Государственный научный центр РФ Акционерное общество
«Обнинское научно-производственное предприятие «Технология»
имени А. Г. Ромашина»

На правах рукописи

Вандрай Светлана Николаевна

«Разработка радиопрозрачного стеклокерамического материала кордиеритового состава»

2.6.14 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:

к.т.н., доцент Лемешев Д.О.

Москва – 2022

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ..... 4

ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРОИЗВОДСТВА И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ 11

1.1 Стеклокерамические материалы на основе тугоплавких оксидов 11

1.1.1 Радиопрозрачные стеклокерамические материалы..... 15

1.2 Способы получения стеклокерамических материалов и изделий 21

1.2.1 Способы изготовления стеклокерамических изделий 21

1.2.2 Спекание кристаллизующихся аморфных материалов 27

1.3 Способы получения высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий..... 33

1.4 Выводы из обзора литературы..... 46

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ ПО ПОЛУЧЕНИЮ РАДИОПРОЗРАЧНОГО СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА КОРДИЕРИТОВОГО СОСТАВА 48

2.1. Получение высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий..... 49

2.2. Определение свойств высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий и сырца-полуфабриката 49

2.3 Изучение процессов фазообразования и спекания..... 54

2.4 Изучение микроструктуры и свойств спеченного материала ... 54

ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ВОДНЫХ ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ВЯЖУЩИХ СУСПЕНЗИЙ НА ОСНОВЕ МАГНИЙАЛЮМОСИЛИКАТНОГО СТЕКЛА 62

3.1 Исследование процессов получения высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий на основе магнийалюмосиликатного стекла..... 63

3.1.1 Получение высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий с применением электролитов 66

3.1.2 Получение высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий с применением диспергирующих добавок 74

3.2 Исследование влияния диспергирующей добавки натриевой соли полиакриловой кислоты на свойства высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий и разработка технологии получения высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий 84

3.3 Выводы по главе 3 89

ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СПЕКАНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ, ИЗУЧЕНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА 90

4.1. Исследование процессов спекания и кристаллизации 90

4.2. Изучение микроструктуры и свойств стеклокерамического материала 100

4.3 Исследование физико-механических свойств стеклокерамического материала магнийалюмосиликатного состава 102

4.4 Разработка технологии получения стеклокерамического материала 111

4.5 Выводы по главе 4 112

ГЛАВА 5 РАЗРАБОТКА ТЕХНИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ НА СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ ОТМ-361 114

5.1 Испытания образцов материала и разработка технических условий на стеклокерамический материал 114

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ 118

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ 120

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ 121

Приложение А 137

Приложение Б 139

ВВЕДЕНИЕ

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, 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 различных марок СКМ – 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» в г. Обнинске, Калужской области. На предприятии в промышленных объемах выпускаются обтекатели из кварцевой керамики и сподуменовой стеклокерамики. 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 классической 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.

Стеклокристаллические обтекатели кордиеритового состава также изготавливались по классической стекольной технологии за пределами России на предприятии КНПП «Кварсит» (Украина), а затем их производство и вовсе 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 керамических вяжущих суспензий (ВКВС), но вопросы, касающиеся принципиальной возможности получения высококонцентрированных суспензий основ́ных алюмооксидных стекол магнийалюмосиликатного (МАС) состава с максимально возможной объемной долей твердой фазы пока не решены. Важным является также определение 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»).

Цели и задачи работы

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 технологические параметры измельчения МАС стекла и решить проблему получения водных ВКВС основ́ных оксидных материалов в водной среде;

- исследовать влияние природы и концентрации диспергирующих добавок на свойства ВКВС;

- оптимизировать технологические и реологические параметры суспензий и отработать режимы приготовления литейных водных ВКВС на основе МАС стекла;

- получить образцы высокоплотного материала и изучить влияние условий получения и параметров ВКВС на кажущуюся плотность и общую 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 материала и разработать технические условия на СКМ кордиеритового состава.

Научная новизна результатов исследования

1. Установлено, что получение водных ВКВС на основе МАС стекла, являющегося основ́ным материалом, обладающим 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 $Cv \geq 0{,}70$, что способствует получению сырца-полуфабриката материала с более высокой кажущейся плотностью и меньшей общей 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 кажущейся 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 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 технологические параметры 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 полученных результатов основана на статистической значимости экспериментальных данных, полученных с применением взаимодополняющих 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», Региональной конференции «Инновационно-технологическое сотрудничество в области химии для развития Северо-западного Региона России» (10-12 декабря 2014 года), 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).

Публикации

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 на международных и всероссийских конференциях.

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 библиография, содержащая 158 наименований.

ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРОИЗВОДСТВА И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

В первой главе представлен обзор литературных и патентных данных по способам получения 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 $2MgO\ 2A1_2O_3\ 5SiO_2$, разъяснены причины выбора данного материала. Цели и задачи настоящего исследования, представленные выше, сформулированы на основании данных обзора литературы.

1.1 Стеклокерамические материалы на основе тугоплавких оксидов

В последние десятилетия наблюдается устойчивая тенденция увеличения выпуска новых перспективных и высокотехнологичных видов керамических материалов по сравнению с традиционными. Тенденция обусловлена рядом объективных причин, основной из которых является возникновение и развитие новых отраслей техники, в которых необходимо применение конструкционных материалов, обеспечивающих надежную работу машин и механизмов в экстремально жестких, критических условиях [1]. Уровень требуемых эксплуатационных характеристик нередко принципиально недостижим при использовании традиционных технических материалов. Прежде всего, это относится к ракетной и космической технике, авиации, машиностроению, топливной и ядерной энергетике, испытывающих острую потребность в материалах, способных длительно и стабильно работать в экстремальных условиях.

Для технически развитых стран характерна тенденция замены традиционных технических материалов новыми перспективными материалами, в том числе, и СКМ – искусственными неорганическими многофазными материалами с

поликристаллической структурой, которые традиционно получают путем направленной кристаллизации стекол на основе тугоплавких оксидов. Высокие эксплуатационные характеристики в сочетании с технологичностью позволяют отнести СКМ к числу особо перспективных материалов [2-10].

Возможность изменения в широких пределах химического и фазового состава, а также структуры СКМ, позволяет целенаправленно проектировать материал с заданным комплексом свойств. Можно получать СКМ с уникальными свойствами, не реализуемыми в других группах материалов, с ТКЛР в интервале от минус $90 \cdot 10^{-7}$ $К^{-1}$ до нулевого [11-14] и далее до $300 \cdot 10^{-7}$ $К^{-1}$, термостойкостью выше 1000 К [15-17], низкой плотностью от 2200 кг/$м^3$, с регулируемыми электрическими свойствами в широком диапазоне частот [18], в том числе диапазоне СВЧ, с заданным спектральным пропусканием в видимой и инфракрасной областях спектра [19].

В совокупности с высокими эксплуатационными характеристиками СКМ обладают хорошими технологическими свойствами, позволяющими использовать при их производстве обычные методы технологии стекла и керамики и изготавливать крупногабаритные изделия размером до 10 м, изделия сложной геометрической формы и высокоточных размеров, изделия с разным уровнем пористости – от нулевой до 50-70%.

Впервые о создании новой отрасли техники – превращении стекла в тонкокристаллическую «стеклокерамику» – было заявлено фирмой «Корнинг» в 1957 году. В США новый класс поликристаллических материалов, получаемых кристаллизацией стекла, получил название «пирокерам» [20].

Появление новой отрасли технологии стекла стало возможным, благодаря открытию методов катализа кристаллизации, заключающихся в том, что кристаллы возникают и начинают затем расти одновременно из многочисленных субмикроскопических центров (зародышей), распределенных равномерно во всем объеме материала [21].

Впервые в мире промышленное производство СКМ, шлакоситалла, было организовано в СССР [22]. В настоящее время в мире известно более

100 марок СКМ различного назначения – кервит, фотокерам, геркувит в США; шотт-гласкерамик, керан, церодур в Германии; неопариес, неокерам, мираклон в Японии; нукрист, кристон в Чехии; сигран, ситалл в России. Часто эти материалы объединяют названием «стеклокерамика», подчеркивая их генетическую связь со стеклом и общность по характеристикам с керамикой.

СКМ обладают отличными электроизоляционными свойствами, имеют высокую твердость и механическую прочность, обладают высокими термической и химической стойкостью, и температурой размягчения, обусловленными тонкозернистой равномерной структурой.

В связи с тем, что свойства СКМ во многом определяются типом кристаллической фазы, полученной при термической обработке стекла, состав исходного стекла выбирается с учетом обеспечения выделения желательной кристаллической фазы.

Для получения высокотермостойких СКМ типа ситаллов подбирают составы, которые в качестве основных кристаллических фаз способны выделять $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ сподумен [23], $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ кордиерит [24], $Li_2O \cdot 2Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ эвкриптит [25], для высокопрочных – $MgO \cdot Al_2O_3$ шпинель [26], $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ муллит [27-28], а для получения ситаллов с хорошими диэлектрическими характеристиками – сподумен, кордиерит, волластонит ($CaO \cdot SiO_2$) [29] и др.

Благодаря свойствам, которыми обладают СКМ за счёт различных типов кристаллических фаз, способных образовываться в них, они нашли применение в различных областях, начиная с тяжелой промышленности, машиностроения и электроники до медицины и строительной индустрии.

В электронной технике СКМ применяются как правило в качестве изоляторов, к примеру, для изготовления магнитных носителей записываемой информации, подложек микросхем [30-38], а также в качестве фазовращателей, модулей управляемых решеток. Определяющими свойствами этих материалов являются малые диэлектрические потери (тангенс угла диэлектрических потерь

при частоте 10^{10} Гц и температуре 25 °С – менее $3 \cdot 10^{-4}$) в СВЧ-диапазоне при относительно высокой диэлектрической проницаемости (7,0-7,5) [39].

Эффективное использование СКМ в оптике [40], лазерной технике [41] основано прежде всего на их прозрачности, в сочетании с атмосфероустойчивостью и близким к нулю тепловым расширением в широком интервале температур.

Шпинельная и энстатитовая стеклокерамика используются в качестве составляющих твердых магнитных дисков для хранения информации, характеризующихся высоким модулем упругости 145 Гпа и высокой механической прочностью 220 МПа [42-46].

Примером использования СКМ в современной авиационно-космической и ракетной технике служит радиопрозрачный стронцийалюмосиликатный СКМ, содержащий моноклинный стронциевый анортит и тиалит, благодаря которым термостойкость СКМ составляет не менее 1200 К при ТКЛР $45\text{-}50 \cdot 10^{-7}$ $К^{-1}$ с сохранением высокой температурной стабильности термических, механических и диэлектрических свойств в интервале 20-1200 °С [47].

В ряду СКМ важное место занимает керамика на основе кордиерита - единственной стабильной фазы в тройной системе $MgO\text{-}A1_2O_3\text{-}SiO_2$ [46]. Кордиерит характеризуется наличием различных полиморфных модификаций и может образовывать стабильные и метастабильные твёрдые растворы [48]. Керамика кордиеритового состава находит применение в различных отраслях техники, так как обладает широким спектром ценных физических и технических свойств [49-52]. Ситаллы кордиеритового состава широко применяются при изготовлении изделий электронной техники, например фазовращателей, модулей управляемых решеток, которые обладают малыми диэлектрическими потерями [53], ситаллы с высокой теплопроводностью используются для изготовления микроструктурированных подложек в термоэлектрических приборах [54], кордиеритовые ситаллы используются также при производстве дисплеев, дисков для записи информации, элементов солнечных батарей и в качестве подложек для нанесения полупроводниковых тонких слоев [55-58].

Необходимо отметить и другие области применения СКМ:

- броня в противопульных бронежилетах: броня состоит из одной или нескольких многослойных пластин из высокопрозрачной листовой стеклокерамики [59-60];

- оптические среды в астрофизических приборах [61-62];

- конструкционные изделия в химической, легкой и радиоэлектронной отраслях промышленности [63];

- изготовление зубной керамики, кухонных изделий [64], печатных плат, столовой посуды, накопителей для радиоактивных материалов, облицовочной и напольной плитки [65].

Структура и свойства кристаллических соединений, которые являются основными фазами СКМ, оказывают большое влияние на эксплуатационные характеристики этих материалов. Поэтому знание особенностей и свойств этих кристаллических фаз, а также условий их образования позволяет целенаправленно осуществлять процессы синтеза и получать материал с заданными эксплуатационными свойствами.

1.1.1 Радиопрозрачные стеклокерамические материалы

Особое положение среди СКМ занимают неорганические радиопрозрачные СКМ.

На рисунке 1 представлена классификация существующих неорганических радиопрозрачных материалов, используемых при производстве антенных обтекателей высокоскоростных летательных аппаратов.

Рисунок 1. Современные неорганические радиопрозрачные материалы [66]

Представленные материалы в наибольшей степени отвечают требованиям, предъявляемым к радиопрозрачным материалам по термостойкости и диэлектрическим характеристикам. Примером использования радиопрозрачных материалов служат головные антенные обтекатели сверхзвуковых ракет [67]. Обтекатель является важным элементом летательного аппарата и должен соответствовать определенным требованиям по радиотехническим, механическим и термическим параметрам. Невысокое значение тангенса угла диэлектрических потерь, а также стабильность диэлектрической проницаемости являются решающими аспектами в выборе материала для радиопрозрачной оболочки обтекателя [68].

Среди ограниченного количества радиопрозрачных материалов при изготовлении обтекателей в настоящее время используют такие материалы, как композиционные материалы на основе полимерных матриц [69]. Такие материалы широко используются при производстве наземных установок воздушного и морского базирования, но использование этих материалов для изготовления высокоскоростных летательных аппаратов ограничено низкой температурой их использования (не выше 500 °C). Так же для изготовления обтекателей используют высокотермостойкие керамические материалы на основе нитридов и оксидов [70-71], характеризующихся высокими рабочими температурами эксплуатации.

Однако, для таких материалов, как нитрид кремния [72], бора [73], алюминия [74], а также оксинитридная керамика типа SiAlON [75], характерна склонность к окислению при высоких температурах, приводящая к деградации материала.

Для оксидной керамики и композиционных материалов на ее основе характерны такие свойства, как высокая термическая и химическая стойкость, стабильные диэлектрические свойства [76-78]. Однако эти материалы сильно уступают по прочностным характеристикам бескислородной керамике.

Требованиям, предъявляемым к материалам обтекателей, соответствуют и радиопрозрачные термостойкие СКМ – ситаллы (таблица 1). Это сподуменовые [79-82], кордиеритовые, анортитовые, цельзиановые и некоторые другие материалы [83].

Таблица 1 – Диэлектрические свойства некоторых кристаллических фаз радиопрозрачной оксидной керамики [84]

Кристаллическая фаза	Температура плавления, Т, °С	Диэлектрическая проницаемость, ε	Тангенс угла диэлектрических потерь, $tg\delta \cdot 10^{4}$, f = 10 МГц
Анортит $SrO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	1760	6,2-6,8	11-50
Анортит $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	1550	6-7	2-3
Волластонит $CaO \cdot SiO_2$	1400	5	3
Кварц β-SiO_2	1730	4,5	3
Клиноэнстатит $MgO \cdot SiO_2$	1850	7	3
Корунд α-Al_2O_3	2050	9,9-10,5	1-2
Муллит $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	1830	7	5-10
Периклаз MgO	2800	8-9	3
Сподумен $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$	1380	7,4	70-155
Кордиерит $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$	1465	6-7	4-10
Форстерит $2MgO \cdot SiO_2$	1890	7	1-3
Цельзиан $BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	1640	6,5-7	1-2
Циркон $ZrO_2 \cdot SiO_2$	1800 (дисс.)	12,5-12,6	5-100
Шпинель $MgO \cdot Al_2O_3$	2105	8	3

В течение продолжительного времени за рубежом для антенных обтекателей ракет в основном используются два вида СКМ, получаемых по традиционной стекольной технологии, – это ситаллы в системе SiO_2-Al_2O_3-LiO_2 (АС-418, Пирокерам 9608) – сподуменовые, и ситаллы в системе SiO_2-Al_2O_3-MgO (АС-370, Пирокерам 9606) – кордиеритовые.

Физико-технические свойства зарубежных радиопрозрачных ситаллов, используемых при изготовлении обтекателей летательных аппаратов, приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Свойства зарубежных сподуменовых и кордиеритовых ситаллов [66]

Наименование свойств	Единицы измерения	Значение показателей			
		Пирокерам 9606 (США)	АС-370 (Украина)	Пирокерам 9608 (США)	АС-418 (Украина)
Кажущаяся плотность	г/см^3	2,60	2,6-2,7	2,5	2,5-2,6
Водопоглощение	%	0	<0,02	0	<0,02
Предел прочности при изгибе, 20 °С	МПа	120-260	170-210	110-130	100-145
Модуль упругости	МПа 10^{-4}	12,3	13,2	8,8	9,0
ТКЛР, α 10^7, (20-600 °С)	К$^{-1}$	15-57	20-40	4-20	5-22
Коэффициент теплопроводности, (20-600 °С)	Вт/м К	3,0-2,2	3,1-2,1	1,8-2,0	1,8-2,0
Удельная теплоемкость, (20-600 °С)	кДж/кг К	0,8-1,3	0,9-1,3	1,75-1,2	0,5-1,1
Диэлектрическая проницаемость, f=10^{10} Гц, 20 °С	-	5,7	6,7	6,9	7,5
Тангенс угла диэлектрических потерь, tg δ f=10^{10} Гц, 20 °С	-	0,0002	0,0012	-	0,015
Термостойкость	К	620	670	820	870

Широкое использование представленных ситаллов для обтекателей ракет морского, наземного и воздушного базирования класса «поверхность – воздух», «воздух – воздух» и «воздух – поверхность» обусловлено в первую очередь

отсутствием в них открытой пористости, благодаря чему изделия из указанных материалов даже без применения специальных покрытий имеют хорошую устойчивость к длительному воздействию морской воды и повышенной влажности.

Сподуменовые ситаллы обладают хорошей прочностью и высоким уровнем других механических свойств. По данным [85] предел прочности при изгибе сподуменовых ситаллов составляет 120-210 МПа, модуль упругости – 12,3-13,2·10^4 МПа, кажущаяся плотность 2600-2700 кг/$м^3$. Однако, их отличают недостаточные термостойкость и термостабильность диэлектрических свойств [86].

Из работы [87] известно, что для изготовления изделий радиотехнического назначения применяется сподуменовый стеклокерамический материал ОТМ-357, получаемый по керамической технологии. ОТМ-357 имеет ТКЛР (18±2)·10^{-7} $К^{-1}$ в интервале температур от 20 до 1100 °С, предел прочности при изгибе не ниже 100 МПа, температуру начала пластической деформации около 900 °С, диэлектрическую проницаемость 6,5-7,5. Он обладает высокой стойкостью к пылевой и дождевой эрозии, сохраняет без каких-либо покрытий стабильность характеристик при длительном воздействии морской воды и в условиях повышенной влажности.

Кордиеритовые ситаллы в сравнении со сподуменовыми СКМ по данным [88] выигрывают по уровню свойств в термостойкости, для кордиеритовых материалов термостойкость находится на уровне 800-1000 К, при этом модуль упругости составляет 100-1200 МПа, предел прочности на изгиб – 120-350 МПа, микротвердость – 6100-11000 МПа, ТКЛР – (11-57)·10^{-7} $К^{-1}$, а температура деформации ≥1300 °С. Высокая радиопрозрачность, обусловленная хорошими диэлектрическими показателями: диэлектрической проницаемостью 6-7 при частоте 10 МГц и малыми диэлектрическими потерями tg δ =(4-10)·10^{-4}, характерна для кордиеритовых ситаллов благодаря отсутствию в их составе ионов щелочных металлов.

В различных странах мира промышленные производства кордиеритовых ситаллов имеются на таких фирмах, как Corning Inc. (США), Shott (Германия),

Ohara Inc., Hoya, Nippon Electric Glass Co. Ltd. (Япония). В России в настоящее время радиопрозрачные кордиеритовые ситаллы для изделий военно-промышленного комплекса производят на предприятиях ООО «Фазар» и АО «ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина».

Разработчики отмечают, что при получении ситаллов кордиеритового состава, с хорошей воспроизводимостью свойств, необходимым условием является строгое постоянство окислительных, восстановительных и температурных условий варки и ситаллизации [88].

В таблице 3 представлены основные свойства радиопрозрачного кордиеритового ситалла, разработанного в АО «ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина».

Таблица 3 – Свойства кордиеритового ситалла [88]

Свойство	Единица измерения	Значение
ТКЛР,	K^{-1}	$18\text{-}20\cdot10^{7}$
Тангенс угла диэлектрических потерь, при 10^{10} Гц и температуре: 20 °С 1200 °С		 0,0005-0,0009 < 0,0100
Диэлектрическая проницаемость, при 10^{10} Гц и температуре 20 °С		6,3-6,9
Изменения диэлектрической проницаемости в интервале температур, 20-1200 °С	%	≤ 2
Кажущаяся плотность	кг/м^3	2615±20

Интерес к кордиеритовым материалам не ослабевает благодаря уникальности их диэлектрических, термических и физико-химических свойств, и одним из главных направлений развития в области создания обтекателей для летательных аппаратов является дальнейшее совершенствование технологического процесса изготовления и улучшение характеристик изделий из кордиеритового материала.

В последние годы внимание исследователей и конструкторов привлекают и другие бесщелочные СКМ, содержащие кристаллические фазы стронциевого анортита и цельзиана, на основе систем $SrO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$ и $BaO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$. Данные материалы имеют температуры плавления выше 1700 °С, обладают высокими

прочностными свойствами, имеют низкие значения диэлектрических характеристик, и довольно низкие значениями КТЛР [89]. Но для получения материала, содержащего только стабильную моноклинную форму цельзиана, при реализации направленного процесса кристаллизации, необходима строгая оптимизация температурных и временных параметров термической обработки, а это является наиболее сложной задачей при получении таких СКМ [90]. Для достижения требуемого результата требуется введение различных добавок в стехиометрический состав материалов [91-92]. Однако, в литературе какие-либо сведения об изготовлении крупногабаритных радиотехнических изделий из указанных материалов отсутствуют.

1.2 Способы получения стеклокерамических материалов и изделий

1.2.1 Способы изготовления стеклокерамических изделий

Авторы [93] выделяют две ведущие тенденции в современной технологии производства СКМ: классический стекольный способ получения СКМ и изделий из них, основанный на методах стеклоделия и направленной кристаллизации стекла; и способы получения СКМ, основанные на методах керамической технологии.

Патентные исследования также выявили два основных направления исследований и разработок СКМ для антенных обтекателей – это разработка стекол кристаллизующихся составов, технологии их варки, формования заготовок и их кристаллизации [94-96], и разработки СКМ по керамическим технологиям [97], основанным на формовании заготовок с использованием временных связок, их последующем удалении и затем спекании заготовок, или на использовании водного шликерного литья для формования заготовок с последующим их спеканием.

Этапы производства изделий из СКМ по традиционной стекольной технологии состоят из: 1. варки стекла, 2. формования изделий центробежным

литьем, прессованием или прокаткой, 3. ситаллизации (кристаллизации заготовки), 4. механической обработки заготовки и 5. сборки изделия [98-99].

Традиционный классический способ получения ситаллов является достаточно простым способом, имеет довольно большую производительность, и может обеспечивать высокий уровень автоматизации технологического процесса. Но, существенным обстоятельством, ограничивающим возможности стекольной технологии получения ситаллов и изготовления из них изделий связано со значительными техническими сложностями. Это обусловлено, в первую очередь, необходимостью обеспечения способности состава ситалла к стеклообразованию и достижения требуемых технологических свойств расплава, что не позволяет получать ситаллы на основе бóльшей части кристаллических фаз; во-вторых, верхний предел температуры варки ограничен, и составляет 1600 °С. Ограниченность верхнего предела температуры варки не позволяет получать ситаллы на основе тугоплавких фаз и жаростойких материалов. В-третьих, управление процессом изготовления ситаллов и оптимизация данной технологии затруднена недостаточностью знаний о процессе катализированной кристаллизации стекла в целом и знаний о закономерностях связей свойств многофазных материалов с их структурой [100].

Керамические технологии получения СКМ весьма разнообразны, но в общем основаны на получении порошкообразных материалов различной дисперсности, придании формы и оформлении в изделие различных масс, содержащих подготовленные порошки. Выбор конкретной технологии, как правило, обусловливается конечными задачами, стоящими перед разработчиками.

Технологическая оценка используемых систем порошковых, пластичных, текучих и др. типов, происходит по таким характеристикам как – плотность системы, количественные соотношения между твердыми, жидкими и газообразными составляющими. Так, например, временная связка необходима для практически всех применимых способов формования, и является обязательным компонентом керамических масс. Предельно достижимая степень уплотнения отформованного сырца-полуфабриката определяется содержанием в нем

временной связки, а не условиями переработки массы и формования. В лучшем случае – при условии полного отсутствия пор, которые заполнены воздухом, общая пористость системы становится равной объемному содержанию связки [101].

При оценивании качества сырца-полуфабриката важны не только значения кажущейся плотности, но и равномерность ее распределения в образце или изделии. Степень равноплотности определяется отношением значений плотности отдельных участков в теле полуфабриката. Неравноплотность приводит к неодинаковой усадке при спекании, которая сопровождается деформацией и приводит к возникновению трещин. Кроме того, неравноплотность может сохраняться в изделиях после термической обработки, приводя к неоднородности их технических свойств. Равноплотность сырца-полуфабриката является самым важным аспектом при выборе способа формования керамических изделий. Та или иная степень неравномерности все же допускается, но все зависит от типа материала, назначения, размеров и формы изделий [102].

Сырец-полуфабрикат должен также обладать достаточной механической прочностью, так как это свойство, особенно для тонкостенных и крупногабаритных изделий сложной конфигурации, определяет возможность транспортирования, обработки, установки в сушку и обжиг без повреждений.

Основными требованиями, предъявляемыми к сырцу-полуфабрикату, являются отсутствие дефектов строения – раковин, трещин, рыхлостей и т.д., а также вызывающих образование дефектов при сушке и обжиге значительных внутренних напряжений. Для различных способов формования характерно возникновение дефектов разных типов.

Выбор технологии изготовления керамического материала зависит от области применения и условий эксплуатации изделий, предъявляемых к ним требований, а также от возможности обеспечения заданного уровня показателей физико-механических свойств материала, геометрических и конструкционных параметров изделий.

Так, технологический процесс изостатического прессования [103] позволяет производить геометрически простые изделия, чаще всего, в форме тел вращения,

обладающих высокой механической прочностью и огнеупорностью, незначительной открытой пористостью от 15 до 25% и невысокой термостойкостью.

Вибропрессованием, сухим прессованием и прочими аналогичными способами можно получать материалы и изделия с тем же уровнем свойств, что и изостатическим прессованием, но с большей величиной открытой пористости изделий 30-35% [104].

Указанные процессы имеют существенные недостатки, обусловленные ограниченными возможностями технологического оборудования для изготовления крупногабаритных изделий.

Вибролитье керамических материалов позволяет получать изделия, отличающиеся высокой механической прочностью и огнеупорностью, с открытой пористостью в пределах 20-25%. Эти изделия могут иметь сложную геометрию и габаритные размеры 1500 мм и более [105].

Метод «горячего литья» для прессования изделий из термопластичных шликеров под давлением остается незаменимым для производства керамических изделий сложной геометрии с внутренними полостями, высокой чистотой поверхности и минимальными допусками, порой не требующими механической обработки. Однако, данный метод очень трудоемок [106].

Самым старым способов формования керамических изделий является литье водных суспензий в пористые формы [107-108]. Для формования крупногабаритных керамических конденсаторов, антенных обтекателей и других изделий сложной формы этот способ широко применяется и сейчас.

Из вышеперечисленного следует, что варианты процесса формования крупногабаритных изделий сложной формы могут быть сведены к трем основным группам:

1. Прессование из порошкообразных масс с приложением высоких давлений;
2. Формование из пластичных масс;
3. Литье из водных суспензий.

Следует отметить, что применение хорошо известных методов формования (1-2) для работы с агломерированными и дисперсными порошками малоэффективно. В работе [109] отмечено, что неоднородность упаковки частиц в компактах, отформованных этими методами, приводит к необходимости спекания при завышенных температурах, что вызывает чрезмерный рост зерна в спеченном материале и недобор прогнозируемой прочности. Для формования компактов из таких порошков более эффективно применение холодного изостатического прессования, а для спекания – горячего прессования или горячего изостатического прессования. Однако технология, построенная на базе указанных процессов, недешева. Часто экономически более оправданным может оказаться применение более крупнозернистых, но свободных от агломератов порошков, для работы с которыми применение традиционных методов может оказаться достаточно эффективным. В таких случаях литье из водных суспензий – это экономичный и приемлемый способ получения прочных сырых полуфабрикатов.

Авторы [110] также отмечают, что для формования крупногабаритных и сложных по форме изделий из высококонцентрированных суспензий одним из наиболее приемлемых является процесс шликерного литья. Для формования заготовок обтекателей крупных размеров этот метод является практически единственным для применения в промышленных масштабах [111]. Для этого метода характерен ряд недостатков, которые обусловлены длительностью процесса формования, относительно недолгой продолжительностью службы форм и загрязнением гипсом поверхности сырца-полуфабриката.

Существует два способа литья из водных суспензий – сливной и наливной. Полость пористой гипсовой формы в обоих случаях заливают суспензией. Механизм формования заключается в осаждении частиц суспензии на стенках пористых форм, обладающих свойством отсасывать часть жидкой фазы из суспензии вследствие капиллярного действия и диффузионных процессов [111].

Образование сырца-полуфабриката происходит при удалении кинетически свободной воды из слоев суспензии, примыкающих непосредственно к поверхности формы. Разность влажностей суспензии и формы является движущей

силой процесса. Под действием сил капиллярного давления, жидкость переносит частицы твердой фазы к форме. При увеличении концентрации последних у поверхности формы, происходит рост толщины слоя осадка. Повышение прочности сырца-полуфабриката сопровождается снижением влажности слоя. Массоперенос воды из слоя осадка продолжается даже после удаления излишка суспензии, при этом происходит дополнительное упрочнение и усадка сырца-полуфабриката и облегчается его извлечение из формы.

При использовании сливного способа формования заготовок, после набора на внутренней стороне формы уплотнившегося слоя сырца-полуфабриката требуемой толщины, оставшуюся суспензию выливают из формы. При использовании наливного способа формования заготовок процесс набора уплотненной массы продолжается до тех пор, пока ею не будет заполнена полость, образованная поверхностями формы и пуансона.

Таким образом, в общем случае основанная на литье из водных суспензий керамическая технология получения СКМ сводится к трем основным процессам, осуществляемым тем или иным способом: 1. получение суспензии, 2. оформление сырца-полуфабриката и 3. его термическая обработка. При этом на каждом из этих этапов решаются свои задачи. Целью первого этапа является накопление энергии, связанной с образованием свободной поверхности частиц твердой фазы и атомных дефектов кристаллической решетки. Целью второго этапа является получение из суспензий заготовки сырца-полуфабриката необходимых размеров и формы. Целью третьего этапа является получение изделия требуемого качества при массопереносе на фоне термической активации за счет диссипации запасенной энергии.

Примером успешной реализации данной керамической технологии получения стеклокристаллических материалов является разработанный в 2000-х годах в АО «ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина» в качестве альтернативы сподуменовым ситаллам СКМ марки ОТМ-357 [112-114]. Он представляет собой радиопрозрачный сподуменовый СКМ, по составу и свойствам близкий к ситаллам АС-418 и Пирокерам 9608. Этот материал полностью заменил ситалл АС-418 в

нескольких видах отечественных изделий для ракетной техники. В основу технологии изготовления изделий из стеклокерамики ОТМ-357 положены способы и приемы керамической технологии водного шликерного литья из ВКВС. Керамическая технология, основанная на использовании водного шликерного литья, позволяет получать полуфабрикаты, содержащие в себе частицы твердой фазы активные к спеканию, благодаря образованию на стадии механического измельчения сырья сухим и мокрым помолом большого количества различного рода дефектов (вакансий, дислокаций и т.д.).

Стеклокерамических материалов-аналогов кордиеритовым ситаллам АС-370, Пирокерам 9606 до недавнего времени не существовало. При этом, теоретические предпосылки и практический опыт для изготовления СКМ по керамической технологии имеются. АО «ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина» обладает хорошо организованной экспериментальной, исследовательской и производственной базой для создания кордиеритового СКМ.

Использование преимуществ керамической технологии перед традиционной стекольной технологией получения СКМ существенно расширяет интервал свойств материалов и их уровень, расширяет химические и фазовые составы синтезируемых материалов, обеспечивает изготовление более однородных структур, дает возможность корректировки свойств и составов материалов и дискретность производства изделий с различным заданным уровнем свойств и др. [115-117].

