервале от 0,2 до 0,4% от массы измельчаемого материала (таблица 3).

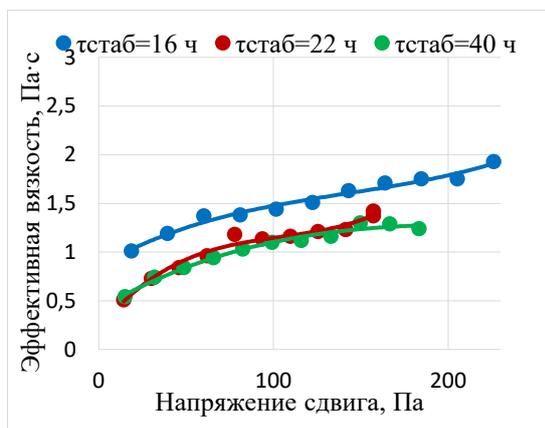


рис.3

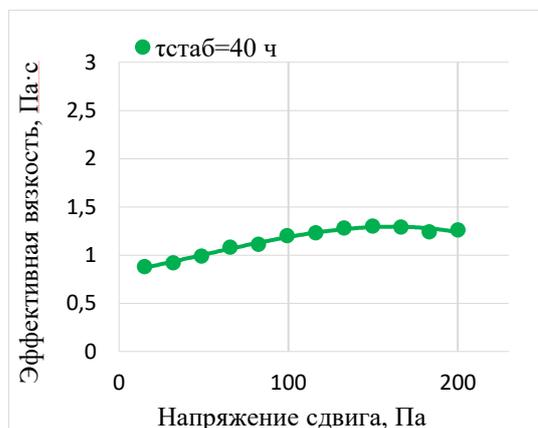


рис.4

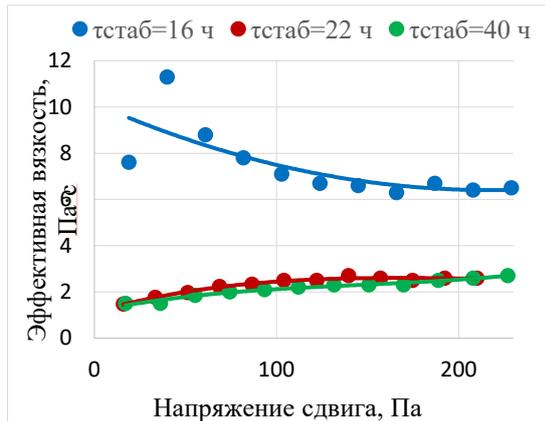


рис.5

Рисунок 3. Зависимость эффективной вязкости суспензии с Р1 от напряжения сдвига (длительность стабилизации: 16 ч, 22 ч, 40 ч)

Рисунок 4. Зависимость эффективной вязкости суспензии с Р2 от напряжения сдвига (длительность стабилизации: 40 ч)

Рисунок 5. Зависимость эффективной вязкости суспензии с Р3 от напряжения сдвига (длительность стабилизации: 16 ч, 22 ч, 40 ч)

Таблица 3 – Параметры суспензий и свойства сырца-полуфабриката

Тстаб. ч	Свойства суспензий						Cv	Свойства сырца-полуфабриката	
	Псевд. Па·с	Рвексл. г/см ³	W, %	T ₆₃ , %	до 5 мкм, %	Реология		Р _{вексл.} ^с г/см ³	П _{общ.} ^с %
0,2 масс.% Р1 – 25% Н ₂ О									
23	0,10	1,96	22,23	4,50	25,78	Т/Д	0,56	1,90	28,76
43	0,11	1,98	21,03	8,74	19,90	Т/Д	0,58	1,86	30,23
65	0,14	1,99	20,58	9,52	19,50	Т/Д	0,59	1,85	30,61
0,3 масс.% Р1 – 19,5% Н ₂ О									
23	0,27	2,12	17,00	16,58	25,64	Д	0,64	2,06	22,64
43	0,24	2,12	17,51	-	-	Д	0,63	2,06	22,68
65	0,23	2,12	16,77	15,39	24,30	Д	0,65	2,05	22,87
0,4 масс.% Р1 – 23% Н ₂ О									
23	0,25	2,07	17,34	10,21	27,50	Д	0,64	-	-
43	0,19	2,07	17,68	9,64	28,40	Д	0,63	-	-
65	0,18	2,07	17,53	10,22	28,22	Н	0,63	1,90	28,70

