

УДК 666.192

*О.В. Зайчук, О.А. Амеліна***ДОСЛІДЖЕННЯ ШЛЯХІВ ПІДВИЩЕННЯ ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИХ ПОКАЗНИКІВ КВАРЦОВОЇ КЕРАМІКИ****ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро**

В роботі досліджено вплив газової атмосфери і температури випалу кварцової кераміки на її фазовий склад і фізико-технічні показники. Встановлено, що спікання дослідної кераміки в середовищі повітря викликає значну кристалізацію кварцового скла вже при температурі понад 1250°C. Утворення кристобалітової фази обумовлює суттєве зростання температурного коефіцієнта лінійного розширення до $(64,3-96,6) \cdot 10^{-7}$ град⁻¹, що негативно позначається на здатності склокераміки опиратись термічним напругам. Показано доцільність здійснення теплової активації спікання кварцової кераміки у відновному середовищі, що дає змогу змістити процес її відчутної кристалізації в область температур понад 1350°C і досягти кращого ефекту спікання без суттєвого погіршення теплофізичних властивостей (температурний коефіцієнт лінійного розширення становить $(13,7-19,4) \cdot 10^{-7}$ град⁻¹). В структурі дослідної кварцової кераміки домінує склофаза і міститься лише невелика кількість кристалічних новоутворень в формі β-кристобаліту. Матеріал, який одержаний при цьому, характеризується комплексом покращених фізико-технічних властивостей, зокрема, низькими значеннями відкритої пористості (3,7–7,2%) і водопоглинання (1,85–3,77%), що обумовлює його високу уявну щільність (1,92–2,00 г/см³) і механічну міцність на стиск (72,3–104,1 МПа).

Ключові слова: кварцова кераміка, помел, шлікер, випал, газове середовище, кристобаліт, склофаза, фізико-технічні властивості.

Вступ

Кварцова кераміка завдяки комплексу унікальних фізико-технічних властивостей широко застосовується в якості вогнетривів, а також при виготовленні виробів спеціального призначення для авіаційної, ракетно-космічної та ядерної техніки. У зв'язку з тим, що кварцову кераміку переважно отримують за керамічною технологією, то її властивості залежать від цілої низки факторів і безпосередньо пов'язані з тими вимогами, що висуваються до конкретного виду виробів. Найбільш важливим параметром матеріалу, який визначає можливість його застосування як конструкційного, є міцність. В той же час, експлуатація спеціальних виробів в умовах великих динамічних навантажень вимагає від матеріалу одночасно високої механічної міцності і термічної стійкості (низький температурний коефіцієнт лінійного розширення – ТКЛР).

В роботах [1,2] наведені результати досліджень границі міцності на стиск кварцової кераміки в залежності від технологічних параметрів

(зернового складу дисперсної фази шлікерів кварцового скла, щільності і пористості вихідних відливок, температури випалу, пористості випалених зразків). Встановлено, що за умови однакової пористості найбільшу міцність мають зразки з дрібнодисперсних шлікерів. Дане явище пояснюється більш компактною упаковкою дрібнозернистих мас з утворенням дрібних пор, у порівнянні з масами більшої зернистості. Наявність великих за розміром пор різко знижує показники міцності, в тому числі і границю міцності на стиск ($\sigma_{ст}$).

Висока пористість (традиційно не менше 7–10%) є основним недоліком виробів з кварцової кераміки, що, в свою чергу, не дозволяє забезпечити їх високі показники міцності. Досягнення ж достатньої щільності матеріалу шляхом підвищення температури спікання (вище 1200°C) ускладнюється протіканням небажаного процесу кристобалітизації, що призводить до значного погіршення, насамперед, ТКЛР. Утворення у складі кварцової кераміки певної

кількості кристобаліту може призвести і до суттєвого зниження міцності чи навіть до руйнування матеріалу, що викликане переходом високотемпературної α -модифікації кристобаліту у низькотемпературну β -форму, який супроводжується суттєвою зміною в об'ємі (близько 5%).