1.2.2 Спекание кристаллизующихся аморфных материалов

Спекание является основным и заключительным этапом технологического процесса изготовления СКМ. При спекании в материале формируется структура конечного продукта производства.

На основе публикаций результатов исследований в области теории и технологии силикатов авторы Зубехин А.П., Голованова С.П. и др. предложили определение спекания, которое представляет собой сущность основного этапа

технологии получения СКМ: «спекание является совокупностью физико-химических и химических процессов, которые протекают при максимальных температурах, с целью обеспечения образования различных стекловидной, кристаллических и газовой фаз, при этом происходит формирование структуры определенной плотности и пористости, предопределяющих все свойства силикатных и тугоплавких неметаллических материалов» [118].

При спекании энергия поверхности частиц и дефектов, запасенная в структуре материала на предыдущих этапах технологии, используется для упрочнения и уплотнения материала. Накопление избыточной энергии частицами в результате измельчения вызывает существенное активирование спекания за счет увеличения эффективного коэффициента диффузии [119].

При действии сил поверхностного натяжения на отдельных участках пористого кристаллического тела при наличии контакта частиц происходит возникновение локальных потоков вакансий от растянутых зон к сжатым, и потоков атомов в обратном направлении. При этом происходит зарастание пор и сближение центров частиц, и соответственное увеличение прочности в результате массопереноса [120].

Гегузин Я.Е. рассматривал спекание, как диффузионно-вязкое течение посредством перемещения вакансий, и выделял при спекании три стадии процессов уплотнения и упрочнения: на начальной стадии происходит припекание частиц порошка в местах контакта при диффузии атомов по поверхности; на промежуточной стадии происходит деформация образовавшегося пористого тела, как вязкой среды, при этом массоперенос осуществляется в приграничных (приповерхностных) слоях; третья заключительная стадия, при которой происходит повакансионное растворение пор, вследствие объемной и граничной диффузии, при этом происходит выход их на межкристаллические границы и поверхность [121].

Указанные стадии спекания сопровождаются процессами образования и роста контактов между частицами твердой фазы, при этом происходит уменьшение размеров пор и их исчезновение, и рекристаллизационное смещение границ.

В представленном механизме спекания можно выделить момент (конец второй стадии, начало третьей), когда постепенное уменьшение размеров изолированных пор, исчезновение мелких пор и дальнейшее уплотнение происходит в результате действия определенного механизма перемещения вещества:

а) при реализации механизма вязкого течения происходит направленное перемещении атомов из объема зерен к контактному перешейку, при этом происходит увеличение площади контакта и сближение центров зерен;

б) при механизме объемной диффузии происходит сток избыточных вакансий от выпуклых поверхностей зерен к вогнутым;

в) сток избыточных вакансий – граница между зернами – механизм объемной диффузии. Рост площади контакта при этом сопровождается сближением центров зерен;

г) при реализации механизма переноса вещества через газовую фазу перенос осуществляется под влиянием разности равновесных давлений пара вблизи выпуклых и вогнутых участков поверхности частиц, при этом скорость переноса вещества определяется коэффициентом диффузии в газовой фазе.

В СКМ сложного химического и фазового состава при высоких температурах образуется жидкая фаза вследствие плавления легкоплавких компонентов, которые при охлаждении частично или полностью переходят в кристаллическое состояние. Особенно это относится к материалам, изготавливаемым из природного сырья, содержащим стеклообразующий оксид кремния – в этом случае стекловидная аморфная фаза сохраняется и при охлаждении. Спекание таких систем осуществляется по механизму вязкого течения путем кооперативного перемещения атомов.

При спекании с участием жидкой фазы также различают три стадии: сначала твердые частицы уплотняются до состояния плотной упаковки, они передвигаются относительно друг друга из-за воздействия отрицательного капиллярного давления в жидких перемычках, затем уплотнение происходит при перекристаллизации частиц через жидкую фазу. Т.к. растворимость мелких частиц в жидкой фазе выше,

чем крупных, возникает пересыщение раствора крупными частицами и их рост. Образуется жесткий каркас из кристаллов при их твердофазном срастании, в процессе которого происходит подстройка формы частиц.

Отчетливой границы между указанными тремя стадиями нет, и попытки дать единое аналитическое описание процесса спекания являются неудачными.

При получении СКМ технологические стадии спекания и кристаллизации заготовок сырца-полуфабриката до плотного состояния являются конкурирующими процессами. При этом процессы кристаллизации должны пройти с максимальным выделением основных кристаллических фаз, определяющих свойства материала.

Состав и характер образующихся фаз, их размер, соотношение, форму, а также изменение массы и объема спекаемого изделия предопределяют химические и физические процессы, протекающие при термической обработке [106].

Процесс термической обработки в общем случае может быть разделен на четыре периода. Первый период характеризует процесс до начала спекания, время, когда пористость и плотность практически не меняются, и происходит увеличение линейных размеров заготовок за счет термического расширения. Второй период – собственно период спекания, характеризующийся усадкой материала, увеличением его плотности и снижением пористости. Третий период термической обработки – «интервал спекшегося состояния». Это промежуточный интервал между температурой полного спекания и температурой начала деформации изделия, при котором значения плотности и усадки достигают максимальных значений. На четвертом периоде возможна деформация изделий за счет их размягчения [122].

При спекании полуфабрикат превращается в единое твердое тело, за счет перехода коагуляционной структуры материала в конденсационно-кристаллизационную, при этом слабосвязанные частицы, объединяемые преимущественно силами трения и адгезии, приобретают межатомные силы, действующие в кристаллических и стекловидной фазах.

Назначение термической обработки с целью получения СКМ состоит в том, чтобы превратить стекло в микрокристаллическую керамику. Особенно важно

обеспечить высокую механическую прочность материала, а поскольку этому способствует тонкозернистость микроструктуры, задача сводится к получению стеклокерамики, содержащей мелкие кристаллы, которые прочно сцепляются друг с другом. Эта задача – образование мелких кристаллов – заставляет искать пути эффективного прохождения стадии зародышеобразования, которая является первой ступенью термической обработки СКМ (изделия). Дальнейшее повышение температуры создает условия для роста кристаллов на зародышах и формирования материала заданного фазового состава.

Если нагревание вести слишком быстро, то скорость роста кристаллов может оказаться недостаточной для обеспечения при всех температурах необходимой жесткости каркаса изделия, образуемого кристаллами. Быстрого нагревания нужно избегать не только из-за опасности деформации, но еще и потому что она может привести к растрескиванию стеклокерамики.

Термическая обработка включает следующие основные стадии: термическую обработку заготовки сначала при температуре зародышеобразования с выдержкой при этой температуре, и далее при температуре кристаллизации и спекания, с выдержкой при этой температуре [123].

Температуру первой стадии термической обработки, обеспечивающую оптимальные условия зародышеобразования, определяют экспериментально, по данным дифференциально-термического анализа исходного стекла. В первом приближении можно считать, что она лежит между точкой дилатометрического размягчения исходного стекла и температурой на 50 ˚С выше нее. Длительность выдержки при температуре зародышеобразования также определяют экспериментально.

После завершения стадии зародышеобразования материал нагревают с достаточно малой регулируемой скоростью, устанавливаемой опытным путем и достаточной для того, чтобы рост кристаллов не сопровождался деформированием образцов или изделий. Верхний предел температуры кристаллизации выбирают так, чтобы достигнуть кристаллизации с максимальной скоростью, но без недопустимой деформации материала. Температура, при которой готовый

материал заметно деформируется, соответствует температуре ликвидуса преобладающей кристаллической фазы, поскольку при температурах выше этого ликвидуса данная фаза станет снова растворяться. Таким образом, определенная экспериментально температура кристаллизации будет ниже температуры, при которой преобладающая кристаллическая фаза может повторно раствориться (обычно на 25-50 °C) [124].

Длительность выдержки при температуре кристаллизации определяют по достигаемому (заданному) уровню степени кристалличности стеклокерамики. После выдержки стеклокерамику охлаждают до комнатной температуры. Охлаждение может совершаться быстро, поскольку стеклокерамика, благодаря своей высокой механической прочности, выдерживает достаточно большие температурные градиенты.

Энергия активации спекания. Для определения кинетических параметров процесса спекания, в частности энергии активации, можно использовать данные, полученные в процессе спекания образца при различных скоростях нагрева [125].

Формула, по которой можно вычислить время, которое необходимо для достижения определенной степени спекания, представлена ниже:

$$\tau = A \cdot e^{\frac{E}{R \cdot T}}, \quad (1)$$

где A – константа, зависящая от свойств спекаемого материала и выбранного значения пористости (плотности); T – температура, K; E – энергия активации спекания; R – универсальная газовая постоянная (1,987 ккал/моль·К (8,314 Дж/моль·К)).

Отсюда следует возможность приведения экспериментальных данных, полученных при разных температурах, к одному значению температуры:

$$\tau_1 = \tau_2 \cdot e^{\frac{E}{R}\left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right]}, \quad (2)$$

Формула для расчета энергии активации спекания по экспериментально полученным данным вытекает из уравнения (2):

$$E = R \cdot \frac{\ln \tau_2 - \ln \tau_1}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = R * tg\alpha \,, \qquad (3)$$

где α – угол наклона, определяемый по зависимости ln τ от 1/T, построенной по экспериментальным данным.

Строгое описание кинетики усадки заготовки усложнено необходимостью учета сопутствующих процессов «залечивания» различных дефектов структуры, которые представлены в различных количествах и характеризуются различной устойчивостью. В связи с этим представляют интерес феноменологические описания кинетики усадки, в которых устанавливается связь между скоростью процесса и некоторыми феноменологическими константами, как правило, не имеющими однозначного физического толкования.

При решении многих практических важных задач необходимо получить спеченную беспористую заготовку. Необходимо обеспечить такие условия спекания на конечной стадии процесса термической обработки, чтобы в материале оставалась разветвленная сеть границ – стоков вакансий сохранилась до тех пор, пока не произойдет залечивание всех пор, иначе в спеченной заготовке останется некоторая пористость. Необходимым условием получения беспористой заготовки является разделение во времени процессов собственно спекания (уплотнения) и рекристаллизации [121].

1.3 Способы получения высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий

Технология получения высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий (ВКВС) состоит, в общем случае, в процессе тонкого измельчения исходного материала, последующем соединении его с дисперсионной средой и диспергирующими добавками, и далее дополнительной стабилизации посредством механического гравитационного перемешивания или сочетанием указанных способов.

Сухое измельчение сырья и измельчение в дисперсионной среде являются основными этапами приготовления ВКВС. При сухом измельчении между частицами материала образуются атомные связи типа А. Измельчение в дисперсионной среде приводит к образованию между частицами коагуляционных связей типа Б (рисунок 2) [126].

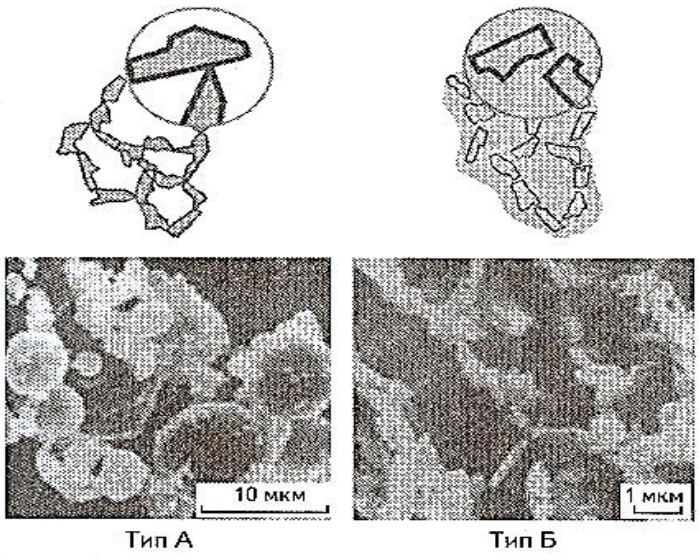


Рисунок 2. Атомные связи типа А и коагуляционные связи типа Б [126]

После прекращения механического воздействия при измельчении связи типа А и Б восстанавливаются до первоначального уровня, потому что такие структуры являются малопрочными и обратимыми по прочности. Дисперсная система, образованная структурами с связями типа А и Б между частицами, не может перемещаться в статических условиях, что ухудшает ее структурные и реологические характеристики.

Ситуация усложняется для высокодисперсных систем, характеризующихся спонтанным увеличением числа контактов между частицами в единице объема. Решение данной проблемы находится в переходе от статических условий к динамическим, при которых происходит разрыв связей типа А и Б между частицами дисперсных фаз. Достижение таких условий в дисперсной системе происходит в изотропно-динамическом состоянии ИДС [81]. ИДС достигается при реализации следующих условий:

1. дисперсионная система должна иметь минимальную вязкость, данное условие достигается при полном разрушении структуры;

2. частицы твердой фазы должны быть максимально дезагрегированы;

3. компоненты системы должны быть однородно распределены в объеме. Выполнение указанных условий гарантирует получение максимальной плотности, прочности и однородности материала после термической обработки.

Ниже перечислены основные способы получения высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий.

Одностадийный способ, при котором предварительно раздробленный материал подвергается мокрому измельчению с одновременной загрузкой в мельницу измельчаемого материала, мелющих тел и воды в оптимальных для каждой конструкции мельницы пропорциях. При одностадийном способе измельчения преобладает истирающий механизм, обусловленный сравнительно низкой скоростью движения мелющих тел. Исходный материал на первой стадии измельчения разрушается до фракции 1-2 мм, и в далее происходит ее тонкое измельчение. Материал по мере разрушения постепенно переходит в состояние суспензии, плотность которой постепенно приближается к желаемой. В данном способе при измельчении материала в присутствии жидкой фазы из-за отсутствия контакта вновь образующихся поверхностей с воздушной средой происходит лучшее смачивание частиц, здесь не требуется вытеснять с поверхности частиц твердого тела адсорбированный воздух. При данном способе измельчения достигается меньшая влажность суспензии, повышается плотность и прочность сырца-полуфабриката, снижается усадка материала при сушке и обжиге.

Двухстадийный способ, при котором вначале осуществляется сухое измельчение, а затем мокрое для получения литейной суспензии. Такие суспензии имеют большую влажность, твердую фазу получают с меньшей дисперсностью. Плотность и прочность сырца-полуфабриката оказывается существенно ниже, чем полученных по одностадийному способу. Недостаток метода – запыленность рабочих мест и большая длительность процесса. Однако, даже при наличии

указанных недостатков, метод широко распространен при получении суспензий на органических связках.

Способ предельного насыщения используют для повышения плотности суспензий. При мокром измельчении предельные значения объемной доли твердой фазы суспензий ограничены дилатансией ВКВС. Однако имеется возможность понижения вязкости и дилатансии суспензий посредством последующей их стабилизации, что также дает возможность осуществить дополнительное концентрирование суспензий. Сущность метода: если перемешиванием суспензии удается существенно снизить ее вязкость, то в нее добавляют порошок и производят последующее перемешивание до очередного снижения вязкости. Добавление порошка и перемешивание суспензии повторяют до тех пор, пока не прекращается снижение вязкости. Таким методом удается получать ВКВС из различных оксидных материалов с вполне удовлетворительными литейными свойствами.

Кратковременное суспендирование порошков используется для приготовления ВКВС оснóвных материалов [127]. При этом порошок материала вводят при перемешивании в дисперсионную среду с низким значением pH. К недостаткам метода суспендирования относится необходимость получения тонкодисперсного порошка определенного зернового состава и связанные с этим проблемы высокой запыленности рабочих мест. Однако для оснóвных материалов часто только данный способ позволяет получить суспензии с удовлетворительными литейными свойствами.

Свойства суспензий.

Получение оптимальных литейных свойств суспензий, при проведении измельчения сырья, является одной из главных проблем керамической технологии. По природе реологического характера поведения суспензии делятся на тиксотропные, дилатантные и ньютоновские. Проявление ярко выраженных дилатантных и тиксотропных свойств суспензии при литье вызывают трудности при формовании заготовок. При формовании заготовок из суспензий, проявляющих тиксотропный характер течения, полученный сырец-полуфабрикат

имеет пониженную плотность, а ньютоновский или дилатантный характеры течения суспензий – способствуют получению более плотного сырца-полуфабриката. Ньютоновские или приближающиеся к ньютоновским суспензии являются наиболее пригодными для шликерного литья, но получение таких суспензий в реальных условиях затрудненно. При использовании при формовании суспензий с дилатантным характером течения, наблюдаются такие явления, как агрегирование и структурирование, и другие негативные явления. Но все же, из дилатантных суспензий возможно получение качественных заготовок.

Пивинский Ю.Е., современный ученый в области технологии огнеупоров и технической керамики, выделяет следующие типы дилатантного течения [127]:

1. Дилатантное течение с выраженной минимальной вязкостью ньютоновского течения;

2. Дилатантное течение с установившейся равновесной вязкостью дилатантного деформирования. Реологические кривые данного типа ВКВС демонстрируют рост вязкости суспензии в области низких значений напряжения сдвига, но при этом на графике реологической зависимости эффективной вязкости от напряжения сдвига можно выделить участок относительно постоянной вязкости при достижении определенных граничных значений напряжения сдвига;

3. Дилатантное течение с установившейся скоростью дилатантного деформирования. Скорость деформации таких суспензий не повышается даже при существенном увеличении напряжения сдвига, следствие наличия прочной дилатантной структуры. На графике зависимости эффективной вязкости от напряжения сдвига это выражается резким ростом вязкости системы;

4. Дилатантное течение с переходом в твердообразное состояние.

При использовании при формовании суспензий с ньютоновским или дилатантным типами течения возможно получение более плотных заготовок сырца-полуфабриката. Если рассматривать дисперсность суспензии в качестве регулятора течения суспензии, то при помолах сырья измельчение нужно проводить до определенного предела, не допускающего возрастания сил сцепления частиц при уменьшении их размеров.

При формовании крупногабаритных и сложнопрофильных изделий подбор параметров суспензий особенно важен [128]. Оптимальные литейные характеристики суспензии, следующие:

- достаточно низкая вязкость, обеспечивающая хорошую текучесть;
- низкая скорость оседания частиц твердой фазы;
- удовлетворительная скорость набора сырца-полуфабриката;
- отсутствие пены, газовых пузырьков и инородных включений.

Существенными трудностями в технологии керамического производства являются процессы течения и структурообразования в ВКВС, а также поиск способов их регулирования и разработка методов повышения качества готовой продукции.

Изготовление суспензий может происходить в условиях как растворимости частиц в жидкой фазе, так и незначительном химическом взаимодействии. Взаимодействие твердых частиц с жидкостью в суспензии приводит к ионному обмену. При образовании двойного электрического слоя, способствующего флокуляции-дефлокуляции суспензии, ионы жидкости адсорбируются на поверхности твердой фазы, а часть ионов материала переходит в жидкость [129].

Свойства суспензий улучшают путем добавления к ним диспергирующих добавок, способствующих дефлокуляции частиц, таких как электролиты, поверхностно-активные вещества, полимолекулярные химические соединения, которые вызывают тонкое разделение конгломератов частиц [130].

Диспергирование суспензий содержит в себе 3 взаимно перекрывающих этапа. На первом этапе происходит замещение воздуха или воды, покрывающих поверхность частицы твердой фазы, диспергирующими агентами. Второй этап диспергирования происходит при замене сил адгезионного взаимодействия между частицами на силы взаимодействия молекул жидкости при смачивании и проникновении жидких компонентов в поры агломератов, и сопровождается разрушением агломератов под действием механических сил и химических взаимодействий. Третий этап диспергирования является собственно стабилизацией суспензии. Целью этой стадии является предотвращение реагломерации частиц

твердой фазы, за счет пространственного разделения образовавшимся плотным слоем диспергатора и действия сил электростатического отталкивания, вследствие перезарядки поверхности частиц.

Авторы [131] подробно рассматривают возможные механизмы стабилизации: электростатическую стабилизацию и стерическую стабилизацию. При электростатической стабилизации одноименно заряженные молекулы диспергатора адсорбированы на поверхности частиц (рисунок 3а). При этом силы притяжения между частицами малы, а взаимное отталкивание зарядов большое. При стерической стабилизации силы притяжения между частицами действуют только на относительно коротких расстояниях (рисунок 3б). Молекулы, адсорбированные на поверхности частиц и содержащие группы с длинными цепочками, препятствуют приближению частиц друг к другу.

По мнению Дорошенко А.Г. [132] наиболее эффективна стабилизация, протекающая по комбинированному механизму. При электростерической стабилизации полиэлектролит покрывает поверхность частиц и приводит к их пространственному разделению из-за образования плотного слоя адсорбата и действия сил электростатического отталкивания вследствие перезарядки поверхности частиц.

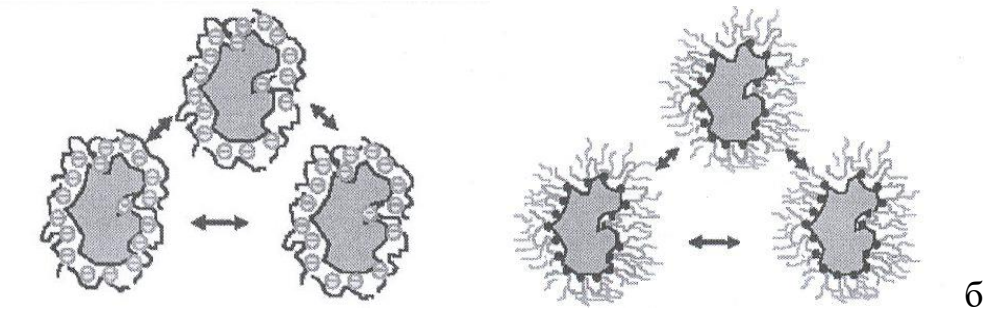
а  б

Рисунок 3. а) электростатическая стабилизация частиц, б) стерическая стабилизация частиц [131]

Для стабилизации оснóвных ВКВС, как правило, используют высокомолекулярные соединения, объединяющие свойства классических смачивающих и диспергирующих агентов, например, соли полиакриловой кислоты (полиакрилаты). Они являются высокомолекулярными ПАВ и диспергаторами,

действующими по комбинированному механизму стабилизации [133]. Механизм стабилизации при применении полиакрилатов состоит в образовании трехмерной сетки на поверхности частиц. Трехмерная сетка является непрерывной, прочно удерживается на поверхности раздела фаз, имеет подвижные цепи и группы, способные взаимодействовать между собой.

Полиакрилаты имеют электростатический заряд и, в то же время, модифицированы поверхностно-активными группами (рисунок 4).

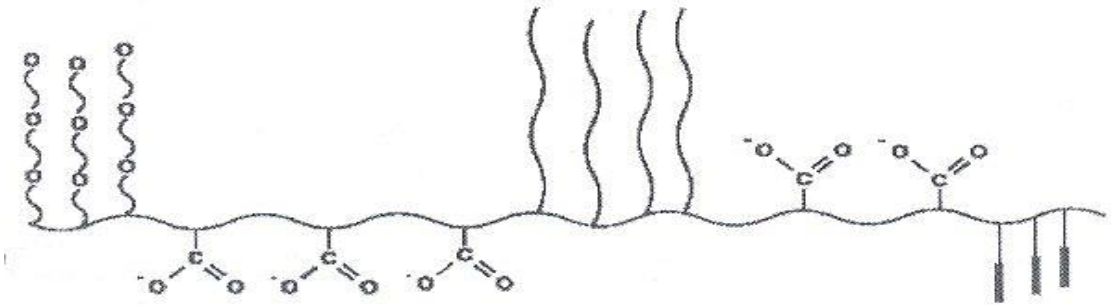


Рисунок 4. Поверхностно-активные группы комбинированных диспергаторов [132]

При формовании заготовок из суспензий, не прошедших стадию стабилизации, образование сырца-полуфабриката происходит «упаковкой» частиц целыми агрегатами, а не индивидуально. При этом внутри агрегатов частиц содержатся пустоты, заполненные водой, которые сохраняются в процессе формования. Такие пустоты после удаление влаги в процессе сушки являются причиной повышения пористости сырца-полуфабриката, и получения заготовок с разной толщиной стенки. Так же для нестабилизированных суспензий характерна высокая скорость набора массы, что приводит к затруднениям регулировки процесса формования [134].

Немаловажным требованием, предъявляемым к ВКВС, кроме текучести и низкой загустеваемости, является способность суспензий не расслаиваться в течение определенного времени, т.е. быть устойчивой. Неустойчивость ВКВС проявляется при наличии избытка свободной поверхностной энергии, связанной с развитой поверхностью раздела фаз. Неустойчивость суспензий приводит к

ухудшению литьевых свойств суспензий и отрицательно сказывается на однородности сырца-полуфабриката, что в свою очередь влияет на качество готовых изделий.

В работе [135] было изучено влияние различных электролитов и их комбинаций, а также различных диспергирующих добавок на реологические свойства и устойчивость суспензии, используемой при получении термостойкой литийалюмосиликатной керамики. В работе были проведены исследования реологического характера течения суспензий термостойкой литийалюмосиликатной керамики. Исследования показали, что, получение суспензий с приемлемыми литьевыми параметрами возможно только с применением электролитов. Авторы считают, что это обстоятельство связано с повышенным содержанием глинистых компонентов в формовочных массах и малорастворимого карбоната лития, как диспергирующего агента. Превышение концентрации Li_2CO_3 сверх оптимальной, вызывает процессы перевода свободной воды в связанную.

В зависимости от вида и свойств материала твердой фазы, типы диспергирующих агентов подбирают экспериментальным путем, для различных керамических литьевых масс и суспензий [136].

Экспериментально определено, что раздельное и комбинированное введение в майоликовые и глинистые суспензии таких электролитов как, кальцинированная сода, жидкое стекло, триполифосфат натрия [137,138,139,140,141,142], не оказывает на них требуемого диспергирующего воздействия.

Исследование влияния диспергаторов других типов в работе [135] – Terrablend (Франция), Complex M (Беларусь), Fluimis FL70, Fluicer PD96/F, Hydrocer LC (Италия) – показало, что оптимальным по совокупности свойств и в экономическом характере для майоликовых и глинистых суспензий является применение диспергатора Complex M на основе полиакрилатов различного типа.

Диспергатор Complex M (ТУ BY 391095455.001-2013) представляет собой комплексное вещество и содержит в себе ряд полиакрилатов различных типов (данные производителя ЧПУП «БелХимос»). Принцип диспергирующего действия

полиакрилатов основан на следующем: анион полимера разрывает гидратные оболочки на внешних поверхностях частиц глинистых минералов, при адсорбции на них. Данный механизм обеспечивает исключительное диспергирующее действие и стабильность суспензии в течение длительного времени.

Частицы суспензии литийалюмосиликатного стекла [135] образуют быстро оседающие конгломераты с выпадением рыхлого осадка без введения диспергатора Complex M. Введение в суспензию диспергатора Complex M позволяет достичь медленного и равномерного оседания частиц. При этом устойчивость суспензии сохраняется в течение 7 дней.

Добавка оптимального количества диспергатора Complex M приводит к повышению устойчивости суспензии, что обусловливается созданием одновременно двух факторов устойчивости – электрокинетического и адсорбционно-сольватного [143]. Происходит значительное увеличение электрокинетического потенциала системы, за счет повышения сил электростатического отталкивания, действующих между частицами, что обеспечивает электростатический фактор устойчивости. Происходит образование адсорбционно-сольватных слоев, ослабляющих связи между частицами и препятствующих агрегированию. При образовании на поверхности твердой фазы структурно-механического барьера происходит снижения сил молекулярного притяжения между частицами, что также препятствует быстрому оседанию их под действием гравитационных сил.

При введении в систему диспергатора, стабилизация суспензий посредством механического перемешивания способствует упорядоченному процессу упаковки частиц при формировании сырца-полуфабриката, благодаря равномерной водоотдаче суспензии в гипсовую форму. Это способствует образованию более плотных полуфабрикатов.

В работе [137] изучено изменение реологических параметров суспензий на основе каолинов и глин с новым комплексным диспергатором. Компонентами комплексного диспергатора-разжижителя являлись: суперпластификатор СБ-ФФ – продукт поликонденсации флороглюцина и фурфурола, триполифосфат натрия

(ТПФН) и гидроксид натрия (NaOH). Авторы работы экспериментально показали, что использование диспергатора – органоминерального модификатора СБ-ФФ+ТПФН+NaOH, приводит к значительному снижению коэффициента загустевания и времени истечения суспензии. Это приводит к повышению агрегативной устойчивости суспензии с применением комплексной добавки. Исследование реологических характеристик экспериментальных дисперсных систем показало, что разрабатываемый диспергатор является более эффективной добавкой по сравнению с производственной добавкой на основе импортного дефлокулянта – реотана.

Так, например, в работе [144] рассмотрено влияние комплексной модифицирующей диспергирующей добавки, позволяющей регулировать реологические свойства суспензий, содержащих SiO_2 и Al_2O_3. Авторы показали, что применение комплексной добавки позволяет повысить смачивание поверхности Al_2O_3 и способствует образованию сольватной оболочки вокруг частиц, что приводит к уменьшению свободной поверхностной энергии на границе твердое тело – раствор. В результате наблюдается снижение коагуляции частиц, освобождается «связанная» вода, что приводит в свою очередь к увеличению подвижности суспензии.

В работе [145] исследовали механизм действия полиэлектролитов на поведение каолиновой суспензии. Для приготовления суспензии диспергирование проводили в ограниченном количестве воды, и для достижения требуемой текучести использовали добавки электролитов или полиэлектролитов. Авторы установили, что снижение вязкости суспензии при использовании электролитов достигается в результате возникновения на поверхности частиц сил отталкивания, которые делают суспензию хорошо диспергированной, тогда как полиэлектролиты создают дополнительную стерическую стабилизацию. Использование полиэлектролитов обеспечивает гомогенную дисперсию твердых частиц, т.к. они адсорбируются на поверхности частицы вместе с анионными и катионными группами. Таким образом, адсорбированные группы полиэлектролита обеспечивают между частицами пространственный барьер, сохраняющий

хорошую дисперсность. Такой механизм дисперсии обеспечивает возможность дополнительной добавки твердой фракции без дополнительного введения воды из-за освобождения связанной воды. В итоге получается суспензия с хорошими литейными характеристиками и высокой долей твердой фазы.

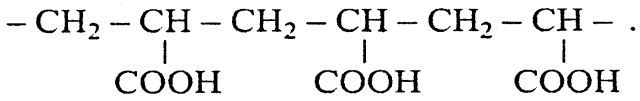
В работе [146] изучали механизм действия полимерного диспергатора в виде полиакриловой кислоты (ПАК) и его влияния на свойства суспензий системы SiC-Al_2O_3-Y_2O_3. Целью работы было увеличение седиментационной устойчивости и улучшение литейных свойств суспензий. Взаимодействие частиц твердой фазы суспензии SiC с добавками Al_2O_3 и Y_2O_3 с ПАК происходит следующим образом: ПАК [(-CH_2-CH(COOH)-)$_n$] освобождает ионы H^+ для образования отрицательно заряженного полимера, который адсорбируется на положительно заряженных частицах $SiOH_2^+$. Концентрация $SiOH_2^+$ намного меньше, чем SiO^-. Отрицательно заряженная ПАК адсорбируется на частицах Al-OH_2^+ и Y-OH_2^+. Так как введение небольшого количества Al_2O_3 и Y_2O_3 в концентрированные SiC-шликеры способствует образованию сетчатой структуры из коагулированных групп частиц с увеличением кажущейся вязкости, то добавление ПАК уменьшает эту величину за счет увеличения дисперсности коллоидных частиц SiC, Al_2O_3 и Y_2O_3 в результате адсорбции ПАК.

Авторы показали, что существует предельное количество ПАК, достаточное для диспергирования. Вязкость суспензии увеличивается, когда количество добавляемой ПАК становится более чем достаточным для смачивания. Это может происходить из-за коагуляции диспергированных коллоидных частиц при увеличении толщины сольватной оболочки на них. Использование ПАК способствует улучшению спекаемости материала и получению тонкой микроструктуры с повышенной трещиностойкостью.

В работе [140] использование диспергатора в виде 40%-ного полиакрилата натрия (ПАН) – в составе майоликовой суспензии взамен традиционного электролита позволило улучшить реологические свойства суспензии, расширить интервал разжижения, незначительно снизить влажность суспензии, что поспособствовало улучшению качества изделий, изготовленных способом литья.

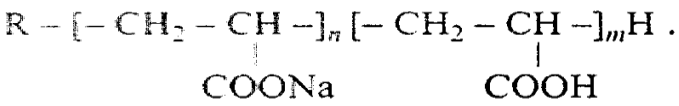
40%-ный ПАН является органическим соединением синтетического происхождения, относящимся к анионным полимерам по способности диссоциироваться в водных растворах. ПАН – прозрачная вязкая жидкость от зеленого до темно-зеленого, иногда желтого цвета, с массовым содержанием основного вещества не менее 36%, активностью водородных ионов 1%-ного раствора от 6,8 до 8,8 pH. ПАН не является взрывопожароопасным веществом и малотоксично, обладает резким запахом и слабо раздражающим действием при нанесении на кожу, не стареет, замерзает на холоде.