Лучшие параметры получены для суспензии, изготовленной при измельчении стекла с дистиллированной водой, введенной в количестве 19,5%, и с добавкой Р1 в количестве 0,3 масс. % от массы измельчаемого стекла. Полученная суспензия имела высокую плотность – 2,12 г/см³ и объемную долю твердой фазы – до 0,65. Свойства сырца-полуфабриката, полученного из данной суспензии были следующие: кажущаяся плотность 2,06 г/см³, общая пористость – менее 23%. Данные свойства являются приемлемыми для получения при термической обработке материала высокой плотности.

На основе полученных результатов была разработана технология получения ВКВС на основе МАС стекла, состоящая в измельчении гранулята стекла в шаровой мельнице при соотношении количества мелющих тел и стекла, равном 4:1, с водой, взятой в количестве 19,5-23% от массы стекла, в воду перед введением в мельницу добавляют полиакрилат натрия Р1, в количестве от 0,3 до 0,4% от массы стекла. Полученную суспензию с плотностью 2,06-2,20 г/см³, рН=8,0-9,5 и тониной помола 6-12% стабилизируют посредством механического перемешивания в течение 20-65 часов.

В четвертой главе представлены результаты исследований процессов спекания и кристаллизации, а также оптимизации температурно-временных условий термической обработки образцов материала.

Температурные интервалы первой и второй стадий термической обработки были определены по данным дифференциальной сканирующей калориметрии, полученным для исходного стекла ОТМ-554 (рисунок 6).

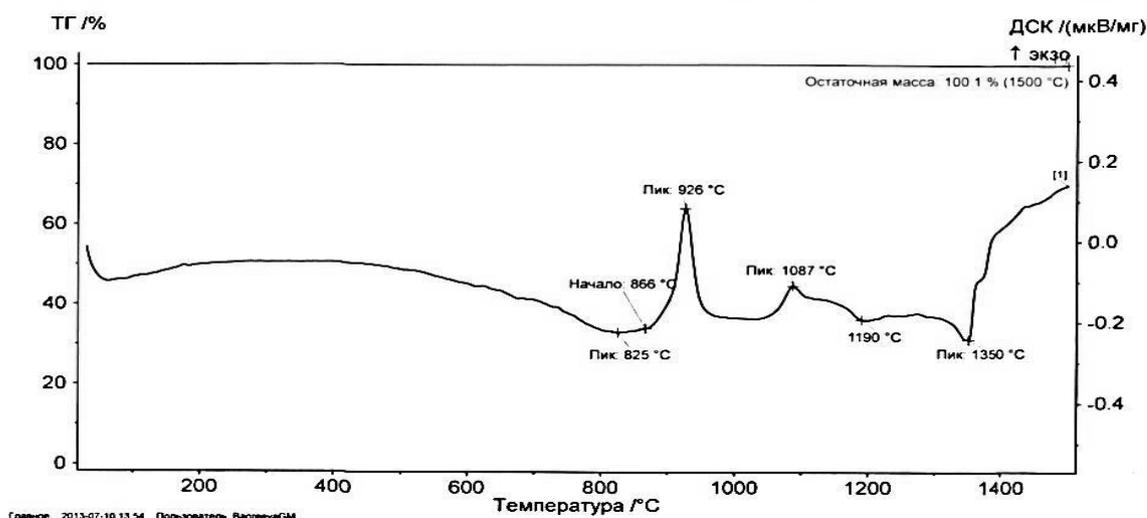


Рисунок 6. Кривая ДСК порошка исходного стекла марки ОТМ-554

Температура первой стадии термической обработки, T_1 , соответствующая зародышеобразованию, составляла 850 °C, что приблизительно на 50 °C выше температуры стеклования. Данная температура является оптимальной для образования максимального количества зародышей в стекле ОТМ-554, она была определена авторами-разработчиками стекла, исследовавшими кристаллизационную способность стекла этого состава. Температуру второй стадии – стадии спекания и кристаллизации, T_2 , изменяли от 930 до 1350 °C. Выдержка при температуре первой стадии составляла 3 часа; выдержка при температуре второй стадии составляла 0, 1, 3 и 5 часов.

В таблице 4 представлены свойства спеченных образцов материала двух партий материала с различными плотностью и пористостью сырца-полуфабриката.