Автори [3,4] вважають, що проблема спікання кварцової кераміки може бути вирішена тільки у випадку використання вихідного напівфабрикату з високою щільністю, який виготовлений з прозорого кварцового скла високої чистоти. При цьому значне ущільнення кераміки відбувається на стадії формування, а висока чистота матеріалу в напівфабрикаті забезпечує його підвищену стійкість до кристалізації. В інших випадках кварцова кераміка характеризується границею міцності на стиск, що переважно не перевищує 60 МПа. При цьому оптимальна температура випалу становить 1200°C. При підвищенні температури до 1250°C значення $\sigma_{ст}$ дещо зростає, але термостійкість знижується вдвічі.

Враховуючи вищезазначене, метою даної роботи було дослідження можливості одержання кварцової кераміки з комплексом покращених фізико-технічних властивостей шляхом розробки принципів спрямованого регулювання її структурою і фазовим складом.

Основна ідея, покладена в основу розробки кварцової кераміки з комплексом покращених фізико-технічних властивостей, базується на уявленні про кварцове скло як нестехіометричну речовину, процес кристалізації якого на думку авторів [5] має, перш за все, хімічну, а не релаксаційно-термодинамічну природу. Кристалізація відбувається, коли система отримує кисень, необхідний для того, щоб міг утворюватись значно більш досконалий в стехіометричному сенсі порівняно з кварцовим склом кристобаліт. Тобто кристобалітизація не відбувається, коли стехіометрична формула SiO_2 не може бути досягнена тим чи іншим способом. Тому в даній роботі дослідженнями передбачена теплова активація спікання кварцової кераміки в захисній атмосфері, що дає змогу змістити процес її відчутної кристалізації в область підвищених температур і досягти кращого ефекту спікання без суттєвого погіршення теплофізичних властивостей.

Методика експерименту

Для одержання кварцової кераміки використовували прозоре кварцове скло у вигляді бою трубок ТОВ "Полтавський завод кварцового скла", яке попередньо подрібнювали в шоковій

дробарці (зазор між рухомою і нерухомою щочками 2 мм). З кварцового скла готували водний шлікер шляхом мокрого помелу у фарфоровому кульовому млині до повного проходу через сито № 0063 з подальшою його стабілізацією впродовж 3 діб. З приготовленого шлікеру (вологість 20–21%) в гіпсові форми відливали зразки у вигляді циліндрів і штабиків. Після розняття форм зразки висушували до залишкової вологості 1%.

Випал зразків здійснювали в силітовій печі як в середовищі повітря, так і в відновній атмосфері. Максимальна температура спікання становила 1250–1450°C з ізотермічним витриманням протягом 1 год. Загальна тривалість нагріву і витримання при максимальній температурі 3–4 год.

При здійсненні експериментальних досліджень були використані стандартні і загальноприйняті методики визначення властивостей склокерамічних матеріалів.

Водопоглинання (В), відкриту пористість (Пв) і уявну щільність (Щу) зразків визначали методом насичення з подальшим зважуванням на повітрі та у воді.

Границю міцності на стиск зразків у вигляді циліндрів ($D=H=25$ мм) визначали на гідравлічному пресі ПСУ-10.

ТКЛР склокераміки визначали за допомогою автоматичного кварцового дилатометра ДКВ-5А.

Кристаллофазовий склад кварцової кераміки вивчали за допомогою рентгенофазового аналізу на дифрактометрі ДРОН-3,0 в $Cu-K_{\alpha}$ випромінюванні.

Результати та обговорення

Нами був досліджений вплив газової атмосфери і температури випалу на фазовий склад кварцової кераміки та її фізико-технічні показники.

Для створення в процесі випалу відновного середовища дослідні зразки поміщали в капсуль, який містив засипку з кварцового піску. Над піщаною засипкою розташовували шар деревного вугілля. Після цього капсуль герметично закривали і ставили в електричну силітову піч випалу. На спечених при температурах 1250–1450°C зразках визначали фізико-технічні показники (водопоглинання, відкриту пористість, уявну щільність, границю міцності на стиск і ТКЛР). Отримані експериментальні залежності наведені в графічному вигляді на рис. 1.