Исходное вещество для производства акриловых полимеров – акриловая кислота. Она, в зависимости от условий полимеризации, может образовывать цепеобразные модели полиакриловой кислоты с различным количеством мономерных частей:



Способность адсорбироваться на поверхности минеральных частиц определяет дефлокуляционное воздействие акриловых полимеров. Полимер, подверженный ионизации, находясь в водном растворе легко адсорбируется на поверхности глинистых частиц. Полимер передает частицам отрицательный заряд. Отрицательно заряженная частица окружена зоной положительных зарядов. Частицы отталкиваются друг от друга из-за наличия двойного электронного слоя, что поддерживает всю систему в дисперсном состоянии. Степень дефлокуляционных свойств солей полиакриловой кислоты значительно зависит от длины цепи полимера.

Строение полиакрилата натрия следующее:



Один ион водорода в цепочке замещен ионом Na: n+m=80…140, что соответствует молекулярной массе от 8000 до 15000.

Реализация получения водных ВКВС из материалов типа МАС непроста, т.к. химический состав таких систем является сложным – наряду с кислым SiO_2 и амфотерным Al_2O_3 оксидами, система содержит и щелочноземельный оксид MgO. Такое сочетание оксидов оказывает особое влияние на технологию получения ВКВС и их реологические свойства [147].

Получение водных ВКВС из оснóвных материалов с ИП=2-4 крайне затруднительно ввиду их высокой активности по отношению к дисперсионной среде. Но есть предполагаемый путь решения проблемы с применением диспергирующих добавок определенного класса, таких как соли полиакриловой кислоты, работающих по комбинированному электростерическому механизму действия, при котором полиэлектролит покрывает поверхность частиц и приводит к их пространственному разделению из-за образования плотного слоя адсорбата и действия сил электростатического отталкивания вследствие перезарядки поверхности частиц.

1.4 Выводы из обзора литературы

В отрасли радиопрозрачных материалов актуальным направлением развития современного материаловедения является разработка материалов, имеющих высокие радиотехнические характеристики, обладающих устойчивостью к тепловому удару, имеющих низкие значения теплопроводности и теплоемкости, высокую прочность во всем рабочем температурном диапазоне и высокую ударную вязкость. Актуален поиск путей совершенствования радиопрозрачных материалов, обладающих низкой диэлектрической проницаемостью и малыми диэлектрическими потерями, а также высокой температурой эксплуатации (выше 1200 $^{\circ}$C), высокой механической прочностью и эрозионной стойкостью к воздействию дождя, пыли и газов при полетах на высоких скоростях. Весьма перспективными керамическими материалами среди радиопрозрачных материалов являются стеклокерамические материала – ситаллы, которые обладают высокой термостойкостью и однородностью свойств. СКМ и высокочастотная керамика

имеют достаточно высокую стабильность свойств в интервале температур эксплуатации и малый тангенс угла потерь (tgδ <0,001).

Для современной ракетной техники большой интерес представляют СКМ кордиеритового состава, которым присущи малые значения температурного коэффициента линейного расширения, линейный характер термического расширения, что обеспечивает их устойчивость к термическому удару. Высокая радиопрозрачность материалов на основе кордиерита – магниевого алюмосиликата со стехиометрической формулой $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$, обусловленная отсутствием в их составе ионов щелочных металлов, и обеспечивающая материал хорошими диэлектрическими показателями: диэлектрической проницаемостью 6-7 при частоте 10 МГц, малыми диэлектрическими потерями $tg\ \delta = (4\text{-}10) \cdot 10^{-4}$, и кроме того, высокая химическая устойчивость и хорошие электроизоляционные свойства, определяют обширный диапазон применения этих материалов.

Наиболее простым и экономически эффективным способом получения однородных по структуре крупногабаритных сложнопрофильных изделий является шликерное литье ВКВС в пористые гипсовые формы. Однако, получение водных ВКВС из оснóвных материалов, в том числе и материалов МАС системы, крайне затруднительно ввиду их высокой активности по отношению к дисперсионной среде. Из-за низкого ионного потенциала твердой фазы существенно уменьшается объемная доля твердой фазы в ВКВС, повышается содержание химически связанной жидкости. Это негативно сказывается на свойствах сырца-полуфабриката, получаемого из данной суспензии.

В литературе отсутствуют сведения о получении водных ВКВС на основе материалов МАС системы. Однако, можно выделить перспективное направление для их получения, заключающееся в применении специальных диспергирующих добавок. По имеющейся информации наиболее целесообразным является использование в качестве диспергирующих добавок солей полиакриловой кислоты, работающих по комбинированному электростерическому механизму действия, при котором полиэлектролит покрывает поверхность частиц и приводит к их

пространственному разделению из-за образования плотного слоя адсорбата и действия сил электростатического отталкивания вследствие перезарядки поверхности частиц.

Процесс спекания кристаллизующихся материалов является сложным и происходит при конкурирующих процессах уплотнения и кристаллизации. Получение плотной заготовки происходит при термической обработке на стадии жидкофазного спекания, описываемого механизмом вязкого течения. Главными факторами, влияющими на процесс термической обработки, являются параметры сырца-полуфабриката и температурно-временные условия обработки. Для получения конкретного СКМ требуется установление таких условий термической обработки, при которых плотность получаемого материала будет максимальна близка к теоретической плотности и при этом пройдут процессы кристаллизации с максимальным выделением кристаллической фазы, определяющей физико-механические свойства СКМ.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ ПО ПОЛУЧЕНИЮ РАДИОПРОЗРАЧНОГО СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА КОРДИЕРИТОВОГО СОСТАВА

Стабильность диэлектрической проницаемости и низкое значение тангенса угла диэлектрических потерь являются решающим фактором в выборе материала для реального обтекателя. Ситаллы в системе SiO_2-$A1_2O_3$-MgO не содержат ионов щелочных металлов, поэтому имеют малые диэлектрические потери. Особой сложностью при получении изделий из ситаллов по классической (стекольной) технологии является проблема обеспечения однородности стекломассы и изделий. Большую сложность также представляет и процесс формования изделий из стекломассы по техническим причинам. Ряд проблем, присущих стекольной технологии, позволяет избежать керамическая технология получения СКМ. Выработка стекла в гранулят и усреднение свойств при помоле и приготовлении формовочных масс при осуществлении керамической технологии обеспечивают их однородность и получение заготовок с минимальной разнотолщинностью, при

этом конфигурация и форма изделия практически не регламентируются. Термическая обработка в керамической технологии получения СКМ существенно упрощена, посредством совмещения процесса спекания материала и кристаллизации стекла, при этом развитая поверхность тонких порошков исходного материала успешно выполняет функцию катализатора спекания. Это является важной отличительной чертой керамической технологии получения СКМ.

В связи с этим, в работе решалась задача получения нового высокопрочного, радиопрозрачного стеклокерамического материала кордиеритового состава, обладающего стабильными диэлектрическими характеристиками в интервале рабочих температур до 1200 °С. При проведении исследований было использовано кристаллизующееся стекло МАС состава. В качестве базовой технологии использованы принципы технологии водного шликерного литья ВКВС.

2.1. Получение высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий

Для приготовления ВКВС использовали ситаллообразующее стекло марки ОТМ-554 (ТУ 1-596-488-2012) следующего состава: MgO – 11,8±1,3 %, $A1_2O_3$ – 29,8±1,0 %, SiO_2 – 45,9±2,1%, TiO_2 – 12,0±1,0 %, As_2O_3 – 1,85±1,0 %.

Измельчение материала осуществляли посредством мокрого помола в дисперсионной среде мелющими телами из Al_2O_3 в шаровой мельнице, футерованной корундовой плиткой. В качестве дисперсионной среды использовали дистиллированную воду. Стабилизацию полученных суспензий проводили механическим перемешиванием.

2.2. Определение свойств высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий и сырца-полуфабриката

Пробы суспензий отбирали при помолах и сразу после механического перемешивания. Среднюю пробу получали смешиванием нескольких порций суспензий, отобранных из мельницы из различных мест и глубины.

На стадии получения ВКВС основными контролируемыми параметрами являются: вязкость суспензии, эффективная вязкость суспензии, плотность суспензии, относительная влажность суспензии, pH суспензии, зерновой состав суспензии.

Вязкость суспензии, $\eta_{сусп}$, Па·с, определяли по методике, основанной на измерении времени истечения известного объема суспензии через выпускное сопло вискозиметра Энглера, имеющее определенный диаметр.

$$\eta_{сусп} = \eta_к \cdot \rho_{сусп}, \quad (4)$$

где $\eta_к$ – кинематическая вязкость, см^2/с, $\rho_{сусп}$ – плотность суспензии, г/см^3.

Кинематическую вязкость системы вычисляли по формуле:

$$\eta_к = 0{,}073 \cdot {}^{\circ}E - \frac{0{,}063}{{}^{\circ}E}, \quad (5)$$

где $^{\circ}$Е – условная вязкость, выраженная в градусах Энглера, вычисленная по времени истечения суспензии,

$${}^{\circ}E = \frac{t}{t_в} = \frac{t}{51{,}6}, \quad (6)$$

где t – время истечения 100 см^3 суспензии через сопло вискозиметра, с, $t_в$=51,6 – постоянная вискозиметра, с.

Вискозиметр Энглера состоит из двух цилиндрических сосудов, вставленных один в другой. Внутренний сосуд имеет днище в виде сферического сегмента с коническим отверстием в центре. Отверстие закрывают металлическим штырем, плотно прилегающим к отверстию. Под сопло вискозиметра устанавливают колбу. Во внутренний резервуар вискозиметра наливают суспензию до уровня риски. При открытии выпускного сопла, одновременно запускают секундомер, а затем останавливают его при заполнении колбы до метки 100 мл.

Эффективную вязкость суспензии определяли с помощью ротационного вискозиметра Воларовича Р-8. Определение эффективной вязкости ротационным вискозиметром основано на измерении распределения усилий сдвига градиентов скорости в суспензии, помещенной в пространство между двумя коаксиально расположенными цилиндрами. На поверхности внутреннего цилиндра нанесена

шкала для определения уровня жидкости в зазоре. Крутящий момент передается на ось внутреннего цилиндра через шкивы нитями, на концах которых подвешивают грузы. Нити перекинуты через блоки. Ось внутреннего цилиндра вращается в подшипниках. Для остановки вращения используют тормоз.

Для проведения испытания готовят порцию суспензии 50 мл, которую заливают во внешний цилиндр, надевают его на крышку соосно внутреннему цилиндру и закрепляют на специальных штифтах.

Подвесив заданный груз, освобождают тормоз, включают секундомер и определяют время, затраченное на 6 оборотов внутреннего цилиндра, а затем рассчитывают частоту вращения цилиндра.

По результатам экспериментов строят график зависимости эффективной вязкости от нагрузки. При этом вязкость, ŋ, рассчитывают по формуле:

$$ŋ = \frac{P*-1}{N}, \quad (7)$$

$$N = \frac{6}{t}, \quad (8)$$

а действующее напряжение, Р, – по формуле:

$$P = 0{,}1 \cdot (K_1 \cdot (P^*-1)), \quad (9)$$

$$K_1 = \frac{1932{,}57}{13{,}57 \cdot h + 4{,}97}, \quad (10)$$

где Р* – масса заданного груза, t – время, затраченное на 6 оборотов внутреннего цилиндра, h – высота столбца шликера на внутреннем цилиндре, N – угловая скорость, об/сек., $К_1$ – постоянная прибора, зависящая от геометрических размеров цилиндров вискозиметра.

Относительную влажность суспензии, W, % определяли на анализаторе влажности марки AND MX-50. Для этого пробу шликера весом 4-6 г помещают на чашу для образца внутри прибора и высушивают до постоянной массы.

Плотность суспензии, $\rho_{сусп}$, определяли взвешиванием 100 мл суспензии в колбе на технических лабораторных весах ВЛТ-1кг-1.

Плотность суспензии $\rho_{сусп}$, г/см^3 рассчитывали по формуле:

$$\rho_{сусп} = \frac{m}{V}, \quad (11)$$

где m – масса суспензии, г; V– объем суспензии, см^3.

pH суспензии определяли на pH-метре-иономере И-500 с измерительным электродом марки «ЭС-10603» и «Эср-10103» в качестве электрода сравнения.

Тонина помола T_{63} – остаток на сите с сеткой № 0063. 50 г суспензии промывают на сите с сеткой № 0063, остаток помещают под лампу прибора для ускоренного определения влажности 062М и высушивают до постоянного веса в течение 20 мин. После просушки взвешивают сухой остаток на сите. Влажность суспензии определяют на приборе AND MX-50. Расчет тонины помола производят по формуле:

$$T = \frac{q \cdot 100}{P \cdot \frac{100 - W}{100}}, \quad (12)$$

где T – остаток на сите, %; q – масса сухого остатка на сите, г; P – масса суспензии, г; W – относительная влажность, %.

Зерновой состав суспензий и количество частиц твердой фазы размером **до 5 мкм** определяли методом лазерной дифракции (статического лазерного рассеяния) на лазерном анализаторе распределения размеров частиц Partica LA-950.

Метод основан на определении размеров частиц, исходя из картины пространственного распределения рассеянного (дифрагированного) излучения. В дифракционном анализаторе излучение лазера и диода (красного 650 нм и синего 405 нм спектров, соответственно) рассеивается на частицах в потоке жидкости, протекающем через измерительную ячейку. Пространственное распределение излучения в плоскости рассеяния регистрируется при помощи матрицы датчиков. Для интерпретации картины рассеяния используется теория рассеяния Ми или дифракции Фраунгофера. Интерпретация картины рассеяния производится автоматически при помощи встроенных программных средств. Теория рассеяния Ми используется в случае, если анализируемая суспензия имеет известный показатель преломления и предполагает, что рассеивающие частицы имеют

сферическую форму. Теория Фраунгофера применяется, если оптические свойства рассеивающих материалов не известны и представляет частицы в виде непрозрачных дисков, диаметр которых определяется в ходе измерения. Компьютерная программа выдает в виде графиков и таблиц распределение частиц по размерам – объемное, по числу частиц, по их поверхности.

Кажущуюся плотность сырца-полуфабриката, $\rho_{каж}^{c}$, определяли методом гидростатического взвешивания путем измерения объема образца известной массы, покрытого тонким слоем парафина.

Образцы сырца-полуфабриката объемом не менее 50 $см^3$ высушивают в сушильном шкафу до постоянной массы при температуре 105-110 °С. Высушенные образцы охлаждают в эксикаторе до комнатной температуры и определяют их массу на весах ВЛТ-1кг-1.

Парафин нагревают до температуры 65-70 °С на электроплитке в термостойком стакане. Образец окунают в расплавленный парафин так, чтобы на нем осталась сплошная тонкая пленка. Покрытые парафином образцы охлаждают при комнатной температуре и взвешивают сначала на воздухе, а затем гидростатическим методом (рисунок 5).

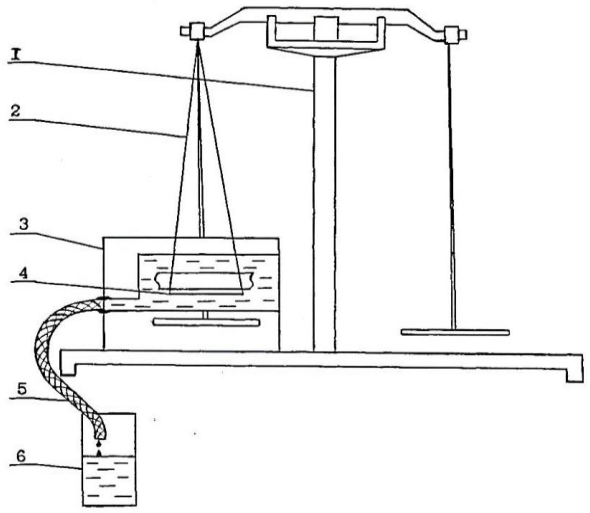


Рисунок 5. Схема приспособления для гидростатического взвешивания:
1 – весы для взвешивания; 2 – подвеска; 3 – ванночка; 4 – платформа для образца; 5 – резиновая трубка; 6 – емкость для излишков дистиллированной воды

Кажущуюся плотность $\boldsymbol{\rho_{каж}}^{c}$, г/см^3, вычисляют по формуле:

$$\boldsymbol{\rho_{каж}}^{c} = \frac{\boldsymbol{m0}}{\frac{\boldsymbol{m1-m2}}{\boldsymbol{\rho}_{ж}} - \frac{\boldsymbol{m1-m0}}{\boldsymbol{\rho}_{п}}}, \quad (13)$$

где m_0 – масса высушенного образца, г; m_1 – масса образца, покрытого слоем парафина, г; m_2 – результат гидростатического взвешивания образца, покрытого слоем парафина, г; $\rho_ж$ – плотность воды, г/см^3; $\rho_п$ – плотность парафина, равная 0,91 г/см^3.

2.3 Изучение процессов фазообразования

Определение качественного фазового состава материала проводили методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-6. Метод основан на изучении дифракции рентгеновского излучения на поликристаллических образцах и расшифровке полученных экспериментальных данных. Сущность метода заключается в сравнении значений межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей дифракционных максимумов экспериментальной рентгенограммы материала с данными дифракционных эталонных стандартов для отдельных соединений. Это позволяет определить наличие или отсутствие конкретных кристаллических фаз в исследуемом образце.

2.4 Изучение микроструктуры и свойств спеченного материала

Изучение микроструктуры спеченного материала проводили на сканирующем электронном микроскопе Zeiss EVO 40 XVP. Для визуализации структуры материала применяли травление полированных образцов в 5%-ом водном растворе плавиковой кислоты. Микроструктуру образцов изучали при различных увеличениях от 1000 до 6000^x. Обработка результатов произведена на профессиональном лицензионном программном обеспечении.

Основными характеристиками спеченной стеклокерамики, определяющими ее механические, теплофизические и другие свойства являются: кажущаяся плотность, открытая пористость и водопоглощение материала.

Определение **кажущейся плотности, открытой пористости и водопоглощения** материала проводили методом гидростатического взвешивания спеченных образцов стеклокерамики до и после их насыщения жидкостью.

Сущность метода заключается в определении: 1) массы сухого образца путем взвешивания его на воздухе; 2) объема пор путем взвешивания образца, насыщенного водой; 3) объема образца методом гидростатического взвешивания.

Керамические образцы высушивают в сушильном шкафу до постоянной массы при температуре (160±40) °С. Высушенные образцы охлаждают в эксикаторе до комнатной температуры и определяют их массу на весах ВЛТ-1кг-1.

Насыщение образцов водой производили на вакуумной установке (рисунок 6). Гидростатическое взвешивание проводили с применением приспособления, показанного на рисунке 5. Насыщенные водой образцы взвешивали на воздухе.

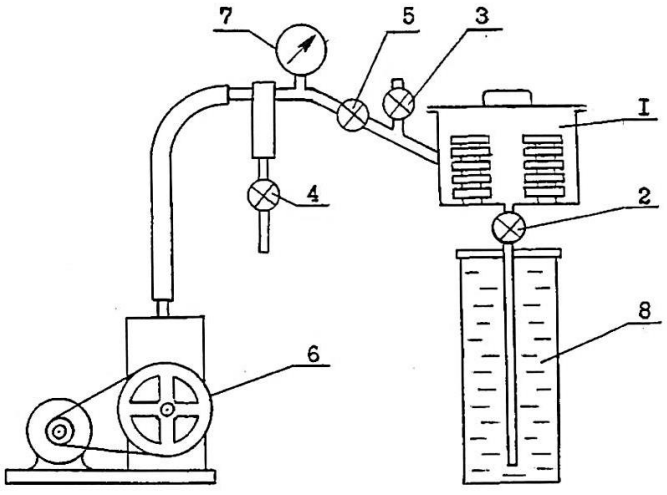


Рисунок 6. Схема устройства вакуумной установки для насыщения образцов: 1 – камера; 2, 3, 4, 5 – вентили; 6 – вакуумный насос; 7 – вакуумметр; 8 – бак с дистиллированной водой

Кажущуюся плотность, $\rho_{каж}^{м}$, г/см^3, вычисляли по формуле:

$$\boldsymbol{\rho_{каж}^{м} = \frac{m_c \cdot \rho_ж}{m_н - m_г}}, \quad (14)$$

где m_c – масса высушенного образца, г; $m_н$ – масса насыщенного водой образца при взвешивании в воздухе, г; $m_г$ – результат гидростатического взвешивания насыщенного образца, г; $\gamma_в$ – плотность воды, г/см^3.

Открытую пористость, $П_{откр}^{м}$, %, вычисляют по формуле:

$$\boldsymbol{П_{откр}^{м} = \frac{m_н - m_с}{m_н - m_г} \cdot 100}, \quad (15)$$

Водопоглощение, W, %, вычисляют по формуле:

$$\boldsymbol{W = \frac{m_н - m_с}{m_с} \cdot 100}, \quad (16)$$

Измерения **предела прочности при статическом изгибе** проводили на установке УТС-111. Метод заключается в определении величины разрушающей нагрузки при изгибе образца, свободно лежащего на двух опорах, сосредоточенной силой, приложенной в середине пролета, с последующим вычислением максимального напряжения, возникающего в среднем сечении образца или в плоскости его разрушения.

При подготовке образцов к работе измеряют поперечные размеры ширину и высоту каждого образца микрометром, затем устанавливали образец в испытательную машину, запускали программное обеспечение ПК и, после введения необходимых данных образца, проводили испытание. В процессе испытаний все данные поступают в ПК и обрабатываются программой.

Измерения **ударной вязкости** проводили с помощью маятникового копра типа БКМ-5-20 по ГОСТ 11067-2013. Сущность метода заключается в определении работы разрушения образца, свободно лежащего на двух опорах при ударном изгибе. Ударная вязкость определяется по значениям работы разрушения, отнесенной к площади поперечного сечения образца.

Измерения статического **модуля упругости** (модуля Юнга) при поперечном изгибе проводили с помощью оптического вертикального длиномера ИЗВ-2 по

ГОСТ 9900-2013. Сущность метода заключается в определении стрелы прогиба образца, свободно лежащего на двух опорах, при ступенчатом нагружении его силой, приложенной посередине пролета. Статический модуль упругости вычисляется по значениям прогибов, соответствующим отдельным ступеням нагружения.

Диэлектрические характеристики – диэлектрическую проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь, определяли на образцах диаметром 49,5 мм и толщиной 5 мм резонаторным методом в соответствии с требованиями ГОСТ Р 8.623-2006.

Теплофизические характеристики.

Коэффициенты температуропроводности α(T) и теплопроводности λ(T) измеряли методом лазерной вспышки в соответствии с ГОСТ Р 57943-2017. Сущность метода заключается в регистрации повышения температуры ΔT на противоположной стороне (задней поверхности) образца как функции времени f(t) при нагревании импульсом (вспышкой) лазерного излучения. Примерный вид функции ΔT= f(t) (термограммы) представлен на рисунке 7.

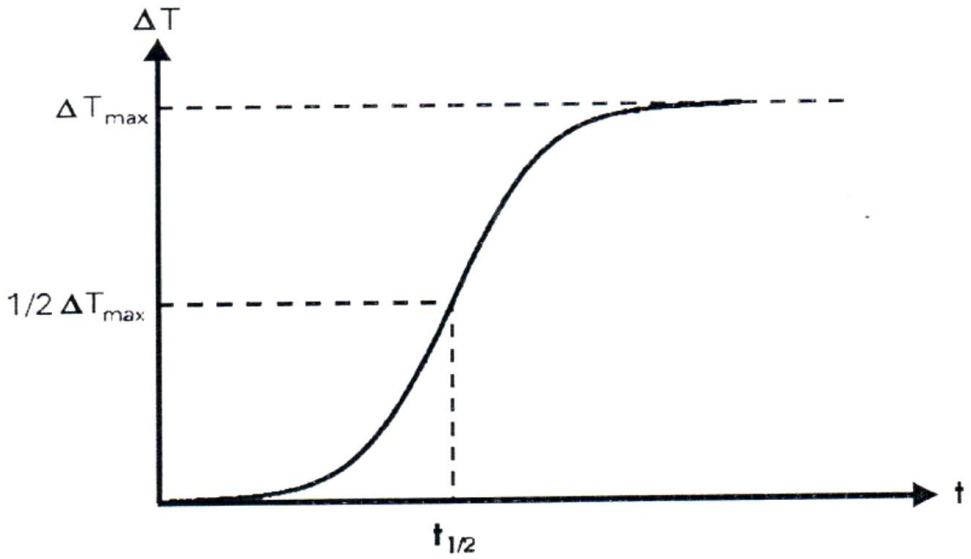


Рисунок 7. Примерный вид термограммы ΔT= f(t)

Коэффициент температуропроводности α(T), м^2/с, материала для адиабатических условий нагрева (при постоянном давлении и температуре окружающей среды) определяли по формуле:

$$\boldsymbol{\alpha(T)=\frac{13{,}88\cdot l^2}{t_{½}}\cdot 10^{-6}}\,, \qquad (17)$$

где l – толщина образца, м; $t½$ – время достижения 50 % от максимальной температуры задней поверхности образца после воздействия лазерных импульсов, с.

Коэффициент теплопроводности λ(T), Вт/(м·К) определяли по формуле:

$$\boldsymbol{\lambda(T) = \alpha(T)\cdot c_p(T)\cdot \rho}\,, \qquad (18)$$

где α(T) – коэффициент температуропроводности материала, м^2/с; c_p(T) – удельная теплоемкость материала, кДж/(кг·К); ρ – плотность материала, кг/м^3.

Принцип определения коэффициентов температуропроводности и теплопроводности методом лазерной вспышки представлен на рисунке 8.

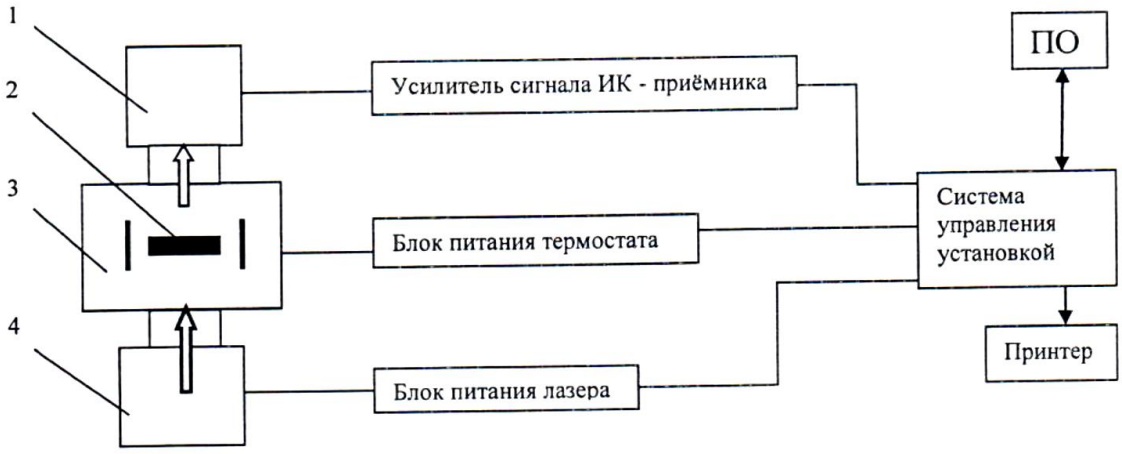


Рисунок 8. Принципиальная схема измерений температуропроводности на измерителе теплофизических параметров твердых тел LFA 457:
1 – приемник сигнала лазера, 2 – образец исследуемого материала,
3 – термостат обогревателя образца, 4 – лазер.

Средний температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) материала определяли на горизонтальном дилатометре с толкателем DIL 402 C/SE в соответствии с ГОСТ 10978-2014. Метод заключается в определении температурной зависимости длины образца. Метод измерения является дифференциальным, с использованием в качестве меры сравнения стандартного образца.

При исследовании теплового расширения твердых тел различают следующие характеристики:

1) относительное удлинение, $\varepsilon_э$ и $\varepsilon_{20\text{-}t}$;

2) средний ТКЛР в интервале температур от 20 °С до t, $\alpha_{20\text{-}t}$, $К^{-1}$;

3) средний ТКЛР в интервале температур от t_1 до t_2, $\alpha_{t_1\text{-}t_2}$, $К^{-1}$.

Экспериментальное относительное удлинение $\varepsilon_э$ рассчитывается по формуле:

$$\boldsymbol{\varepsilon_э = \Delta l_{20\text{-}t} / l_0}\ , \qquad (19)$$

где $\Delta l_{20\text{-}t}$ – удлинение образца при изменении температуры от 20 °С до t, мм; l_0 – начальная длина образца при 20 ˚С, мм.

Относительное удлинение в интервале температур от от 20 ˚С до t, $\varepsilon_{20\text{-}t}$ рассчитывается по формуле:

$$\boldsymbol{\varepsilon_{20\text{-}t} = \varepsilon_э + \varepsilon_n}\ , \qquad (20)$$

где $\varepsilon_э$ – экспериментальное относительное удлинение; ε_n – разница между табличным и фактическим значением относительного удлинения стандартного образца, определяемая при калибровке дилатометра (учитывается программой измерения автоматически).

Значение среднего ТКЛР в интервале температур от 20 ˚С до t, $\alpha_{20\text{-}t}$, $К^{-1}$, рассчитывается по формуле:

$$\boldsymbol{\alpha_{20\text{-}t} = \varepsilon_{20\text{-}t} / t\text{-}20}\ , \qquad (21)$$

Значение среднего ТКЛР в интервале температур от t_1 до t_2, $\alpha_{t_1\text{-}t_2}$, $К^{-1}$, рассчитывается по формуле:

$$\alpha_{t1\text{-}t2} = \varepsilon_{20\text{-}t1} - \varepsilon_{20\text{-}t2}/t_1 - t_2. \quad (22)$$

Удельную теплоемкость материала, **c_p, кДж/(кг·К),** измеряли методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Метод основан на проведении измерения компенсирующего теплового потока, который поддерживает температуру образца и эталона одинаковыми, в пределах заданной программы, при нагревании (или охлаждении) образца.

Удельную теплоемкость материала определяли, как количество теплоты, необходимое для нагревания единицы массы материала на один градус при заданных внешних условиях:

$$c_p = \frac{\delta Q}{dT}, \quad (23)$$

где c_p – удельная теплоемкость вещества, Дж/г·К; δQ – количество теплоты, Дж/г.

Различают удельную теплоемкость при постоянном объеме c_v и при постоянном давлении c_p.

Удельная теплоемкость при постоянном давлении, равная количеству теплоты, которое необходимо сообщить телу единичной массы, чтобы повысить его температуру на один градус К, рассчитывается по формуле:

$$c_p = \frac{C}{m} = \frac{\delta Q}{dT} \cdot \frac{1}{m}, \quad (24)$$

при сканировании с заданной скоростью $\frac{dT}{dt}$ температура образца линейно возрастает (или убывает) и тепловой поток, равный

$$\frac{\delta Q}{dT} = \frac{\delta Q}{dT} \cdot \frac{dT}{dt}, \quad (25)$$

пропорционален скорости нагревания и теплоемкости.

В общем случае $$\frac{\delta Q}{dT} = Kc \cdot c, \quad (26)$$

или $$\frac{\delta Q}{dT} = K_c \cdot m \cdot c_p \cdot \frac{dT}{dt}, \quad (27)$$

где $К_с$ – калибровочный коэффициент, величина которого устанавливается по эталону с известной теплоемкостью (например – сапфир).

Тогда для удельной теплоемкости при постоянном давлении в общем виде

$$\boldsymbol{c_p = \frac{\delta Q}{dt}} \cdot / (\text{Кс} \cdot \boldsymbol{m} \cdot \boldsymbol{\frac{dT}{dt}}). \quad (28)$$

Тепловой поток $\frac{\delta Q}{dt}$ (количество тепла в единицу времени на единицу массы образца) определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии на установке NETZSCH-Geratebau.

Принцип определения удельной теплоемкости методом дифференциальной сканирующей калориметрии представлен на рисунке 9.