Полное спекание образцов завершается при температурах 1315-1350 °C, соответствующих размягчению остаточной стеклофазы и растворению наиболее легкоплавких кристаллических фаз, при этом пластической деформации образцов не наблюдается. При $T_2 = 1315-1350$ °C плотность стеклокерамики достигала 96-98% от теоретической, водопоглощение не превышало 0,1%.

Таблица 4 – Кажущаяся плотность, открытая пористость и водопоглощение образцов материала после термической обработки

Температура T_2 , °C	Время выдержки, τ_2 , ч	Сырец-полуфабрикат с $\rho_{\text{каж.}}^c = 2,17 \text{ г/см}^3$; $\text{П}_{\text{общ.}}^c = 18,51 \%$			Сырец-полуфабрикат с $\rho_{\text{каж.}}^c = 2,00 \text{ г/см}^3$; $\text{П}_{\text{общ.}}^c = 24,66 \%$		
		$\rho_{\text{каж.}}^m$, г/см^3	$\text{П}_{\text{откр.}}^m$, %	W, %	$\rho_{\text{каж.}}^m$, г/см^3	$\text{П}_{\text{откр.}}^m$, %	W, %
930	3	2,268	19,925	8,790	2,147	23,236	10,830
1090	0	2,406	19,867	8,256	2,274	21,920	9,641
	3	2,385	20,683	8,670	2,300	21,929	9,540
1200	0	2,267	18,286	8,066	2,143	19,861	9,270
	3	2,251	18,182	8,080	2,129	19,184	9,010
1250	0	2,262	18,310	8,094	2,152	19,156	8,902
	3	2,391	12,563	5,254	2,260	14,042	6,213
1300	0	2,379	13,093	5,500	2,242	14,613	6,520
	3	2,591	0,733	0,280	2,528	0,292	0,120
1315	0	2,399	12,168	5,072	2,303	12,815	5,564
	3	2,622	0,096	0,037	2,557	0,169	0,066
1330	0	2,556	4,733	1,852	2,513	0,544	0,216
	1	2,665	0,051	0,019	2,577	0,210	0,082
	3	2,662	0,059	0,022	2,578	0,057	0,022
1340	0	2,637	0,051	0,019	2,580	0,068	0,026
	1	2,663	0,106	0,040	2,573	0,055	0,021
	3	2,662	0,030	0,011	2,580	0,058	0,023
1350	0	2,627	0,112	0,042	2,532	0,099	0,038
	1	2,669	0,083	0,031	2,546	0,030	0,012
	3	2,662	0,066	0,025	2,553	0,201	0,079
	5	2,657	0,051	0,019	2,561	0,136	0,053

Характер спекания материала из МАС стекла подобен характеру спекания материала из литийалюмосиликатного стекла. Энергия активации спекания МАС стекла, рассчитанная по графическому методу, составляет 110 ккал/моль. Для литийалюмосиликатного стекла это значение составляет 170 ккал/моль. Спекание в обоих случаях осуществляется по механизму объемного массопереноса за счет вязкого течения, вследствие чего происходит усадка материала.

Процесс фазообразования начинается при температурах $T_2 = 930 \text{ }^\circ\text{C}$ с кристаллизации кварцеподобного твердого раствора со структурой β -кварца, титаната и алюмотитаната магния. При $T_2 = 1090\text{-}1200 \text{ }^\circ\text{C}$ основными фазами становятся кордиерит гексагональной модификации – индиалит, и рутил, сопутствующей фазой – кубический кристобалит. В интервале температур $T_2 = 1300\text{-}1350 \text{ }^\circ\text{C}$ преобладающими кристаллическими фазами также являются индиалит и рутил; сопутствующие фазы представлены муллитом и кристобалитом кубической и тетрагональной модификаций.

В пятой главе представлены результаты исследования свойств и разработки технических условий на СКМ ОТМ-361.

Изменения свойств и структуры в процессе формирования материала наблюдали по результатам термической обработки материала в – интервале температур кристаллизации и спекания, T_2 , от 1280 до 1360 $^\circ\text{C}$ в течение 1 и 3 часов. Скорость подъема температуры при термической обработке составляла 100 $^\circ\text{C/ч}$.

Во всем интервале температур основными фазами в полученном материале являются кордиерит, представленный в виде гексагональной полиморфной модификации – индиалита, рутил и кристобалит. Соотношение этих фаз изменяется с ростом температуры обжига T_2 и стабилизируется в интервале от 1340 до 1360 °С.