Експериментально встановлено, що спікання чистої кварцової кераміки при температурі

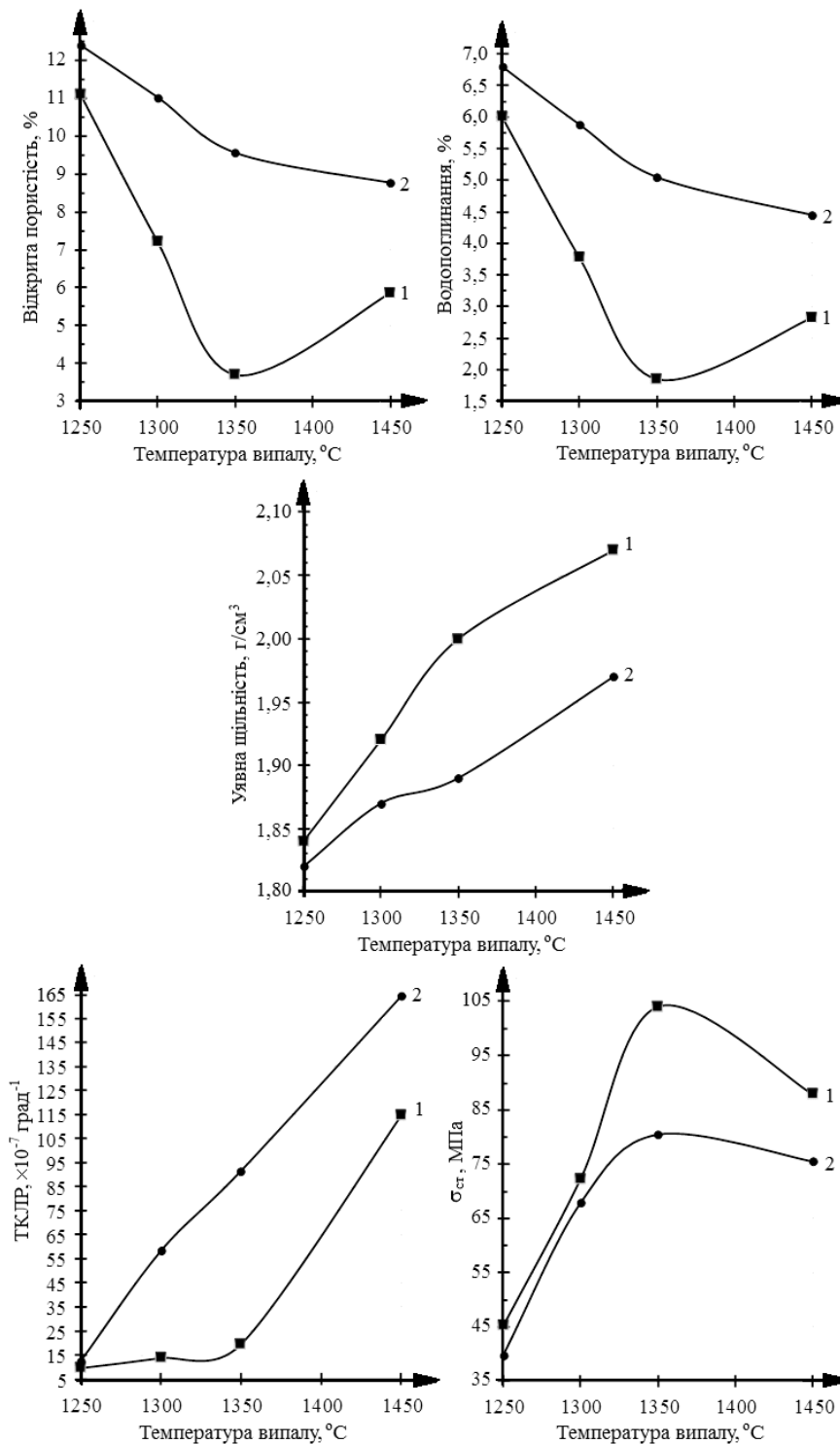


Рис. 1. Залежність фізико-технічних показників кварцової кераміки від температури випалу:
1 – випал зразків у відновному середовищі; 2 – випал зразків у середовищі повітря