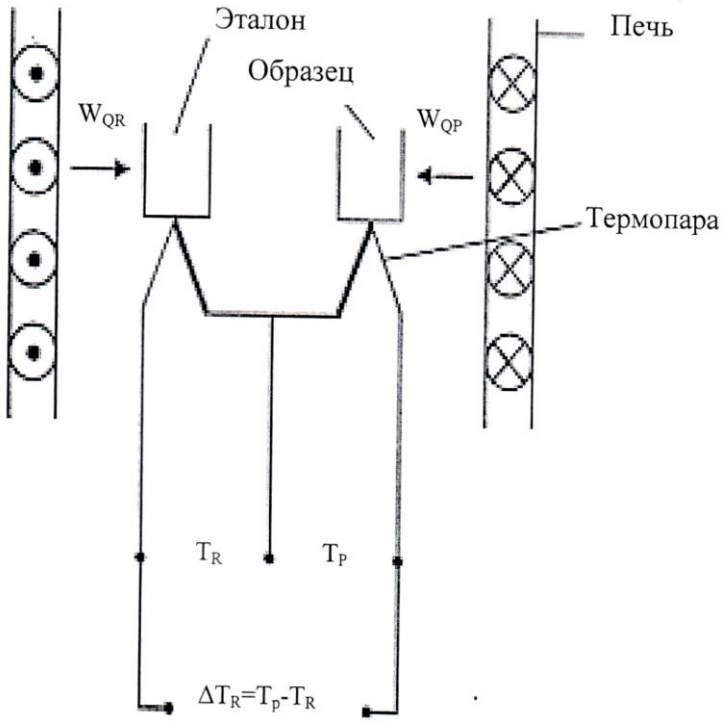


Рисунок 9. Принципиальная схема измерения удельной теплоемкости методом дифференциальной сканирующей калориметрии:

T_R – температура эталона, T_P – температура образца,

W_{QR} – тепловой поток от печи к эталону, W_{QP} – тепловой поток от печи к образцу.

ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ВОДНЫХ ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ВЯЖУЩИХ СУСПЕНЗИЙ НА ОСНОВЕ МАГНИЙАЛЮМОСИЛИКАТНОГО 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.

При использовании метода шликерного литья водных ВКВС качественное формование заготовок может быть достигнуто только при хорошей текучести и седиментационной устойчивости суспензии, высокой объемной доле твердой фазы в суспензии, хорошей заполняемости формы.

Основными факторами, влияющими на свойства суспензий, являются химический состав твердой фазы, дисперсность (степень раздробленности частиц), форма частиц, тип дисперсионной среды, соотношение твердое : жидкое и наличие добавок, улучшающих литейные свойства суспензии.

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 pH-электролиты и диспергирующие добавки.

Исследование особенностей получения агрегативно- и седиментационно-устойчивых водных суспензий основного материала – стекла МАС, с высокой долей твердой фазы представляет большой интерес, так как дает возможность определить условия получения высококонцентрированных суспензий с низкой влажностью и минимальной долей связанной жидкости, пригодных для формования методом литья в пористые формы.

Ввиду малой изученности ВКВС на основе МАС стекла, проводили детальный анализ влияния различных факторов на их получение:

- определяли условия измельчения исходного стекла: соотношение и количество мелющих тел и измельчаемого материала, количество дисперсионной среды, необходимых и достаточных для измельчения с получением суспензии с минимальной долей связанной жидкости W_x;
- определяли оптимальный зерновой состав твердой фазы в суспензии;
- изучали поведение суспензий в процессе стабилизации и возможность регулирования их литейных свойств с применением электролитов и диспергирующих добавок;
- оптимизировали технологию получения высокоплотных седиментационно-устойчивых суспензий и условия получения качественных заготовок.

3.1 Исследование процессов получения высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий на основе магнийалюмосиликатного стекла

При получении ВКВС исключительное влияние на конечные свойства суспензий при прочих равных условиях оказывает химическая природа твердой фазы, которая характеризуется значением ионного потенциала ИП вещества. ИП вещества определяется как отношение заряда иона к его ионному радиусу. ИП вещества характеризует основ́ность катиона и является приближенной мерой оценки создаваемой силы электрического поля. ИП определяется кислотно-основ́ным характером твердой фазы, энергией гидратации и растворимостью вещества.

Чем ниже значение ИП, и, соответственно, кислотность твердой фазы, тем значительнее меньше объемная доля твердой фазы, C_V, в ВКВС. Уменьшение значения объемной доли твердой фазы суспензии приводит к соответствующему росту пористости получаемых отливок. Повышенное количество химически

связанной жидкости, W_x, увеличивает тенденцию системы к тиксотропному структурообразованию.

Пивинским Ю.Е. [148] ВКВС по природе твердой фазы разделены на 4 класса: кислые, кислотно-амфотерные, амфотерные и оснóвные (таблица 4). Согласно этой классификации, суспензии из кордиеритового материала относятся к четвертой группе – оснóвным ВКВС.

Анализ и сопоставление табличных данных для ВКВС разных типов показывает закономерное различие их основных характеристик. Например, для ВКВС из кислых материалов характерны дилатантное (Д) или тиксотропно-дилатантное (Т/Д) течение, высокие значения C_V, низкая общая пористость, $П_{общ.}^{c}$, высушенного сырца-полуфабриката, но они значительно различаются в зависимости от технологии получения ВКВС.

ВКВС на основе амфотерных материалов, к примеру, различные виды Al_2O_3, и, в особенности, оснóвные материалы, в том числе содержащие MgO, характеризуются значительно меньшими значениями C_V суспензий, бóльшими значениями усадок сырца-полуфабриката при сушке и $П_{общ.}^{c}$. Также существенная разница по сравнению с кислыми ВКВС наблюдается и в реологических свойствах. Например, для суспензий глинозема характерным является тиксотропный (Т) тип течения, хотя для предельно концентрированных может отмечаться и тиксотропно-дилатантный. Характерно только тиксотропное течение для оснóвных ВКВС и получение из них изделий, особенно крупногабаритных практически не реализуемо.

Следствием повышенного значения доли связанной жидкости W_x в ВКВС четвертой группы является факт сильного разупрочнения материала после термической обработки, а также наличие значительной дополнительной пористости.

Таблица 4 – Классификация ВКВС [147]

Показатель	ВКВС			
	Кислые (I)	Кислотно-амфотерные (II)	Амфотерные (III)	Основные (IV)
Исходные материалы	Кремнеземные материалы (SiO_2>80%)	Материалы систем SiO_2 - Al_2O_3, SiO_2 - ZrO_2	Материалы систем Al_2O_3, ZrO_2, TiO_2, Cr_2O_3, Al_2O_3- ZrO_2- SiO_2	Материалы систем MgO, MgO - Cr_2O_3, MgO - Al_2O_3, CaO - Al_2O_3
ИП	8,5 – 10	6 – 8,5	4 – 6	2 – 4
W_X	0,2 – 0,6	0,8 – 1,2	1,5 – 8,0	10 – 20
Тип суспензии	Керамические безгидратные	Керамические безгидратные	Промежуточные	Гидратные
Характер реологического поведения	Н, Д, Т/Д	Д, Т/Д	Т/Д, Т	Т
Оптимальные условия получения	Одностадийный процесс мокрого измельчения при повышенной температуре в щелочной области pH с дополнительной стабилизацией перемешиванием		Мокрый домол или суспендирование	Кратковременное суспендирование порошков
Cv	0,60 – 0,80	0,60 – 0,75	0,45 – 0,60	0,30 – 0,60
Усадка при сушке, %	0,05-0,4	0,2-0,8	0,5-1,5	1,0-5,0
$П_{общ.}^{с}$ в высушенном состоянии, %	9 – 14	15 – 22	25 – 45	30 – 50
Предельная температура службы материалов на основе ВКВС, °С	1600 – 1700	1600 – 1900	1600 – 2000	1700 – 2000

3.1.1 Получение высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий с применением электролитов

В работе был использован одностадийный способ измельчения – мокрое измельчение, при котором мелющие тела, материал и дисперсионная среда загружаются в мельницу одновременно и по мере измельчения материал переходит в состояние суспензии.

Для измельчения использовали МАС стекло ОТМ-554 (ТУ 1-596-488-2012) в виде кусков, размер которых не превышал 15×10×5 мм. Измельчение исходного материала проводили в шаровой мельнице, футерованной корундовой плиткой. Дисперсионной средой являлась дистиллированная вода, а также подкисленная или подщелоченная дистиллированная вода. В качестве мелющих тел использовали корундовые шары диаметром от 15 до 40 мм.

В процессе получения суспензий контролировали вязкость и плотность, а также зерновой состав частиц твердой фазы и pH.

Характерной особенностью технологии мокрого измельчения исходного материала является совмещение в одном агрегате процессов дробления кускового материала и тонкого измельчения. Помол происходит по типу водопадно-каскадного измельчения, сочетающего ударный и истирающий механизмы, насыпной объем шаровой загрузки не превышал 50%, а общее заполнение мельницы – 75%. Помолы стекла проводили при соотношениях мелющих тел и измельчаемого материала, равных 3:1 и 3,5:1, продолжительность измельчения составляла от 20 до 49 часов. Наибольшей проблемой являлось определение необходимого количества дисперсионной среды. Следует принимать во внимание, что суспензии МАС стекла имеют щелочную реакцию (pH ≈ 9), поскольку в состав стекла наряду с оксидами алюминия и кремния, входит оксид магния. Согласно классификации [147] – (таблица 4) МАС систему можно отнести к четвертой группе, ее суспензии являются гидратными с высоким показателем количества химически связанной воды. Экспериментальные помолы показали, что

минимальное количество воды, достаточное для получения суспензии составляет 23-32% от веса измельчаемого материала, но при этом объемная доля твердой фазы C_V не превышает 0,55. При меньшем количестве воды измельчаемая масса уплотняется в виде толстого слоя на стенках мельницы, исключая возможность осуществления дальнейшего измельчения.

Результаты помолов МАС стекла приведены в таблице 5. Из таблицы видно, что ни в одном из четырех помолов получить суспензию с хорошими литейными свойствами не удалось. Первый помол П-1 выполняли путем поэтапной загрузки стекла. Этот метод эффективен для получения суспензий с полидисперсным гранулометрическим составом твердой фазы, например, при приготовлении ВКВС литийалюмосиликатного стекла [149]. В мельницу загружали мелющие тела, 0,5 части от общего количества стекла и воду в количестве 20% от общего количества стекла, а затем в два приема загружали по 0,25 частей стекла и количество воды довели до 27%. Измельчение шло достаточно интенсивно, но получить суспензию не удалось – измельченный материал представлял собой пастообразную массу, которая распределялась слоем на стенках мельницы. Тем не менее, уже через 20 часов тонина помола T_{63} составила 0,36%, влажность массы составила 23,9%. После стабилизации перемешиванием в течение 16 часов существенного изменения состояния суспензии не произошло – влажность составила 24,38%, плотность и вязкость измерить не удалось. Полученная масса была непригодна для формования литьем.

Второй помол П-2 выполняли одностадийным методом, загрузив в мельницу одновременно все расчетное количество стекла и воды, увеличив соотношение количества мелющих тел к количеству стекла до 3,5:1. В процессе измельчения добавляли некоторое количество соляной кислоты, доведя кислотность системы до pH=6,15, однако существенно улучшить помол не удалось, суспензия после стабилизации не обладала литейными свойствами, необходимыми для формования

Таблица 5 – Помолы МАС стекла

№ п/п	Способ измельчения	Дисперсионная среда	Соотношение мел.тела: стекло	Параметры суспензии						Длительность помола и стабилизации, ч
				$\eta_{сусп.}$, Па с	$\rho_{сусп.}$, г/см^3	W, %	T_{63}, %	до 5 мкм, %	pH Cv	
П-1	одностадийный	дистил. вода 29% pH=6,5	3:1	-	-	23,90	0,36	-	8,72 0,55	20
	стабилизация	-	-	-	-	24,38	0,48	38,0	8,64 0,54	16
П-2	одностадийный	дистил. вода 23% pH=6,5	3,5:1	-	-	19,71	15,79	-	6,15 0,61	29
	стабилизация	+ HCl	-	-	-	19,23	14,20	19,08	5,80 0,62	16
П-3	одностадийный	дистил. вода 23% pH=10,8	3,5:1	-	-	19,40	9,34	-	8,86 0,62	49
	стабилизация	+ NH_4OH	-	-	-	18,98	9,81	19,08	10,65 0,62	70
П-4	двухстадийный	дистил. вода 32% pH=2,55	3,5:1	-	1,94	23,61	2,04	-	9,05 0,55	39
	стабилизация	+ HCl	-	-	1,96	23,53	1,58	27,36	2,92 0,56	28

образцов. Путем последовательного снижения или увеличения pH были определены области текучести суспензии: максимальная текучесть суспензии наблюдается в щелочной области значений pH – при pH≈11, и в кислотной области – при pH≈2,5.

Последующие два помола, П-3 и П-4, были проведены с использованием в качестве дисперсионной среды дистиллированной воды, подщелоченной раствором аммиака NH_4OH до pH=10,8 и подкисленной соляной кислотой HCl до pH=2,55. Полученные суспензии также не обладали приемлемыми литейными параметрами. Тем не менее для суспензии, полученной при помоле П-4, после стабилизации с добавлением соляной кислоты до pH=2,5 была определена плотность, и отформованы образцы сырца-полуфабриката, которые после термической обработки обладали низкой кажущейся плотностью, не более 63% от теоретической, и очень высокими общей пористостью и водопоглощением (таблица 6).

Таблица 6 – Свойства материала образцов из шликера П-4

Свойства сырца-полуфабриката		Режим термической обработки	Свойства материала		
$\rho_{каж.}^{с}$, г/см^3	$П_{общ.}^{с}$, %	Усадка, %	$\rho_{каж.}^{м}$, г/см^3	$П_{откр.}^{м}$, %	W, %
1,62	40,16	t_1=850 °C T_1=2ч t_2 1230 °C T_2=3ч	1,71	35,88	20,98
		3,00			
		t_1=850 °C T_1=2ч t_2 1230 °C T_2=5ч	1,71	35,41	20,69
		2,89			

Видно, что при температуре 1230 °C в течение 3-5 часов не происходит существенного уплотнения и спекания материала: открытая пористость уменьшается незначительно до 35%, слишком высоко водопоглощение.

Результаты проведенных помолов показали, что из материала, содержащего оксиды магния и алюминия, для которого характерны низкие значения ионного потенциала – ИП = 2-4, получить литейные суспензии достаточно сложно, что согласуется со сведениями, имеющимися в литературе [150]. Для получения на основе оснóвного материала МАС стекла суспензии, обладающей хотя бы минимальной текучестью, требуется много воды, большая часть которой становится химически связанной, а результатом этого являются непрочные высокопористые отливки.

В качестве исходного материала при получении СКМ нами было применено не только аморфное, но и закристаллизованное МАС стекло.

Кристаллизацию гранулята стекла ОТМ-554 проводили с использованием термической обработки, проведенной в две стадии. Температура первой стадии составляла 850 °С, выдержка в течение 5 часов, далее при температуре 1250 °С и выдержке 5 часов. Полученный материал содержит несколько кристаллических фаз: в основном – индиалит (кордиеритовая система), рутил, в качестве сопутствующих фаз – кристобалит, а также следы энстатита.

Закристаллизованный материал подвергали измельчению по схеме помолов стекла. В таблице 7 приведены результаты помолов закристаллизованного МАС стекла.

Помолы закристаллизованного стекла заметно отличались от помолов аморфного стекла. В первую очередь длительностью, которая составила 7,5-8,0 часов. Это можно объяснить тем, что в совмещенном процессе дробления кусков материала и тонкого измельчения дробление закристаллизованного материала проходит более интенсивно, поскольку разрушение происходит преимущественно по границам зерен. Таким образом, существенно сокращается время контакта измельченного материала с водой, что способствует уменьшению и доли химически связанной воды W_x.

Экспериментальные помолы показали, что при получении суспензий из МАС стекла имеется существенный недомол материала в виде частиц стекла размером ≥ 1 мм. Остаток несмолотого стекла составлял 10-20% от массы загруженного

Таблица 7 – Помолы закристаллизованного МАС стекла

№ п/п	Способ измельчения	Дисперсионная среда	Соотношение мел.тела: стекло	Параметры суспензии					Длительность помола и стабилизации, ч
				$\eta_{сусп.}$, Па с	$\rho_{сусп.}$, г/см^3	W, %	T_{63}, %	pH Cv	
П-5	одностадийный	дистил. вода 20% pH=6,5	3:1	-	-	17,51	15,43	- 0,64	25
	стабилизация	+ HCl	-	-	2,11	18,54	10,76	2,75 0,63	28
П-6	одностадийный	дистил. вода 21% pH=2,55	4:1	-	-	19,33	-	- 0,62	17
	стабилизация	+ HCl	-	0,34	2,01	20,49	4,39	2,33 0,60	48
П-7	двухстадийный	дистил. вода 25% pH=6,5	3:1	-	-	19,10	13,30	2,63 0,62	7,5
	стабилизация	+ HCl	-	0,35	1,98	21,38	6,10	3,27 0,59	64
П-8	двухстадийный	дистил. вода 22,5% pH=6,5	3,5:1	-	-	19,54	5,82	2,67 0,61	8
	стабилизация	+ HCl	-	0,49	2,01	19,99	1,87	3,01 0,61	65

материала. Вероятной причиной большого количества несмолотого материала, является форма и достаточно большие размеры кусков стекла, загружаемого для помола. При этом материал измельчается до тонины помола T_{63} от 1,87 до 10,76%.

Возможно, для повышения эффективности измельчения целесообразна предварительная подготовка исходного материала путем дробления до среднего размера кусочков не более 5 х 5 х 5 мм и отделения как более крупных кусков, так и очень мелкой фракции, размером до 1 мм.

На завершающем этапе измельчения и при стабилизации кислотность суспензий доводили до значений pH около 2,5, что соответствует одному из интервалов текучести данной суспензии, определенному ранее. При помолах П-5 - П-8 после стабилизации были получены суспензии закристаллизованного стекла с приемлемыми литейными параметрами – вязкостью, плотностью, влажностью, из которых были отформованы образцы. В данном случае кажущаяся плотность сырца-полуфабриката выше, а общая пористость ниже, чем у сырца-полуфабриката из суспензий аморфного стекла (таблица 8). Поскольку в исходном стекле при кристаллизации уже была сформирована необходимая кристаллическая структура, то термическую обработку для спекания материала проводили путем одностадийной обработки при температуре 1250 °С с выдержкой в течение 5 часов. Однако, по результатам видно, что при незначительной усадке кажущаяся плотность материала составляет не более 66% от теоретической. Несмотря на увеличение кажущейся плотности и некоторое уменьшение открытой пористости материала, по сравнению с изготовленным из аморфного стекла, получены очень высокие значения водопоглощения. Полученные результаты подтверждают общеизвестную закономерность об энергетических затруднениях процесса спекания порошков кристаллических материалов [151].

По результатам проведенных экспериментов можно сделать вывод, что при получении водных ВКВС на основе МАС стекла применение электролитов, изменяющих кислотно-основные свойства суспензий, не является перспективным направлением для их получения и изготовления из них высокоплотного

беспористого СКМ. Объемная доля твердой фазы в подобных суспензиях не превышает C_V=0,61, из них невозможно получить оптимальную упаковку материала в сырце-полуфабрикате, а, следовательно, и спечь до плотности, близкой к теоретической.

Таблица 8 – Свойства материала образцов из суспензий П-5 - П-8

Помол	Свойства сырца-полуфабриката		Режим термической обработки	Свойства материала		
	$\rho_{каж.}^{с}$, г/см^3	$П_{общ.}^{с}$, %	Усадка, %	$\rho_{каж.}^{м}$, г/см^3	$П_{откр.}^{м}$, %	W, %
П-5	1,77	33,95	t=1250 °С Т=5ч 3,20	1,93	27,14	14,08
П-6	1,80	30,58	t=1250 °С Т=5ч 1,33	1,85	28,68	15,54
П-7	1,78	31,70	Не проводили термическую обработку			
П-8	1,79	31,21	t=1250 °С Т=5ч 2,98	2,00	24,33	12,15

При получении водных суспензий на основе МАС стекла нежелательным является длительное контактирование стекла с водой, подтверждающее определяющую роль природы твердой фазы при получении ВКВС. Поэтому актуальным является поиск альтернативных путей получения и стабилизации водных ВКВС.

3.1.2 Получение высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий с применением диспергирующих добавок

Улучшению свойств суспензий и приданию им желаемых литейных характеристик способствуют различные диспергирующие добавки, такие как электролиты, поверхностно-активные вещества, полимолекулярные соединения. Благодаря эффекту дефлокуляции происходит тонкое разделение агломератов частиц твердой фазы суспензий [152].

Одними из широко применяемых в технологии керамики диспергирующих добавок являются полимерные добавки, в частности, соли полиакриловой кислоты. Это органические соединения – полиакрилаты, относящиеся к анионным полимерам по способности диссоциироваться в водных растворах [153].

Соли полиакриловой кислоты действуют по комбинированному механизму стабилизации, соединяя свойства классических смачивающих и диспергирующих добавок. Полиакрилаты имеют электростатический заряд и, при этом, в своей структуре содержат поверхностно-активные группы с длинными цепочками.

При введении в суспензии полиакрилаты адсорбируются на поверхности частиц твердой фазы этих дисперсных систем. На поверхности частиц при этом создается оболочка со значительным отрицательным электрокинетическим потенциалом (рисунок 10), что обеспечивает эффект диспергации и разжижения, а также создается достаточный пространственный барьер, сохраняющий хорошую дисперсность. Дефлокуляционные свойства солей полиакриловой кислоты значительно зависят от длины цепи полимера [146].

Традиционно диспергирующие добавки вводят в дисперсную систему на этапе стабилизации. В отличие от этого, при получении водных ВКВС на основе МАС стекла, соли полиакриловой кислоты вводили в систему на стадии помола. Применение полиакрилатов уже на стадии измельчения обусловливается необходимостью изолирования вновь создаваемых при помоле поверхностей частиц материала от контакта с водой. При этом снижается количество воды,

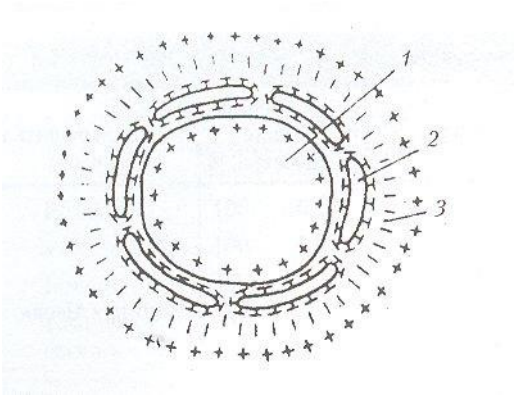


Рисунок 10. Схема механизма действия полимерных диспергирующих добавок: 1 – частица твердой фазы; 2 – органическая молекула коллоидного размера, имеющая отрицательный заряд на поверхности (анионные группы); 3 – граничная оболочка дисперсионной среды

требуемой для желаемой степени измельчения материала, а также уменьшается доля связанной воды, адсорбирующейся на поверхности частиц.

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 полиакрилатов представлены в таблице 9.

Таблица 9 – Характеристики солей полиакриловой кислоты

Наименование полиакрилата	Массовая доля нелетучих веществ, %	Средневесовая молекулярная масса, г/моль	Полидисперсность	pH
Полиакрилат натрия (Р1)	41,1	5200	1,4	7,5
Полиакрилат натрия (Р2)	46,2	16000	2,7	5,4
Полиакрилат аммония (Р3)	30,6	35700	3,2	9,7

Водные растворы полиакрилатов вводили непосредственно при измельчении стекла в шаровой мельнице, количество определяли опытным путем, ориентируясь на ожидаемую по завершении помола дисперсность твердой фазы. Для

регулирования реологических свойств и стабилизации ВКВС применяли механическое перемешивание.

Загрузку измельчаемого стекла осуществляли порционно, в три приема – по 50%, 25% и 25% от общего количества, а весь необходимый объем дистиллированной воды с полиакрилатами вводили вместе с первой порцией стекла. Соотношение количества мелющих тел к общему количеству стекла составляло 4:1. При этом на первой стадии, протекающей с избытком жидкости, образовывалась полидисперсная суспензия с большим содержанием частиц мелкой фракции размером менее 5 мкм, способствующей лучшей упаковочной способности системы и повышению объемной доли твердой фазы при последующих загрузках исходного материала рисунок 11 [154].

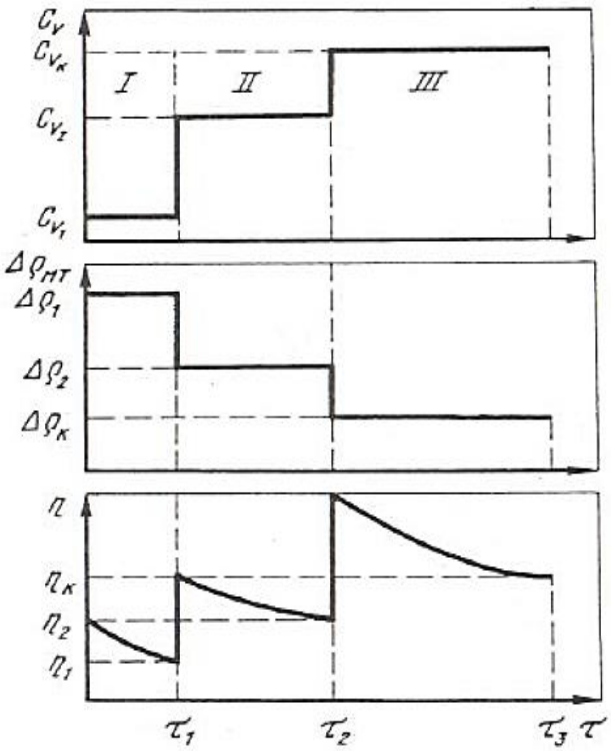


Рисунок 11. Общая схема зависимости значений объемной доли твердой фазы C_V, эффективной плотности мелющих тел $\Delta\rho_{мт}$ и эффективной вязкости ŋ суспензий в зависимости от длительности мокрого измельчения с порционной (постадийной) загрузкой исходного сырья;

I-III – стадия загрузки сырья

Измельчение стекла с использованием натриевой соли полиакриловой кислоты Р1 сопровождается интенсивным нагревом системы до 40-50 °С. Так, например, в одном из помолов на первой стадии происходило интенсивное измельчение стекла, в результате которого 68% измельченного материала составляли частицы размером до 5 мкм, тонина помола составляла T_{63}=0% (рисунок 12).

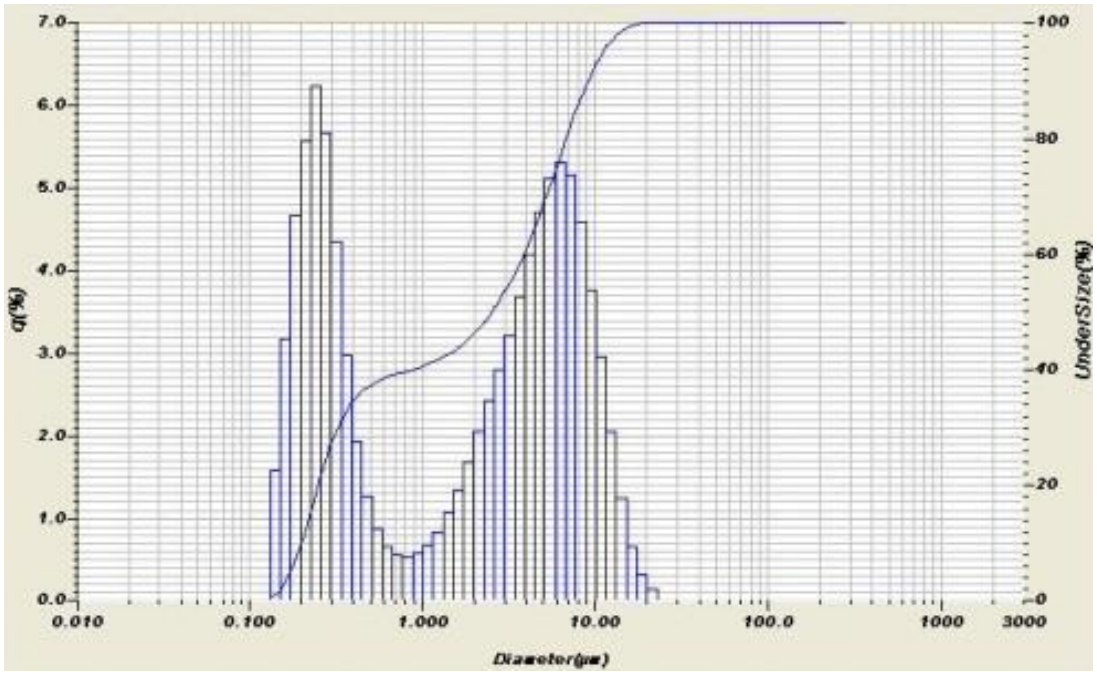


Рисунок 12. Распределение размеров частиц твердой фазы в суспензии с Р1 на первой стадии помола: T_{63}=0%, до 5 мкм=68,02%

После добавления второй порции стекла, интенсивное измельчение продолжается (рисунок 13), а после добавления и измельчения третьей порции стекла (рисунок 14) получается ВКВС с плотностью – 2,11 г/см^3 при тонине помола T_{63}=16,58% и содержании частиц размером менее 5 мкм – 25,64%.

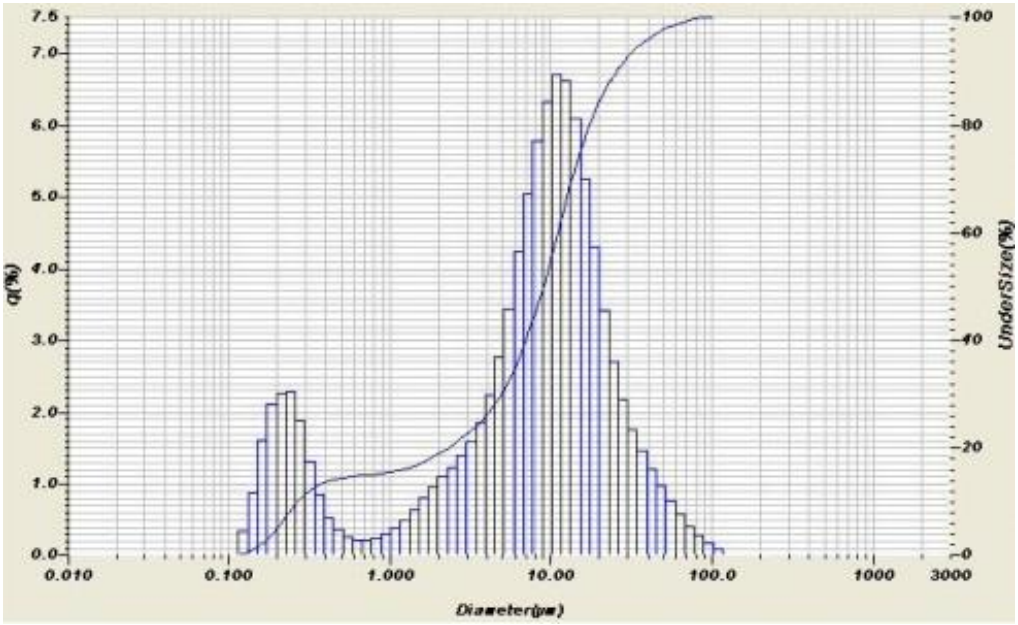


Рис. 13. Распределение размеров частиц твердой фазы в суспензии с Р1 на второй стадии помола: T_{63}=1,16%, до 5 мкм=30,13%

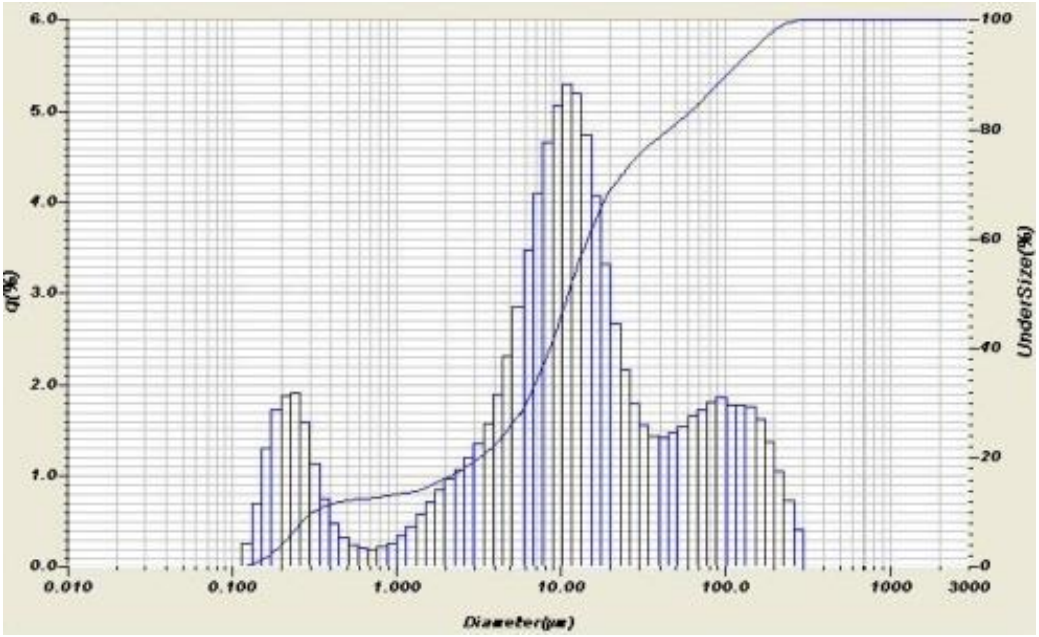


Рис. 14. Распределение размеров частиц твердой фазы в суспензии с Р1 по окончании помола: T_{63}=16,58%, до 5 мкм=25,64%

В процессе стабилизации ВКВС, происходящем при механическом перемешивании, наблюдается изменение реологических параметров суспензии. Из реологических кривых видно (рисунок 15), что во всем диапазоне рассматриваемых напряжений сдвига происходит снижение эффективной вязкости ВКВС, при этом характер течения не изменяется и приближается к дилатантному. Время, в течение которого стабилизируется характер течения суспензии, полученной с диспергирующей добавкой Р1, составляет около 22 часов.