На рисунке 6 представлены СЭМ-изображения, отражающие микроструктуру материала, сформированную при минимальной, средней и максимальной, в рассматриваемом интервале T_2 , температуре термической обработки.

Микроструктура образцов материала, обработанных при $T_2=1280$ °С (рисунок 7 а), образована крупными, около 30-60 мкм, и мелкими, менее 30 мкм, зернами, мелкие зерна образуют агломераты. По границам зерен и агломератов располагаются поры извилистой формы. Объемная доля пор составляет около 7%. При температуре $T_2=1320$ °С, (рисунок 7 б), наблюдается заметное укрупнение агломератов, объемное содержание пор составляет 6-7%. Поры также имеют извилистую форму, располагаются по границам зерен и агломератов. При $T_2=1360$ °С (рисунок 7 в) матрица образцов становится еще более плотной, присутствуют преимущественно поры неправильной и округлой морфологии размером от 5 до 30 мкм, объемное содержание пор заметно уменьшается и составляет около 4%.

Таким образом видно, что с ростом T_2 повышается однородность микроструктуры образцов, уменьшаются размеры пор и их объемное содержание. Это свидетельствует о приближении процессов формирования структуры материала и его спекания к завершению.

Свойства материала, полученного при различных температурах T_2 , представлены на рисунках 8-11.

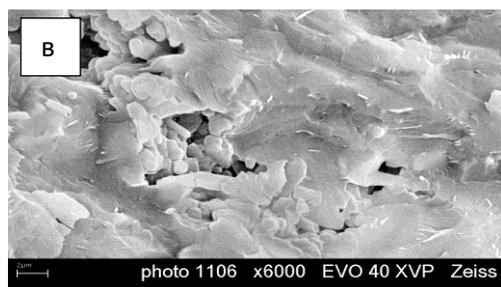
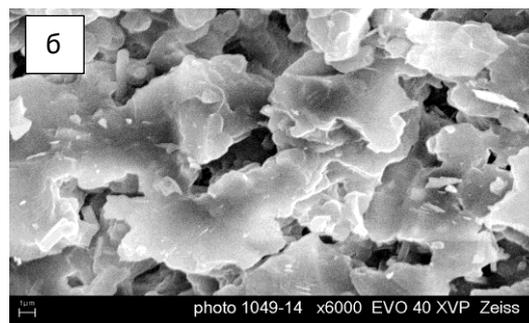
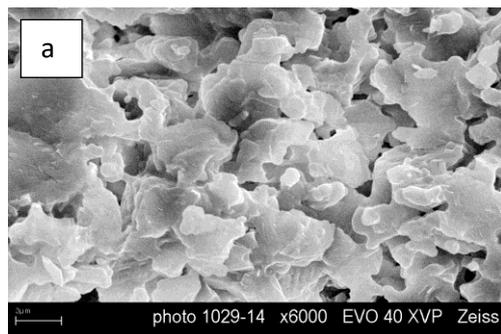


Рисунок 7. СЭМ-изображения микроструктура материала образцов. Условия термообработки:

$T_1 = 850$ °С, выдержка 3 ч; T_2 : а - 1280 °С, б - 1320 °С, в - 1360 °С, выдержка 3 ч

При термической обработке в исследованном интервале температур кажущаяся плотность стеклокерамики достигает максимальных значений при $T_2=1360$ °С, и составляет $\rho_{\text{каж.}}^M = 2,60$ г/см³, что соответствует 98% от теоретической. Водопоглощение приближается к значениям менее 0,1% при $T_2 = 1350$ °С.

Наибольшее значение предела прочности при статическом изгибе имеет значение $\sigma_{\text{изг}}=125$ МПа. С ростом температуры T_2 по мере завершения процессов формирования фазовой структуры и уплотнения материала наблюдается возрастание значений диэлектрической проницаемости образцов от 4,46 до 6,77 и снижение тангенса угла диэлектрических потерь, измеренные при 20 °С и $f=10$ ГГц.