1250°C призводить до одержання матеріалу з відкритою пористістю 11,1–12,4%, якій відповідає водопоглинання 6,0–6,8%, а також уявною щільністю 1,82–1,84 г/см 3 . При цьому значення

TKLP матеріалу, який випалений у відновній атмосфері, нижче ($9,5 \cdot 10^{-7}$ град $^{-1}$), а $\sigma_{\text{ср}}$ вище (45,2 МПа) у порівнянні зі зразками, які спікали в середовищі повітря (TKLP= $12,5 \cdot 10^{-7}$ град $^{-1}$,

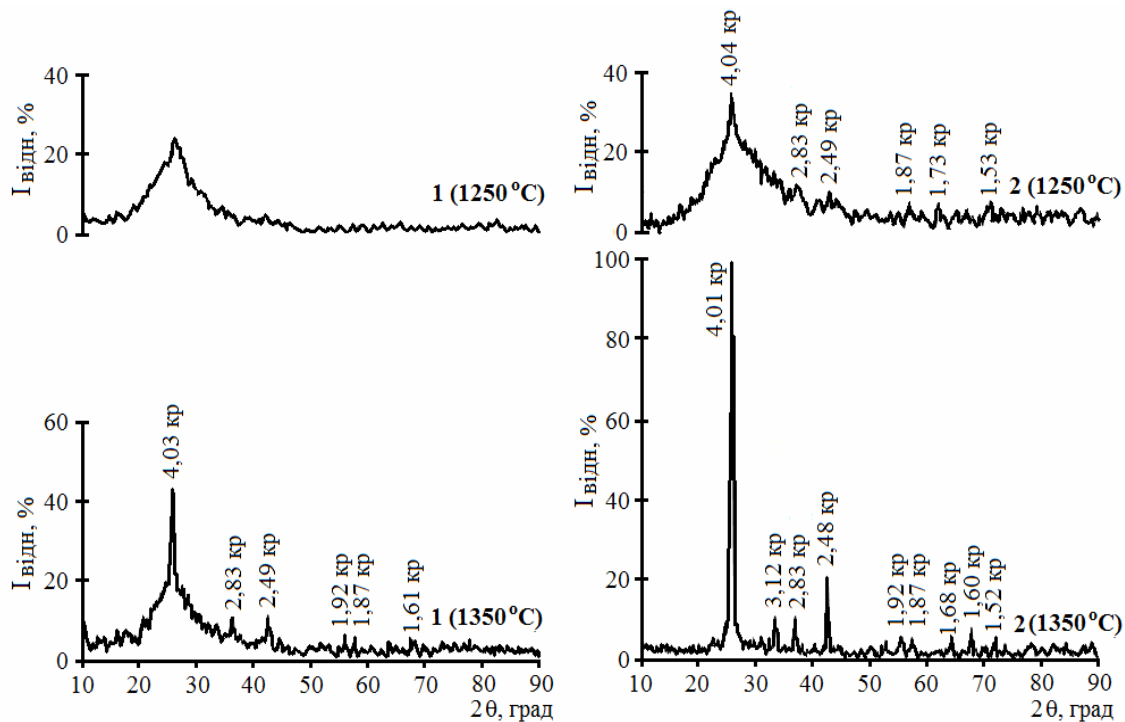


Рис. 2. Рентгенограми зразків кварцової кераміки, випалених при різних температурах: 1 – випал у відновному середовищі; 2 – випал у середовищі повітря. кр – β -квистобаліт

$\sigma_{\text{ст}}=39,8$ МПа). Одержаний матеріал є практично рентгеноаморфним (рис. 2).