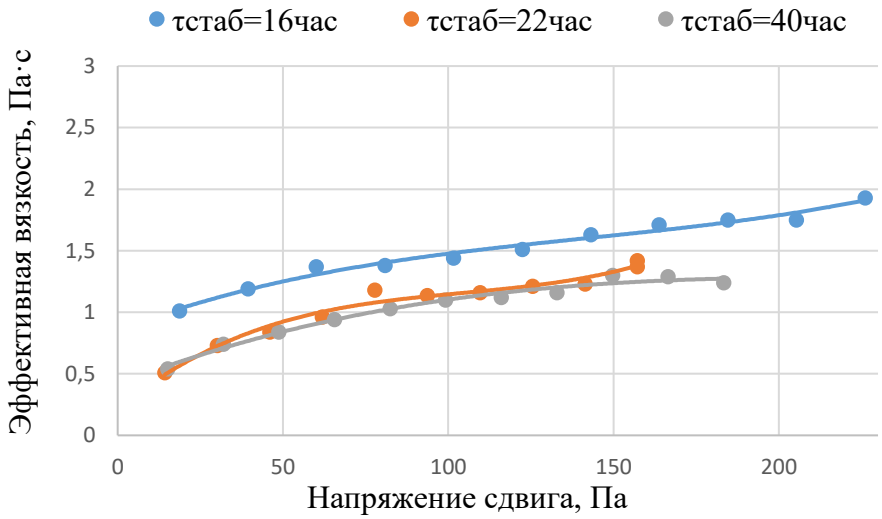


Рисунок 15. Зависимость эффективной вязкости суспензии с Р1 от напряжения сдвига (длительность стабилизации: 16 ч, 22 ч, 40 ч)

При использовании в качестве диспергирующей добавки натриевой соли полиакриловой кислоты Р2, которая отличается от Р1 более высокими молекулярной массой, полидисперсностью и имеет кислую реакцию (таблица 9), также приводит к получению суспензии с хорошими литейными свойствами. Полученные ВКВС отличаются хорошей плотностью до 2,17 г/см^3, при этом объемная доля твердой фазы достигает 0,68, но обладают высокой вязкостью, что, как правило, является нежелательным фактором при формовании крупногабаритных сложнопрофильных изделий. Зерновой состав одной из суспензий представлен на рисунке 16.

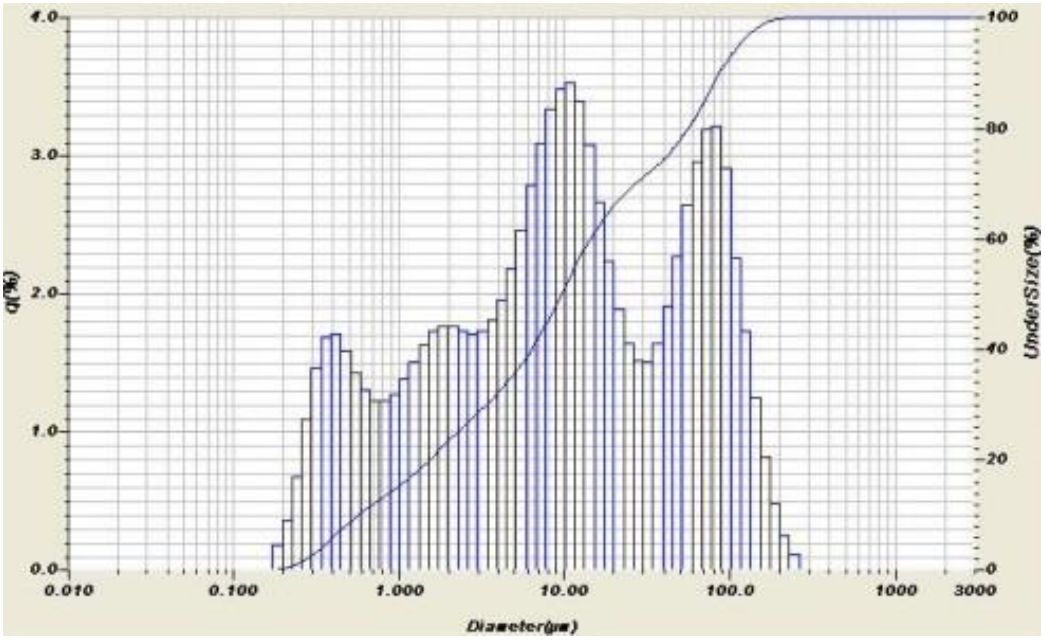


Рисунок 16. Распределение размеров частиц твердой фазы в суспензии с Р2 (T_{63}=17,65%, до 5 мкм=35,55%)

Использование натриевой соли полиакриловой кислоты Р2 дает и положительный, и отрицательный результаты. Как видно из рисунка 17, суспензия также имеет дилатантный характер течения. Отрицательным эффектом введения сополимера Р2 является большая вязкость суспензии – 0,51 Па·с, что делает ее малопригодной для формования крупногабаритных изделий.

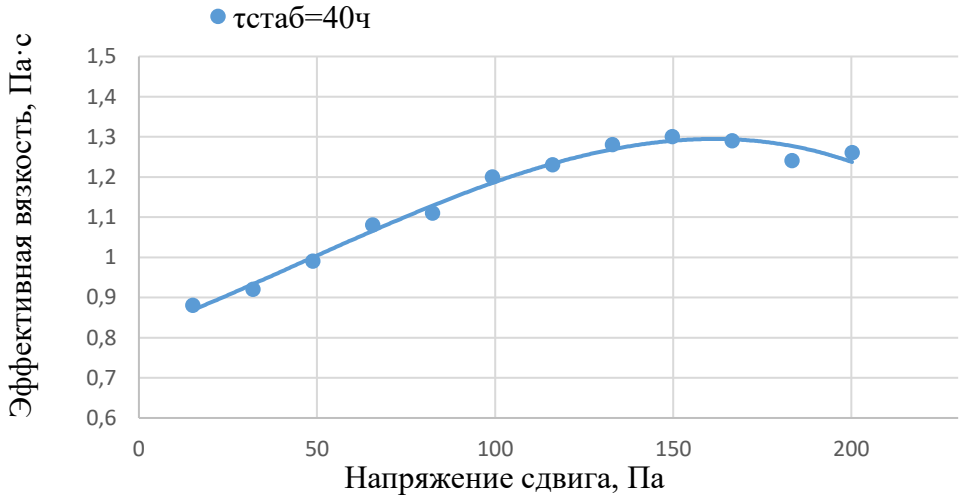


Рисунок 17. Зависимость эффективной вязкости суспензии с Р2 от напряжения сдвига (длительность стабилизации 40 ч)

Аммонийная соль полиакриловой кислоты Р3 имеет самую большую молекулярную массу и полидисперсность, pH данного полиакрилата находится в щелочной области pH, что отличает ее от натриевых солей полиакриловой кислоты Р1 и Р2.

Плотность суспензий, полученных с использованием Р3, достигает наиболее высоких значений вплоть до 2,28 г/см^3, а объемная доля твердой фазы равняется 0,71. Зерновой состав одной из суспензий с Р3 представлен на рисунке 18.

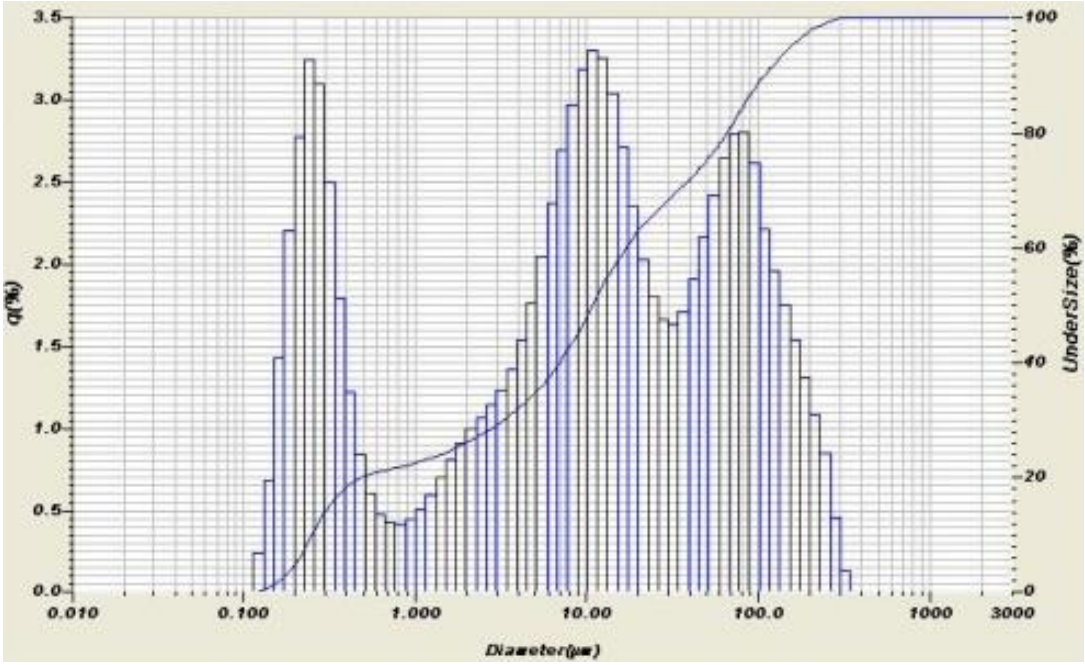


Рисунок 18. Распределение размеров частиц твердой фазы в суспензии с Р3 (T_{63}=20,78%, до 5 мкм=34,46%)

Из рисунка 19 видно, что суспензия, полученная с применением полиакрилата Р3, после непродолжительной стабилизации в течение 16 часов имеет тиксотропный характер течения. Тиксотропный характер течения обусловлен содержанием прочных агрегатных структур во всем объеме суспензии. Суспензия в состоянии покоя обладает предельно малой долей дисперсионной среды, и поэтому при небольших сдвиговых воздействиях существенного разрушения агрегатов не происходит. Эффективная вязкость суспензии при этом очень велика. Разрушение агрегатов наступает тогда, когда сдвиговые напряжения становятся достаточно большими. Эффективная вязкость суспензии существенно

уменьшается после разрушения агрегатов, потому что заключенная в них дисперсионная среда переходит в свободное состояние. При увеличении времени стабилизации до 22 и 40 часов меняется структура суспензии. После длительной стабилизации агрегаты в суспензии становятся плотными, но при этом теряют прочность. Эффективная вязкость суспензии, находящейся в свободном состоянии при малых напряжениях сдвига минимальна, потому что доля дисперсионной среды относительно большая. С увеличением напряжения сдвига происходит разрушение плотных агрегатов с одновременным образованием равновесных данному уровню механических воздействий агрегатов. Эти агрегаты менее плотные, но захватывают больше дисперсионной среды. Эффективная вязкость такой суспензии по мере увеличения напряжения сдвига увеличивается до равновесного значения, существенно не изменяющегося.

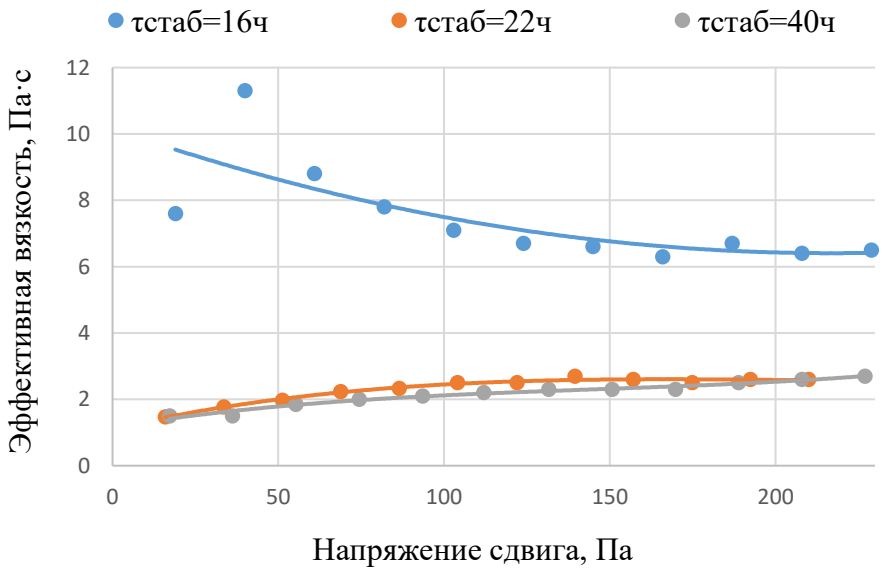


Рисунок 19. Зависимость эффективной вязкости суспензии с Р3 от напряжения сдвига (длительность стабилизации: 16 ч, 22 ч, 40 ч)

Все суспензии МАС стекла, полученные с использованием солей полиакриловой кислоты в качестве диспергирующих добавок, после стабилизации имеют характер течения близкий к дилатантному. Дилатансия, характеризуемая ростом эффективной вязкости с увеличением напряжения сдвига, обусловлена смещением частиц при повышении скорости сдвига в состояние менее плотной

упаковки, вследствие чего жидкость всасывается в возникающие поры, система увеличивается в объеме, а ее вязкость повышается. Это ухудшает текучесть суспензии и ее литейную способность.

В таблице 10 представлены примеры суспензий, их параметры и свойства сырца-полуфабриката. Из таблицы видно, что все суспензии имеют высокую плотность 2,00-2,29 г/см^3, объемная доля твердой фазы C_V составляет 0,59-0,71. Увеличение объемной доли твердой фазы, C_V происходит из-за увеличения гидродинамического объема частиц твердой фазы за счет формирующегося слоя адсорбированного полимера. Наименьшие значения общей пористости были получены для сырца-полуфабриката, изготовленного из суспензий с диспергирующей добавкой Р3.

Таблица 10 – Параметры суспензий и свойства сырца-полуфабриката

№	Кол-во доб, масс.%	Параметры суспензий				Доля твердой фазы, C_v	Свойства сырца-полуфабриката	
		$\rho_{сусп.}$, г/см^3	$\eta_{сусп}$, Па·с	T_{63}, %	до 5 мкм,%		$\rho_{каж.}^{с}$, г/см^3	$П_{общ.}^{с}$, %
Суспензии с полиакрилатом натрия Р1 ($M_{ср}$=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 ($M_{ср}$=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 ($M_{ср}$=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 ВКВС 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, что особенно важно для формования крупногабаритных изделий.

Исходя из полученных результатов можно констатировать, что наиболее целесообразными для применения при получении ВКВС на основе МАС стекла, являются добавки полиакрилатов с характеристиками, близкими к таковым, как для натриевой соли 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.

3.2 Исследование влияния диспергирующей добавки натриевой соли полиакриловой кислоты на свойства высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий и разработка технологии получения высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий

В предыдущем разделе были изложены основные экспериментально установленные принципы получения водных ВКВС на основе МАС стекла с применением полимерных диспергирующих добавок – солей полиакриловой кислоты. Разработка основ технологии получения водных ВКВС МАС стекла состояла в определении интервалов значений количества дистиллированной воды и натриевой соли полиакриловой кислоты Р1, в пределах которых обеспечивается стабильное получение ВКВС с оптимальными литейными характеристиками. Основными критериями для оценки результатов экспериментов, помимо литейных характеристик, служили кажущаяся плотность и общая пористость сырца-полуфабриката, полученного из ВКВС.

Измельчение гранулята МАС стекла проводили в шаровой мельнице с корундовой футеровкой. Мелющие тела из Al_2O_3 и исходный материал загружали в соотношении 4:1, вводили дистиллированную воду с различными количествами Р1 и проводили мокрое измельчение.

Экспериментальные помолы гранулята стекла показали, что суспензия приобретает текучесть при количестве добавленной дистиллированной воды не менее 19-25% от массы измельчаемого материала. Необходимое количество

вводимой натриевой соли полиакриловой кислоты Р1 составляет от 0,2 до 0,4% от массы измельчаемого материала (таблица 11).

Таблица 11 – Параметры суспензий и свойства сырца-полуфабриката

$\tau_{стаб.}$, ч	Свойства суспензий					C_V	Свойства сырца-полуфабриката	
	$\eta_{сусп.}$, Па·с	$\rho_{сусп.}$, г/см^3	W, %	T_{63}, %	до 5 мкм, %		$\rho^{с}_{каж.}$, г/см^3	$П^{с}_{общ.}$, %
0,2 масс.% Р1 – 25% H_2O								
23	0,10	1,96	22,23	4,50	25,78	0,56	1,90	28,76
43	0,11	1,98	21,03	8,74	19,90	0,58	1,86	30,23
65	0,14	1,99	20,58	9,52	19,50	0,59	1,85	30,61
0,3 масс.% Р1 – 19,5% H_2O								
23	0,27	2,12	17,00	16,58	25,64	0,64	2,06	22,64
43	0,24	2,12	17,51	-	-	0,63	2,06	22,68
65	0,23	2,12	16,77	15,39	24,30	0,65	2,05	22,87
0,4 масс.% Р1 – 23% H_2O								
23	0,25	2,07	17,34	10,21	27,50	0,64	-	-
43	0,19	2,07	17,68	9,64	28,40	0,63	-	-
65	0,18	2,07	17,53	10,22	28,22	0,63	1,90	28,70

Свойства суспензий, полученных при измельчении стекла с добавлением 25% воды и 0,2 масс. % Р1, имеют следующие значения: плотность – 1,96-1,99 г/см^3 и вязкость – 0,10-0,14 Па·с. Длительность стабилизации механическим перемешиванием составила 23-65 часов. Увеличение длительности стабилизации полученной суспензии приводит к росту вязкости. Одновременно наблюдается увеличение количества частиц крупной фракции и уменьшение количества частиц размером до 5 мкм, что является следствием образования агломератов в системе. С увеличением времени стабилизации суспензии, вследствие агломерирования, растет общая пористость и уменьшается кажущаяся плотность сырца-полуфабриката.

Кажущаяся плотность отформованного сырца-полуфабриката – 1,85-1,90 г/см^3, общая пористость – 28,76-30,61%.

Реологическая кривая суспензии, стабилизированной в течение 65 часов (рисунок 20), демонстрирует дилатантный характер течения с переходом в твердообразное состояние.

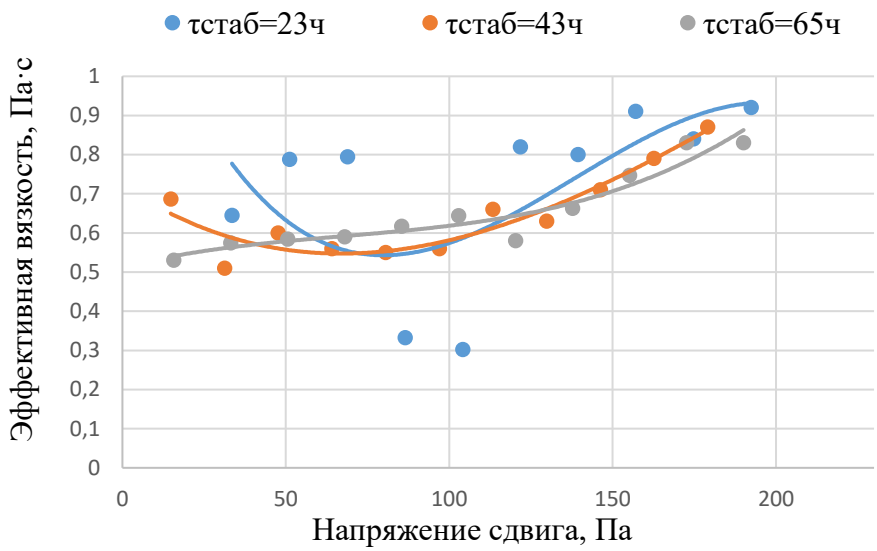


Рисунок 20. Зависимость эффективной вязкости от напряжения сдвига стабилизированных суспензий (содержание Р1 – 0,2 масс. %, длительность стабилизации: 23 ч, 43 ч, 65 ч)

Свойства суспензии, изготовленной с применением Р1 в количестве 0,3 масс. % и дистиллированной воды в количестве 19,5%, следующие – плотность 2,12 г/см^3, вязкость 0,23 Па·с. Длительность стабилизации составила 23-65 часов. Время набора сырца-полуфабриката заметно больше, чем в предыдущем примере, и составило 3,0 часа, кажущаяся плотность сырца-полуфабриката равна 2,05 г/см^3, а общая пористость 22,87%.

Суспензия, с длительностью стабилизации 65 часов, имеет дилатантный характер течения с установившейся равновесной вязкостью дилатантного деформирования (рисунок 21).

Реологическая кривая имеет участок относительно постоянной вязкости при достижении определенных граничных значений напряжения сдвига. Понижение вязкости суспензии при увеличении длительности стабилизации сопровождается повышением влажности суспензии, что связано с эффектом перевода рыхлосвязанной воды в свободное состояние.

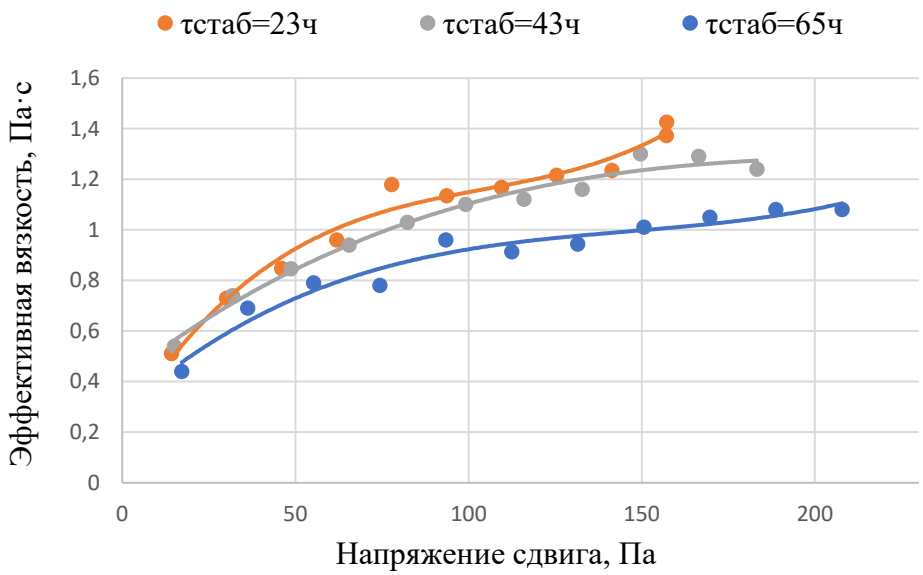


Рисунок 21. Зависимость эффективной вязкости от напряжения сдвига стабилизированных суспензий (содержание Р1 – 0,3 масс. %, длительность стабилизации: 23 ч, 43 ч, 65 ч

Свойства суспензии, полученной с добавлением Р1 в количестве 0,4 масс. % и 23% воды и стабилизированной в течение 65 часов следующие: плотность 2,07 г/см^3 и вязкость 0,18 Па·с. Кажущаяся плотность отформованных образцов сырца-полуфабриката равна 1,90 г/см^3, общая пористость – 28,70%.

Суспензии, стабилизированные в течение 23 и 43 часов, оказались непригодными для формования.

Тип реологической кривой для суспензии, стабилизированной в течение 65 часов, демонстрирует характер течения близкий к ньютоновскому (рисунок 22).

Несмотря на характер реологической кривой полученной суспензии, имеющий минимальную вязкость ньютоновского течения, который указывает на отсутствие дилатантного структурирования в системе, свойства полученного сырца-полуфабриката указывают на недостаточную устойчивость данной суспензии. Неустойчивость данной суспензии обусловлена большим содержанием мелкой фракции частиц твердой фазы. Содержание частиц размером до 5 мкм в суспензии составляло 28,22%.

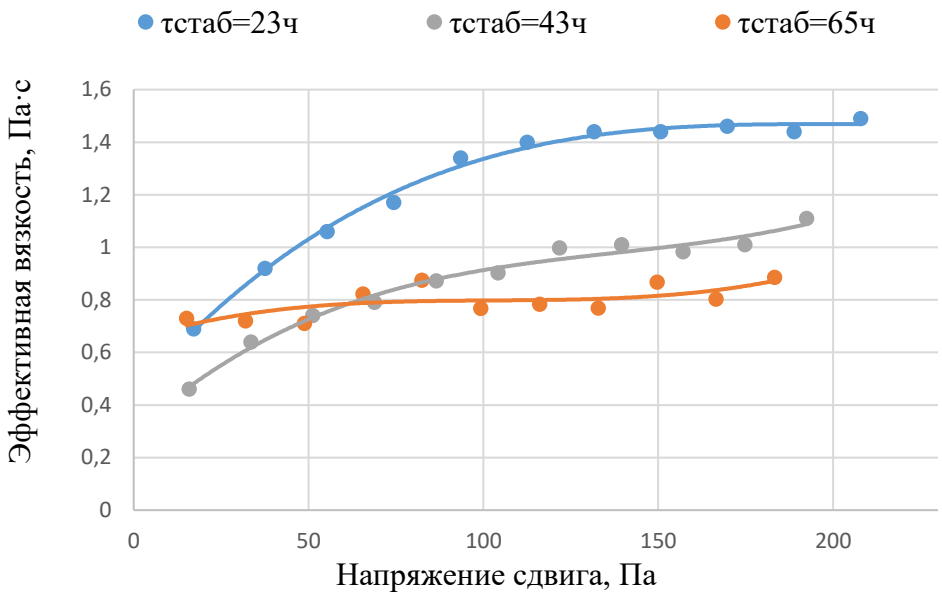


Рисунок 22. Зависимость эффективной вязкости от напряжения сдвига стабилизированных суспензий (содержание Р1 – 0,4 масс. %, длительность стабилизации: 23 ч, 43 ч, 65 ч)

Минимальное количество введенной воды – 19,5% с добавкой Р1 в количестве 0,3 масс. % позволило получить суспензию, обладающую наилучшими свойствами из представленных примеров: суспензия обладает высокой плотностью и имеет максимальную объемную долю твердой фазы, которые составляют соответственно – 2,12 г/см^3 и 0,65. Свойства сырца-полуфабриката, отформованного из данной суспензии, являются достаточными для получения при термической обработке прочного высокоплотного материала, и имеют следующие значения: кажущаяся плотность 2,06 г/см^3 и общая пористость – до 23%.

Полученные результаты были положены в основу технологии получения водных ВКВС на основе МАС стекла.

3.3 Выводы по главе 3

В проведенном исследовании определены общие принципы измельчения МАС стекла при получении ВКВС, изучены закономерности изменения свойств суспензий и их реологического поведения при измельчении и стабилизации с использованием электролитов и полимерных диспергирующих добавок.

1. Установлено, что применение электролитов - аммиака NH_4OH и соляной кислоты HCl, изменяющих кислотно-основные свойства суспензий на основе МАС стекла, не является перспективным направлением для их получения и изготовления из них высокоплотного беспористого стеклокристаллического материала. Объемная доля твердой фазы в подобных суспензиях не превышает C_V=0,61, свойства не соответствуют требованиям, предъявляемым к литейным суспензиям.
2. Установлено, что натриевые и аммонийные соли полиакриловой кислоты, Р1, Р2, Р3, являются эффективными для получения высокоплотных водных суспензий на основе МАС стекла при введении их в систему в количестве 0,32-1,33 масс. %.
3. Установлено, что суспензии МАС стекла, полученные с использованием диспергирующих добавок в виде солей полиакриловой кислоты Р1, Р2, Р3, после стабилизации имеют характер течения близкий к дилатантному.
1. Показано, что применение натриевой соли полиакриловой кислоты Р1 по итогам полученных результатов наиболее целесообразно при получении ВКВС. Применение Р1 на стадии измельчения стекла в количестве 0,3 масс. % и последующей стабилизации суспензии посредством механического перемешивания позволяет достигнуть максимальной текучести суспензии в сочетании с высокой объемной долей твердой фазы до 0,65.

ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СПЕКАНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ, ИЗУЧЕНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА

4.1. Исследование процессов спекания и кристаллизации

При термической обработке с целью получения СКМ за счет процессов кристаллизации и спекания происходит превращение исходного стекла в микрокристаллическую керамику. В результате термической обработки особенно важно обеспечить высокую механическую прочность материала, а поскольку этому способствует тонкозернистость микроструктуры, задача сводится к получению стеклокерамики, содержащей мелкие кристаллы, которые прочно сцепляются друг с другом. Эта задача – образование мелких кристаллов – заставляет искать пути эффективного прохождения стадии зародышеобразования, которая является первой ступенью термической обработки СКМ. Дальнейшее повышение температуры создает условия для роста кристаллов на зародышах и формирования материала заданного фазового состава, а обработка при температуре второй ступени приводит к спеканию материала до необходимого уровня плотности и пористости [106].

Термическая обработка включает следующие две основные стадии: термическую обработку сырца-полуфабриката при температуре зародышеобразования с выдержкой при этой температуре, и далее при температуре кристаллизации и спекания с выдержкой при этой температуре. По данным дифференциальной сканирующей калориметрии, полученным для исходного стекла ОТМ-554, были определены температурные интервалы первой и второй стадий термической обработки (рисунок 23).

Согласно кривым ДСК, температура стеклования стекла находится в интервале 780-800 °С. Температура 866 °С является точкой начала кристаллизации μ-кордиерита, которая выражена на кривой экзотермическим пиком с максимумом при 926 °С. О фазовом переходе μ-кордиерита в α-кордиерит свидетельствует экзотермический пик с максимумом при 1087 °С. Далее с повышением

температуры происходит кристаллизация еще нескольких фаз в интервале температур 1200-1300 °С, что выражено чередой слабых экзотермических пиков. При температурах выше 1300 °С начинается размягчение остаточной стеклофазы. Плавлению наиболее легкоплавкой из образовавшихся кристаллических фаз соответствует эндотермический пик при 1350 °С. Дальнейшее повышение температуры приводит к поочередному растворению прочих выделившихся кристаллических фаз.

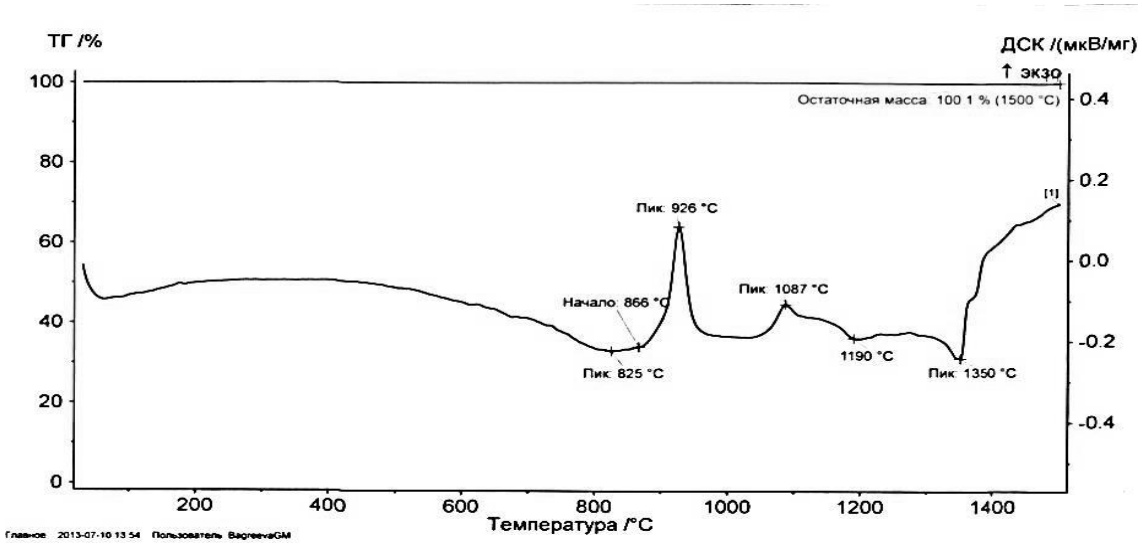


Рисунок 23. Кривая ДСК исходного стекла марки ОТМ-554

Основываясь на данных ДСК были выбраны следующие условия термической обработки: температура первой стадии, T_1, соответствующая зародышеобразованию, составляла 850 °С, что приблизительно на 50 °С выше температуры стеклования; изменение температуры второй стадии, T_2, проводили в широком интервале – от 930 до 1350 °С. При температуре первой стадии выдержка составляла 3 часа; при температурах второй стадии выдержку изменяли от 0 до 1, 3 и 5 часов.