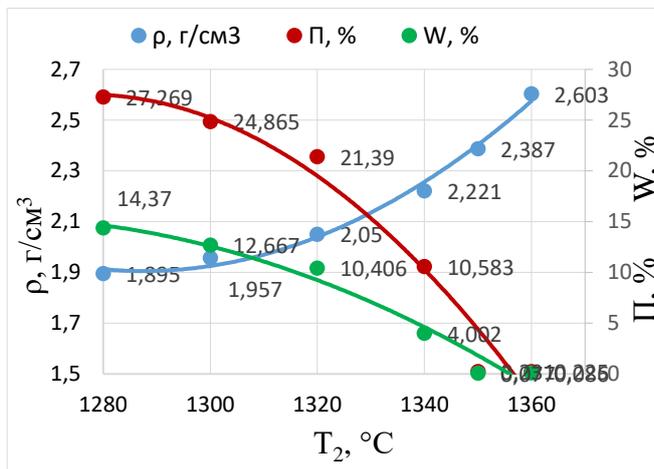


Рисунок 8. Кажущаяся плотность, пористость и водопоглощение материала, после термической обработки в течение 3 ч при различных T₂

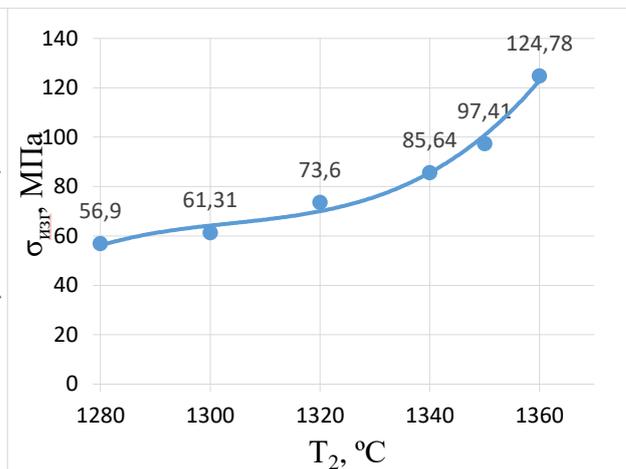


Рисунок 9. Значение предела прочности при статическом изгибе материала, после термической обработки в течение 3 ч при различных T₂

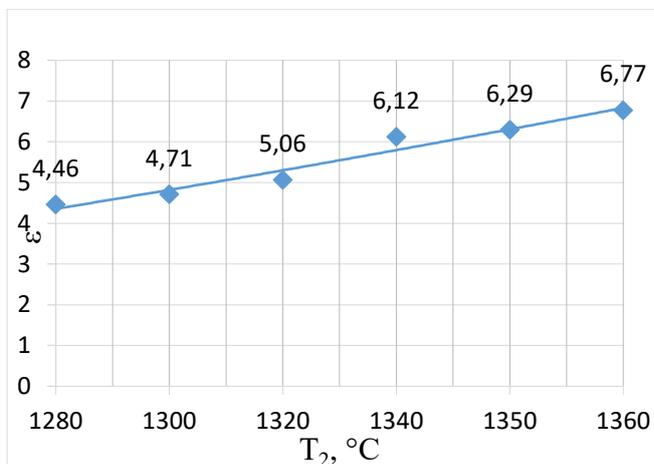


Рисунок 10. Диэлектрическая проницаемость материала, после термической обработки в течение 3 ч при различных T₂ при 20 °С (f=10 ГГц)

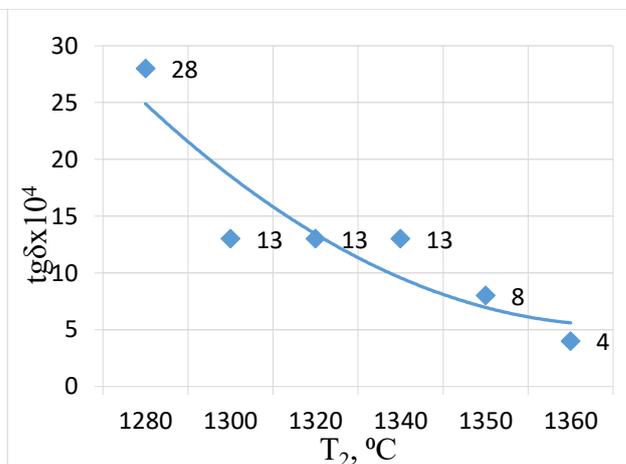


Рисунок 11. Тангенс угла диэлектрических потерь материала, после термической обработки в течение 3 ч при различных T₂ при 20 °С (f=10 ГГц)

В работе была подробно изучена зависимость диэлектрических свойств материала в интервале температур от 20 до 1200 °С, потому что при выборе материала для получения радиопрозрачных изделий чрезвычайно важны стабильность диэлектрической проницаемости, ε, и малые диэлектрические потери, tg δ, в интервале температур эксплуатации (рисунок 12).