Вплив газового середовища випалу на збільшення різниці в значеннях фізико-технічних показників кварцової кераміки ще в більшому ступені проявляється при підвищенні температури спікання до 1300–1350°C. Так, після випалу у відновній атмосфері зразки кварцової кераміки характеризуються порівняно невисокими значеннями ТКЛР $(13,7-19,4) \cdot 10^{-7}$ град $^{-1}$. При цьому зі збільшенням температури випалу суттєво знижується відкрита пористість і водопоглинання до 3,7–7,2% і 1,85–3,77%, відповідно, а уявна щільність і границя міцності на стиск значно зростають (до 1,92–2,00 г/см 3 і 72,3–104,1 МПа). Отримані результати можна пояснити тим, що у відновному середовищі значно уповільнюється процес досягнення необхідної стехіометрії атомів силіцію відносно кисню в структурі кварцового скла, що зміщує процес кристалізації з утворенням квистобаліту в область підвищених температур. Висловлене припущення знаходиться в кореляції з даними рентгенофазового аналізу (рис. 2). В слабкоокислювальному середовищі повітря при температурі вище 1250°C відбувається значна кристалізація кварцового скла, про що свідчить наявність інтенсивних рефлексів на рентгенограми при

$d \cdot 10^{-10}=4,01; 2,83; 2,48$ м, які відповідають низькотемпературній β -модифікації квистобаліту. Утворення квистобалітової фази в зразках дослідної склокераміки викликає суттєве зростання ТКЛР до $(64,3-96,6) \cdot 10^{-7}$ град $^{-1}$, що неминуче позначиться на їх здатності опиратись термічним напругам (в бік значного погіршення). В той же час, не зважаючи на суттєву кристалізацію для склокераміки, яку випалювали в середовищі повітря при температурах 1300–1350°C, відмічається підвищення механічної міцності ($\sigma_{\text{ст}}=67,9-80,5$ МПа). Це можна пояснити одночасним зростанням ступеня ущільнення матеріалу ($\rho=1,87-1,89$ г/см 3) за рахунок зниження пористості і водопоглинання зразків до значень 9,56–11,02% і 5,05–5,88%, відповідно, що більше впливає на міцність, ніж утворення квистобаліту в певній кількості.

Подальше підвищення температури спікання дослідних зразків до 1450°C викликає суттєве зростання ТКЛР, значення якого коливаються в межах $(114,5-164,2) \cdot 10^{-7}$ град $^{-1}$ (рис. 1), при одночасному зниженні $\sigma_{\text{ст}}$ до 75,5–87,9 МПа. Зниження міцності кераміки можна пояснити подальшим збільшенням вмісту квистобаліту до критичних значень. Як наслідок, в процесі випалу в матеріалі утворюються суттєві внутрішні напруги, які викликані великою різницею ТКЛР

склоподібної і кристалічної фаз. При цьому уявна щільність матеріалу зростає до 1,97–2,07 г/см³ внаслідок того, що кристалічні новоутворення (β -кристобаліт) мають більшу щільність (2,32 г/см³) у порівнянні з кварцовим склом (2,20 г/см³).

Висновки

В результаті здійснених експериментальних досліджень встановлено доцільність випалу кварцової кераміки в захисній атмосфері, що дає змогу змістити процес її відчутної кристалізації в область підвищених температур (вище 1350°C) і досягти кращого ефекту спікання без суттєвого погіршення теплофізичних властивостей (ТКЛР=(13,7–19,4)·10⁻⁷ град⁻¹). В результаті одержаний матеріал, який характеризується низькими значеннями відкритої пористості 3,7–7,2% і водопоглинання 1,85–3,77%, і, як наслідок, високою щільністю (1,92–2,00 г/см³) і механічною міцністю (72,3–104,1 МПа). В подальшому розглядатиметься можливість покращення показників міцності склокерамічних матеріалів на основі кварцового скла за рахунок модифікації їх структури нанорозмірними часточками оксидів металів і аморфного діоксиду силіцію при насиченні розчинами відповідно солей металів і кремнієорганічних сполук, що сприятиме суттєвому розширенню асортименту виробів спеціального призначення з кварцової кераміки.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Суздальцев Е.И. Свойства кварцевой керамики (Обзор) // Огнеупоры и техническая керамика. – 2008. – № 3. – С.3-9.
2. Возможность получения термостойкой керамики повышенной прочности / Геодакян Д.А., Макарян И.М., Геочян О.К., Геодаян К.Д. // Огнеупоры и техническая керамика. – 2011. – № 3. – С.14-21.
3. Пивинский Ю.Е., Суздальцев Е.И. Кварцевая керамика и огнеупоры / Ред. Ю. Е. Пивинского. – М.: Теплоэнергетик, 2008. – 458 с.
4. Комплексная оценка совершенствования формовочных комплектов при изготовлении крупногабаритных изделий из водных шликеров. Часть 2. Интенсификация процесса шликерного литья заготовок в пористые формы / Суздальцев Е.И., Харитонов Д.В., Дмитриев А.В., Каменская Т.П. // Новые огнеупоры. – 2006. – № 5. – С.21-28.
5. Будников П.П., Пивинский Ю.Е. Кварцевая керамика // Успехи химии. – 1967. – № 36(3). – С.511-542.

SEARCH FOR THE WAYS TO IMPROVE THE PHYSICAL AND TECHNICAL PARAMETERS OF QUARTZ CERAMICS

A.V. Zaychuk, A.A. Amelina

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

The effects of the gaseous atmosphere and the burning temperature of quartz ceramics on its phase composition and physical and technical parameters are investigated. Sintering the investigated ceramic in the air was stated to result in considerable crystallization of quartz glass at temperatures of above 1250°C. The formation of crystalline cristobalite phase causes a significant increase in the temperature coefficient of linear expansion to 64.3·10⁻⁷–96.6·10⁻⁷ deg⁻¹, which negatively affects the ability of glass ceramics to resist thermal stresses. The expediency of carrying out the thermal activation of sintering of quartz ceramics in a reducing medium is shown, which allows shifting the process of its appreciable crystallization to a temperature range of above 1350°C and achieving a better sintering effect without significantly deterioration of the thermophysical properties (the temperature coefficient of linear expansion is 13.7·10⁻⁷–19.4·10⁻⁷ deg⁻¹). The structure of the investigated quartz ceramics predominantly contains the glass phase and only a small amount of crystalline new formations in the form of β -cristobalite. The material obtained in this case is characterized by a complex of improved physical and technical properties, in particular, by low values of open porosity (3.7–7.2%) and water absorption (1.85–3.77%), which determines its high apparent density (1.92–2.00 g cm⁻³) and mechanical compressive strength (72.3–104.1 MPa).

Keywords: quartz ceramics; grinding; slip; burning; gaseous medium; cristobalite; glass phase; physical and technical properties.

REFERENCES

1. Suzdal'tsev E.I. Svoistva kvartsevoi keramiki (Obzor) [Properties of quartz ceramics: a review]. *Ogneupory i Tekhnicheskaya Keramika*, 2011, no. 3, pp. 14-21. (in Russian).
2. Geodakyan D.A., Makaryan I.M., Geochyan O.K., Geodayan K.D. Vozmozhnost' polucheniya termostoiko keramiki povyshennoi prochnosti [The possibility of obtaining heat-resistant ceramics of increased strength]. *Ogneupory i Tekhnicheskaya Keramika*, 2011, no. 3, pp. 14-21. (in Russian).
3. Pivinskiy Yu.E., Suzdal'tsev E.I., *Kvartsevaya keramika i ogneupory* [Quartz ceramics and refractories]. Teploenergetik Publishers, Moscow, 2008. 458 p. (in Russian).
4. Suzdal'tsev E.I., Kharitonov D.V., Dmitriev A.V., Kamenskaya T.P. Kompleksnaya otsenka sovershenstvovaniya formovochnykh komplektov pri izgotovlenii krupnogabaritnykh izdelii iz vodnykh shlikerov. Chast' 2. Intensifikatsiya protsesssa shliker-nogo lit'ya zagotovok v poristyie formy [Comprehensive assessment of the improvement of molding kits in the manufacture of large-sized products from aqueous slurries. Part 2. Intensification of the process of slip casting of blanks into porous forms]. *Novye Ogneupory*, 2006, no. 5, pp. 21-28. (in Russian).
5. Budnikov P.P., Pivinskiy Yu.E. Kvartsevaya keramika [Quartz ceramics]. *Uspekhi Khimii*, 1967, vol. 36, no. 3, pp. 511-542. (in Russian).

Надійшла до редакції 25.09.2017