Термической обработке подвергали образцы сырца-полуфабриката с различными значениями кажущейся плотности и общей пористости: $\rho_{каж.}^{c}$= 2,17 г/см^3; $П_{общ.}^{c}$=18,51% и $\rho_{каж.}^{c}$= 2,00 г/см^3; $П_{общ.}^{c}$=24,66%. После термической обработки образцов материала определяли кажущуюся плотность, открытую пористость и водопоглощение. Значения этих показателей для указанных условий термической обработки представлены в таблице 12.

Таблица 12 - Кажущаяся плотность, открытая пористость и водопоглощение образцов материала после термической обработки

Температура T_2, °С	Время выдержки, τ_2, ч	Партия 1: $\rho_{каж.}^{с}$=2,17 г/см^3 $П_{общ.}^{с}$=18,51%			Партия 2: $\rho_{каж.}^{с}$=2,00 г/см^3 $П_{общ.}^{с}$=24,66%		
		$\rho_{каж.}^{м}$, г/см^3	$П_{откр.}^{м}$, %	W,%	$\rho_{каж.}^{м}$, г/см^3	$П_{откр.}^{м}$, %	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

В процессе термической обработки изменяются линейные и объемные размеры образцов, которые сопровождаются возрастанием их кажущейся плотности и снижением открытой пористости. В интервале температур второй стадии от 930 до 1200 °С, соответствующих образованию кордиерита и его фазовому переходу в индиалит, существенного снижения открытой пористости не происходит. Для образцов обеих партий с различной исходной общей пористостью заметное уплотнение и снижение открытой пористости начинается при температуре 1250 °С с выдержкой 3 часа. Полное спекание образцов завершается при температурах 1315-1350 °С, при температуре 1350 °С, соответствующей размягчению остаточной стеклофазы и растворению наиболее легкоплавких кристаллических фаз, пластической деформации образцов не наблюдается. При

T_2=1315-1350 °С кажущаяся плотность стеклокерамики партии 1 достигает 96-98% от теоретической, кажущаяся плотность стеклокерамики партии 2 – 94-95%. Водопоглощение образцов обеих партий не превышает 0,1%.

Характер спекания материала из МАС стекла подобен характеру спекания материала из литийалюмосиликатного стекла [155]. Энергия активации спекания МАС стекла, рассчитанная по методу авторов [156], составляет 110 ккал/моль, тогда как значение данного показателя для литийалюмосиликатного стекла, равно 170 ккал/моль. Спекание в обоих случаях осуществляется по механизму объемного массопереноса за счет вязкого течения, вследствие чего происходит усадка материала [121].

Для оценки порядка энергии активации использовали формулу (3) –

$$E = R \cdot \frac{\ln \tau_2 - \ln \tau_1}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = R * tg\alpha$$

где α – угол наклона, определяемый по зависимости lnτ от 1/T, построенной по экспериментальным данным (таблица 12).

Зависимость кажущейся плотности материала от выдержки при максимальной температуре представлена на рисунке 24. Зависимость lnτ от 1/T (рисунок 25) построена для произвольно выбранных двух значений кажущейся плотности 2,64 и 2,66 г/см^3, образцов, прошедших термическую обработку при T_2 равной 1330, 1340 и 1350 °С и выдержкой при этих температурах от 0 до 3 часов.

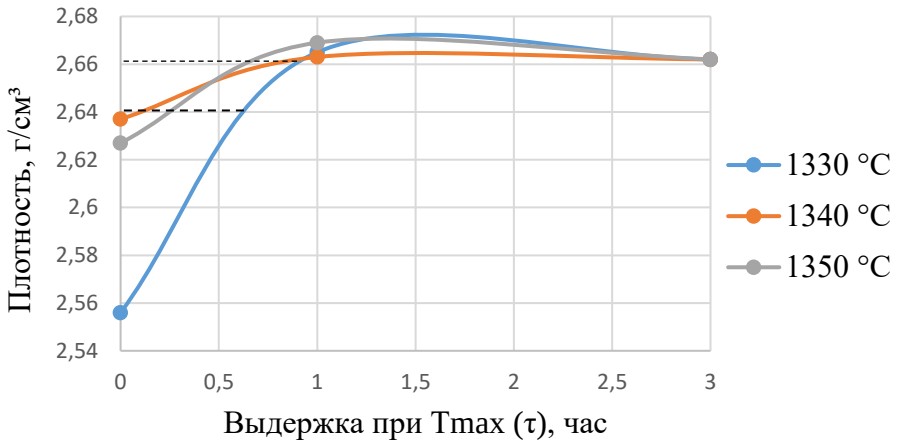


Рисунок 24. Зависимость кажущейся плотности материала от выдержки при температуре второй стадии термической обработки

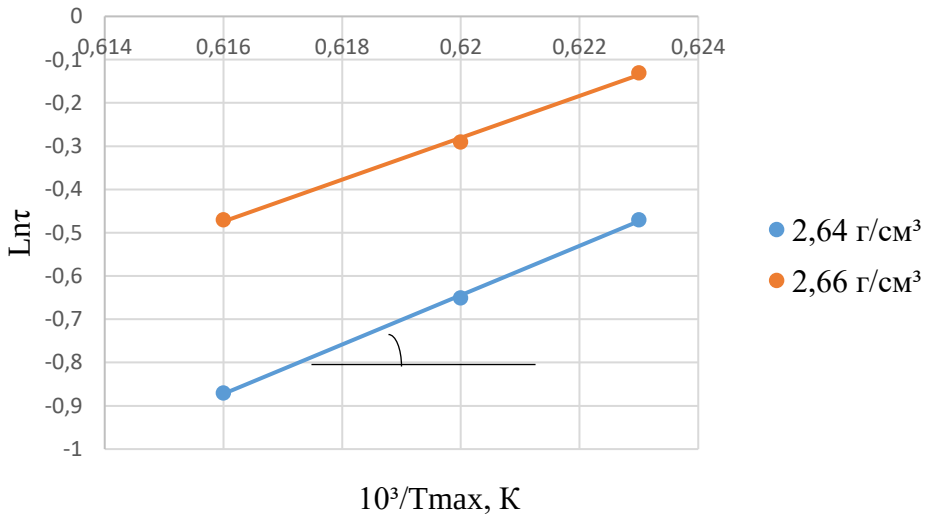


Рисунок 25. Зависимость lnτ от 1/T для материала с разной кажущейся плотностью

По наклону прямых на графике рисунка 25, определена энергия активации спекания, которая составила 110 ккал/моль.

Образование зародышей кристаллизации и рост кристаллов наиболее интенсивно протекают на поверхности отдельных частиц. Это можно объяснить высокой дефектностью их поверхности, созданной в результате измельчения стекла, которая представляет собой зоны нарушения непрерывности микроструктуры – участки с повышенной энергией.

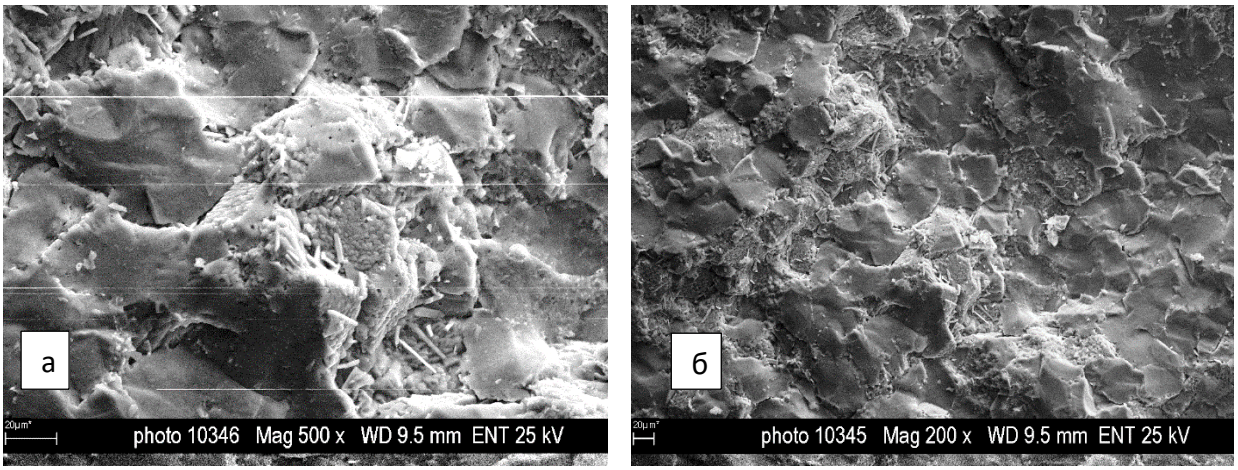


Рисунок 26. Кристаллизация зерен в образце при различных увеличениях

На рисунке 26 представлена микроструктура образца, спеченного при температуре 1150 °С с выдержкой в течение 5часов. На границах отдельных зерен наблюдаются скопления кристаллов призматической морфологии (б). Также присутствуют зерна, полностью состоящие из этих кристаллов, т.е. они уже представляют собой кристаллические агломераты. На отдельных участках образца зерна плотно спекаются друг с другом, а на отдельных наблюдается пограничная пористость.

При термической обработке одновременно со спеканием в материале происходят процессы фазообразования, в том числе наблюдаются полиморфные превращения, характерные для кордиерита [157].

Последовательность образования и виды кристаллических фаз в условиях термической обработки материала при температуре первой стадии T_1=850 °С с выдержкой τ_1=3 часа и температурах второй стадии в интервале 930-1350 °С с выдержкой в течение 3 часов представлены в таблице 13.

Процесс фазообразования начинается при температурах T_2=930 °С с кристаллизации кварцеподобного твердого раствора со структурой β-кварца, титаната и алюмотитаната магния. Одновременно появляются следы корунда и муллита, которые при T_2=1090-1200 °С уже отсутствуют, а основной фазой становятся кордиерит гексагональной модификации – индиалит, и рутил, а также незначительное количество кубического кристобалита. В интервале температур

T_2=1300-1350 °C преобладающими кристаллическими фазами являются индиалит и рутил; сопутствующие фазы представлены в виде муллита, а также кристобалита кубической и тетрагональной модификаций.

Таблица 13 – Кристаллические фазы, образующиеся при термической обработке

Температура T_2, °C							
930	1090	1200	1300	1315	1330	1340	1350
β - кварц **SiO_2**	α - кварц **SiO_2**	---	---	---	---	---	---
---	**$Mg_2Al_4Si_5O_{18}$** (кордиерит)	**$Mg_2Al_4Si_5O_{18}$** (кордиерит)	**$Mg_2Al_4Si_5O_{18}$** (кордиерит)	**$Mg_2Al_4Si_5O_{18}$** (кордиерит)	**$Mg_2Al_4Si_5O_{18}$** (кордиерит)	**$Mg_2Al_4Si_5O_{18}$** (кордиерит)	**$Mg_2Al_4Si_5O_{18}$** (кордиерит)
---	**TiO_2** (рутил)	**TiO_2** (рутил)	**TiO_2** (рутил)	**TiO_2** (рутил)	**TiO_2** (рутил)	**TiO_2** (рутил)	**TiO_2** (рутил)
$Al_6Si_2O_{13}$ (муллит)	**$Al_6Si_2O_{13}$** (муллит)	**$Al_6Si_2O_{13}$** (муллит)	**$Al_6Si_2O_{13}$** (муллит)	**$Al_6Si_2O_{13}$** (муллит)	**$Al_6Si_2O_{13}$** (муллит)	**$Al_6Si_2O_{13}$** (муллит)	**$Al_6Si_2O_{13}$** (муллит)
---	---	**SiO_2** (кристобалит кубич.)	**SiO_2** (кристобалит кубич.)	**SiO_2** (кристобалит кубич.)	**SiO_2** (кристобалит кубич.)	**SiO_2** (кристобалит кубич.)	**SiO_2** (кристобалит кубич.)
---	**SiO_2** (кристобалит тетрагон.)	---	**SiO_2** (кристобалит тетрагон.)	**SiO_2** (кристобалит тетрагон.)	**SiO_2** (кристобалит тетрагон.)	**SiO_2** (кристобалит тетрагон.)	**SiO_2** (кристобалит тетрагон.)
Al_2O_3 корунд	**Al_2O_3** корунд	**Al_2O_3** корунд	---	---	---	---	---
$Mg_4Al_2Ti_9O_{25}$ (алюмотитанат магния)	---	---	---	---	---	---	---
$MgTi_2O_5$ (титанат магния)	---	---	---	---	---	---	---

Образцы сырца-полуфабриката партии 3 с более низкой кажущейся плотностью $\rho_{каж.}^{с}$=1,80 г/см^3 и высокой общей пористостью $П_{общ.}^{с}$=33,51%, по сравнению с партиями 1 и 2, были обработаны в более узком интервале температуры T_2 – 1280-1360 °С с выдержкой в течение 1 и 3 часов. Скорость подъема температуры составляла 100 °С/ч. Кристаллические фазы материала и соотношение интенсивностей максимальных пиков представлены в таблице 14.

Во всем интервале температур термической обработки кристаллическими фазами в получаемом материале, определяющими его свойства, являются кордиерит, в виде гексагональной полиморфной модификации – индиалита, рутил и кристобалит. Количество и соотношение этих фаз изменяются с ростом температуры термической обработки T_2 и стабилизируется в интервале от 1350 до 1360 °С.

Следует отметить, что в работе [158] при направленной кристаллизации МАС стекла того же состава был получен СКМ (ситалл) с основными фазами индиалитом и рутилом и сопутствующими – силлиманитом и алюмотитанатами магния. Ранее, при изучении полиморфизма кордиерита в работе [157] было установлено, что при температурах выше 1000 °С кордиерит непрерывно превращается в индиалит, что характерно для превращений типа «разупорядочение-упорядочение», и что упорядочение в МАС зависит от температуры. Это подтверждается полученными экспериментальными данными о формировании стабильной фазовой структуры на основе индиалита при температурах выше 1315 °С.

Таблица 14 – Кристаллические фазы материала

T_2, °С (τ=3 часа)	Соотношение интенсивностей максимальных пиков		Фазовый состав
	$I_{крист+инд}/ I_{инд}$	$I_{рутил}/ I_{инд}$	
1	2	3	4
1280	0,76	0,51	Основные фазы: кордиерит (индиалит) $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ (гексаг), рутил TiO_2, кристобалит SiO_2 (кубич.). Сопутствующие фазы: кристобалит SiO_2 (тетраг.), муллит $Al_6Si_2O_{13}$, энстатит $MgSiO_3$, кандилит Mg_2TiO_4 (куб.).
1300	0,76	0,53	Основные фазы: кордиерит (индиалит) $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ (гексаг), рутил TiO_2, кристобалит SiO_2 (кубич.). Сопутствующие фазы: кристобалитSiO_2 (тетраг.), муллит $Al_6Si_2O_{13}$, кандилит Mg_2TiO_4 (куб.), энстатит $MgSiO_3$.
1320	0,77	0,57	Основные фазы: кордиерит (индиалит) $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ (гексаг), рутил TiO_2, кристобалит SiO_2 (кубич.). Сопутствующие фазы: кристобалит SiO_2 (тетраг.), муллит $Al_6Si_2O_{13}$, кандилит Mg_2TiO_4 (куб.), энстатит $MgSiO_3$.
1340	0,77	0,60	Основные фазы: кордиерит (индиалит) $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ (гексаг), рутил TiO_2, кристобалит SiO_2 (кубич.). Сопутствующие фазы: муллит $Al_6Si_2O_{13}$, кристобалит SiO_2 (тетраг.), энстатит $MgSiO_3$, кандилит Mg_2TiO_4 (куб.).
1350	0,80	0,60	Основные фазы: кордиерит (индиалит) $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ (гексаг), рутил TiO_2. Сопутствующие фазы: муллит $Al_6Si_2O_{13}$, кристобалит SiO_2 (тетраг.), кристобалит SiO_2 (кубич.), энстатит $MgSiO_3$, кандилит Mg_2TiO_4 (куб.).
1360	0,82	0,62	Основные фазы: Кордиерит (индиалит) $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ (гексаг), рутил TiO_2. Сопутствующие фазы: муллит $Al_6Si_2O_{13}$, кристобалит SiO_2 (тетраг.), энстатит $MgSiO_3$.

4.2. Изучение микроструктуры и свойств стеклокерамического материала

По мере повышения температуры второй стадии термической обработки и увеличения времени выдержки при этой температуре происходят изменения микроструктуры: продолжаются процессы образования кристаллических фаз, роста зерен и уменьшения размеров пор, начинается размягчение остаточной стеклофазы и растворение кристаллических фаз, материал уплотняется.

Анализ микроструктуры материала на сколах образцов и на полированной поверхности был выполнен на сканирующем электронном микроскопе EVO 40 XVP. Для иллюстрации процесса формирования структуры материала на рисунке 27 представлены изображения микроструктуры при минимальной, средней и максимальной температурах T_2 термической обработки из интервала 1280-1360 °С.

Микроструктура образцов, обработанных при T_2=1280 °С (рисунок 27 а, б), образована крупными (~30-60 мкм) и мелкими (менее 30 мкм) зернами, образующими агломераты. По границам зерен и агломератов располагаются поры извилистой формы. Объемная доля пор на полированной поверхности образца составляет ~7%.

В образцах, обработанных при температуре T_2=1320 °С, (рисунок 27 в, г), заметно укрупнение агломератов, объемное содержание пор составляет 6-7%, поры также имеют извилистую форму и располагаются по границам зерен и агломератов.

При T_2=1360 °С (рисунок 27 д, е) матрица образцов становится еще более плотной, морфология пор неправильная или округлая, а размер от 5 до 30 мкм. Внутренняя поверхность пор состоит из зерен с хорошо развитой морфологией. объемное содержание пор заметно уменьшается и составляет ~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.

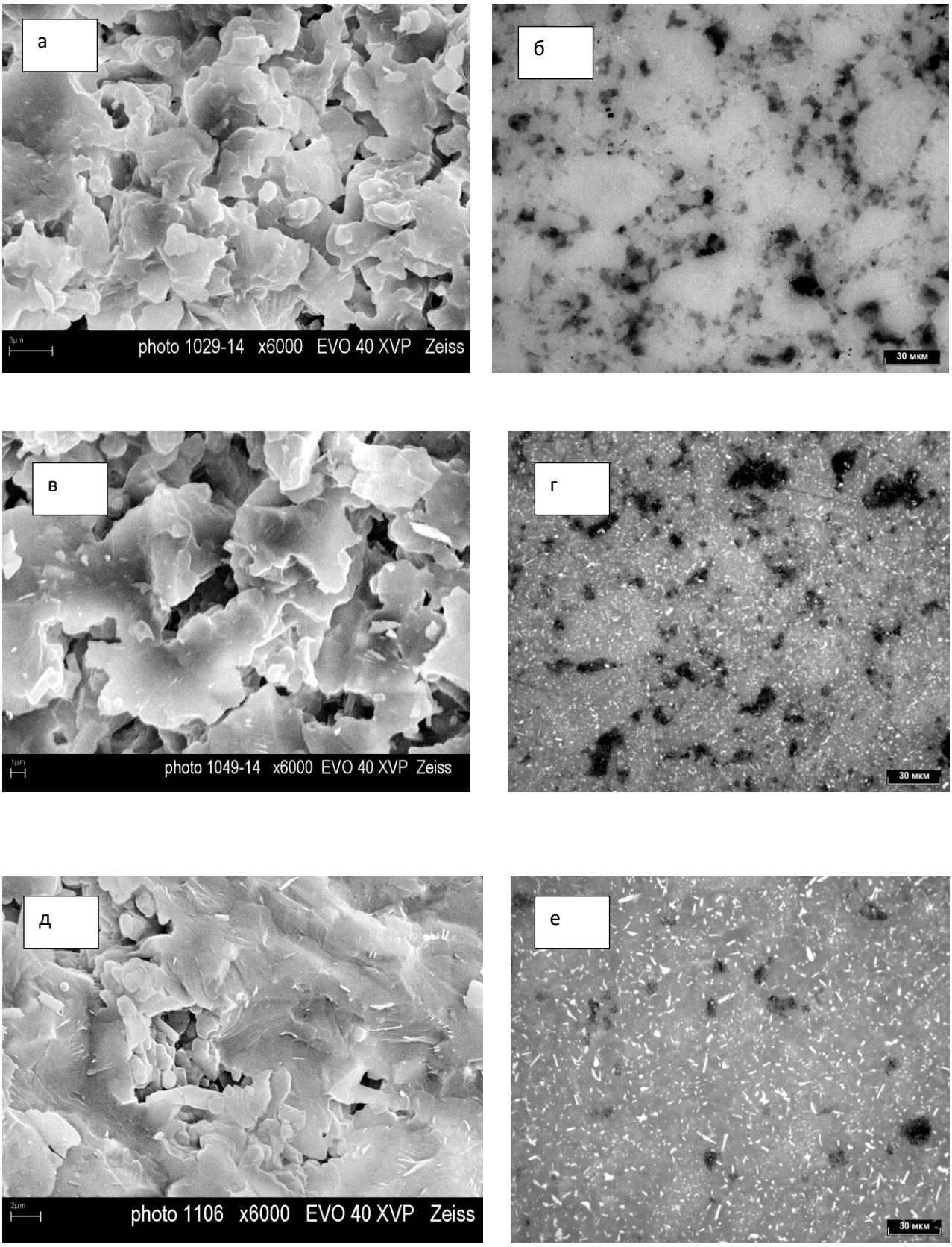


Рисунок 27. Изображения микроструктуры на сколе образцов (а, в, д) и микроструктура полированной поверхности (б, г, е), обработанных при температуре T_2: а, б – 1280 °С, в, г – 1320 °С, д, е – 1360 °С с выдержкой 3 ч

4.3 Исследование физико-механических свойств стеклокерамического материала магнийалюмосиликатного состава

Кажущаяся плотность и водопоглощение, а также прочностные и диэлектрические свойства СКМ партии 1 со свойствами сырца-полуфабриката – $\rho_{каж.}^{с}$=2,17 г/см^3; $П_{общ.}^{с}$=18,51%, после термической обработки при температуре первой стадии T_1=850 °С с выдержкой τ_1=3 часа, и различных условиях второй стадии спекания, представлены в таблице 15.

Видно, что высокие показатели предела прочности при статическом изгибе и диэлектрических свойств достигаются уже при T_2=1300 °С и выдержке в течение 3 часов, однако при кажущейся плотности 95% от теоретической водопоглощение составляет 0,28%, что выше значений, традиционно устанавливаемых для СКМ радиотехнического назначения. Достаточно высокий и стабильный уровень свойств беспористого СКМ получен при термической обработке в интервале температур T_2=1315-1350 °С и выдержке в течение 1, 3 и 5 часов.

Таблица 15 – Свойства материала партии 1 ($\rho_{каж.}^{с}$= 2,17 г/см^3; $П_{общ.}^{с}$=18,51%) при различных условиях термической обработки

Температура T_2, °С	Время выдержки, τ_2, ч	Свойства материала				
		$\rho_{каж.}^{м}$, г/см^3	W, %	σ, МПа	ε	tgδ 10^4
1090	3	2,385	8,670	56,9±2,9	5,32	42
1200	0	2,267	8,066	---	---	---
	3	2,251	8,080	77,5±6,9	5,18	21
1300	0	2,379	5,500	---	---	---
	3	2,591	0,280	122,6±10,8	6,24	10
1315	0	2,399	5,072	---	---	---
	3	2,622	0,037	134,4±15,7	6,32	9
1330	0	2,556	1,852	---	---	---
	1	2,665	0,019	130,4±8,8	6,57	9
	3	2,662	0,022	145,2±22,6	6,05	16
1340	0	2,637	0,019	---	---	---
	1	2,663	0,040	131,4±1,0	---	---
	3	2,662	0,011	148,1±20,6	6,61	8
1350	0	2,627	0,042	102,0±1,0	6,44	27
	1	2,669	0,031	125,1±1,0	6,60	8
	3	2,662	0,025	136,3±16,7	6,72	9
	5	2,657	0,019	133,4±9,8	6,74	9

При двухстадийной термической обработке образцов с исходной общей пористостью от 18,51% при температуре первой стадии T_1=850 °С с выдержкой τ_1=3 часа, и температуре второй стадии в интервале T_2=1315-1350 °С с выдержкой в течение 1, 3 и 5 часов, создаются оптимальные условия для получения высокоплотного беспористого СКМ кордиеритового состава с близким к нулю водопоглощением и высоким уровнем прочностных и диэлектрических свойств.

Наилучшие температурно-временные условия термической обработки образцов сырца-полуфабриката с существенно более высокой открытой пористостью создаются при той же температуре первой стадии – 850 °С, но при более высоких температурах T_2 в интервале 1350-1360 °С. В этих условиях с выдержкой при T_2 в течение 1 и 3 часов открытая пористость материала достигает минимальных значений, а кажущаяся плотность материала приближается к 96% от теоретической. При этом водопоглощение материала не превышает 0,1%, что является хорошим результатом для материалов, предназначенных для изготовления оболочек обтекателей ракет. Свойств СКМ представлены в таблице 16.

Достигнутый уровень полученных свойств соответствует уровню свойств известных кордиеритовых СКМ Пирокерам 9606, АС-370 [66] и отечественного ситалла, полученного авторами работы [158].

Физические и диэлектрические свойства материала, полученного при термической обработке при разных температурах T_2, представлены на рисунках 28-33.

Таблица 16 – Свойства материала партии 3 ($\rho_{каж.}^{с}$= 1,80 г/см^3; $П_{общ.}^{с}$=33,71) при различных условиях термической обработки

Режим термической обработки	Свойства материала (сырец: $\rho_{каж.}^{с}$=1,80 г/см^3, $П_{общ.}^{с}$=33,71 %)					
850 °С – 3 часа; $T_2 - \tau_2$	$\rho_{каж.}^{м}$, г/см^3	$П_{откр.}^{м}$, %	W, %	$\sigma_{изг.}$, МПа	ε	tg δ x10^4
1280 °С - 3 ч	1,895	27,269	14,370	56,90	4,46	28
1300 °С - 1 ч	1,905	26,853	14,061	57,88	4,87	27
1300 °С - 3 ч	1,957	24,865	12,667	61,31	4,71	13
1320 °С - 3 ч	2,050	21,390	10,406	73,60	5,06	13
1340 °С - 1 ч	2,132	18,964	8,872	87,80	5,38	11
1340 °С - 3 ч	2,221	10,583	4,002	85,64	6,12	13
1350 °С - 1 ч	2,475	0,296	0,098	105,16	5,42	15
1350 °С - 3 ч	2,387	0,231	0,077	97,41	6,29	8
1360 °С - 1 ч	2,522	0,285	0,095	153,52	6,36	6
1360 °С - 3 ч	2,603	0,225	0,086	124,78	6,77	4

В процессе термической обработки за счет переноса массы в места контакта частиц и сближения центров соседних частиц происходит усадка материала, значение которой при T_2=1360 °С достигает 10,6% (рисунок 28).

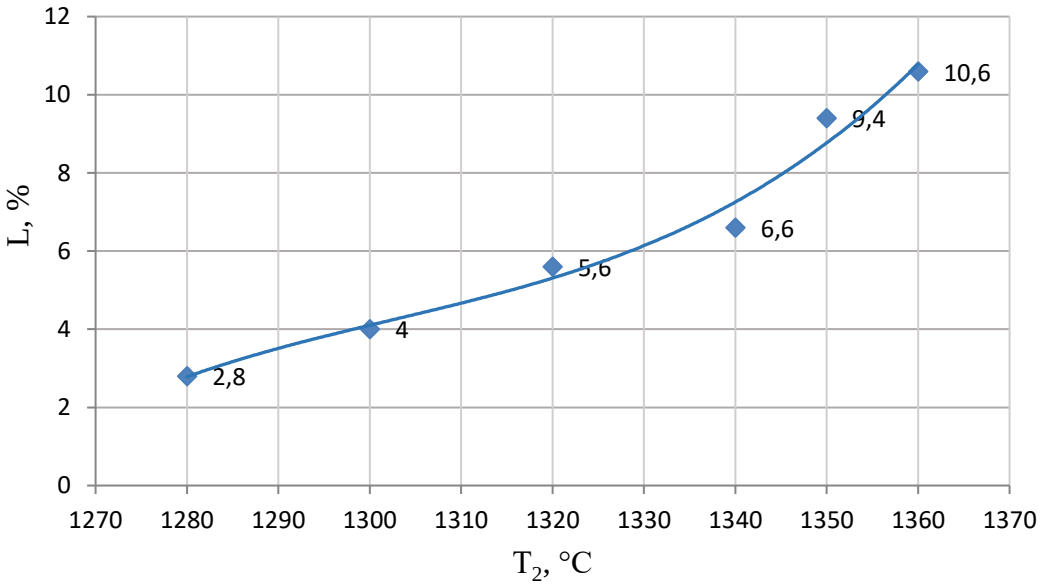


Рисунок 28. Линейная усадка образцов материала, полученного при различных значениях T_2 (τ_2=3 ч)

В исследованном интервале температур термической обработки кажущаяся плотность стеклокерамики и предел прочности при статическом изгибе достигают максимальных значений при T_2=1360 °С, равных, соответственно, $\rho_{каж.}^{м}$=2,6 г/см^3, $\sigma_{изг}$=125 МПа (рисунки 29-30).

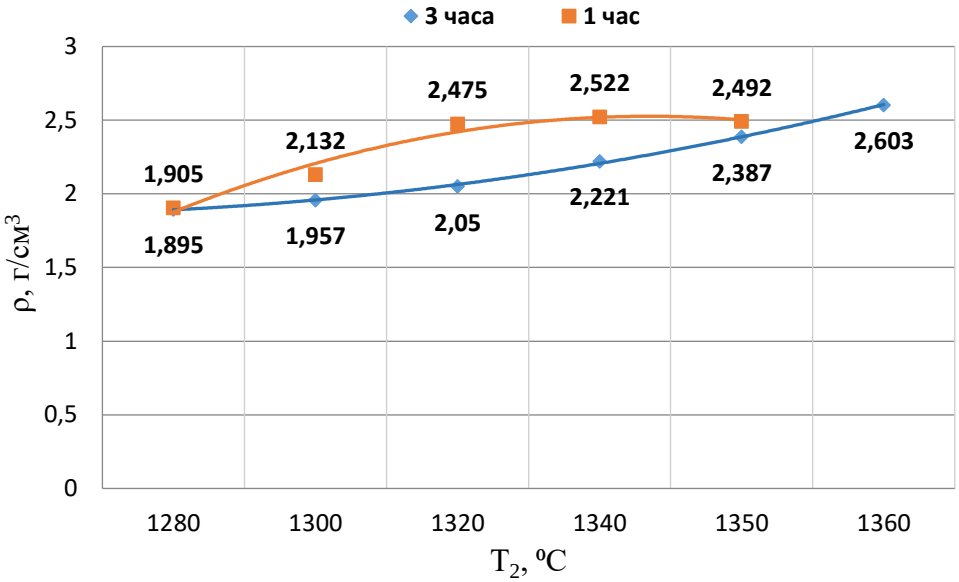


Рисунок 29. Кажущаяся плотность материала, полученного при различных значениях T_2 (τ_2=1 ч и τ_2=3 ч)

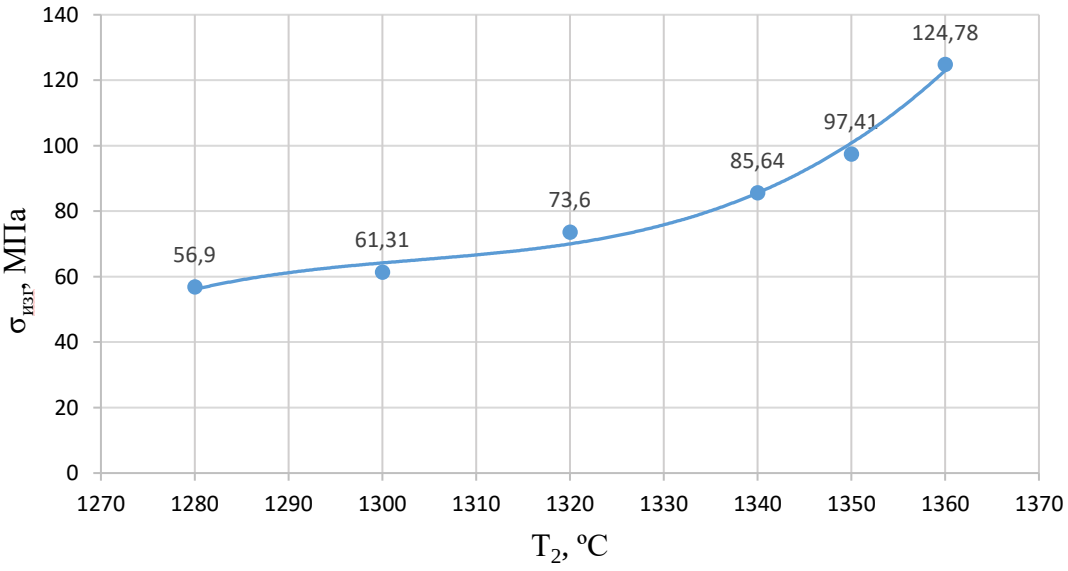


Рисунок 30. Предел прочности при статическом изгибе материала, полученного при различных значениях T_2 (τ_2=3 ч)

С ростом температуры T_2 по мере завершения процессов формирования фазовой структуры и уплотнения материала наблюдалось возрастание значений диэлектрической проницаемости образцов от 4,46 до 6,77 и снижение тангенса угла диэлектрических потерь (рисунки 31-32).