Видно, что в интервале температур от 20 °С до 1200 °С изменение диэлектрической проницаемости СКМ не превышает 1%. В качестве примера для сравнения – значения изменения ε для ситалла Пирокерам 9606, кварцевой керамики и высокоглиноземистой керамики значительно выше и в интервале температур 25-1000 °С, соответственно составляют: 6,2 %; 3,0%; 18,0%. Тангенс угла диэлектрических потерь, определенный в том же интервале температур, изменяется от 0,0020 при 20 °С до значений не более, чем 0,0110. Основные изменения tg δ происходят в интервале 300-700 °С, выше 700 °С наблюдается выравнивание значений.

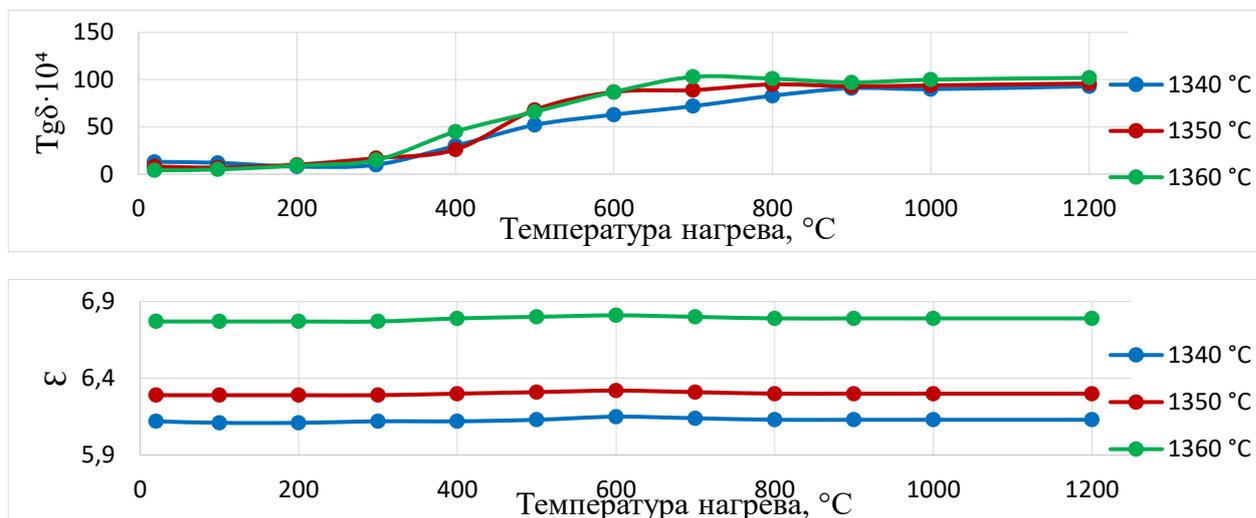


Рисунок 12. Изменение тангенса угла диэлектрических потерь материала и диэлектрической проницаемости в интервале температур измерения 20-1200 °С при $f=10$ ГГц для материалов, полученных при различных T_2

Определение основных свойств разработанного материала и разработка технических условий на стеклокерамический материал были выполнены в соответствии с требованиями нормативной документации. В соответствии с принятой системой обозначений стеклокерамическому материалу присвоено обозначение ОТМ-361, а Техническим условиям присвоен номер ТУ 1-596-493-2012.

В таблице 5 представлены свойства СКМ ОТМ-361 (ТУ 1-596-493-2012) в сравнении со свойствами кордиеритовых ситаллов-аналогов и сподуменовых ситаллов, использующихся за рубежом для изготовления антенных обтекателей.

Таблица 5 – Основные свойства стеклокерамических материалов

Наименование показателей	Значение показателей				
	Стекло-керамика ОТМ-361	Кордиеритовые ситаллы Пирокерам 9606 (США)	АС-370 (Украина)	Сподуменовые ситаллы Пирокерам 9608 (США)	АС-418 (Украина)
Плотность, г/см ³	2,51-2,65	2,60	2,6-2,7	2,5	2,5-2,6
Водопоглощение, %	< 0,1	0	< 0,02	0	< 0,02
Прочность при изгибе при 20 °С, МПа	122	120-260	170-210	110-130	100-145
Модуль упругости, МПа	8,9·10 ⁴	12,3·10 ⁴	13,2·10 ⁴	8,8	9,0
ТКЛР, $\alpha \cdot 10^7$, К ⁻¹ (20-600 °С)	23-27	15-57	20-40	4-20	5-22
Коэффициент теплопроводности, Вт/м К, (20-600 °С)	3,97-2,77	3,0-2,2	3,1-2,1	1,8-2,0	1,8-2,0
Удельная теплоемкость, кДж/кг К, (20-600 °С)	0,8-1,1	0,8-1,3	0,9-1,3	1,75-1,2	0,5-1,1
Диэлектрическая проницаемость, ϵ ($f=10^{10}$ Гц, 20 °С)	6,4-6,85	5,7	6,7	6,9	7,5
Тангенс угла диэлектрических потерь, $\text{tg } \delta$ ($f=10^{10}$ Гц, 20 °С)	$\leq 0,0011$	0,0002	0,0012	-	0,015

Разработанный СКМ ОТМ-361 по свойствам не уступает аналогичным материалам кордиеритового состава, изготавливаемым по традиционной стекольной технологии.

ВЫВОДЫ

1. Научно обоснована и экспериментально показана возможность получения стеклокерамического материала кордиеритового состава по керамической технологии методом шликерного литья высококонцентрированных керамических водных суспензий с последующим спеканием и кристаллизацией.

2. Впервые путем измельчения в водной среде получены ВКВС на основе магнийалюмосиликатного стекла ОТМ-554, исследовано влияние диспергирующих добавок на литейные и реологические свойства ВКВС:

- использование электролитов позволяет получить ВКВС с удовлетворительными литейными характеристиками и изготавливать образцы небольших размеров, но не пригодные для изготовления крупногабаритных изделий;

- эффективными диспергирующими добавками являются полиэлектролиты в виде полимолекулярных химических соединений типа полиакрилатов, а именно, натриевые и аммонийные соли полиакриловой кислоты;

- показано, что оптимальным диспергирующим эффектом в водных ВКВС МАС стекла обладают натриевые соли полиакриловой кислоты, вводимые в суспензии в количестве 0,3-0,4 масс. %;

- определены и оптимизированы технологические и реологические параметры и отработаны режимы приготовления литейных водных ВКВС на основе МАС стекла; оптимальными параметрами суспензий являются: плотность 2,06-2,20 г/см³, вязкость 0,18-0,27 Па·с, тонины помола T₆₃ 6-12%.

3. Исследовано влияние температурно-временных условий термообработки на спекание и фазообразование, происходящее в МАС системе при получении стеклокерамики, изучена ее микроструктура; оптимальные условия для получения материала создаются при двухстадийной термической обработке при температуре первой стадии T₁ = 850 °С с выдержкой τ₁ = 3 часа, и температуре второй стадии в интервале T₂ = 1350-1360 °С с выдержкой в течение τ₂ = 1 и 3 часов. Основными кристаллическими фазами стеклокерамического материала являются кордиерит гексагональной модификации – индиалит и рутил, сопутствующими – муллит и кристобалит.

4. Определены и изучены механические, диэлектрические и теплофизические свойства полученного материала; получен материал кордиеритового состава с плотностью 2,51-2,65 г/см³, водопоглощением менее 0,1%, прочностью не менее 122 МПа, диэлектрической проницаемостью 6,40-6,85 и тангенсом угла диэлектрических потерь менее 0,0011. Достигнутый уровень свойств позволяет считать, что полученный материал является перспективным для авиационной промышленности и может быть использован при изготовлении изделий радиотехнического назначения.

5. Разработаны технические условия ТУ 1-596-492-2012 на стеклокерамический материал кордиеритового состава ОТМ-361.

Список публикаций по теме диссертационной работы

1. Суздальцев Е.И., Зайчук Т.В., Устинова Ю.С., Вандрай С.Н. Высокоплотные литейные шликеры на основе стекла магнийалюмосиликатного состава / XX международная научно-техническая конференция «Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов». – г. Обнинск, Россия, 2013. – С. 258-260

2. Патент 2566840. Российская Федерация, МПК C03C 10/12. Способ изготовления стеклокерамического материала кордиеритового состава: № 2014120063: заявл. 19.05.2014: опубл. 27.10.2015 / Е.И. Суздальцев, Т.В. Зайчук, А.А. Орлов, Ю.С. Устинова, С.Н. Вандрай – 4 с.