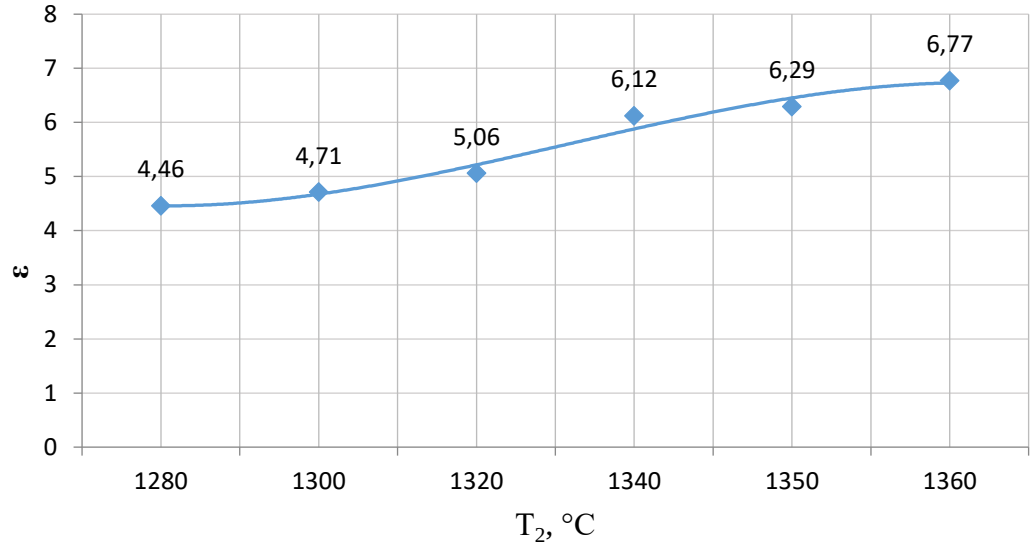


Рисунок 31. Диэлектрическая проницаемость материала, полученного при различных значениях T_2 (τ_2=3 ч) при 20 °С (f=10 ГГц)

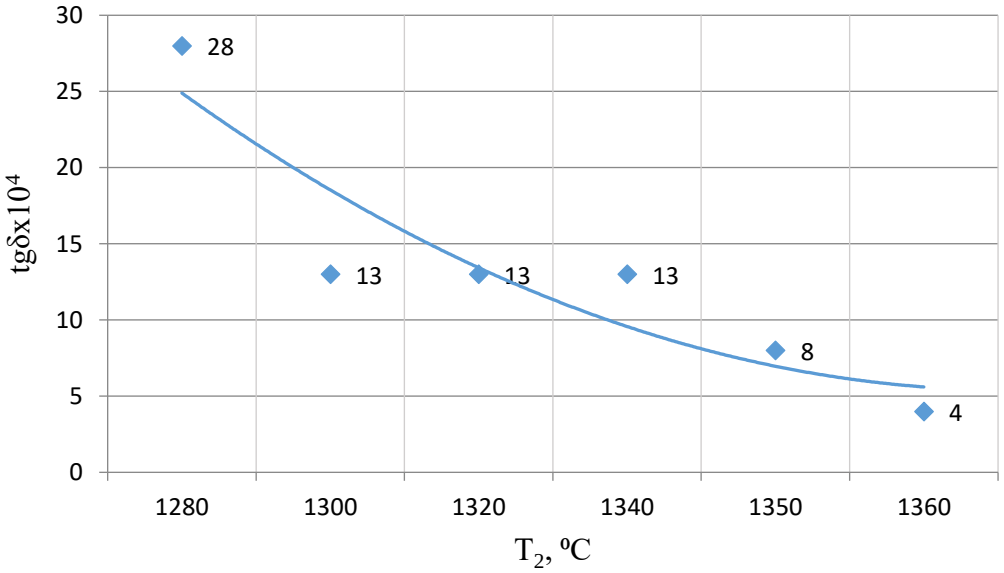


Рисунок 32. Тангенс угла диэлектрических потерь материала, полученного при различных значениях T_2 (τ_2=3 ч), при 20 °С (f=10 ГГц)

Диэлектрическая проницаемость кордиеритовых ситаллов известных марок Пирокерам 9606 и АС-370, использующихся для изготовления оболочек обтекателей летательных аппаратов, составляет 5,7 и 6,7 единиц, соответственно. По данному параметру полученная в настоящей работе кордиеритовая стеклокерамика не уступает этим аналогам.

В работе была подробно изучена зависимость диэлектрических свойств материала в интервале температур испытаний от 20 до 1200 °С (таблица 17).

Изменение диэлектрической проницаемости СКМ не превышало 1% в интервале температур от 20 °С до 1200 °С. Для сравнения, изменения ε в интервале температур 25-1000 °С для кварцевой керамики составляет 3,0%, ситалла Пирокерам 9606 – 6,2% и высокоглиноземистой керамики – 18,0%.

Проведенные исследования показали, что для полученного СКМ, при оптимальных условиях термической обработки, характерны относительно небольшие и стабильные величины этого показателя в широком диапазоне температур. Это является особенно важным фактом, с учетом того, что разработанный материал предназначается для изготовления радиопрозрачных оболочек антенных обтекателей. Полученные значения диэлектрических параметров разработанного материала обеспечивают низкий уровень искажений диаграммы направленности антенны и СВЧ энергии на переотражение, при этом, происходит упрощение технологического процесса механической обработки обтекателя, потому что требования на допуски по толщине стенки в этом случае становятся менее жесткими.

Таблица 17 – Диэлектрическая проницаемость ε и тангенс угла диэлектрических потерь tg δ стеклокерамики в интервале температур испытаний от 20 до 1200 °С (при f=10 ГГц).

	Температура термической обработки T_2, время выдержки 3 часа											
	1280 °С		**1300 °С**		**1320 °С**		**1340 °С**		**1350 °С**		**1360 °С**	
$T_{исп}$ °С	ε	tg δ x10^4	ε	tg δ x10^4	ε	tg δ x10^4	ε	tg δ x10^4	ε	tg δ x10^4	ε	tg δ x10^4
20	4,46	28	4,71	13	5,06	13	6,12	13	6,29	8	6,77	4
100	4,46	25	4,71	11	5,06	9	6,11	12	6,29	7	6,77	5
200	4,46	20	4,71	9	5,06	10	6,11	8	6,29	10	6,77	9
300	4,46	12	4,71	15	5,06	19	6,12	10	6,29	17	6,77	15
400	4,47	32	4,72	45	5,07	31	6,12	30	6,30	26	6,79	45
500	4,49	61	4,74	66	5,07	57	6,13	52	6,31	68	6,80	66
600	4,48	73	4,74	87	5,08	71	6,15	63	6,32	87	6,81	87
700	4,47	67	4,73	93	5,07	83	6,14	72	6,31	89	6,80	103
800	4,47	68	4,72	91	5,07	93	6,13	83	6,30	95	6,79	101
900	4,47	69	4,72	93	5,07	90	6,13	91	6,30	93	6,79	97
1000	4,47	71	4,72	90	5,07	91	6,13	90	6,30	94	6,79	100
1200	4,47	73	4,72	92	5,07	93	6,13	93	6,30	96	6,79	102

Увеличение диэлектрических потерь с повышением температуры измерения является общей тенденцией для всего изученного диапазона температур T_2. Основные изменения происходят в интервале 20-700 °С, выше 700 °С наблюдается выравнивание значений (рисунок 33).

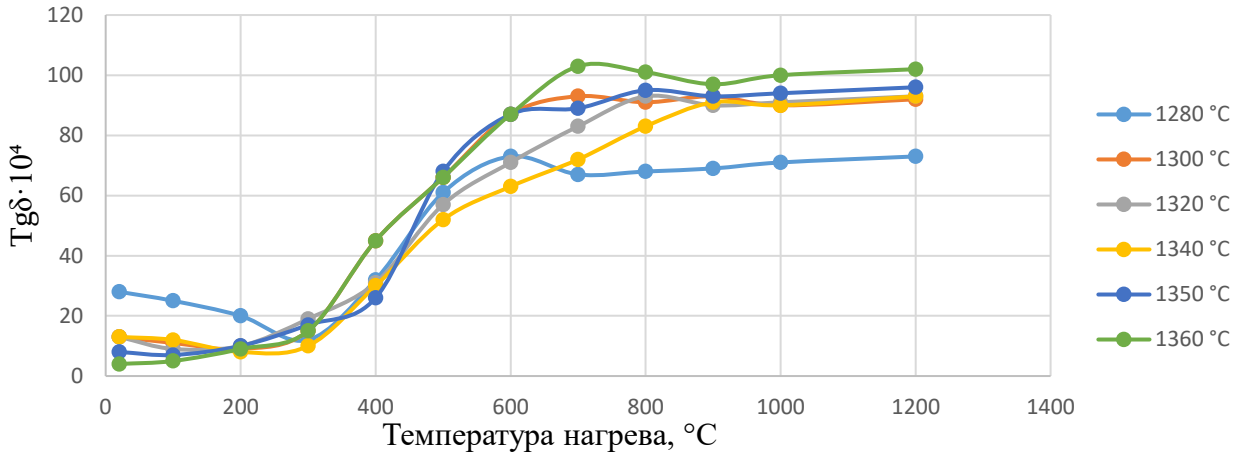


Рисунок 33. Изменение тангенса угла диэлектрических потерь в интервале температур измерения 20-1200 °C (f=10 ГГц).

Таким образом, экспериментально показано, что получаемый в результате термической обработки материал обладает наилучшими свойствами при оптимальных условиях спекания и кристаллизации при температуре первой стадии 850 °C с выдержкой в течение 3 часов и температуре второй стадии 1350-1360 °C с выдержкой в течение 1 и 3 часов.

Предполагаемую предельную температуру эксплуатации СКМ оценивали по изменению свойств, определяющих основное назначение СКМ, а именно, предела прочности при статическом изгибе и диэлектрических характеристик.

В рамках федеральной целевой программы ФЦП «Разработка новых керамических радиопрозрачных материалов на основе высокотемпературных оксидов и нитридов, а также технологии их производства для антенных обтекателей ракет различных классов» требованием по показателю предельной температуры эксплуатации разрабатываемого материала являлось значение 1000 °C.

Образцы СКМ испытывали в условиях кратковременного воздействия температуры, для этого их помещали в печь, разогретую до температуры 1000 °C и выдерживали в течение 1 мин. После испытаний определяли предел прочности при статическом изгибе и диэлектрические характеристики и оценивали их изменения (таблица 18). Из результатов видно, что изменения как диэлектрических

характеристик, так и предела прочности при статическом изгибе после высокотемпературного воздействия не происходит, в пределах погрешности их измерения. Это означает, что материал может гарантированно эксплуатироваться до температуры 1000 °С, поскольку при этом значении не происходит деградации его прочностных и диэлектрических характеристик.

Таблица 18 – Диэлектрические характеристики (ε, tgδ) после воздействия температуры Т=1000 °С в течение 1 минуты

№ обр	**ε**		**tgδ x10^4**		**σ $_{изг}$, МП**а	
	Исходные значения	После воздействия Т=1000 °С в течение 1 мин	Исходные значения	После воздействия Т=1000 °С в течение 1 мин	Исходные значения (по 10 образцам)	После воздействия Т=1000 °С в течение 1 мин (по 10 образцам)
1	6,43	6,47	4	6	132,4	122,6
2	5,88	5,91	11	8		
3	6,59	6,59	4	9		

4.4 Разработка технологии получения стеклокерамического материала

Проведенные экспериментальные работы и результаты определения оптимальных технологических параметров режимов, позволили разработать технологию получения нового СКМ материала кордиеритового состава, основанную на методе шликерного литья из водных ВКВС, и состоящую из следующих операций:

- контроль основных материалов;
- подготовка гранулята стекла ОТМ-554;
- приготовление ВКВС из гранулята стекла ОТМ-554
- формование заготовок сырца-полуфабриката;
- сушка (подвялка) заготовок сырца-полуфабриката;
- термическая обработка заготовок сырца-полуфабриката.

Технология получения нового СКМ материала кордиеритового состава заключается в измельчении гранулята стекла в шаровой мельнице при соотношении количества мелющих тел и стекла, равном 4:1, и количестве дистиллированной воды в интервале от 19,5 до 23% от массы стекла, причем 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/см^3 и тониной с остатком на сите 0,063 мм 6,0-12% стабилизируют механическим перемешиванием в течение 20-65 часов. Формование заготовок сырца-полуфабриката осуществляют наливным способом в гипсовые формы. После сушки (подвялки) заготовок сырца-полуфабриката на воздухе при комнатной температуре в течение 3 суток, проводят термическую обработку по двухстадийному режиму: при 850 °С с выдержкой в течение 3 часов, далее при 1350-1360 °С с выдержкой в течение 1 и 3 часов.

С целью апробации разработанной технологии были изготовлены две заготовки модельных оболочек конусной формы высотой 550 мм и диаметром 250 мм. Параметры суспензии при формовании заготовок были следующие: плотность – 2,00 г/см^3, вязкость – 0,18 Па с, pH – 3,04, тонина: T_{63} – 8,63 %,

до 5 мкм – 25,53 %. Однородность структуры материала в оболочках подтверждена такими свойствами как кажущаяся плотность, открытая пористость и диэлектрические характеристики: разброс значений скорости ультразвуковых колебаний (УЗК) по зонам составил не более 0,56 %, разброс значений диэлектрической проницаемости не более 0,60%.

4.5 Выводы по главе 4

С использованием современных методов и аппаратуры проведены исследования процессов спекания и кристаллизации МАС стекла при получении стеклокерамики на его основе. В результате исследований установлены закономерности кристаллизации МАС стекла при фазообразовании и формировании микроструктуры, придающих стеклокерамическому материалу требуемый уровень свойств.

1. Изучено спекание материала при двухстадийной термической обработке в интервале температур второй стадии T_2 от 930 до 1350 °С и при температуре на первой стадии T_1=850 °С. Полное спекание образцов завершается при температурах 1350-1360 °С, соответствующих размягчению остаточной стеклофазы и растворению наиболее легкоплавких кристаллических фаз, при этом пластической деформации образцов не наблюдается. В процессе термической обработки наблюдаются изменения линейных и объемных размеров образцов, которые сопровождаются возрастанием их плотности и снижением пористости.
2. Спекание материала осуществляется по механизму объемного массопереноса за счет вязкого течения. Энергия активации спекания сырца-полуфабриката, полученного из суспензии МАС стекла, составляет 110 ккал/моль.
3. Установлено, что в интервале температур T_2=1300-1350 °С преобладающими кристаллическими фазами являются индиалит и рутил, сопутствующие фазы представлены в виде муллита, а также кристобалита кубической и тетрагональной

модификаций. При температурах $T_2 \geq 1330$ °С в незначительных количествах в виде следов имеется кристобалит тетрагональной модификации.

4. Показано, что характерная микроструктура СКМ, полученного в двухстадийном режиме термической обработки в указанных условиях, представлена плотной матрицей зерен с хорошо развитой морфологией и равномерно распределенными порами размером ~ 5-35 мкм, объемная доля которых составляет 1,9-2,9%. На внутренней поверхности пор равномерно распределены игольчатые зерна, содержащие рутил, TiO_2, объемная доля которых составляет 4,7-6,9%.

5. Показано, что при оптимальных условиях термической обработки формируются необходимая фазовая структура и микроструктура материала, и могут быть получены образцы СКМ с высоким уровнем свойств: кажущейся плотностью 2,63-2,67 г/см^3, что соответствует 97-99% от теоретической, водопоглощением менее 0,1%, пределом прочности при статическом изгибе 102-148 МПа, диэлектрической проницаемостью 6,05-6,74 и тангенсом угла диэлектрических потерь не более 0,0016, определенных при 20 °С.

ГЛАВА 5 РАЗРАБОТКА ТЕХНИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ НА СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ ОТМ-361

5.1 Испытания образцов материала и разработка технических условий на стеклокерамический материал

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

Образцы СКМ, предназначенные для проведения испытаний с целью определения основных физико-механических свойств СКМ, были изготовлены в соответствии с разработанной технологией. Изготовление образцов необходимых геометрических размеров выполняли по чертежам в соответствии с требованиями методик испытаний.

Испытания образцов и определение свойств материала ОТМ-361 проводили по методикам, действующим на предприятии, разработанным в соответствии с государственными стандартами, представленными в таблице 19.

Таблица 19 - Методики испытаний образцов материала

Наименование показателя	Государственные стандарты
Плотность кажущаяся, водопоглощение	ГОСТ 2409-95
Предел прочности при статическом изгибе при температуре: 20 ˚С и от 20 до 1200 ˚С	ОСТ 110309-86
Ударная вязкость	ГОСТ 11067-2013
Модуль упругости	ГОСТ 9900-2013
Коэффициент теплопроводности	ГОСТ Р 57943-2017
Удельная теплоемкость	-
Коэффициент температуропроводности	ГОСТ Р 57943-2017
Температурный коэффициент линейного расширения	ГОСТ 10978-83
Диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь при температуре: 20 ˚С и от 20 до 1000 ˚С	ГОСТ Р 8.623-2015

В таблице 20 приведены основные свойства СКМ ОТМ-361, включенные в разработанные технические условия на материал, ТУ 1-596-493-2012.

Таблица 20 – Свойства СКМ ОТМ-361

Наименование показателя	Значение показателя
1	2
1 Плотность кажущаяся, кг/м^3	2515-2650
2 Водопоглощение, %, не более	0,1
3 Предел прочности при статическом изгибе, среднее значение, не менее, МПа при температуре:	
20 °С	122
1000 °С	110
4 Модуль упругости статический при температуре 20 °С, среднее значение не менее, МПа	8,5·10^4
5 Ударная вязкость, среднее значение не менее, кДж/м^2	1,8
6 Температурный коэффициент линейного расширения (средний), α 10^7 К$^{-1}$, не более, в интервале температур:	
от 20 до 200 °С	26
от 20 до 1000 °С	33
7 Коэффициент теплопроводности, Вт/м К не более, при температуре:	
20 °С	4,37
100 °С	3,83
200 °С	3,48
300 °С	3,30
400 °С	3,19
500 °С	3,10
600 °С	3,05
700 °С	3,01
800 °С	2,97
900 °С	2,94
1000 °С	2,90
8 Удельная теплоемкость, кДж/(кг К) не более, при температуре:	
20 °С	0,92
100 °С	0,98
200 °С	1,05
300 °С	1,11
400 °С	1,18
500 °С	1,22
600 °С	1,27
700° С	1,31
800 °С	1,33
900 °С	1,36
1000 °С	1,39

1	2
9 Коэффициент температуропроводности, а, мм^2/ с, не более, при температуре:	
20 °С	2,05
100 °С	1,69
200 °С	1,44
300 °С	1,29
400 °С	1,18
500 °С	1,10
600 °С	1,05
700 °С	1,00
800 °С	0,97
900 °С	0,94
1000 °С	0,91
10 Относительная диэлектрическая проницаемость при частоте f=10^{10} Гц и температуре 20 °С	6,4 – 6,85
11 Увеличение диэлектрической проницаемости при частоте f=10^{10} Гц в интервале температур от 20 до 1000 °С, %, не более	2
12 Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте f=10^{10} Гц в вакууме, tgδ·10^4, при температуре:	
20 °С	≤ 11
1000 °С	≤ 120

В таблице 21 представлены свойства СКМ ОТМ-361 по ТУ 1-596-493-2012 в сравнении со свойствами кордиеритовых ситаллов-аналогов и сподуменовых ситаллов, использующихся за рубежом для изготовления антенных обтекателей.

Таблица 21 – Основные свойства СКМ для антенных обтекателей

Наименование показателей	Значение показателей				
	Стекло-керамика ОТМ-361	Кордиеритовые ситаллы		Сподуменовые ситаллы	
		Пирокерам 9606 (США)	АС-370 (Украина)	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	$8{,}9\cdot10^4$	$12{,}3\cdot10^4$	$13{,}2\cdot10^4$	8,8	9,0
ТКЛР, $\alpha\cdot10^7$, $К^{-1}$(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, tg δ (f=10^{10} Гц, 20 °С)	≤ 0,0011	0,0002	0,0012	-	0,015

По представленным данным видно, что свойства разработанной стеклокерамики ОТМ-361 соответствуют уровню свойств лучших кордиеритовых ситаллов радиотехнического назначения: Пирокерама 9606 (США) и АС-370 (Украина), изделия из которых производятся по традиционной стекольной технологии.

Стеклокерамический материал ОТМ-361 пригоден для разработки технологии получения радиопрозрачных оболочек антенных обтекателей для современных высокоскоростных ракет различных классов.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Научно обоснована и экспериментально показана возможность получения СКМ кордиеритового состава по керамической технологии методом шликерного литья из водных ВКВС с последующим спеканием и кристаллизацией.

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

- использование электролитов в виде соляной кислоты и аммиака позволяет получить ВКВС с удовлетворительными литейными характеристиками и изготавливать образцы небольших размеров, но эти суспензии не пригодны 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/см^3, вязкость 0,18-0,27 Па·с, тонина помола T_{63} 6-12 %.

3. Исследовано влияние температурно-временных условий термической обработки на спекание и фазообразование, происходящие в МАС системе при получении стеклокерамики, изучена ее микроструктура. Оптимальные условия для получения материала создаются при двухстадийной термической обработке при температуре первой стадии T_1=850 °С с выдержкой τ_1=3 часа, и температуре второй стадии в интервале T_2=1350-1360 °С с выдержкой в течение τ_2=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/см^3, 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.

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

ВКВС	Высококонцентрированные керамические вяжущие суспензии
СКМ	Стеклокристаллический материал
МАС	Магнийалюмосиликатный (ая) состав (система)
ИП	Ионный потенциал
$\tau_{стаб}$	длительность стабилизации суспензии
$\eta_{сусп}$	вязкость суспензии
$\rho_{сусп}$	плотность суспензии
W	влажность суспензии (водопоглощение материала)
W_x	доля химически связанной жидкости
T_{63}	тонина помола (остаток на сите № 0,063)
до 5 мкм	количество частиц твердой фазы размером до 5 мкм
C_V	объемная доля твердой фазы в суспензии
$\Delta\rho_{мт}$	эффективная плотность мелющих тел
$\rho_{каж}^{с}$	кажущаяся плотность сырца-полуфабриката
$П_{общ.}^{с}$	общая пористость сырца-полуфабриката
$П_{откр.}^{м}$	открытая пористость материала
$\rho_{каж}^{м}$	кажущаяся плотность материала

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Саркисов, П.Д. Стеклокристаллические материалы в структуре современного материаловедения/П.Д. Саркисов, Н.Ю. Михайленко, Л.А. Орлова//Стекло и керамика – 2003. – №9. – С.8-13.

2. Саркисов, П.Д. Современное состояние вопроса в области технологии и производства ситаллов на основе алюмосиликатных систем. Стеклообразование, кристаллизация и фазообразование при получении стронций-анортитовых и цельзиановых ситаллов/П.Д. Саркисов, Л.А. Орлова, Н.В. Попович, Н.Е. Щеголева, Ю.Е. Лебедева, Д.В. Гращенков//Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2011. – №8. – С.17-24.

3. Суздальцев, Е.И. Анализ существующих радиопрозрачных огнеупорных материалов, композиций и технологий для создания обтекателей скоростных ракет. Часть I. Анализ уровня показателей свойств и предельных возможностей радиопрозрачных огнеупорных неорганических материалов/Е.И. Суздальцев, Д.В. Харитонов, А.А. Анашкина//Новые огнеупоры. – 2010. – №6. – С.45-49.

4. Суздальцев, Е.И. Анализ существующих радиопрозрачных огнеупорных материалов, композиций и технологий для создания обтекателей скоростных ракет. Часть II. Сравнительный анализ основных свойств материалов, используемых для создания головных обтекателей ракет/Е.И. Суздальцев, Д.В. Харитонов, А.А. Анашкина//Новые огнеупоры. – 2010. – №7. – С.38-44.

5. Геодакян, Д.А. Термостойкие керамические композиции. I. Постановка задачи/Д.А. Геодакян, А.М. Симонян, С.В. Степанян, К.Д. Геодакян//Огнеупоры и техническая керамика. – 2006. – №8. – С.2-7.

6. Геодакян, Д.А. Термостойкие керамические композиции. II. Компоненты составляющие тугоплавкую основу/Д.А. Геодакян, А.А. Ханамирова, С.В. Степанян, К.Д. Геодакян//Огнеупоры и техническая керамика. – 2008. – №5. – С.7-13.

7. Геодакян, Д.А. Термостойкие керамические композиции. III. Добавки снижающие ТКЛР/Д.А. Геодакян, Б.В. Петросян, Э.Г. Погосян, К.Д. Геодакян//Огнеупоры и техническая керамика. – 2008. – №11. – С. 22-26.

8. Геодакян, Д.А. Термостойкие керамические композиции. IV. Корунд-эвкриптитовая керамика/Д.А. Геодакян, А.К. Костанян, Б.В. Петросян, Э.Г. Погосян, К.Д. Геодакян//Огнеупоры и техническая керамика. – 2009. – №10. – С. 19-24.

9. Суздальцев, Е.И. Состояние работ в области синтеза радиопрозрачных материалов и перспективы создания новых композиций с улучшенными радиотехническими характеристиками/Е.И. Суздальцев, Д.В. Харитонов, А.В. Дмитриев//Конструкции из композиционных материалов. – 2008. – № 8. – С.45-52.

10. Бобкова, Н.М. Композиционные материалы на основе ситаллизирующегося стекла и технических оксидов алюминия и титана/ Н.М. Бобкова, С.Е. Баранцева, С.А. Гайлевич, О.Н. Вьяль//Стекло и керамика. – 1994. – №11-12. – С. 3-5.

11. Pat. 2012/0058876 A1 US/Crystallized glass with negative coefficient of thermal expansion and method for manufacturing the same/Kim Taeheung, Yoon Duck Ki, Kang Taek Lee; Mar. 8.2012.

12. Pat. 6248678 B1 US/Low expansion glass-ceramics/Linda R. Pinekney ; Jun. 19.2000.

13. Pat. 6689704 B2 US/Glass material and glass ceramic product/Takashi Ota, Kazutoshi Tohyama, Masashi Fukuyama; Feb. 10.2004.

14. Pat. 5922271 US/Metod for the manufacture of dense-sintered glass ceramic moldings/Wolfgang Semar, Janusz Zborowski, Wolfgang Pannhorst, Waldemar Weinberg; Jul. 13.1999.

15. Патент 2263086 RU/Радиопрозрачный материал для антенного обтекателя/Каблов Е.Н., Щетанов Б.В.; Берсенев А.Ю., Максимов В.Г. Патентообладатель: ФГУП «ВИАМ», 27.10.2005.

16. Pat. 5627542 US/Metod for the manufacture of dense-sintered glass ceramic moldings/Wolfgang Semar, Janusz Zborowski, Wolfgang Pannhorst, Waldemar Weinberg; Jul. 13.1999.

17. Pat. 4464475 US/Glass-ceramic articles containing osumilite/George H. Beall, Augustin M. Chirino, Kenneth Chyung, Francis W. Martin; Aug. 7.1984.

18. Патент 2393124 RU/Стеклокристаллический материал для СВЧ-техники/Ашурбейли И.Р., Быховцева Н.С.; Мороз А.И., Никулин В.Х. и др. Патентообладатель: ООО «ФазАр», 27.06.2010.

19. Pat. 4575493 US/Low expansion, multiband transmitting glasses and glass-ceramics/Harry W. Rauch; Mar. 11.1986.

20. Corning develops new ceramic material. Bull. Amer. Ceram. Soc., 1957. – Vol.36. – p. 279-280. [Электронный ресурс] – Режим доступа: https://bulletin-archive.ceramics.org/is-cacheable/1605850181652/ucuor2.pdf.

21. Безбородов, М.А. Стеклокристаллические материалы (синтез, составы, строение, свойства)/М.А. Безбородов. – Мн.: Наука и техника, 1982. – 256 с.

22. Химическая технология стекла и ситаллов//под ред. Н.М. Павлушкина. – М.: Стройиздат, 1983. – 432с.

23. Кичкайло О.В. Литийсодержащая термостойкая керамика (обзор)/ О.В. Кичкайло, И.А. Левицкий//Стекло и керамика. – 2005. – №6. – С. 26-31.

24. Патент (11)2374190 RU/Стеклокристаллический материал/Алексеева Л.А., Келина Р.П., Самсонов ВИ.; Патентообладатель: ФГУП «ОНПП «Технология», 27.11.2009.

25. ТУ 5961-088-04882451-2004 АО «Институт стекла»/[Электронный ресурс] – Режим доступа:https://glassinfo.ru/index.php?page=departament2.

26. Кретов, Ю.Л., Гимаев, Б.Д. Синтез и свойства термостойкой керамики на основе Al2O3 с добавлением MgO/Сборник докладов XX международной научно-практической конференции «Современные техника и технологии». в 3т. Т.2/Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. – с.47-48.

27. Геодакян, Д.А. Термостойкие муллитовые композиции/Д.А. Геодакян, Б.В. Петросян, Р.В. Исраелян, К.Д. Геодакян//Огнеупоры и техническая керамика. – 2010. – № 4-5. – С. 37-40.

28. Геодакян, Д.А. Термостойкие композиции на муллит-корундовой основе/ Д.А. Геодакян, Б.В. Петросян, О.А. Алексанян, К.Д. Геодакян//Огнеупоры и техническая керамика. – 2010. – № 6. – С. 37-40.

29. Петров, В.П. Волластонит/ В.П. Петров, Е.Д. Белянкина, М.А Лицарев., [и др.]– М.: Наука, 1982. – 107 с.

30. Pat. 6627565 B1 US/Crystallized glass substrate for information recording medium/ Xuelu Zou, Katusuaki Uchida; Sep. 30.2003.

31. Pat. 6624101 B1 US/Glass-ceramic composition for recording disk substrate/Hideki Nagata, Toshiharu Mori, Hiroshi Yuki; Sep. 23.2003.

32. Pat. 6583077 B1 US/Glass-ceramic composition for recording disk substrate/Hideki Nagata, Toshiharu Mori, Hiroshi Yuki; Jun. 24.2003.

33. Pat. 6495480 B1 US/Glass-ceramic substrate for an information storage medium/Naoyuki Goto; Dec. 17.2002.

34. Pat. 6458730 B1 US/Glass-ceramic substrate for an information storage medium/Naoyuki Goto; Oct. 1.2002.

35. Pat. 6429160 B1 US/High rigidity glass-ceramic substrate/Kousuke Nakajima, Junko Ishioka, Katsuhiko Goto; Aug. 6.2002.

36. Pat. 6294490 B1 US/Crystallized glass for information recording medium, crystallized glass substrate, and information recording medium using the crystallized glass substrate/Xuelu Zou, Kouji Azegami; Sep. 25.2001.

37. Pat. 6649549 B2 US/Glass composition for crystallized glass/Hideki Nagata, Hiroshi Yuki, Toshiharu Mory; Nov. 18.2003.

38. Pat. 6645889 B2 US/Glass composition for crystallized glass/Hideki Nagata, Hiroshi Yuki, Toshiharu Mory; Nov. 11.2003.

39. Патент 2393124 RU/Стеклокристаллический материал для СВЧ-техники/Ашурбейли И.Р., Быховцева Н.С.; Патентообладатель ООО «ФазАР», 27.06.2010.

40. Pat. 5968857 US/Glass-ceramics/Linda R. Pinekney; Oct. 19.1999.

41. Guignard, M. Environment of titanium and aluminum in a magnesium alumino-silicate glass/M. Guignard, L. Cormier, V. Montouillout, N. Menguy, D. Massiot, A. Hannon//Journal of Phisics: Condensed Matter. – 2009. – V. 21. – P. 1-10.

42. Beall, G.H. Nanophase glass-ceramics/G.H. Beall, L.R. Pinckney//J. Amer. Cer. Soc. – 1999. – V. 82. – P. 5-16.

43. Pat. 6.774.072 B2 US/Crystallied glass for information recording medium, crystallized glass substrate, And information recording medium using the crystallized glass substrate/Xuelu Zou, Kouji Azegami; Aug. 10.2004.