3. Патент 2582146. Российская Федерация, МПК C03C 10/08, C04B35/195. Способ изготовления стеклокерамического материала кордиеритового состава: № 2014152580: заявл. 24.12.2014: опубл. 30.03.2016 / Е.И. Суздальцев, Т.В. Зайчук, Ю.С. Устинова, С.Н. Вандрай, А.А. Орлов – 4 с.
4. Устинова Ю.С., Суздальцев Е.И., Зайчук Т.В., Вандрай С.Н., Орлов А.А. Стеклокерамический материал кордиеритового состава со стабильными диэлектрическими характеристиками / II Всероссийская молодежная научно-техническая конференция с международным участием «Инновации в материаловедении». – г. Москва, Россия, 2015. – С. 334-335
5. Устинова Ю.С., Суздальцев Е.И., Зайчук Т.В., Вандрай С.Н., Орлов А.А. Спеченная кордиеритовая стеклокерамика / II Всероссийская молодежная научно-техническая конференция с международным участием «Инновации в материаловедении». – г. Москва, Россия, 2015. – С. 289-290
6. Вандрай С.Н., Суздальцев Е.И., Зайчук Т.В., Устинова Ю.С., Орлов А.А. Спеченная кордиеритовая стеклокерамика / II Всероссийская научно-техническая конференция «Роль фундаментальных исследований при реализации стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года». – г. Москва, Россия, 2015. – С. 23
7. Суздальцев Е.И., Вандрай С.Н., Зайчук Т.В., Устинова Ю.С. Реологические характеристики водных суспензий магнийалюмосиликатного стекла // Огнеупоры и техническая керамика. – 2015. – № 4-5. – С. 26-30.
8. Устинова Ю.С., Суздальцев Е.И., Зайчук Т.В., Вандрай С.Н. Получение высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий на основе магнийалюмосиликатного стекла / Региональная конференция «Инновационно-технологическое сотрудничество в области химии для развития Северо-Западного Региона России». – г. Санкт-Петербург, Россия, 2015. – С. 67
9. Суздальцев Е.И., Зайчук Т.В., Устинова Ю.С., Вандрай С.Н. Исследование процессов получения ВКВС на основе стекла магнийалюмосиликатного состава // Новые огнеупоры. – 2015. – № 10. – С. 39-43
10. Суздальцев Е.И., Зайчук Т.В., Устинова Ю.С., Вандрай С.Н. Получение высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий на основе магнийалюмосиликатного стекла // Новые огнеупоры. – 2015. – № 11. – С. 29-30
11. Патент 2619570. Российская Федерация, МПК C03C 10/08, C04B35/195. Способ изготовления стеклокерамического материала кордиеритового состава: № 2016103845: заявл. 05.02.2016: опубл. 16.05.2017 / Е.И. Суздальцев, Т.В. Зайчук, Ю.С. Устинова, С.Н. Вандрай, А.А. Орлов – 5 с.
12. Суздальцев Е.И., Зайчук Т.В., Устинова Ю.С., Вандрай С.Н., Орлов А.А. Получение и свойства спеченной кордиеритовой стеклокерамики / XXI Международная научно-техническая конференция «Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов». – г. Обнинск, Россия, 2016. – С. 241-243
13. Суздальцев Е.И., Зайчук Т.В., Устинова Ю.С., Вандрай С.Н. Исследование реологии водных суспензий магнийалюмосиликатного стекла / XXI Международная научно-техническая конференция «Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов». – г. Обнинск, Россия, 2016. – С. 285-286
14. Вандрай С.Н., Зайчук Т.В., Устинова Ю.С., Орлов А.А., Лемешев Д.О. Кордиеритовая стеклокерамика для изделий радиотехнического назначения / Стекло и керамика. – 2019. – № 9. – С.17-23
15. Зайчук Т.В., Вандрай С.Н., Северенков И.А., Лемешев Д.О. Особенности спекания стеклокристаллического материала кордиеритового состава, полученного по керамической технологии / XXII Международная научно-техническая конференция «Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов». – г. Обнинск, Россия, 2019. – С. 381-382