44. Zanotto E.D. Future for glass-ceramics/E.D. Zanotto, A Bright//American ceramic society bulletin. – 2010. – V. 89. – № 8. – P. 19-27.

45. Pat. 6.627.566 B1 US/Substrate for information recording medium and magnetic recording medium composed of crystallized glass/Xuelu Zou; Sep. 30.2003.

46. Патент 2498953 RU/Стеклокристаллический материал для СВЧ-техники/Гавриленко И.Б., Ерузин А.А.; Патентообладатель ООО "Центр обслуживания и информации", 20.11.2013.

47. Торопов, Н.А. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник т.3/Н.А.Торопов, В.П. Барзаковский, В.В. Лапин, Н.Н. Купцева, А.Н. Бойкова. – издательство «Наука», 1972. – 274 с.

48. Горшков, В.Г. Вяжущие, керамика и стеклокристаллические материалы. Структура и свойства. Справочное пособие/В.Г. Горшков, В.Г. Савельев, А.В. Абакумов – М.: Стройиздат, 1994. – 584 с.

49. Pat. 7842370 B2 US/Cordierite ceramic and method for manufacturing the same/Yohei Ono, Satoshi Yamazaki, Yuli Katsada ; Nov. 30.2010.

50. Pat. 4221578 US/Method of making controlled-pore silica structures for high temperature insulation/Robert D. Shoup, William J. Wein; Sep. 9.1980.

51. Аввакумов, Е.Г. Кордиерит – перспективный керамический материал/Е.Г. Аввакумов, А.А Гусев. – Новосибирск: Издательство СО РАН, 1999. – 166 с.

52. Pat. 7465687 B2 US/Tough cordierite glass-ceramics/George Hasley Beall; Dec. 16.2008.

53. Патент 2393124 RU/Стеклокристаллический материал для СВЧ-техники/Ашурбейли И.Р., Быховцева Н.С.; Мороз А.И., Никулин В.Х. и др. Патентообладатель: ООО «ФазАр», 27.06.2010.

54. Pat. 2007/0281850 US/Tough cordierite glass-ceramics/George Hasley Beall; Dec. 06.2007.

55. Pat. 7300896 US/Glass ceramic and method of producing the same/Oct. 27.2007.

56. Pat. 7015161 US/Substrate for information recording medium and magnetic recording medium composed of crystallized glass/Mar. 21.2006.

57. Pat. 6627567 US/Glass with high proportion of zirconium-oxide and its uses /Sep. 30.2003.

58. Pat. 7264894 US/Crystallized glass for information recording medium/Sep. 04.2007.

59. Pat. 8.404.350 B2 US/Highly transparent impact – resistant glass ceramic/Thilo Zachau, Friedrich Siebers; Mar. 26.2013.

60. Pat. 8.338.318 B2 US/Glass ceramic armor material/Friedrich Siebers, Hans-Juergen Lemke; Dec. 25.2012.

61. Патент 2314272 RU/Стеклокристаллический материал/Алексеева Л.А., Келина Р.П.; Патентообладатель: ФГУП «ОНПП «Технология», 10.01.2008.

62. Патент 2440936 RU/Радиопрозрачный стеклокристаллический материал для авиационной техники/Саркисов П.Д., Орлова Л.А.; Патентообладатель: ГОУВПО «РХТУ им. Д.И.Менделеева», 27.01.2012.

63. Патент 2036184 RU/Износостойкий стеклокерамический материал/Бобкова Н.М., Силич Л.М.; Патентообладатель: БТИ им. С.М. Кирова, 27.05.1995.

64. Pat. 7476633 B2 US/β-spodumene glass-ceramik materials and process for making the same/Marie Jacqueline Monique, Philippe Lehuede, Ronald Leroy Stewart; Jan. 13.2009.

65. Патент 2448918 RU/Стеклокристаллический материал для напольной и облицовочной плитки/Скрипышова Н.К., Луценко А.В.; Патентообладатель: ГОУВПО «ТГАСУ», 27.04.2012.

66. Уварова, Н.Е. Высокотемпературные радиопрозрачные материалы: сегодня и завтра/Н.Е. Уварова, Д.В. Гращенков, Н.В. Исаева, Л.А. Орлова, П.Д. Саркисов//Научно-технический сборник ВИАМ. – 2010. – №1. – С.16-21.

67. Суздальцев, Е.И. Радиопрозрачные, высокотермостойкие материалы XXI века/Е.И. Суздальцев//Огнеупоры и техническая керамика. – 2002. – №3. – С.42-49.

68. Шнейдерман, Я.А. Новые материалы для антенных обтекателей сверхзвуковых самолетов и ракет/Я.А. Шнейдерман//Зарубежная радиоэлектроника. – 1971. – №2. – С. 79-113.

69. Ивахненко, Ю.А. Высокотемпературные радиопрозрачные керамические композиционные материалы для обтекателей антенн и других изделий авиационной техники (обзор) [Электронный ресурс]/ Ю.А. Ивахненко, Н.М. Варрик, В.Г. Максимов//Электронный научный журнал «Труды ВИАМ». – 2016. – Режим доступа: http://www.viam-works.ru/ru/articles?art_id=957.

70. Pat. 5103239 US/Silicon nitride articles with controlled multi-density regions/07.04.1992.

71. Современные технологии производства [Электронный ресурс] – Режим доступа: http://extxe-com.turbopage.org/turbo/extxe.com/s/14726/keramicheskie-materialy/.

72. Pat. 5573986 US/Electromagnetic window/12.11.1996.

73. Pat. 4304870 US/Ablative-resistant dielectric ceramic articles/08.12.1981.

74. Pat. 4666873 US/Aluminum nitride-boron nitride composite article and method of making same/19.05.1987.

75. Pat. 5891815 US/Silica, boron nitride, aluminum nitride, alumina composite, article and method of making the same/06.04.1999.

76. Максимов, В.Г. Исследование высокотемпературной ползучести в полидисперсной керамике муллит-оксид циркония/В.Г. Максимов, Д.В. Гращенков, В.А. Ломовской [и др.]//Стекло и керамика. – 2014. – №5. – С. 36-40.

77. Максимов, В.Г. Исследование высокотемпературной ползучести в полидисперсной керамике на основе муллита, упрочненного диоксидом циркония/В.Г. Максимов, Д.В. Гращенков, В.А. Ломовской [и др.]//Вестник РФФИ. – 2015. – №1 (85). – С. 47-53.

78. Варрик, Н.М. Оксид-оксидные композиционные материалы для газотурбинных двигателей (обзор) [Электронный ресурс]/Н.М. Варрик, Ю.А. Ивахненко, В.Г. Максимов//Электронный научный журнал «Труды ВИАМ». – 2014. – Режим доступа: http://www.viam-works.ru/ru/articles?art_id=694.

79. Pat. 5895767 US/Crystallized glass and metod for manufacturing the same/Katsuhiko Yamaguchi; Apr. 20.1999.

80. Pat. 7645714 B2 US/Crystallized glass and metod for producing crystallized glass/Yasuyuki Kawshima, Naoyuki Goto; Jan. 12.2010.

81. Pat. 8257831 B2 US/Glass-ceramics/Toshitaka Yagi; Sep. 4.2012.

82. Pat. 2013/0274085 A1 US/White, opaque β-spodumene/rutile glass-ceramic articles and methods for making the same/George Hasley Beall, Marie Jacqueline Monique, George Owen Dale; Oct. 17.2013.

83. Красюк, В.Н. Бортовые антенны гиперзвуковых летательных аппаратов: учеб. пособие/В.Н. Красюк. СПб. СПбГААП, 1994. – 216 с.

84. Лисачук, Г.В. Перспективные радиопрозрачные керамические материалы для ракетной и космической техники/Г.В. Лисачук, Р.В. Кривобок, А.В. Захаров, Е.Ю. Федоренко, Ю.Д. Трусова//Весник НТУ «ХГП». – 2014. – №28 – С. 72-78.

85. Красюк, В.Н. Бортовые антенны гиперзвуковых летательных аппаратов: учебное пособие/В.Н.Красюк – СПб. СПбГААП, 1994. – 216 с.

86. Суздальцев, Е.И. Материалы антенных обтекателей/ Е.И. Суздальцев//Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2006. – №3. – С. 15-18.

87. Патент 2326094 RU/Способ изготовления антенного обтекателя из стеклокерамики литийалюмосиликатного состава/Суздальцев Е.И., Харитонов Д.В.; Патентообладатель: ФГУП «ОНПП «Технология», 10.06.2008.

88. Чайникова, А.С. Современное состояние разработок в области радиопрозрачных кордиеритовых ситаллов/А.С. Чайникова, М.В. Воропаева, Л.А. Алексеева, Л.А. Орлова, В.И. Самсонов//Авиационные материалы и технологии. – 2014. – №S6. – С.45-51.

89. Orlova, L.A. High-temperature Resistant Glass-ceramics Based on Sr-anorthite and Tialite Phases/L.A. Orlova, N.V. Popovich, N.E. Uvarova//Ceramics International. – 2012. – V. 38. – №8. – P. 6629-6634.

90. Чайникова, А.С. Технологические аспекты создания радиопрозрачных стеклокристаллических материалов на основе высокотемпературных алюмосиликатных систем (обзор)/ А.С. Чайникова, М.Л. Ваганова, Н.Е. Щеголева, Ю.Е. Лебедева//Труды ВИАМ. – 2015. – №11. – С.26-39.

91. Yun Mo Sung. Influence of Various Heating Procedures on the Sintered Density of Sr-ceisian Glass-ceramic/Yun Mo Sung, Woo Chul Kwak//Journal of Materials Science Letters. – 2002 – V. 21 – № 11. – P. 841-843.

92. Yun Mo Sung. Crystallization characteristics of SrO-Al_2O_3-SiO_2-B_2O_3 glass/Yun Mo Sung//Journal of materials science letters. – 2001. – V. 20. – P. 2235-2237.

93. Соловьев, В.И. Перспективы развития порошковой технологии/В.И. Соловьев, Е.С. Ахлестин, Э.П. Сысоев [и др.]//Стекло и керамика. – 1992. – №3. – С. 12-14.

94. Yun Mo Sung. The role of precursor nuclei in the crystallization of alumosilicate glasses/Yun Mo Sung, Jong-Sub Lee, Kee-Chun Shin//Journal of materials science letters. – 2000. – V. 19. – P. 675-677.

95. Patzig, C. Zr coordination change during crystallization of MgO-Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2 glass ceramics/C. Patzig, T. Hoche, Y. Hu, H. Ikeno, M. Krause//Journal of Non-Crystalline Solids. – 2014. – № 384. – P. 47-54.

96. Fernandes H.R. The role of P_2O_5, TiO_2 and ZrO_2 as nucleating agents on microstructure and crystallization behavior of lithium disilicate-based glass/

H.R. Fernandes, D.U. Tulyaganov, J.M.F. Ferreira//Journal of materials science. – 2013. – № 48. – P. 765-773.

97. Pat. 8394732 US/Sintered cordierite glass-ceramic bodies/ 12.03.2013.

98. Тыкачинский, И.Д. Проектирование и синтез стекол и ситаллов с заданными свойствами/И.Д. Тыкачинский – М.: Стройиздат, 1977. – 144 с.

99. Бережной, А.И. Ситаллы и фотоситаллы/А.И. Бережной – М.: Мир, 1981. – 461 с.

100. Ходаковская, Р.Я. Катализированная кристаллизация стекла. Сб. научн. тр./Р.Я. Ходаковская –М.: Издательство МПСМ СССР, 1986. – С.75-79.

101. Павлушкин, Н.М. Основы технологии ситаллов/Н.М. Павлушкин – М.: Стройиздат, 1979. – 536 с.

102. Бобкова, Н.М. Общая технология силикатов/Н.М. Бобкова, Е.М. Дятлова, Т.С. Куницкая – Минск.: Высш. шк., 1987. – 288 с.

103. Кривошапкина Е.Ф. Микропористая керамика кордиеритового состава на основе природного сырья/Е.Ф. Кривошапкина, П.В. Кривошапкин, Б.Н. Дудкин//Известия Коми научного центра УрО РАН. – 2011. – Выпуск 3(7). – С.27-32.

104. Анциферов, В.Н. Проницаемая кордиеритовая керамика с нано- и микропористостью/В.Н. Анциферов, И.А. Борисова, И.Р. Зиганьшин [и др.]//Огнеупоры и техническая керамика. – 2008. –№4. – С.7-11.

105. Гузман, И.Я. Химическая технология керамики/И.Я. Гузман. – М.: ООО РИФ «Стройматериалы», 2003. – 496 с.

106. Красный, Б.Л. Исследование технологии горячего литья для формирования высокопористой проницаемой тонкостенной керамики/ Б.Л. Красный, В.А. Черников//Новые огнеупоры – 2015. – №10. – С.36-38.

107. Pat. DE19622522C1. Verfahren zur Herstellung von dichtgesinterten Glaskeramik-Formkorpern.Wolfgang Dr Ing Semar, Janucz Dr Ing Zborowski. – 22.01.1998.

108. Сулименко, Л.М. Общая технология силикатов/Л.М. Сулименко – М.: ИНФРА-М, 2012. – 232 с.

109. Пивинский, Ю.Е. Кварцевая керамика/Ю.Е. Пивинский, А.Г. Ромашин – М.: Металлургия, 1974. – 264 с.

110. Суздальцев, Е.И. Синтез высокотермостойких, радиопрозрачных стеклокерамических материалов и разработка технологии изготовления на их основе обтекателей летательных аппаратов. Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук (05.17.11)/Суздальцев Евгений Иванович. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2002. – 431 с.

111. Химическая технология керамики и огнеупоров/Под общ. ред. акад. АН УССР П.П. Будникова и д.т.н. проф. Д.И. Полубояринова. – М.: Издательство литературы по строительству, 1972.

112. Pat. 2013/050889 A1 WO/A glass-ceramic material and its production method/Emrah Dolekcekic; 11.04.2013.

113. Pat. 5508236 A1 US/Ceramic glass composition/Joseph F. Chiang, Pinzhen Chen, You-wu Xu; Apr. 16.1996.

114. Патент 2169712 RU/Высокопрочный ситалл и способ его получения/Халиев В.Д., Андроханов А.А., Меркулов Ю.Ю. и др.; Патентообладатель: Халиев В.Д., Андроханов А.А., Меркулов Ю.Ю. и др.

115. Патент 2236389 RU/Способ получения изделий из стеклокерамического материала литийалюмосиликатного состава/Суздальцев Е.И., Харитонов Д.В.; Патентообладатель: ФГУП «ОНПП «Технология», 20.09.2004.

116. Патент 2222505 RU/Способ получения изделий из спеченного стеклокерамического материала литийалюмосиликатного состава/Суздальцев Е.И., Рожкова Т.И., Зайчук Т.В. и др.; Патентообладатель: ФГУП «ОНПП «Технология», 27.01.2004.

117. Патент 2170715 RU/Способ получения изделий из спеченного стеклокерамического материала литийалюмосиликатного состава/Суздальцев Е.И., Суслова М.А., Балакина Л.И. и др.; Патентообладатель: ФГУП «ОНПП «Технология», 20.07.2001.

118. Зубехин, А.П. Научные основы спекания в силикатных технологиях/А.П. Зубехин, С.П. Голованова, Е.А. Яценко, Н.Д. Яценко//Техника и технология силикатов. – 2014. – №2. – С.16-19.

119. Хермель, В. Процессы массопереноса при спекании/Хермель В., Кийбак Б., Шатт В. [и др.]; под. ред. Скорохода В.В. – Киев: Наук. Думка, 1987. – 152 с.

120. Бакунов, В.С. Оксидная керамика: Спекание и ползучесть: учебное пособие/В.С. Бакунов, А.В. Беляков, Е.С. Лукин, У.Ш. Шаяхметов. Министерство образования и науки РФ. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2007. – 584 с.

121. Гегузин, Я.Е. Физика спекания/Я.Е. Гегузин – М.: Наука, 1984. – 311 с.

122. Сулименко, Л.М. Общая технология силикатов/Л.М. Сулименко – М.: ИНФРА-М, 2012. – 232 с.

123. Суздальцев, Е.И. Исследование механизма спекания и кристаллизации стеклокерамики литийалюмосиликатного состава/Е.И. Суздальцев, Д.В. Харитонов//Огнеупоры и техническая керамика. – 2003. – №12. – С. 16-21.

124. Химическая технология керамики и огнеупоров/под ред. И.Я.Гузмана. – М.: ООО РИФ «Стройматериалы». – 2005. – 336 с.

125. Галахов, Е.В. Рост зерна при спекании компактов из субмикронных порошков/Е.В. Галахов//Огнеупоры и техническая керамика. – 1997. – №4. – С.18-22.

126. Урьев, Н.Б. Физико-химическая динамика дисперсных систем и материалов. Фундаментальные аспекты, технологические приложения: Учебное пособие/Н.Б.Урьев – Долгопрудный: Интеллект, 2013. – 232 с.

127. Пивинский, Ю.Е. Теоретические аспекты технологии керамики и огнеупоров. Избранные труды. В 2 т. Т.I/Ю.Е. Пивинский – Санкт-Петербург: Стройиздат СПб, – 2003. – 544 с.

128. Суздальцев, Е.И. Исследования по снижению градиента физико-технических свойств в крупногабаритных стеклокерамических заготовках/ Е.И. Суздальцев, Д.В. Харитонов//Огнеупоры и техническая керамика. – 2011. – №6. – С.9-14.

129. Круглицкий, Н.Н. Физико-химические основы регулирования свойств дисперсий глинистых минералов/Н.Н. Круглицкий – Киев: Наукова думка, 1968. – 320 с.

130. Балкевич В.Л. Органические добавки в производстве керамики и огнеупоров/В.Л. Балкевич//Стекло и керамика. – 1980. – №5. – С. 46-51.

131. Малинкина, М.Ю. Добавки для получения качественных пигментных паст/М.Ю. Малинкина, Dr. Nicholas Buethe//Лакокрасочные материалы и их применение. – 2007. – №9. – С.12-18.

132. Дорошенко, А.Г. Влияние дисперсантов на устойчивость ВКВС нанокристаллических порошков $Y_3Al_5O_{12}$/А.Г. Дорошенко, Т.Г. Дейнека, С.В. Пархоменко//Сборник трудов ОАО «Укр. НИИ Огнеупоров им. А.С. Бережного». – 2010. – №110. – С.326-333.

133. Абрамзон, А.А. Поверхностно-активные вещества/А.А. Абрамзон –Л.: Химия, 1981. – 304 с.

134. Тонкая техническая керамика/Под ред. Янагида Х. Пер. с японск. – М.: Металлургия, 1986, 279 с.

135. Кичкайло, О.В. Реологические характеристики шликеров при получении термостойкой литийалюмосиликатной керамики/ О.В. Кичкайло, И.А. Левицкий//Стекло и керамика. – 2017. – №7. – С.37-44.

136. Пивинский, Ю.Е. Разжижающие, пластифицирующие и упрочняющие добавки как эффективные модификаторы в технологии ВКВС и керамобетонов/Ю.Е. Пивинский//Новые огнеупоры. – 2011. – №12. – С. 11-16.

137. Югай, Н.С. Реологические свойства майоликового шликера с разжижающей добавкой на основе полиакрилата натрия/Н.С. Югай, Е.В. Климова//Стекло и керамика. – 2004. – №1. – С.19-21.

138. Шаповалов, Н.А. Разжижение керамического шликера комплексными добавками/Н.А. Шаповалов, А.А. Слюсарь//Стекло и керамика. – 2005. – №8. – С.13-18.

139. Левицкий, И.А. Реологические и технологические свойства шликеров для получения майоликовых изделий/И.А. Левицкий, А.И. Позняк//Химическая технология. – 2018. – №6 том 19. – С.242-248.

140. Пивинский, Ю.Е. Керамические и огнеупорные материалы. Избранные труды. В 2 т. Т.2/Ю.Е. Пивинский – Санкт-Петербург: Стройиздат СПб, 2003. – 688 с.

141. Столярова, А.И. Влияние органоминерального модификатора на реологические свойства глинистых суспензий и керамических шликеров/А.И. Столярова, М.Е. Столяров, И.Н. Сенчакова//Актуальные проблемы естественно-научного образования, защиты окружающей среды и здоровья человека. – 2016. – №4 том 4. – С.347-351.

142. Бессмертный, В.С. Влияние нового трехкомпонентного органоминерального модификатора на реологические свойства глинистых суспензий и керамических шликеров/В.С. Бессмертный, Н.М. Здоренко//Научные ведомости Серия Естественные науки. – 2013. – №3 (146), выпуск 22. – С.134-138.

143. Левицкий, И.А. Реологические свойства шликеров для получения термостойкой литийалюмосиликатной керамики/И.А. Левицкий, О.В. Кичкайло. – Химическая технология и техника: тезисы докладов 81 научно-технической конференции, Минск. – 2017. – 1-12 февраля. – С. 28-29.

144. Климош, Ю.А. Реологические свойства шликеров на основе полиминеральных глин с добавкой электролитов/Ю.А. Климош, И.А. Левицкий //Стекло и керамика. – 2004. – №11. – С.19-22.

145. Mustafa Salih Eygi. An inverstigation on utilization of poly-electrolytes as dispersant for kaolin slurry and its slip casting properties/Mustafa Salih Eygi, Gunduz Atesok//Ceramics International. – 2008. – № 34. – P.1903-1908.

146. Xu Hong Wang. Influence of polyacrylic acid on rheology of SiC suspension and mechanical properties of densified SiC/Xu Hong Wang, Yoshihiro Hirata//CeramicsInternational. – 2005. – № 31. – P.677-681.

147. Пивинский, Ю.Е. Зависимость технологических параметров высококонцентрированных керамических и стекольных вяжущих суспензий

сложных составов от химической природы твердой фазы/Ю.Е. Пивинский, В.И. Онищук, В.А. Дороганов [и др.]//Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2016. – №9. – С. 175-182.

148. Пивинский, Ю.Е. Неформованные огнеупоры: Справочное издание в 2 томах. Т.1. Общие вопросы технологии. 2 изд./Ю.Е. Пивинский – М.: Теплотехник. – 2004. – 448 с.

149. Патент РФ №2366637 Способ получения высокоплотных водных шликеров на основе литийалюмосиликатного стекла. Суздальцев Е.И., Русин М.Ю., Харитонов Д.В., Зайчук Т.В., Ипатова Н.И. Патентообладатель: ФГУП «ОНПП «Технология», 10.09.2009.

150. Разработка промышленной технологии производства радиопрозрачных оболочек для обтекателей высокоскоростных ракет различных классов из новых материалов на основе тугоплавких оксидов и нитридов: отчет по НИР № ТО-2755 В/Суздальцев Е.И. – Обнинск 2014. – 57с.

151. Ивенсен, В.А. Феноменология спекания и некоторые вопросы теории/В.А. Ивенсен. – М.: Металлургия. – 1985. – 247 с.

152. Балкевич, В.Л. Органические добавки в производстве керамики и огнеупоров/ В.Л. Балкевич//Стекло и керамика. – 1980. – №5. – С. 46-51.

153. Пищ, И.В. Влияние разжижающих добавок на реологические свойства керамических шликеров/И.В. Пищ, Ю.А. Климош, Е.В. Габалов//Труды БГТУ Химия и технология неорганических веществ. – 2013. – №3. – С. 106-109.

154. Урьев, Н.Б. Высококонцентрированные дисперсные системы/ Н.Б. Урьев. – М.: Химия, 1980. – 320 с.

155. Суздальцев, Е.И. Исследование механизма спекания и кристаллизации стеклокерамики литийалюмосиликатного состава/Е.И. Суздальцев, Д.В. Харитонов//Огнеупоры и техническая керамика. – 2003. – №12. – С.16-21.

156. Томилов, Г.М. Закономерности уплотнения при спекании стеклообразной двуокиси кремния/Г.М. Томилов, Н.В. Соломин//Неорганические материалы. – 1975. – №1 т.11. – С.125-129.

157. Андрианов, Н.Т. Синтез и спекание кордиеритовых золь-гель порошков на основе различных солей магния/Н.Т. Андрианов, С.Р. Абдель-гавад, Н.В. Зенкова//Стекло и керамика. – 2006. – №12. – С.19-22.

158. Алексеева, Л.А. Синтез ситаллов с комплексом диэлектрических, термических и механических свойств в бесщелочной магнийалюмосиликатной системе/Л.А. Алексеева, Р.П. Келина//Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов. Тезисы XVIII научно-технической конференции. г. Обнинск. – 2007. – С.146.

Приложение А

Утверждаю
Генеральный директор
ОАО «ОНПП «Технология»
О.Н.Комиссар
«____»_____2014 г.

АКТ

ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Патент № 2582146, приоритет от «24» декабря 2014 г.
«Способ изготовления стеклокерамического материала кордиеритового состава»
Авторы: Суздальцев Е.И., Зайчук Т.В., Устинова Ю.С., Вандрай С.Н., Орлов А.А.
Использовано с 2014 г. в лаборатории 12 при изготовлении опытных образцов изделий 51 (ОТИ 1111), что подтверждается технологической инструкцией 596.25000.1507 («Изготовление»).

Формула изобретения: Способ изготовления стеклокерамического материала кордиеритового состава включает измельчение аморфного стекла магнийалюмосиликатного состава мокрым способом до получения водного шликера с плотностью 2,00-2,02 г/см^3, pH=2-4, тониной с остатком на сите 0,063 мм 7-9%, формование заготовок в пористые формы и их термообработку, со скоростью подъема и снижения температуры не выше 500 °С/час, отличающийся тем, что в качестве исходного сырья используют аморфное стекло, измельчение проводят до получения водного шликера с содержанием частиц до 5 мкм – 30-38%, а термообработку осуществляют в 2 стадии: сначала при 850 °С с выдержкой в течение 3 часов, а затем при 1350-1360 °С с выдержкой в течение 2-3 часов.

ВНЕСЕНО:

Начальник сектора 122 _____ (подпись) Т.В. Зайчук _____ (дата)

СОГЛАСОВАНО:

Директор НПК «РПО» – главный конструктор	(подпись)	М.Ю. Русин	(дата)
Начальник ПО-1	(подпись)	В.И. Горгурова	(дата)
Начальник отдела 10	(подпись)	Н.И. Ершова	(дата)
Начальник цеха 19	(подпись)	Д.В. Харитонов	(дата)
Исполнитель	(подпись)	С.Н. Вандрай	(дата)

С началом использования изобретения ознакомлен (-ы):

Автор (-ы):

(подпись)	Е.И. Суздальцев	(дата)
(подпись)	Т.В. Зайчук	(дата)
(подпись)	Ю.С. Устинова	(дата)
(подпись)	С.Н. Вандрай	(дата)
(подпись)	А.А. Орлов	(дата)

Приложение Б

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2566840

СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА КОРДИЕРИТОВОГО СОСТАВА

Патентообладатель(ли): ***Акционерное общество "Обнинское научно-производственное предприятие "Технология" им. А.Г.Ромашина" (АО "ОНПП "Технология" им. А.Г. Ромашина") (RU)***

Автор(ы): ***см. на обороте***

Заявка № **2014120063**

Приоритет изобретения **19 мая 2014 г.**

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации ***01 октября 2015 г.***

Срок действия патента истекает **19 мая 2034 г.**

Заместитель руководителя Федеральной службы по интеллектуальной собственности

Л.Л. Кирий

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** (11) **2 566 840** (13) **C1**

(51) МПК
C03C 10/12 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2014120063/03, 19.05.2014

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
19.05.2014

Приоритет(ы):
(22) Дата подачи заявки: 19.05.2014

(45) Опубликовано: 27.10.2015 Бюл. № 30

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2222505 C1, 27.01.2004. RU 2009101244 A, 27.07.2010. EA 13245 B1, 30.04.2010. US 6995105 B1, 07.02.2006. EP 1920857 B1, 15.02.2012.

Адрес для переписки:
249031, Калужская обл., г. Обнинск, Киевское ш., 15, АО "ОНПП" Технология" им. А.Г. Ромашина"

(72) Автор(ы):
Суздальцев Евгений Иванович (RU),
Зайчук Татьяна Владимировна (RU),
Устинова Юлия Сергеевна (RU),
Вандрай Светлана Николаевна (RU),
Орлов Алексей Анатольевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):
Акционерное общество "Обнинское научно-производственное предприятие "Технология" им. А.Г.Ромашина" (АО "ОНПП "Технология" им. А.Г. Ромашина") (RU)

(54) СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА КОРДИЕРИТОВОГО СОСТАВА

(57) Реферат:

Изобретение относится к производству высокотермостойких радиопрозрачных керамических материалов в бесщелочной магнийалюмосиликатной системе, используемых в изделиях радиотехнического назначения. Способ включает измельчение закристаллизованного стекла магнийалюмосиликатного состава мокрым способом до получения водного шликера, формование заготовок в пористые формы и их термообработку со скоростью подъема и снижения температуры не выше 500°С в час. На стадии измельчения вводят диспергатор в виде натриевой соли полиакриловой кислоты в количестве 1,6-2,0% от объема загружаемой дисперсионной среды, причем измельчение стекла осуществляют до получения водного шликера плотностью ρ=2,06-2,20 г/см^3, pH=8,0-9,5 и тониной с остатком на сите 0,063 мм T_{63}=6-12%. Технический результат заключается в получении отливок плотностью более 2,00 г/см^3 и пористостью не выше 25%, что обеспечивает получение плотного спеченного стеклокерамического материала кордиеритового состава плотностью до 2,60 г/см^3 и пористостью не более 0,06%. 1 табл., 3 пр.

RU 2566840 C1

RU 2566840 C1

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2582146

СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА КОРДИЕРИТОВОГО СОСТАВА

Патентообладатель(ли): ***Акционерное общество "Обнинское научно-производственное предприятие "Технология" им. А.Г. Ромашина" (АО "ОНПП "Технология" им. А.Г. Ромашина) (RU)***

Автор(ы): ***см. на обороте***

Заявка № **2014152580**

Приоритет изобретения **24 декабря 2014 г.**

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации ***30 марта 2016 г.***

Срок действия патента истекает **24 декабря 2034 г.**

Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** (11) **2 582 146** (13) **C1**

(51) МПК
C03C 10/08 (2006.01)
C04B 35/195 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21)(22) Заявка: 2014152580/03, 24.12.2014

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
24.12.2014

Приоритет(ы):
(22) Дата подачи заявки: 24.12.2014

(45) Опубликовано: 20.04.2016 Бюл. № 11

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2522550 C1, 20.07.2014. RU 2223930 C2, 20.02.2004. US 8394732 B2, 12.03.2013. US 5001086 A, 19.03.1991. US 4268311 A, 19.05.1981.

Адрес для переписки:
249031, Калужская обл., г. Обнинск, Киевское ш., 15, АО "ОНПП "Технология" им. А.Г. Ромашина

(72) Автор(ы):
Суздальцев Евгений Иванович (RU),
Зайчук Татьяна Владимировна (RU),
Устинова Юлия Сергеевна (RU),
Вандрай Светлана Николаевна (RU),
Орлов Алексей Анатольевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):
Акционерное общество "Обнинское научно-производственное предприятие "Технология" им. А.Г. Ромашина" (АО "ОНПП "Технология" им. А.Г. Ромашина) (RU)

(54) СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА КОРДИЕРИТОВОГО СОСТАВА

(57) Формула изобретения

Способ изготовления стеклокерамического материала кордиеритового состава включает измельчение стекла магнийалюмосиликатного состава мокрым способом до получения водного шликера с плотностью 2.00-2.02 г/см^3, pH=2-4, тониной с остатком на сите 0.063 мм 7-9%, формование заготовок в пористые формы и их термообработку, со скоростью подъема и снижения температуры не выше 500°C/ч, отличающийся тем, что в качестве исходного сырья используют аморфное стекло, измельчение проводят до получения водного шликера с содержанием частиц до 5 мкм - 30-38%, а термообработку осуществляют в 2 стадии: сначала при 850°C с выдержкой в течение 3 часов, а затем при 1350-1360°C с выдержкой в течение 2-3 часов.

RU 2582146 C1

RU 2582146 C1

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2619570

Способ изготовления стеклокерамического материала кордиеритового состава

Патентообладатель: ***Акционерное общество "Обнинское научно-производственное предприятие "Технология" им. А.Г. Ромашина" (RU)***

Авторы: ***Суздальцев Евгений Иванович (RU), Зайчук Татьяна Владимировна (RU), Устинова Юлия Сергеевна (RU), Вандрай Светлана Николаевна (RU), Орлов Алексей Анатольевич (RU)***

Заявка № **2016103845**
Приоритет изобретения **05 февраля 2016 г.**
Дата государственной регистрации в Государственном реестре изобретений Российской Федерации **16 мая 2017 г.**
Срок действия исключительного права на изобретение истекает **05 февраля 2036 г.**

Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев