

УДК 546.284

КВАРЦЕВАЯ КЕРАМИКА

П. П. Будников и Ю. Е. Пивинский

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	511
II. Подготовка материала	512
III. Формование	514
IV. Однокомпонентная система и модификационные превращения SiO_2	520
V. Процесс кристаллитизации и его кинетика	521
VI. Влияние примесей на кристаллизацию	524
VII. Влияние атмосферы на кристаллизацию	525
VIII. Спекание и обжиг	527
IX. Пропитка и герметизация поверхности	533
X. Свойства кварцевой керамики и области ее применения	535

I. ВВЕДЕНИЕ

В связи с развитием ряда областей новой техники представляет несомненный интерес недавно возникший новый класс материалов — кварцевая керамика, обладающая рядом ценных свойств.

В современной технике часто оказываются необходимыми материалы, сохраняющие высокую точность размеров в условиях изменений температуры с одновременной хорошей термической устойчивостью и малой теплопроводностью.

Кварцевое стекло, обладающее очень малым коэффициентом термического расширения, является своего рода стандартом для сравнительной оценки термостойкости материалов и успешно применяется в термостойких конструкциях¹⁻⁹. Однако чрезвычайно высокая вязкость расплавленного кварцевого стекла, превышающая при 2000° более чем в 100 раз вязкость обычной стекломассы¹⁰, и вместе с тем повышенная летучесть значительно затрудняют производство изделий из кварцевого стекла.

Кроме того, размеры и конфигурация изделий, которые можно получить по обычной стекольной технологии из кварцевого стекла, весьма ограничены. Все это заставляет искать новые пути для получения изделий из плавленого кварца.

В последние годы эта проблема успешно решается применением принципов керамической технологии, вследствие чего устраняются ограничения в отношении величины и конфигурации изделий.

Необходимо отметить, что в настоящее время не существует установившейся терминологии для наименования керамических материалов на основе аморфного или кристаллического кремнезема, в связи с этим данный вопрос нуждается в уточнении. В американской литературе применяется термин *slip cast fused silica* (плавленый кварц, полученный шликерным литьем), в ГДР — *Quarzglaskeramik* (керамика из кварцевого стекла) и *schlickergegossenes Quarzglas* (непрозрачное кварцевое стекло, полученное шликерным литьем). В СССР предложены термины «кварцевая стеклокерамика»³ и «кремнеземная стеклокерамика»¹¹ для материалов на основе кварцевого стекла (плавленого кварца) и «керсил» для керамики на основе синтетической аморфной двуокиси кремния¹².

На наш взгляд термин «стеклокерамика» нельзя считать удачным, так как под этим понимается закристаллизованное стекло — ситалл. Предлагаемым нами термином «кварцевая керамика»¹³ можно называть все керамические материалы, полученные по керамической технологии на основе одного из материалов: кварцевого стекла, синтетической аморфной двуокиси кремния или кристаллического кремнезема. Необходимо также различать керамику по виду исходного материала (кристаллический кремнезем, кварцевое стекло, гель кремнекислоты), играющего значительную роль в технологии и свойствах.

Существует ряд методов получения кварцевой керамики. Первый из них, предложенный Скаупи и Вайсенбергом^{14, 15}, заключается в том, что заготовки из кварцевого песка, сформованные в холодном состоянии, оплавляются при 1650—1680°.

Второй метод, предложенный Соломиным¹¹, состоит в изготовлении заготовок из тонкоизмельченного кварцевого стекла методом шликерного литья с последующей термической обработкой.

Различие этих двух методов состоит в выборе исходного материала. В первом случае им служит кварцевый песок или горный хрусталь, который путем обжига уже в готовом изделии переводится в расплавленное состояние, причем для этого необходима значительно повышенная, по сравнению со вторым способом, температура. Во втором случае исходным материалом является тонкоизмельченное кварцевое стекло. Между тем, основные технологические операции по получению керамики из кварцевого стекла и кристаллического кремнезема идентичны. Области применения второго способа и качество изделий, полученных из кварцевого стекла, делают его несравненно более эффективным.

Ботвинкин и Запорожский³ описали способ изготовления кварцевой керамики, возникший при попытке создания материала, обладающего более высокой термостойкостью, чем обычное кварцевое стекло. В качестве связки для мелких зерен термостойкого стеклообразного состава применяли водный гель кремнезема, чем создавались природные условия образования цементокварцитов, обладающих термостойкостью оптического кварцевого стекла.

Было установлено³, что высокая термостойкость обусловлена специфическими свойствами твердого геля кремнезема, связывающего кристаллические зерна природного кварца, которые сами по себе не обладают хорошей термостойкостью. Был синтезирован ряд материалов с гелеобразной кремнеземистой связкой. В качестве наполнителя применяли измельченное прозрачное или непрозрачное кварцевое стекло.

Хини¹⁶ предложил метод изготовления изделий из тонкодисперсного кремнезема, полученного при разложении различных силиконовых соединений. Полученные заготовки обжигали при 1200—1500 с различными сроками выдержки.

В последние годы опубликован ряд работ^{17–53}, значительно расширивших границы и возможности применения этого нового материала, предложен ряд важных усовершенствований в технологии его изготовления и исследованы некоторые его свойства.

II. ПОДГОТОВКА МАТЕРИАЛА

Исходным материалом для получения керамики из кварцевого стекла служат отходы прозрачного или непрозрачного кварцевого стекла^{23, 30}, плавленный кварц с содержанием SiO_2 в пределах, как отметил Шулле, порядка 99,5%²³. Кварцевое стекло должно быть хорошо проплавленным, свободным от инородных грубых включений типа графита, шлака и т. п. В случае получения керамики из кремнезема исходным материалом служит чистый кварцевый песок или горный хрусталь. Шулле и Ульбрихт²⁴ указывают, что для получения качественных изделий необходим кварцевый песок с содержанием SiO_2 не менее 99,6%.

Исследование отдельных фракций показало, что примеси в песке сосредоточиваются во фракциях с величиной зерна менее 0,1 и более 0,3 мм, в связи с чем для получения изделий применяли фракцию 0,1—0,3 мм, составляющую более 90% кварцевого песка.

Для повышения содержания SiO_2 песок обрабатывали 12%-ной соляной кислотой в шаровой мельнице в течение одного часа. Химический состав молотого и промытого кварцевого песка и стекла и гранулометрический состав кварцевого стекла по работам^{23, 24} приведены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

Химический состав кварцевого песка и стекла;
гранулометрический состав кварцевого стекла

	Кварцевый песок, вес. %	Кварцевое стекло, вес. %	Размер фрак- ций, м	Фракции, %
SiO_2	99,83	99,51	40	0
Al_2O_3	0,07	0,31	22—40	15,1
Fe_2O_3	0,01	0,03	10—20	8,6
CaO	0,03	0,06	5—10	12,3
MgO	0,01	0,04	2—5	24,6
$\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$	0,01	0,05	2	39,4

Чрезвычайно вредны примеси щелочных окислов, вызывающие и ускоряющие процесс кристобалитизации.

В качестве исходного сырья для получения кварцевой керамики можно применять и аморфную синтетическую двуокись кремния. Первой технологической стадией в этом случае является обжиг исходного кремнезема с целью удаления большого количества адсорбированной воды. Как отмечено³, суммарное количество воды, которое удавалось отгонять из синтетического кремнезема за 24—72 часа, достигало 70—100 г/кг шихты. Обжиг шихты ведут при 1000—1200°.

В ряде случаев в шихту вводят некоторые добавки для улучшения спекания или уменьшения кристаллизации. При этом содержание SiO_2 соответственно уменьшается.

Так, например, вводили⁵¹ добавки каолина и легкоплавкой фритты, вследствие чего температура спекания понижалась до 1050—1100°. Некоторое понижение температуры спекания керамики из плавленого кварца (на 20—30°) возможно при добавлении синтетического SiO_2 , имеющего более низкую температуру спекания и кристаллизации. В другом случае с целью устранения кристаллизации вводили V_2O_5 ³⁷.

Необходимо отметить, что преобладающее развитие в настоящее время получает кварцевая керамика на основе кварцевого стекла, поэтому в дальнейшем, за исключением оговоренных случаев, здесь все результаты исследований будут приводиться именно для этого типа керамики.

Измельчение кварцевого стекла производят в щековых или иных дробилках, а более тонкое — в шаровых мельницах. Классификацию измельченного порошка можно производить с помощью воздушного центробежного сепаратора⁴⁹.

Для тонкого помола применяют шаровые мельницы с кварцевой футеровкой и кварцевыми мелющими шарами, могут быть применены также и вибромельницы³⁵. В случаях намолта железа необходимо применять магнитную сепарацию^{49, 50}. Контроль тонкости помола порошка может осуществляться с помощью прибора ПСХ-2³⁵. Тонкость помола довели до удельной поверхности 8000—10 000 $\text{см}^2/\text{г}$ как для сухого прессования, так и для шликерного литья³⁵.

III. ФОРМОВАНИЕ

Кварцевую керамику изготовляют нескольких видов: со средней пористостью (до 20—30%), с повышенной (до 80%) пористостью — пенокварцевая керамика^{34, 39–42, 44} и керамику из литейных^{20, 32} или зернистых масс³⁵. Известны следующие методы формования кварцевой керамики: шликерное водное литье, полусухое прессование, горячее прессование в графитовых формах, горячее литье из парафинированных масс, протяжка и др.

Метод шликерного литья является самым распространенным; возможно, это обусловлено надобностью получения из кварцевой керамики полых изделий, для формования которых этот метод наиболее пригоден.

Шликер представляет собой концентрированную суспензию, состоящую из тонкодисперсных частиц измельченного SiO_2 , находящихся во взвешенном состоянии в дисперсионной среде (вода).

Тонкость помола частиц должна быть такой, чтобы силы тяжести не приводили к быстрому их оседанию в промежутки времени, необходимые для процесса литья. С учетом разницы в удельном весе твердой и жидкой фаз и ряда других факторов размер частиц должен находиться в пределах 0—10 μ ⁵⁴. Размер основной массы частиц должен находиться в таких пределах, когда на их взаимодействие в основном влияют поверхностные силы, но не силы тяжести.

Дисперсность материала характеризуется зерновым составом, определяемым седиментационным анализом, а для получения суммарной характеристики дисперсности применяют расчет среднеповерхностного диаметра частиц по формуле:

$$d_{cp} = \frac{100}{\sum \frac{a_i}{d_i}},$$

где a_i — содержание каждой отдельной фракции, %; d_i — условный средний диаметр соответствующей фракции, μ .

При помоле кварцевых материалов происходит весьма важный процесс — образование силикагеля, за счет чего непластичный материал приобретает некоторые пластические свойства. Гелеобразование объясняется тем, что при помоле в поверхностных слоях кварцевых зерен происходит нарушение их кристаллической решетки и химическое взаимодействие воды с SiO_2 ^{55, 56}. Для зерен размером менее 0,5 μ нарушение кристаллической решетки может распространиться до внутренних зон зерен, что доказано с помощью кривых дифференциального термического анализа²⁴.

Независимо от типа рассматриваемого кремнезема (кварц, кристобалит, стеклообразный кремнезем), каждый из них может быть представлен в виде агрегатов SiO_2 ⁵⁷. При сохранении точного состава SiO_2 в месте соприкосновения соединяющихся поверхностей должен быть незавершенный тетраэдр. Поверхность атомов кремния стремится к завершенной тетраэдрической координации, и в случае контакта с влагой она будет завершена при образовании группы ОН на поверхности SiO_2 . Гидратация кремнезема идет на поверхности и определяется размерами частиц.

При получении шликера из кремнезема (при мокром помоле) представляется возможным получать его без связующих добавок или пластификаторов. Получение шликера («мокрый» помол) производится в шаровых мельницах с кремневыми или кварцевыми мелющими телами и

кварцевой футеровкой. Могут быть использованы гуммированные мельницы с кремневыми шарами. Применение других типов мельниц нежелательно во избежание намола вредных примесей. Для шликера используют дистиллированную воду и кварцевый порошок, измельчаемый в мельнице до получения шликера необходимой консистенции и определенного зернового состава. Продолжительность помола может колебаться в широких пределах (20—100 часов), в зависимости от зернового состава исходного кварцевого материала, влажности и ряда других факторов. В работе³⁵ шликер удовлетворительного качества получали за 30 часов помола порошка с удельной поверхностью $10\,000\text{ см}^2/\text{г}$. Влажность шликера находится в пределах 25—30%; с увеличением влажности выше этих пределов повышается усадка и ухудшается качество отливков.

Следует учитывать, что с увеличением примесей в исходном материале минимально возможная влажность может достигать до 33—35% и выше. В связи с тем, что уменьшение влажности шликера весьма эффективно сказывается на последующих стадиях технологии, проводили работы по уменьшению влажности шликера при помощи вибрации в процессе литья³⁵ (вибролитье). При этом был использован шликер с влажностью 20%. Оптимальная продолжительность вибрации форм (частота 50 гц, амплитуда 1 мм) составляла при этом 3 мин.

Тонкость помола шликера должна быть такой, чтобы 40—50% твердых частиц имели размер менее 5 м. В случае применения шликера с более крупной гранулометрией твердой фазы наблюдается его быстрое оседание, плохие литейные свойства и малая механическая прочность сырых отливок. Необходимо также удовлетворительное распределение частиц по размерам. В случае значительного преобладания одной фракции увеличивается усадка отливки, уменьшается ее прочность и объемный вес, что затрудняет в дальнейшем спекание.

Большое значение при шликерном литье имеет его вязкость. Наиболее рациональным методом измерения вязкости в данном случае является определение времени истечения 100 см^3 шликера из пипетки (прибор Энглера). Установлено, что оптимальная величина рН шликера из кристаллического SiO_2 равна 1, что достигалось добавкой соляной кислоты, не вносящей в шликер нежелательных загрязнений²⁴.

Авторами⁴⁵ установлено, что минимальная вязкость шликера на основе плавленного кварца достигается при рН 3—3,5. Но вместе с тем, при добавлении соляной кислоты наблюдается понижение прочности отливок по сравнению с отливками, полученными без добавления кислоты. Так например, при понижении рН с 5,9 до 1,6 прочность сухих отливок при изгибе уменьшалась с 4,0 до $1,4\text{ кг/см}^2$. Объяснимо это, видимо, распадом образовавшегося в процессе мокрого помола силикагеля, являющегося в данном случае связкой.

Однако в процессе мокрого помола рН непрерывно изменяется вследствие образования кремнекислоты, и с 7 вначале доходит до 3,5—5 в конце помола. Таким образом, оптимальное значение рН достигается без добавки кислоты.

Метод шликерного литья применяют при получении полых изделий; в качестве материала литейных форм используют гипс, пассивную часть формы изготавливают из алюминия, пластмассы и др. Можно применять также керамические, бумажные формы^{18, 38}.

Следует отметить большую тиксотропность шликеров на основе SiO_2 . Коэффициент загустеваемости колеблется в пределах 2—3 и резко повышается с увеличением размеров зерен.

На основе тиксотропного шликера производили литье заготовок в деревянные формы, где происходило их достаточное упрочнение. Затем производили распалубку форм и сушку изделий³².

Важнейшим критерием качества шликерного литья является плотность полученной отливки. Объясняется это тем, что большая плотность

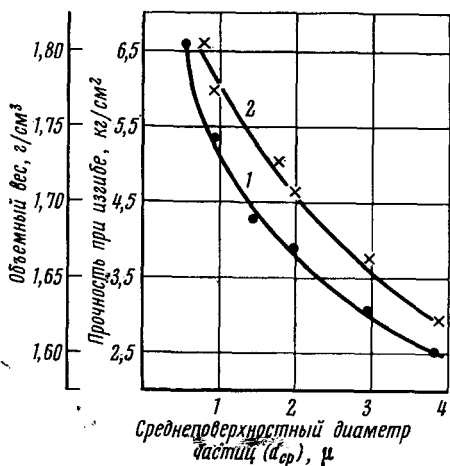


Рис. 1. Зависимость объемного веса (1) от прочности при изгибе (2) сухих образцов от среднеповерхностного диаметра частиц ($d_{ср}$)

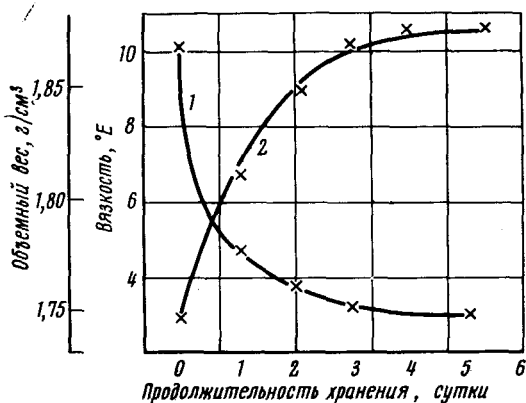


Рис. 2. Влияние продолжительности хранения на свойства шликера и отливок: 1 — вязкость шликера; 2 — объемный вес отливок

рактические свойства шликера, оптимальные свойства достигались после 3—7 дней хранения. При этом вязкость шликера уменьшалась в 2—8 раз, коэффициент загустеваемости с 2—3 доходил до 1,2—1,3. Полученные из такого шликера отливки могут обладать пористостью менее 12% и прочностью на поперечный изгиб $25 кг/см^2$ (рис. 2).

Положительный эффект, достигаемый при хранении шликера, по мнению авторов, объясняется следующим. Образовавшиеся в процессе мокрого помола силикагели со временем стареют, что сопровождается выделением дисперсионной среды — воды, переходящей из диффузион-

приводит к значительному увеличению весьма малой механической прочности сырых отливок, к уменьшению усадки в процессе сушки и обжига, что особенно важно при изготовлении изделий больших габаритов и сложной конфигурации. Кроме того, значительно облегчается и ускоряется процесс спекания. Плотность отливки зависит от зернового состава твердой фазы шликера, от ее распределения по фракциям, так как частицы, собранные в отдельные рыхлые агрегаты, приводят к уменьшению плотности отливки. Очень важно и удаление воздушных пузырей из шликера, что может быть достигнуто вакуумированием. При прочих равных условиях плотность сырца и механическая прочность почти пропорционально зависят от зернового состава шликера (рис. 1).

Одной из особенностей получения керамики из плавленого кварца является возможность получения отливок, обладающих, по сравнению с другими видами керамики, пониженной пористостью и повышенной механической прочностью.

Авторами установлено⁴⁵ значительное улучшение литейных свойств шликера, подвергнувшегося после окончания помола продолжительному хранению. В зависимости от ха-

но связанной в свободную, вследствие чего и уменьшается вязкость шликера. В процессе набора за счет более тонкого диффузионного слоя на частицах происходит более плотная упаковка.

Для получения кварцевой керамики можно применять сливной и наливной методы литья. Сливным методом получали отливки обтекателей антенн высотой 750 мм и диаметром 450 мм, причем получение изделий большого размера не представляет трудностей¹⁸. Шликерным литьем получен также обтекатель высотой 1220 мм³⁶.

Для предотвращения приставания изделий к форме применяют смазку, например, альгинатом натрия, обладающим способностью пропускать воду¹⁸. Однако перед обжигом необходимо удалять альгинат натрия с поверхности заготовок так, как он, диффундируя в материал, вызывает его нежелательную кристаллизацию. В большинстве случаев даже небольшая усадка отливки в форме достаточна для ее свободного извлечения без применения смазок.

Следует отметить очень малую усадку заготовок в процессе сушки, достигающую, в зависимости от зернового состава и влажности, 0,1—0,5%, в связи с чем размер изделий, которые можно получить шликерным литьем, доходит до нескольких метров при их весе 500 кг¹⁸.

Для формования кварцевой керамики применяется также метод шликерного литья с добавкой водорастворимой смолы в количестве 3—10%. Заготовку высушивают, при 150—200° смола отверждается, вследствие чего прочность необожженных изделий на изгиб достигает 500 кг/см². Смола выжигается в процессе спекания; при этом механическая прочность понижается пропорционально увеличению доли смоляной связки. Для достижения большей прочности применяют пропитки. Достоинством такого метода формования является возможность механической обработки необожженных заготовок на токарных станках. Таким образом могут быть получены токарно-винторезные детали, электроизоляторы любых профилей, обтекатели для управляемых снарядов²³.

Разновидностью шликерного литья является литье из составов с зернистым наполнителем (литьевых составов) и вспененного шликера. Сущность литья из литьевых составов заключается в том, что в обычный шликер вводят наполнитель из зернистого плавленного кварца размером в пределах 0,25—1 мм^{31, 35}.

С увеличением размера отливки размер максимальной фракции наполнителя увеличивается. При этом отношение шликера к зернистому наполнителю находится в пределах 1:1. Рекомендуются смачивать 100 вес. ч. наполнителя 2 вес. ч. воды непосредственно перед смешиванием со шликером. Применение вибрации при литье позволяет понизить влажность шликера до 14,5—17,5%³⁵.

Сушка кварцевой керамики трудностей не представляет, так как очень малая усадка, не превышающая 1%, не приводит к короблению и образованию трещин. Она может быть как естественной при комнатных температурах, так и искусственной в сушильных устройствах. Обычно применяют комбинированный метод сушки — первые 24 часа при комнатной температуре и затем при 120° в специальной сушилке¹⁸. Продолжительность сушки определяется толщиной стенки заготовки. Для заготовок толщиной 10—15 мм сушка практически заканчивается за 3—4 суток при комнатной температуре.

Однако можно предположить, что вследствие сильного гелеобразования шликера, которое может быть вызвано значительным уменьшением тонины или увеличением продолжительности помола, процесс сушки будет затруднен. Объясняется это тем, что гель кремнекислоты с боль-

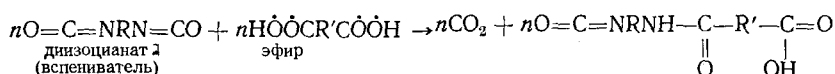
шим трудом отдает группу ОН при сушке. В этом случае режимы сушки должны быть более мягкими и их следует подбирать в зависимости от тонины помола, наличия образовавшегося геля и размера отливки.

Большое распространение получает пенокварцевая керамика, получаемая шликерным литьем с предварительным введением в шликер соответствующего пенообразователя.

Будников и Дудеров разработали новый метод получения высокопористых изделий на основе плавленного кварца, сущность которого заключается в следующем³⁴. Тонкоизмельченный до средней величины зерна 1—3 м плавленный кварц смешивают с кислым фосфатом алюминия, глицериновым эфиром адипиновой кислоты; к полученной суспензии добавляют вспениватель — «продукт-102-Т» (толуилendiизоцианат). Исходная масса имеет следующий состав (вес. %):

плавленный кварц	—45,0
эфир	—20,9
вспениватель	—13,2
алюмофосфат	—20,9

Вспенивание массы указанного состава производят в стальных закрытых формах, что позволяет получать изделия с заданной конфигурацией. Вспенивание при этом происходит за счет выделения углекислого газа согласно реакции:



При этом достигается увеличение объема более чем в 10 раз. Протекающая одновременно с выделением углекислого газа полимеризация полиэфира закрепляет образовавшуюся пористую структуру изделий и придает им повышенную прочность. Температура обжига 950—1000°, объемный вес изделий 0,33—0,40 г/см³, открытая пористость 80—88%.

По данным Уолтона фосфат алюминия, исследовавшийся в качестве возможного пропиточного материала, вызывал кристобалитизацию кремнеземных масс³³. Однако данные рентгенографического анализа образцов, обожженных при 1000° с выдержкой 28 час. и при 1100, не дают повышения интенсивности пика по сравнению с пиком, образовавшимся при обычном обжиге и считавшимся принадлежащим кристобалиту (рис. 3). Отсюда сделано предположение, что пики принадлежат не кристобалиту, как предполагал Уолтон, а кристалорфиту (кристобалитовая форма AlPO₄). В дальнейшем отсутствие кристобалита было подтверждено с помощью дифференциального термического, петрографического, дилатометрического анализов.

Согласно американскому патенту⁴⁵, изоляционные изделия готовят из кремнекислоты с глицерином (1—5%), после смешения массу сушат при 120—300°, измельчают до 100 м и вводят при 1260—1650° в печь, где кремнезем вспучивается, образуя полые микросферы. Плотность полученного продукта 0,7—1,2 г/см³.

Для формования может быть применен метод горячего литья из парафинированной массы. При этом плотность заготовок, видимо, будет меньшей, чем при шликерном литье. Изделия простой конфигурации могут быть получены полусухим прессованием. Удельное давление при этом составляет от 800 до 1200 кг/см². Влажность порошка находится в пределах 8—10%. Зерновой состав примерно такой же, как и при шликерном литье. Судя по³⁵, объемный вес прессовок и их кажущаяся по-

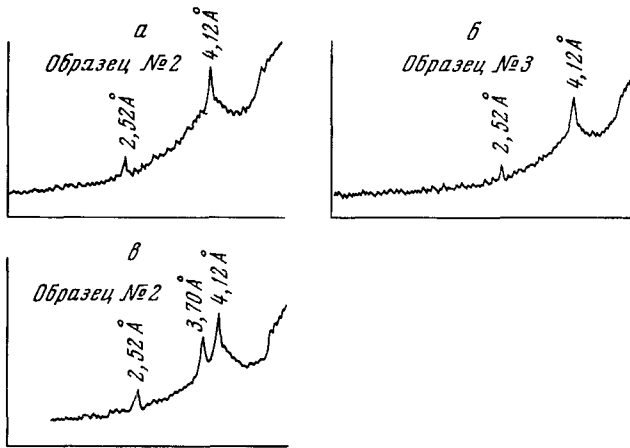


Рис. 3. Рентгенограммы образцов: а — обожженного при 1000°, б — обожженного при 1100°; в — обожженного при 1000° с выдержкой 28 часов

ристость в зависимости от прессующего давления изменяются, как показано на рис. 4. Следует отметить довольно большую пористость полуфабриката, что в дальнейшем усложняет спекание. В связи с малой механической прочностью, достигающей 4—6 кг/см² на изгиб после формования и 2—3 кг/см² после сушки²⁴, обычно применяют добавки.

Весьма эффективной добавкой оказался этилсиликат-40^{23, 24}, представляющий собой эфир кремневой кислоты. Под действием воды он гидролизуется с выделением геля SiO₂ и связывает частицы кварца между собой. Этим самым обеспечивается связь и при высоких температурах, что составляет преимущество этой связки перед декстрином, крахмалом и др.

Этилсиликат-40 выделяет при разложении аморфный SiO₂, который лишь при длительном нагревании при температуре свыше 1000° кристобалитизируется. Кроме того, наличие этилсиликата-40 не увеличивает склонности кварцевой керамики к кристаллизации, не вносит никаких загрязнений.

В другом случае применяли добавку 0,2% мочевино-формальдегидной смолы³⁵.

Василос и Вагнер²⁷ предложили способ изготовления кварцевой керамики из мелкоизмельченного кварцевого стекла методом горячего прессования в графитовых формах путем одновременного нагревания и приложения давления. Горячее прессование при этом осуществляли за

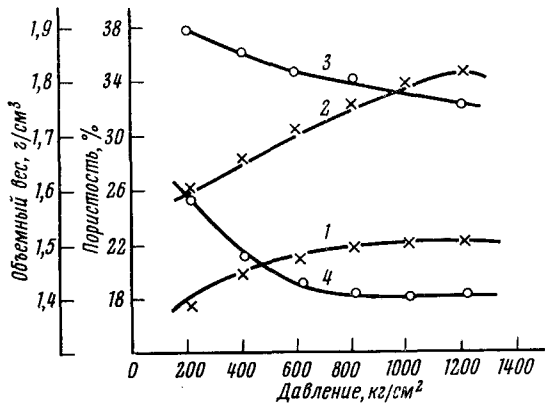


Рис. 4. Зависимость кажущейся пористости и объемного веса кварцевой керамики от пористости, объемного веса сырья и удельного усилия прессования: 1 — объемный вес до обжига; 2 — объемный вес после обжига; 3 — пористость до обжига; 4 — пористость после обжига

три часа с приложением давления при 1050—1450°. В порошок кварцевого стекла вводят графит, выжигающийся при температуре $\sim 800^\circ$. Спекание под давлением ведет к значительной усадке, которая достигает 5—15% и более в зависимости от прессующих усилий. Пористость полученного материала менее 3%. В случае необходимости таким методом можно получать изделия из кварцевого стекла с зонами различной пористости.

Василос²⁶ использовал три произвольно выбранные фракции плавленного кварца в интервале 5—300 μ , получавшиеся измельчением с последующей отмывкой кислоты и рассевом на ситах.

Исследования, проведенные на установке для горячего прессования при 1100, 1150, 1200° и давлении в интервале 70—170 кг/см^2 при продолжительности прессования до 90 мин., показали, что дисперсность плавленного кварца незначительно влияет на процесс горячего прессования за исключением фракций размером до 300 μ .

IV. ОДНОКОМПОНЕНТНАЯ СИСТЕМА И МОДИФИКАЦИОННЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ SiO_2

В настоящее время принято существование следующих модификаций кремнезема: кварца, тридимита, кристобалита, коэсита, китита, волокнистого кремнезема, стишовита, кварцевого стекла.

Широко известная диаграмма состояния SiO_2 Феннера наглядно изображает все важнейшие состояния кремнекислоты (кварц, тридимит, кристобалит). Разумеется, она не учитывает открытых в последние годы и приведенных выше ряда новых модификаций, подробное описание которых, как и современные представления о двуокиси кремния, можно найти в соответствующих работах⁵⁸⁻⁶⁴.

Диаграмма Феннера показывает зависимость давления паров различных модификаций SiO_2 от температуры; полиморфные превращения при этом представлены графически.

Превращения второго порядка (внутри одной модификации) происходят быстро, а превращения первого порядка типа кварц — кристобалит — медленно. В связи с этим температурные границы устойчивости отдельных модификаций справедливы только в случае длительного нагревания при наличии сильных плавней минерализаторов. Чем меньше различие в строении кристаллических решеток двух полиморфных форм SiO_2 , тем быстрее при прочих равных условиях протекает превращение.

В диаграмме Феннера кварц термодинамически устойчив от низких температур до 870°, тридимит — от 870 до 1470°, кристобалит — от 1470° до температуры его плавления.

Применительно к изучению технологии, структуры и свойств кварцевой керамики представляют интерес следующие вопросы: 1) превращение чистых (свыше 99% SiO_2) кремнезема, кварцевого стекла и аморфной синтетической SiO_2 при температурах термической обработки в кристобалит, кинетика этого превращения; 2) переход высокотемпературного в низкотемпературный кристобалит; 3) влияние примесей, газовой среды и ряда других факторов на указанные превращения.

Диаграмму состояния кремнезема Феннера долгие годы не пересматривали. В последние годы неоднократно отмечали что в отсутствие минерализаторов кварц не переходит в тридимит, и Феннером он получен при использовании в качестве минерализатора Na_2WO_4 ⁶⁵⁻⁶⁹, в связи с чем было высказано предложение подвергнуть диаграмму ревизии⁷⁰. В дальнейшем было показано, что чистая двуокись кремния при атмосферном давлении и нагревании переходит в кварц или кристобалит^{71, 72}.

Флерке проводил электролиз кристаллических образцов тридимита в температурном интервале $870\text{—}1470^\circ$ ⁷³. При этом в прианодном пространстве происходило превращение тридимита в кристобалит (при температуре электролиза выше 1000°) или в кварц (при температуре ниже 1000°), что указывает на разрушение структуры тридимита вследствие удаления стабилизатора.

Таким образом, стабильность тридимита обеспечивается примесными атомами щелочных металлов, внедряющихся в решетку при синтезе тридимита.

Структура тридимита, как и других модификаций кремнезема, представляется в виде последовательно расположенных слоев из тетраэдров SiO_4 . Тридимит, не содержащий дефектов, должен иметь двухкратную периодичность слоев из тетраэдров SiO_4 , т. е. структуру $\text{AB}|\text{AB}|\text{AB}|\text{AB}$.

Аналогично кристобалиту, реальные кристаллы тридимита имеют участки с двух- и трехкратной периодичностью. В отличие от кристобалита, построенного преимущественно из трехслойных участков, в тридимите преобладают двухслойные участки.

По Флерке, тридимит рассматривается как сильно дефектный кристобалит, и поэтому он не должен быть на фазовой диаграмме. Пересмотренная Флерке диаграмма, представленная на рис. 5, включает только кварц и кристобалит с температурой превращения в интервале 1050° , а чистый кристобалит не превращается в другую кристаллическую форму^{74, 75}.

Итак, если исходить из чистого кварца, из чистого кристобалита, а также аморфных форм кремнезема (кварцевое стекло, обезвоженный гель кремневой кислоты), то, несмотря на продолжительное выдерживание их в интервале $870\text{—}1470^\circ$ (область устойчивости тридимита по Феннеру), тридимит не образуется. В случае же присутствия небольших количеств окислов щелочных металлов в указанном интервале образование тридимита происходит свободно. Отсюда следует, что в зависимости от практических условий следует пользоваться двумя диаграммами кремнезема. В случае применения очень чистого кремнезема (преобладающего при получении кварцевой керамики) превращения диктуются диаграммой Флерке, если же кремнезем находится в соприкосновении с другими веществами (особенно с щелочными солями), то следует пользоваться диаграммой Феннера⁵⁸.

В последние годы опубликована серия работ по модификационным переходам, кинетике кристаллизации SiO_2 и зависимости их от ряда факторов^{62—110}.

V. ПРОЦЕСС КРИСТОБАЛИТИЗАЦИИ И ЕГО КИНЕТИКА

Неоднократно наблюдали, что превращение кварца в кристобалит, являющееся реакцией в твердой фазе⁹⁵, начинается на свободных наружных и внутренних поверхностях зерен, по мере воздействия высокой температуры кристобалитизация кварца распространяется от этих по-

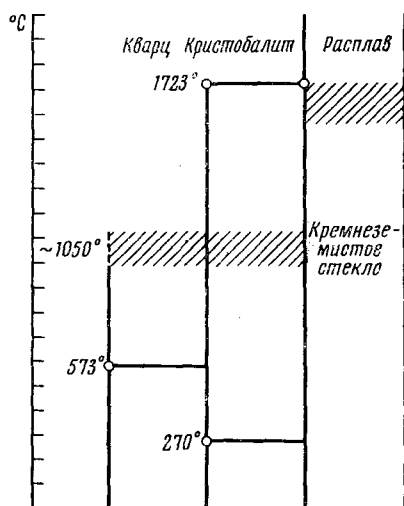


Рис. 5. Условно пересмотренная фазовая диаграмма чистого SiO_2 (по Флерке)

верхностей. Подобный ход превращения кварца связан с тем, что на его свободной поверхности имеются разорванные связи между тетраэдрами $[\text{SiO}_4]$, что облегчает перестройку решетки благодаря большей подвижности тетраэдров. Точное и постоянное соответствие кристаллографических направлений кварца и образующегося из него кристобалита подтверждает, что это превращение протекает в твердой фазе.

Исходя из представления о кварцевом стекле как о нестехиометрическом продукте с той или иной степенью дефектности по кислороду, Боганов с сотрудниками¹⁰⁴ объясняют механизм образования кристаллического слоя на поверхности стекла следующим образом.

Когда поверхность стекла граничит при высоких температурах с кислородсодержащей атмосферой, атомы кислорода проникают в решетку стекла путем термодиффузионного процесса. В течение некоторого индукционного промежутка времени часть растворенных в граничном слое стекла атомов кислорода заполняет, по вероятностному закону, вакантные анионные позиции, все более удаленные от исходной поверхности образца. Однако образование локального кристаллического блока в стехиометризованной области происходит только при достижении ею определенного критического размера. Этот размер должен определяться условием равновесия между деформационными силами, связанными с избыточной энергией, которой обладает стехиометризованная, но неупорядоченная область, и силами разрыва связей по границе образующегося кристаллического блока. Если поставка требуемого количества кислорода к последующим образующимся блокам происходит за меньшее время, чем собственное время образования блока, то процесс кристаллизации должен идти с постоянной скоростью.

Температура перехода в кристобалит при обжиге кварцевой керамики имеет исключительное значение, так как чем более устойчивым к превращению будет кварц (кварцевое стекло), тем больше возможностей для достижения плотного спекания и, соответственно, для улучшения ряда свойств. Образующийся в процессе термической обработки высокотемпературный α -кристобалит при охлаждении переходит в низкотемпературный β -кристобалит, который за счет сокращения своего объема разрыхляет структуру керамики и ухудшает ее термическую стойкость.

Поэтому необходимо более детальное рассмотрение температуры кристобалитизации и ее зависимости от ряда факторов. Температура перехода в кристобалит (1050°), указанная Флерке в диаграмме, не связана с продолжительностью нагрева и рядом других факторов, зачастую служащих определяющими. По Уолтону³¹⁻³³ и другим работам, керамика из плавленого кварца превращается в кристобалит при температуре выше 1093° (2000° Ф). Согласно Шулле²³, превращение в кристобалит при 1100° происходит только при нагревании свыше 20 часов.

Фердус⁸², исследуя зависимость скорости образования кристобалита от времени при различных температурах, показал, что имеются три стадии кристобалитизации: образование зародышей кристаллов, быстрая кристаллизация и постепенная (медленная) кристаллизация. Применявшаяся для исследований аморфная SiO_2 (кремневая кислота) начинала кристаллизоваться уже при 945° и 4-часовой выдержке, а при 985° начиналась уже на десятом часу.

Зависимость процесса образования зародышей от температуры описывается уравнением

$$\lg t = \frac{22462}{T} - 13,32,$$

где t — время образования зародышей, сек; T — абсолютная температура, град.

При повышении температуры с 945 до 1085° время образования зародышей уменьшается с 41 до 0,5 часа.

Следующей стадией является рост кристобалитоподобной структуры. Количество формирующегося кристобалита определяется уравнением:

$$\lg K = 5,98 - \frac{11122}{T},$$

где K — количество кристобалита, образующегося в секунду, %; T — абсолютная температура, град.

При повышении температуры с 945 до 1085° величина K возрастает с $7,87 \cdot 10^{-4}$ до $7,00 \cdot 10^{-3}$.

Температурой кристаллизации кристобалита из кремневой кислоты определяется межплоскостное расстояние его решетки, которое при повышении температуры с 1080 до 1425° уменьшается с 4,0825 Å до 4,062 Å, т. е. при 1425° структура кристобалита становится совершенной.

Процесс упорядочения структуры идет от центра кристалла к его периферии. Кинетика превращения чистого кварца в кристобалит зависит от размера зерен. В том случае, если зерна малы ($\sim 50 \mu$), превращение при 1270—1450° подчиняется уравнению:

$$\lg \alpha = - \frac{3ut}{r},$$

где u — постоянная; t — время нагревания; r — радиус исходного зерна кварца; α — доля непревращенного кварца.

В случае более крупных зерен ($\sim 138 \mu$) превращение идет в 2 периода; в первом на поверхности зерен образуются зародыши кристобалита, а во втором — кристобалитизация идет в глубь зерна. Скорость процесса первого периода меньше, чем второго, а продолжительность первого периода резко уменьшается при повышении температуры (с 1270 до 1450°). Для первого периода константа скорости зависит от поверхностного фактора $1/r^2$, а для второго — от величины $3u/r$, т. е. пропорциональна $1/r$.

При мелком зерне кварца константы скорости обоих процессов сравнимы, и процесс идет как бы с одинаковой скоростью от начала до конца. Кинетика превращения кварца изменяется при наличии минерализатора, который при температуре превращения может быть в твердой фазе или образовывать жидкую фазу.

Если минерализатор действует в твердой фазе, то превращение кварца идет с большой скоростью только в непосредственном соседстве с зернами минерализатора: благодаря этому время минерализующей активности мало, а дальнейшее превращение идет замедленно по механизму для чистого кварца. При увеличении количества минерализатора повышается количество превращенного кварца в начальный период, а в конечный — скорость превращения значительно меньше.

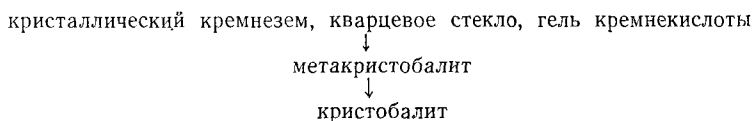
Если минерализатор при температуре превращения образует жидкую фазу, то действие его намного активней, так как увеличивается поверхность контакта с зернами кварца за счет перемещений вследствие капиллярности¹⁰⁰.

Следует отметить, что температура интенсивной кристобалитизации аморфной и кристаллической SiO_2 значительно отличается. Так, например, если бразильский кварц превращается в кристобалит при темпе-

ратурах $\sim 1500^\circ$, то кварцевое стекло или гель кремнекислоты кристобалитизируется уже при 1200° (выдержка 4—5 часов).

Несоответствие температур кристаллизации кристаллической и аморфной SiO_2 вызвано тем, что в кристаллическом SiO_2 перед кристобалитизацией должны быть разорваны связи, и поэтому такая кристаллизация является более трудной и более длительной, чем кристаллизация из геля⁸³.

Превращение кварца, кварцевого стекла или геля кремнекислоты идет с образованием промежуточной фазы, названной метакристобалитом^{106–109}. Метакристобалит быстро переходит в стабильный кристобалит, а в присутствии определенного количества катионов щелочей он превращается в тридимит. Процесс идет по следующей схеме:



Метакристобалит имеет плотность, близкую к кристобалиту — $2,30 \text{ г/см}^3$, т. е. его плотность идентична плотности неупорядоченной фазы, образующейся при бомбардировке кварца нейтронами⁹⁷.

Чакладер и Робертс в работе¹¹⁰ приводят гипотетическую схему превращения кварца в кристобалит, развитую Чакладером в работе⁷⁶.

Высокотемпературная α -форма кристобалита при охлаждении превращается в низкотемпературную β -форму со значительным изменением объема.

Установлено, что температура превращения высокотемпературного α -кристобалита в низкотемпературный β -кристобалит зависит от теплового прошлого и чаще всего находится в пределах $200\text{—}280^\circ$ ^{85, 89}.

Кристобалит, образовавшийся при более высокой температуре, соответственно имеет более высокую температуру перехода в β -кристобалит. По Флерке⁷⁰ кристобалит с идеальной структурой имеет трехкратную периодичность слоев из тетраэдров SiO_4 , что можно выразить как структуру типа ABC|ABC|ABC . Кристобалит часто получается с иным строением, когда наряду с трехкратной имеются участки с двухкратной периодичностью. Такой кристобалит имеет более низкую температуру $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -превращения.

Для температуры превращения наблюдается также гистерезис, так что превращение высокотемпературной формы в низкотемпературную может проходить на 35° ниже, чем превращение низкотемпературной формы в высокотемпературную⁸³.

VI. ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ

Процесс кристобалитизации интенсифицируется многочисленными посторонними ионами, причем специфическое действие катионов щелочей не связано с образованием ими жидкой фазы или с ее количеством, хотя, как показано при рассмотрении этого превращения, наличие жидкой фазы значительно активизирует процесс кристобалитизации^{63, 64}.

Превращение кварца в кристобалит является следствием внедрения катионов в кристаллическую решетку кварца, вызывающего ее деформацию, в результате чего энергия активации процесса превращения уменьшается. Деформирующее действие внедряющегося иона должно быть тем больше, чем большие размеры имеет катион в пределах одной группы периодической системы. Поэтому кристобалитизирующее дей-

ствие $K^+ > Na^+$, а Ba^{2+} больше чем Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , что подтверждается экспериментом.

В равной степени примесные ионы оказывают кристобалитизирующее действие и на кварцевое стекло, что систематически исследовали Кайнарский, Дегтярева и другие. Кинд и Махлина изучали влияние различных добавок на кристаллизационную способность непрозрачного плавленого кварца¹⁰⁵. В качестве добавок в основном применяли окислы, содержащиеся в песке в качестве природных примесей, а также некоторые другие окислы (B_2O_3 , ZrO_2 , P_2O_5). Во всех случаях было установлено отрицательное влияние щелочных и щелочноземельных окислов в ряду $Na_2O \rightarrow K_2O \rightarrow CaO \rightarrow MgO$ и положительное влияние окиси алюминия. Определение кристаллизационной способности образцов кварца проводили в градиентной высокотемпературной печи в области температур 1420—800° в течение 24 час.

Результаты определения кристаллизационной способности образцов показали, что практически все окислы, а щелочные и щелочноземельные в особенности, увеличивают кристаллизационную способность непрозрачного плавленого кварца.

С увеличением количества добавки кристаллизационная способность растёт. Кристаллизация образцов с добавками Al_2O_3 носит своеобразный характер — добавка 0,05% замедляет кристаллизацию, а с ее увеличением усиливается. Отрицательное действие основных окислов и положительное влияние Al_2O_3 на свойства непрозрачного кварцевого стекла объясняется следующим. Ионы щелочных и щелочноземельных окислов не являются стеклообразователями и, заполняя дырки пространственной решетки, изменяют и разрыхляют структуру кварцевого стекла, разрывая связи $Si-O$. Благодаря наличию многочисленных мест разрыхления, уменьшается вязкость стекла в области температур размягчения, изменяются другие его свойства.

Ион алюминия (Al^{3+}), имеющий шестерную координацию, при определенных условиях может вести себя как стеклообразователь, вступая в пространственную решетку стекла на место четырехвалентного SiO_2 .

В этом случае для валентного равновесия не хватает одного положительного заряда, который может быть доставлен, например, ионом Na. При этом места разрыва, образовавшиеся благодаря присутствию в кварцевом стекле ионов Na, снова закрываются. Ион Na фиксируется поблизости от иона алюминия без того, чтобы возникало место разрыва. При этом структура стекла упрочняется, кристаллизационная способность понижается. После достижения оптимума ион Al, по-видимому, остается в шестерной координации, выступая уже не как стеклообразователь, а как модификатор. При введении Al_2O_3 в непрозрачный плавленый кварц координация иона Al в определенных условиях изменяется. При этом имеет место нейтрализация отрицательного влияния щелочных окислов.

Согласно Кайнарскому и Дегтяревой, при наличии 1,5 вес. % Al_2O_3 кристаллизация кварцевого стекла задерживается⁶⁴, тогда как при малых добавках Al_2O_3 она наоборот стимулируется.

VII. ВЛИЯНИЕ АТМОСФЕРЫ НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ

Большое влияние на процесс кристаллизации имеет также газовая атмосфера в процессе термической обработки. Липинский и Швите устанавливали влияние на образование кристобалита различной газовой атмосферы в процессе обжига. Исследовалась синтетическая аморф-

ная двуокись кремния особой чистоты с примесями не более $2-3 \cdot 10^{-3}\%$ Na_2O . Степень кристаллизации определяли при температурах 1200, 1300, 1400° в среде вакуума, воздуха, N_2 , O_2 , Ag , CO_2 , CO . Установлено значительное замедление кристаллизации в среде Ag , N_2 , CO_2 . Так, например, при температуре 1200° кристаллизация в среде воздуха начиналась после 2,5 часов выдержки, а в среде CO_2 — через 32 часа. При этой же температуре кристаллизация в CO , CO_2 и Ag в первые 20—25 часов идет чрезвычайно медленно, в то время как в среде воздуха за 8 часов она достигает 80%¹⁰¹.

Изучен процесс кристаллизации промышленного отечественного кварцевого стекла. Образцы изготавливали из прозрачных стеклянных штабиков, в которых, в связи со спецификой технологии, содержалось большое количество тонких веретенообразных каналов. Кристаллизацию осуществляли при 1300° в атмосфере воздуха на протяжении 10—15 часов. При этом образовывался кристаллический слой толщиной в десятые доли миллиметра, причем кристаллизация происходила не только на наружной поверхности образца, но и на внутренних поверхностях открытых каналов, в то время как закрытые каналы кристаллизации не подвергались¹⁰⁴.

Данный случай отчетливо иллюстрирует бесспорное влияние атмосферы на процесс кристаллизации стекла.

Кристаллизация же в вакууме порядка $1 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. не просто замедлялась, а отсутствовала вообще при выдержках в течение 30—50 часов при 1300°. Опыты косвенно указывают также по ряду признаков на то обстоятельство, что в области температуры плавления кремнезема происходит его интенсивная диссоциация с образованием свободного кислорода, т. е. при диссоциации происходит некоторое обеднение расплава по кислороду, и он частично восстанавливается.

Было установлено также, что стекла, полученные при плавлении в высоком вакууме в тождественных условиях, вели себя при последующем нагреве в кислороде, азоте, водороде и воздухе существенно различным образом. Подтверждено также, что основными активаторами процесса кристаллизации являются кислород и пары воды.

Одним из примеров, доказывающих, что процесс кристаллизации действительно органически связан с химической реакцией окисления стекла при переходе в кристобалит, является увеличение веса в процессе кристаллизации, достигающее 0,1%.

В результате экспериментальных исследований авторы приходят к следующему выводу.

Процесс кристаллизации кварцевого стекла имеет прежде всего химическую, а не релаксационно-термодинамическую природу. Кристаллизация происходит, когда стекло получает кислород для того, чтобы мог образоваться значительно более совершенный в стехиометрическом смысле кристобалит. Кристаллизация не происходит, когда стехиометрическая формула SiO_2 не может быть достигнута тем или иным способом.

Плавленный кремнезем представляет собой химическое соединение формулы SiO_{2-x} , не имеющее тенденции к кристаллизации в условиях, обеспечивающих сохранение этого дестехиометризованного состава.

Следует отметить расхождения в данных, полученных Липинским и Швите и Богановым с сотрудниками при термической обработке в вакууме.

Если в работе¹⁰⁴ отмечалось полное подавление кристобалитизации, то во втором случае кристаллизация в среде вакуума была большей, чем даже в среде воздуха; при этом порядок вакуума не указан.

На процесс кристаллизации имеют влияние и ряд технологических факторов. Ботвинкин и Запорожский описали исследование чистого кварцевого стекла (с примесями $1-2 \cdot 10^{-2}\%$), полученного различными способами — высокочастотным, вакуумкомпрессионным и кислородно-водородным³.

Первые видимые под микроскопом кристаллы на поверхности газоплавленного стекла появлялись через 72 часа нагревания при 1350° , в то время как на образцах стекла, полученного в контакте с графитом (высокочастотный и вакуумкомпрессионный способы), первые кристаллы при той же температуре появлялись через 2—2,5 часа. Таким образом, скорость зарождения центров кристаллизации у электроплавленного стекла примерно в 30—35 раз меньше, чем у газоплавленного.

Следует отметить, что условия кристаллизации чистых аморфной и кристаллической SiO_2 не могут быть одинаковыми с кварцевой керамикой, так как пористость и высокая степень измельчения исходных материалов для ее получения могут ее ускорять.

VIII. СПЕКАНИЕ И ОБЖИГ

Спекание кварцевой керамики, изготовленной из чистых кремнеземных материалов, идет без появления жидкой фазы. В случае же специального введения или наличия примесей может появляться и жидкая фаза. Механизм спекания кварцевой керамики можно представить вязким течением и объемной диффузией.

По Френкелю¹¹¹, твердофазовое спекание осуществляется за счет «вязкого течения» и может быть разделено во времени на два этапа: 1) слияние частиц, приводящее к исчезновению открытых пор (полостей) и образованию разобобщенных замкнутых пор той или иной (в простейшем приближении — сферической) формы; 2) сокращение объема замкнутых пор под действием сил поверхностного натяжения.

Первый этап процесса протекает с постоянной скоростью, зависящей лишь от поверхностного натяжения и вязкости среды, окружающей пору:

$$\frac{da}{d\tau} = \frac{3}{4} \cdot \frac{\sigma}{\mu},$$

где a — радиус поры, σ — поверхностное натяжение, τ — время, μ — коэффициент вязкости при данной температуре.

На втором этапе скорость процесса непрерывно падает вследствие тормозящего действия газа, заключенного в порах. Однако теория Френкеля не учитывает некоторые обстоятельства протекания процесса спекания в реальных порошкообразных телах: значительное разнообразие в их гранулометрическом составе, наличие в них пор разных размеров и форм и пр.

Как показал Пинес^{112, 113}, влияние этих факторов на процесс спекания очень существенно. В частности, спекание порошкообразных тел различного зернового состава протекает по-разному.

На основании работ Пинеса и других авторов можно считать, что процесс спекания реального порошкообразного тела осуществляется главным образом за счет объемной и отчасти за счет поверхностной диффузии. Механизм спекания, протекающего в отсутствие жидкой фазы, сводится, таким образом, к перераспределению вещества в теле путем направленной самодиффузии. С точки зрения объяснения процесса спекания представляют также интерес работы Кучинского, Кингери, Коубла, Джонсона, Катлера¹¹⁴⁻¹¹⁷.

Применительно к рассмотрению спекания аморфной или кристаллической SiO_2 необходимо прежде всего учитывать ее модификационные изменения, не предусмотренные существующими теориями спекания. Как показывают имеющиеся данные, влияние этих факторов весьма заметно.

Процесс спекания керамики из кварцевого стекла с довольно большим количеством примесей (99,44% SiO_2) изучали в работе³⁵. Были исследованы образцы, полученные прессованием с удельным давлением 800 кг/см^2 вибромолотого порошка с удельной поверхностью 3100—9800 $\text{см}^2/\text{г}$. Объемный вес необожженных образцов находился в пределах 1,41—1,44 г/см^3 , пористость 34,5—36%. Обжиг производили в силитовой и пламенной печи. Результаты обжига приведены в табл. 2.

Данные образцов, обожженных в пламенной печи, несколько отличны, что подтверждает влияние газовой среды.

ТАБЛИЦА 2

Влияние степени измельчения порошка и температуры обжига в силитовой печи на спекание и кристаллизацию образцов

Удельная поверхность, $\text{см}^2/\text{г}$	Температура обжига, °C	Линейная усадка, %	Объемный вес, г/см^3	Кажущаяся пористость, %	Прочность на сжатие, кг/см^2	Прочность на изгиб, кг/см^2	Содержание кристаллита, %
3100	1150	0,2	1,45	34,1	31	17	0
	1200	0,2	1,45	34,2	100	48	0
	1270	2,2	1,53	30,8	359	94	<1
	1300	3,1	1,55	30,0	—	74	3
	1350	3,9	1,58	30,5	—	56	51
9800	1150	0,5	1,47	33,2	104	45	0
	1200	3,7	1,58	28,5	326	94	0
	1270	5,8	1,73	21,8	673	187	<1
	1300	9,0	1,86	16,9	—	179	5
	1350	9,2	1,88	16,8	—	117	63

Так, например, максимальная прочность наблюдалась при 1250°, а дальнейшее ее повышение приводило к кристаллизации. В пламенной печи достигались несколько более высокие показатели объемного веса и линейной усадки.

Кроме того, в указанной работе подвергали обжигу образцы, полученные шликерным литьем из масс с зернистым заполнителем. Зернистый заполнитель из плавленного кварца имел фракции 0,25—0,5 и 0,5—1 мм: его содержание составляло 30—50%. Прочность на сжатие при этом доходила до 460 кг/см^2 . Резюмируя цитированную работу, можно отметить довольно низкую механическую прочность как на изгиб (до 270 кг/см^2), так и на сжатие (до 1490 кг/см^2), что вызвано, по-видимому, малой исходной плотностью и довольно грубым гранулометрическим составом.

В другой работе Попильского и Нишановой⁴² исследовали спекание прессованных образцов (5×5×50 мм) при удельном давлении 800 кг/см^2 . Исходными материалами служили непрозрачное кварцевое стекло (99,9% SiO_2). Помол производили в вибромельнице — сухим и в шаровой мельнице — мокрым методом, до удельной поверхности 10 000 $\text{см}^2/\text{г}$.

Спекание производили 2 часа при температуре 1100, 1150, 1200, 1250, 1300°. Все обожженные образцы отличались высокой пористостью, сравнительно малой прочностью и в большинстве случаев повышенным, по сравнению с кварцевым стеклом, коэффициентом термического линейного расширения.

Авторы сделали выводы, что образцы, полученные из мокромолотого материала как в случае непрозрачного, так и прозрачного кварцевого

ТАБЛИЦА 3

№ масс	Подготовка исходного материала	Пористость, %					Коеф. термического расширения $\alpha_{\text{ср}} \cdot 10^{-6}$ в интервале 20—400 (в скобках % содержания)					Прочность при изгибе кг/см^2				
		при температурах кристобалита, °С														
		1100	1150	1200	1150	1300	1100	1150	1200	1250	1300	1000	1150	1200	1250	1300
Прозрачное кварцевое стекло																
1	Вибропомол 180 мин.	31,5	16,3	13,8	11,9	9,1	0,54	1,42	4,04	33,54 (78)	37,54 (82)	65	310	210	195	105
2	Вибропомол 180 мин. отмытое	31,2	17,0	16,1	13,8	10,0	0,54	1,01	23,84	37,54 (83)	38,54 (85)	165	355	150	130	160
3	Мокромолотое отмытое	45,9	36,1	33,5	15,6	10,2	0,54	0,65	1,39	20,94 (44)	37,94 (86)	30	170	305	145	170
Непрозрачное кварцевое стекло																
4	Вибропомол 180 мин.	37,5	34,5	32,4	22,0	19,8	0,54	0,54	0,54	0,72	8,94	—	55	65	330	130
5	Вибропомол 180 мин. отмытое	34,0	32,0	27,1	17,8	11,8	0,54	0,54	0,54	1,44	21,84	40	105	180	340	175
6	Мокромолотое отмытое	35,8	35,8	34,2	29,5	16,0	0,54	0,54	0,54	0,54	6,29	—	—	30	140	260

стекла, показали замедленные спекание и кристаллизацию, причем причину этого не объясняли. Кроме того, сообщили, что намог железа, составляющий 0,15%, особого влияния на спекание и кристаллизацию не оказывал.

Результаты, приведенные в табл. 3 и показывающие данные по спеканию, кристаллизации и прочности образцов из всех исследованных масс, позволяют сделать следующие замечания.

Если рассматривать полученные результаты с точки зрения минимального коэффициента термического расширения, то в образцах с малым к. т. р. ($0,54 \cdot 10^{-6}$) наблюдается пористость от 31,5 до 45,9% для прозрачного кварцевого стекла и от 32,4 до 34,2% для непрозрачного кварцевого стекла; прочность при изгибе от 30 до 165 кг/см^2 для прозрачного и от 30 до 180 кг/см^2 для непрозрачного.

Если рассматривать полученные результаты с точки зрения максимальной механической прочности, то для образцов из прозрачного кварцевого стекла с прочностью 305—310 кг/см^2 коэффициент термического расширения составляет от 1,01 до $1,42 \times 10^{-6}$, т. е. в 2—3 раза больше расширения кварцевого стекла, пористость при этом составляет 16—33%; для образцов из непрозрачного кварцевого стекла с прочностью 260—340 кг/см^2 соответственно — $6,29—0,72 \times 10^{-6}$, пористость 16—22%.

Следовательно, полученные результаты неудовлетворительны с точки зрения лучшего сочетания комплекса свойств в образцах какого-то определенного режима. Действительно, с увеличением теплового расширения падает термостойкость, являющаяся для этого материала определяющим свойством. В то же время малая механическая прочность и высокая пористость образцов с малым тепловым расширением также может понижать как термическую стойкость, так и ряд других свойств.

Уолтон установил, что некоторое количество кристобалита, образующееся при обжиге кварцевой керамики, повышает ее механическую прочность (рис. 6). Автор предполагает, что во время обжига кварцевой керамики очень мелкие частицы начинают кристаллизоваться, превращаясь в кристобалит. Так как эти мелкие частицы распределены по всему

объему, то образуется очень тонкая кристобалитовая связка, начинающая спекаться во время обжига, т. е. между более хрупкими зернами оставшегося плавленого кварца появляется кристобалит, при этом происходит связывание зерен плавленого кварца кристобалитом.

Однако, учитывая более высокую температуру спекания кристобалита, его спекание при 1250° , по-видимому, следует считать сомнительным.

Можно предположить, что небольшое количество кристобалита, находящееся в массе аморфного кварца, может не повысить коэффициент его термического расширения до величины, рассчитанной аддитивно, так как расширение небольших центров кристобалита может тормозиться основной массой.

В патенте³⁷ предложен способ производства кварцевой керамики из плавленого кварца, предотвращающий появление кристобалита за счет введения в состав сырья тонкоизмельченной B_2O_3 и создания защитной газовой среды в процессе спекания.

Количество B_2O_3 , вводимой в тонкоизмельченный (до размера зерен $2-4 \mu$) порошок, должно быть не менее $1,2\%$ по отношению к весу SiO_2 , после чего одним из способов подготавливается масса для формования. Отжиг должен проходить в плотно закупоренном капселе или в кварцевом песке во избежание непосредственного контакта с атмосферой печи. Температура

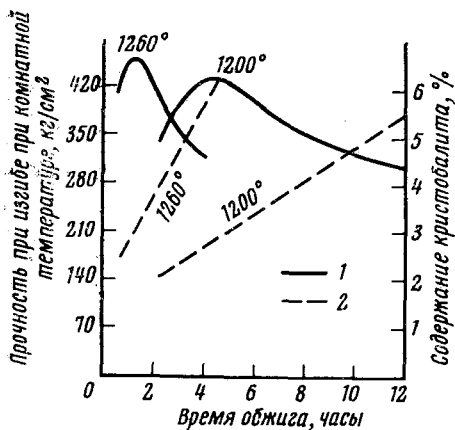


Рис. 6. Зависимость прочности кварцевой керамики от времени выдержки при обжиге и от содержания кристобалита: 1 — предел прочности при изгибе; 2 — содержание кристобалита

обжига может быть повышена по сравнению с обычно применяемой температурой для обжига кварцевой керамики и может достигать до 1350° . Продолжительность спекания 30 мин. Хорошие результаты дает спекание изделий в атмосфере водорода или в атмосфере, содержащей пары соединений бора.

Установлено значительное положительное влияние водяных паров на спекание кварцевой керамики⁴⁷. Однако при этом водяной пар ускоряет также и кристаллизацию аморфной SiO_2 , вследствие чего температура начала кристобалитизации понижается до 865° ¹⁰¹.

В связи с описанным явлением кристобалитизации спекание кварцевой керамики до высокой относительной плотности с получением при этом удовлетворительных свойств изделий значительно затруднено. Этим и объясняется еще довольно большая пористость кварцевой керамики, что отрицательно сказывается на ее свойствах. По опубликованным данным пористость кварцевой керамики находится в пределах $10-30\%$.

Для достижения большей степени спекания необходимо учитывать такие факторы как плотность заготовки и ее зерновой состав. При прочих равных условиях увеличение плотности сырца и более тонкий зерновой состав ускоряют спекание при одних и тех же температурах. Зависимость пористости и объемного веса после обжига от объемного веса и пористости сырца показана на рис. 4.

Исследованиями авторов⁴⁵ установлено большое влияние на спекание керамики из плавленого кварца степени измельчения исходного материала. На рис. 7 показано изменение кажущейся пористости образцов, по-

лученных шликерным литьем, при температурах обжига 1200 и 1250° с различной выдержкой в зависимости от среднеповерхностного диаметра частиц $d_{ср}$, вычисленного по формуле, приведенной на стр. 514.

Кроме того, авторами ⁴⁵ доказана принципиальная возможность получения из кварцевого стекла керамики, обладающей нулевой кажущейся пористостью, с прочностью и коэффициентом термического расширения, близкими к кварцевому стеклу. Основными условиями, требуемыми для этого, является тонкий зерновой состав (60—70% менее 5 μ), большая плотность исходного сырца (пористость 12—15%), обжиг при 1300—1450° на протяжении, в зависимости от температуры, 1,5—2 часа — 10—15 мин.

Представляет также интерес спекание кристаллического кремнезема. Спекание порошков кварца и кристобалита в зависимости от чистоты, размера зерен, температуры и времени изучали Дитц и Шулле ¹⁷. Чистый кристобалит был ими получен из порошка горного хрусталя прокаливанием при 1530° в течение 5 часов. Образцы из увлажненных порошков прессовали под давлением 1300 кг/см². Кварц начинал спекаться при 1250°, что было заметно по росту его прочности и плотности.

Выше 1450° наблюдалось снижение прочности, что объясняется превращением кварца в кристобалит. Кристобалит начинает спекаться при температуре выше 1450°, но эффект спекания кристобалита ниже, чем у кварца.

Спекание кремнеземистых материалов протекает в твердой фазе, а влияние жидкой фазы, образующейся за счет примесей, имеет подчиненное значение. Уплотнение и упрочнение кварца Дитц и Шулле ¹⁷ объясняют образованием промежуточной аморфной фазы при переходе кварца в кристобалит, чему способствует минерализующее влияние примесей. Однако объяснить эффект спекания кристобалита этим же нельзя, так как в этой модификации кремнезема промежуточная фаза не образуется. Не исключена возможность, что на спекание кварца и кристобалита оказывает влияние диффузионные процессы.

Согласно другим данным ¹¹⁸, уменьшение пористости и связывание зерен кварца наблюдается при 1580°, а их спекание — при 1605°. При 1620—1660° спекание идет интенсивно, и поры между зернами исчезают. При 1660° кристаллы кварца превращаются в оптически чувствительный кристобалит.

По данным Чакладера и Робертса ¹¹⁰, исследовавших образцы из чистого кварца (99,96% SiO₂), при нагревании до 1500—1570° в течение первых нескольких часов выдержки наблюдалось интенсивное спекание, а затем разрыхление. На рис. 8 показана прочность при сжатии в зависимости от продолжительности обжига при 1570°. Уменьшение прочности объясняется кристобалитизацией образцов. Авторы указывают следующие механизмы спекания: поверхностная или объемная диффузия, пластическое течение, испарение или конденсация. Спекание, по-видимому, происходит через слой неупорядоченной поверхности на зернах, образующийся при высоких температурах. Значительный эффект спекания наблюдается в момент образования переходной фазы.

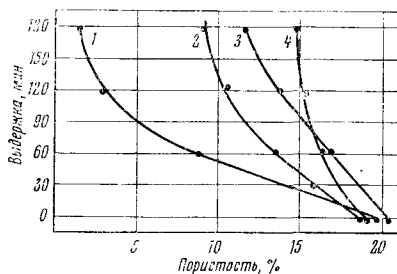


Рис. 7. Изменение кажущейся пористости в зависимости от температуры обжига, выдержки и среднего размера частиц: 1 — температура обжига 1250°, $d_{ср}=1$ μ ; 2 — температура обжига 1250°, $d_{ср}=2,5$ μ ; 3 — температура обжига 1200°, $d_{ср}=1$ μ ; 4 — температура обжига 1200°, $d_{ср}=2,5$ μ

Резкое уменьшение прочности спеченных образцов объясняется появлением значительного количества кристобалита, не спекаемого при этих температурах. Процесс спекания объясняется механизмом перехода кварца в кристобалит. Расширение, происходящее в начальной стадии обжига, является результатом перехода кварца (плотность $2,65 \text{ г/см}^3$) в

переходную фазу ($2,30 \text{ г/см}^3$), аморфную и обладающую стекловидным характером.

В момент образования на поверхности кварцевых зерен тонкого слоя переходной фазы частицы кварца стремятся соединиться вместе, вызывая тем самым увеличение прочности. Усадка обусловлена переносом материала в поровый объем. В местах соприкосновения частиц образуются шейки под действием капиллярных сил.

На основании критического рассмотрения имеющихся данных по спеканию кристаллического кремнезема, плавленного кварца и аморфной синтетической SiO_2 можно высказать следующие общие положения.

Процесс и температура спекания во всех случаях несомненно связаны с начинающейся кристаллизацией. Причем, чем при более низкой температуре начинается кристаллизация того или иного вида кремнезема, тем более низкая будет и температура спекания. Можно также предположить, что интенсивное спекание идет в предкристаллизационный период, т. е. на стадии появления метакристобалита. Авторами⁴⁵ было установлено, что удельный вес плотно спеченной керамики на основе плавленного кварца в ряде случаев несколько превышает удельный вес плавленного кварца ($2,21 \text{ г/см}^3$), что может свидетельствовать о частичной метакристобалитизации, не приводящей, однако, к заметному ухудшению свойств. Несомненное влияние на начало и кинетику спекания оказывает также метод формирования и предварительной подготовки материала.

С точки зрения достижения большей плотности керамики на основе плавленного кварца с одновременным отсутствием кристобалита целесообразно применять более тонкомолотые порошки. При этом увеличение скорости спекания превышает соответствующее ускорение начала кристаллизации. Укрупнение же зернового состава замедляет начало кристаллизации, но в связи с медленным спеканием, значительно удлиняющим сроки обжига, происходит весьма заметная кристаллизация.

Для кварцевой керамики особую роль играет исходная плотность сырца, и с ее ростом появляется возможность получения высокоплотных материалов.

При установлении режимов обжига изделий необходимо прежде всего учитывать возможность протекания кристобалитизации. Кроме того, немаловажное значение имеет исходный зерновой состав и наличие примесей.

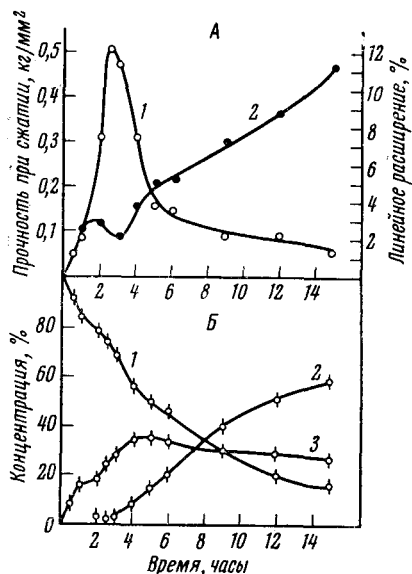


Рис. 8. Зависимость прочности при сжатии и соотношения содержания кварца, промежуточной фазы и кристобалита от продолжительности обжига кварцевых образцов при 1570° : на рис. А — 1 — линейное расширение в %; 2 — прочность при сжатии в кг/мм^2 ; на рис. Б — 1 — кварц, 2 — кристобалит; 3 — промежуточная фаза

На рис. 9 по данным авторов ⁴⁵ представлена зависимость начала кристобалитизации от температуры и времени выдержки для образцов, полученных шликерным методом из плавленного кварца с содержанием 99,9% SiO_2 .

Для изделий, изготовленных из кварцевого песка, максимальная температура обжига равна 1650—1680°, для изделий из кварцевого стекла — 1250—1300°. Выдержка при максимальной температуре составляет обычно 1 час, но в то же время не меньший эффект может быть достигнут при уменьшении выдержки с увеличением температуры.

В работе ²⁴ описан следующий режим обжига для изделий, изготовленных из кварцевого песка методом шликерного литья. Образцы нагревали до 1000° в течение 3 часов в силитовой печи, а затем устанавливали на необходимую температуру обжига (1680°). После определенной выдержки образцы извлекали из печи и помещали в печь охлаждения на 900°, где охлаждали до комнатной температуры.

Флеминг ²⁰ считает, что для небольших изделий из плавленного кварца достаточно температура 1200° с выдержкой 4 часа, для более крупных — 1260°, выдержка — 1 час.

Усадка при обжиге зависит от пористости исходной заготовки, от максимальной температуры обжига и продолжительности выдержки и колеблется в пределах 0,5—5%; при обжиге крупных изделий возможно коробление нижней их части.

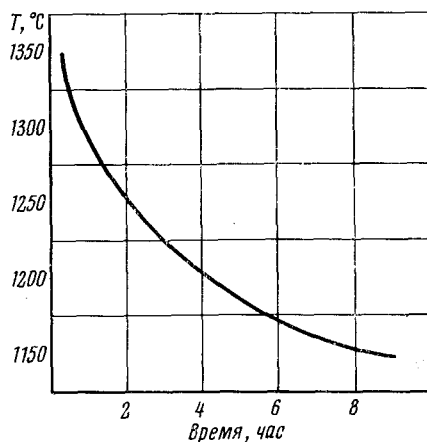


Рис. 9. Зависимость начала кристаллизации от температуры и времени

IX. ПРОПИТКА И ГЕРМЕТИЗАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ

Кварцевая керамика обладает хорошими электрическими свойствами кварцевого стекла. Однако пористость, неизбежная при обычных керамических методах производства, оказывает значительное влияние на электрические свойства. Кроме того, кварцевая керамика недостаточно влагостойка. В ряде областей применения необходима ее высокая плотность (отсутствие пористости), влагостойкость. Достижение же достаточной плотности путем спекания затруднено из-за описанного ранее процесса кристобалитизации.

В связи с этим наметились следующие способы достижения этих свойств: пропитка, глазурирование, оплавление поверхности, гидрофобные покрытия ³¹⁻³³. Сущность пропитки заключается в том, что обожженное изделие, обладающее пористостью, пропитывают растворами, заполняющими поровое пространство с последующим отложением твердой фазы из раствора. Кинетика пропитки, ее равномерность и полнота зависят от ряда факторов: величины поверхностного натяжения на границе контакта пропитывающей жидкости и пропитываемого тела, величины и формы пор спеченного тела, величины вязкости пропитывающего материала.

Метод пропитки уже нашел практическое применение при изготовлении металлокерамических изделий. Например, пористое спеченное железо или сталь обычно пропитывают разнообразными металлами и сплавами главным образом на основе меди. При этом спеченные изделия должны пропитываться гораздо более легкоплавкими металлами.

В области получения керамических материалов вопросы пропитки разработаны мало, и цитируемые далее работы основаны, очевидно, лишь на лабораторных данных^{24, 31-33}.

Теоретические основы пропитки разработаны Дерягиным¹¹⁹. Сущность основных положений его теории заключается в следующем.

Пусть некоторый участок фронта пропитки за некоторое время продвигается в новое положение, заполнив при этом объем пор ΔV с поверхностью стенок ΔS :

$$p \Delta V = A \Delta S,$$

где p — падение давления в толще l пропитанного объема за счет внутреннего трения жидкости; A — удельная работа смачивания, тогда:

$$l = k \frac{\Sigma}{\delta^2} \sigma \cos \theta,$$

где l — толщина пропитанного слоя; k — коэффициент фильтрации; δ — отношение объема пор ко всему объему тела; Σ — удельная поверхность пропитываемого тела; σ — поверхностное натяжение жидкости; θ — краевой угол смачивания.

Пропитывание производят после предварительного обжига с последующей сушкой и обжигом. Практическую ценность представляет пропитка истинными растворами неорганических материалов. Применение коллоидально-дисперсного кремнезема не дает положительных результатов в связи с тем, что очень мелкий диаметр пор кварцевой керамики, играя роль фильтра, осаждает даже тонкодисперсные коллоиды после пропитки тонкой пленки. Пропитку производят гидролизированным этилсиликатом; концентрация его регулируется таким образом, чтобы двуокись кремния удерживалась в растворе в течение времени, необходимого для обеспечения полной пропитки пор керамики, после чего этилсиликат образует гель, осаждающий SiO_2 в порах.

Однако тот факт, что такие гели являются водными, требует некоторой пористости для обеспечения прохода продуктов обезвоживания во время обжига, и поэтому данный метод позволяет только уменьшить пористость, но не дает возможности избежать ее полностью.

Значительный эффект увеличения прочности вследствие пропитки и уменьшения пористости достигается в случае большой пористости исходной керамики²⁴.

С уменьшением пористости керамики пропитка замедляется. В качестве пропиточного материала пытались применить водный раствор хлористого алюминия³³. Осаждение гидроокиси алюминия в порах кварцевой керамики достигалось изменением значения pH. Осажденная гидроокись алюминия, взаимодействуя в процессе спекания с кремнеземом, образует муллит. Однако в связи с тем, что его образование происходит при температурах, превышающих температуру кристаллизации кварцевой керамики, возникает проблема предотвращения перехода плавленого кварца в кристобалит и получения именно муллита, который может подвергаться достаточному спеканию для устранения пористости.

Глазурование кварцевой керамики затруднено в связи с ее очень малым коэффициентом термического расширения, вследствие чего глазурь должна иметь или нулевой или небольшой отрицательный к. т. р.

Глазури из таких материалов как сподумен и петалит, которые удовлетворяют этим требованиям, имеют температуру разлива большую, чем температура кристаллизации кварцевой керамики, и при обычном методе нанесения не могут быть использованы. Однако нанесение таких глазурей может осуществляться напылением в пламени, при этом они сохраняют

свой низкий или отрицательный коэффициент термического расширения. Герметизацию поверхности можно производить также методом оплавления поверхностного слоя кварцевой керамики плазменной горелкой.

Как при глазуровании, так и при оплавлении процессы следует вести с одновременным подогревом керамики до $1000\text{--}1100^\circ$ во избежание больших термических напряжений, после чего должен следовать отжиг.

Для герметизации обтекателей антенн можно применять гидрофобные покрытия, сгорающие в процессе полета вследствие повышения температуры³¹.

Х. СВОЙСТВА КВАРЦЕВОЙ КЕРАМИКИ И ОБЛАСТИ ЕЕ ПРИМЕНЕНИЯ

Кварцевая керамика из плавленного кварца обладает многими ценными свойствами исходного материала: малым коэффициентом термического расширения, высокой термостойкостью, хорошими электротехническими параметрами, высокой химической стойкостью. Однако она обладает и рядом свойств, не присущих плавленому кварцу (кварцевому стеклу). В отличие от кварцевого стекла, значительно повышающего свою теплопроводность с ростом температуры, кварцевая и пенокварцевая керамика в интервале до 1100° имеет почти постоянную и довольно низкую теплопроводность. Как следует из рис. 10, теплопроводность кварцевого стекла при 500° примерно в пять раз больше, чем у кварцевой керамики и в 20 раз больше, чем у пенокварца.

Быстрый рост теплопроводности кварцевой керамики наблюдается в интервале температур выше 1100° в связи с образованием кристобалита. Кроме того, закристаллизованное кварцевое стекло разрушается при охлаждении, а керамика может сохранять свою форму. По сравнению с другими видами керамики особенностью кварцевой керамики является увеличение показателей прочности на растяжение и изгиб с ростом температуры, что, по-видимому, объясняется увеличением пластичности и уменьшением хрупкости^{18, 52}. Увеличение прочности весьма существенно и, как видно из рис. 11, при 1100° прочность на изгиб значительно увеличивается¹⁸.

Другим отличительным свойством кварцевой керамики, по сравнению с другими видами керамических материалов, является ее значительно меньшая усадка как при сушке ($0,1\text{--}0,5\%$), так и при обжиге.

Основным структурным отличием кварцевой керамики от кварцевого стекла является пористость, обуславливающая все остальные различия свойств — как механических, так и электрических.

Было исследовано влияние пористости на механические, термические и диэлектрические свойства кварцевой керамики⁴⁶. Образцы, получавшиеся шликерным литьем, горячим прессованием и напылением, разделяли на 4 группы: низкой ($25\text{--}40\%$), средней ($30\text{--}70\%$), более высокой ($85\text{--}90\%$) и высокой плотности ($90\text{--}100\%$) от теоретической плотности. Установлено, что свойства керамики зависят не только от объема пор,

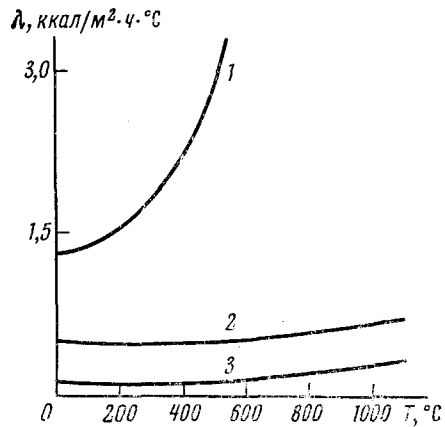


Рис. 10. Зависимость теплопроводности прозрачного кварцевого стекла (1), кварцевой (2) и пенокварцевой (3) керамики от температуры

но и от вида сырьевых материалов и метода изготовления; диэлектрические свойства обуславливаются только пористостью. Прочность является функцией метода формования в такой же степени, как и пористости.

Пористость кварцевой керамики обуславливает ее малую теплопроводность, меньшую, по сравнению с кварцевым стеклом механическую прочность, несколько другое электрическое сопротивление. Керамика, в отличие от кварцевого стекла, непрозрачна (имеет белый цвет) и обладает меньшим объемным весом. Однако при значительном уменьшении пористости (до 1—2%) основные свойства керамики становятся весьма близкими к кварцевому стеклу.

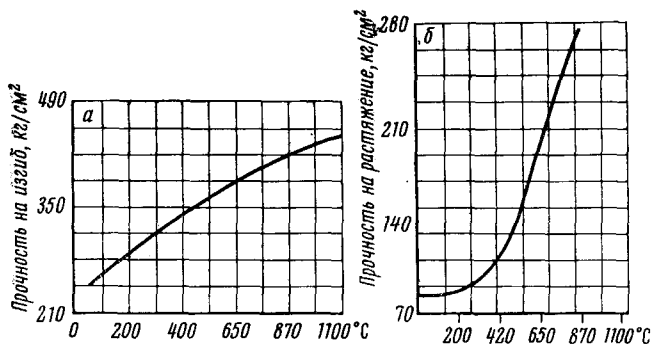


Рис. 11. Влияние температуры на механическую прочность кварцевой керамики: а — прочность при изгибе; б — прочность при растяжении

Кварцевая керамика обладает преимуществами перед другими материалами, имеющими потенциальную возможность для применения в качестве ракетных обтекателей.

Диэлектрическая проницаемость обтекателя при 10^{10} гц в интервале температур от комнатной до максимальной не должна изменяться более чем на $\pm 5\%$, и тангенс угла диэлектрических потерь при тех же параметрах должен быть менее 0,01³¹.

Из трех материалов: кварцевая керамика, корундовая керамика, пирокерам 9606 этим требованиям наиболее полно удовлетворяет керамика из плавленого кварца^{31, 52}.

Кроме того, по данным⁵², обтекатели, полученные шликерным литьем из плавленого кварца, по стоимости значительно дешевле, чем изготовленные из пирокерама или Al_2O_3 . Прочность их на изгиб с ростом температуры увеличивается, и при 1100° возрастает на 33%, в то время как для Al_2O_3 она понижается на 67%, а для пирокерама на 25%⁵². Имеются также сведения о том, что изделия кварцевой керамики стоят дешевле изделий из кварцевого стекла³³. Изоляционные пористые кварцевые изделия используют и в радарных устройствах.

Во многих областях применения необходима высокая термостойкость, постоянство размеров, малая теплопроводность и другие ценные качества, этим требованиям полностью удовлетворяет кварцевая керамика. Кварцевую керамику можно применять как в новых областях техники, таких как ракетная, атомная, так и в качестве огнеупоров общего назначения.

Наличие кристаллизации кварцевой керамики при температурах выше 1100° не исключает ее применения при более высоких температурах, при этом допустимое содержание кристобалита определяется конкретными

условиями эксплуатации изделий. Необходимо учитывать и продолжительность эксплуатации изделий при максимальной температуре. Работы, проведенные с целью определения возможности применения кварцевой керамики для систем тепловой защиты и для составных элементов летательных аппаратов, показали, что кварцевая керамика для этих целей является самым перспективным материалом. Среди возможных элементов, которые могут быть изготовлены из кварцевой керамики, называют передние кромки, головные части ракет, обтекатели антенн, сопла ракетных двигателей и др. Кроме отличных диэлектрических свойств, применение кварцевой керамики для этих целей обусловлено ее высокой термостойкостью и малой теплопроводностью ³¹⁻³³.

Методом шликерного литья изготовлен обтекатель ракеты диаметром 61 см и высотой 1,22 м. Толщина стенки обтекателя настолько равномерна, что не требует дополнительной механической обработки ³⁶.

Температура при входе ракеты в плотные слои атмосферы значительно выше температуры плавления кварца и достигает до 2500°. Однако, так как период входа в плотные слои атмосферы весьма короткий и материал обладает высокой скоростью разрушения обтекателя составляет всего ~0,025 мм/сек.

Примером использования кварцевой керамики в космической технике можно назвать носовой обтекатель в межконтинентальной баллистической ракете США «Титан» ⁴⁹.

Весьма перспективным с точки зрения применения в космической технике является пенокварц ^{43, 44}, применяемый для тепловой защиты. Для повышения его механической прочности применяется пропитка пенокварца органическими смолами ⁴⁴.

Применяются также теплозащитные покрытия носовых конусов ракет, обеспечивающие надежную защиту электронных систем от нагрева и радиации при входе в плотные слои атмосферы ²⁹. К плавленому кварцу добавляют редкоземельные элементы или их окислы. Наиболее применимы гадолиний и сходные с ним по свойствам другие редкоземельные элементы: La, Ce, Pr, Nd, Eu, Tb, Er и др. Содержание добавок находится в пределах от 0,1 до 10%, и этим самым определяются различные свойства покрытий. В условиях наличия ядерного излучения предпочтительно использовать гадолиний, обладающий свойствами поглощения излучения. Без добавок редкоземельных элементов ИК излучение и тепло с наружной поверхности кварцевого слоя в условиях нагрева носового конуса сравнительно легко передается в его внутреннюю часть. Однако присутствие редкоземельных элементов вызывает поглощение и обратное излучение с наружной части носового конуса.

С целью испытания свойств кварцевой керамики производили проверку ее абляционных свойств при помощи электрической дуги, температуру которой стабилизировали воздухом или водой ³². Для испытаний

ТАБЛИЦА 4

Данные абляции кварцевой керамики, определенные с помощью напыления плазменной горелкой

Тип дуги	Воздушная стабилизация	Водяная стабилизация
Мощность, kW	100	60
Диаметр образца, мм	12,7	19
Скорость газа	М-2,5	100—1000 м/сек
Время испытания, сек	25	20
Абляция, см	1,2	0,78
Скорость абляции, см/сек	0,048	0,039

использовали цилиндрический образец с одним полусферическим концом. Скорость возгонки определяли методом измерения скорости уменьшения длины образца в течение дугового разряда. Экспериментальные данные и рабочие параметры испытаний приведены в табл. 4

Пенокварцевая керамика является высококачественным отражателем инфракрасных лучей. Объясняется это тем, что верхняя пленка пенокварцевой керамики практически с момента включения ламп приобретает высокую температуру и генерирует энергию, поглощенную в виде

ИК лучей. Кроме того, нижележащие слои пенокварца в большей степени препятствуют прохождению ИК лучей.

Кварцевую керамику применяют для электрических изоляторов и обтекателей радиолокационных антенн. Методом шликерного литья можно изготовить керамические изоляторы любой формы. После обжига их пропитывают искусственной смолой или лаком для ликвидации пористости.

На рис. 12 показана зависимость электрического сопротивления от температуры образцов из керамики с пропиткой и без пропитки силиконовым лаком, а также $\operatorname{tg} \alpha$ и ϵ .

В связи с проверкой возможности использования кварцевой керамики для изготовления изоляторов в высокотемпературных ядерных реакторах была отлита серия кварцевых стержней и обожжена при

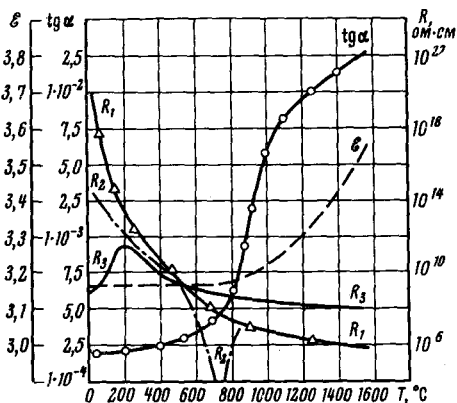


Рис. 12. Температурная зависимость электросопротивления кварцевого стекла (R_1), пропитанной (R_2) и непропитанной (R_3) кварцевой керамики, тангенса угла диэлектрических потерь ($\operatorname{tg} \alpha$) и диэлектрической проницаемости (ϵ) кварцевой керамики

1380° в течение 48 часов для образования кристобалита^{19, 33}. Другую партию стержней, предназначенных для изучения влияния облучения нейтронами на прочность кварцевой керамики, обжигали при 1260° в течение 1 часа.

Образцы кварцевой керамики были облучены на экспериментальном реакторе нейтронным потоком с энергией 816 мВ·г. При дозе около 4×10^{20} бн/см² наблюдалось полное разрушение структуры кристобалита в аморфное состояние. В облученных образцах не замечались никакие статические изменения предела прочности при изгибе.

Плавленный кварц не претерпевает изменений под воздействием ядерного излучения и обладает низким сечением захвата тепловых нейтронов, чем и объясняется его применение в качестве материала для контейнеров при проведении экспериментов с излучением.

Облучение дозой порядка 2×10^{20} нб/см² мало влияет на прочность кварцевой керамики и изменяется в пределах $\pm 10\%$.

Изучали возможность применения керамики из плавленого кварца в атомной промышленности в качестве среды топливных элементов в системе $\text{SiO}_2\text{—UO}_2$. Было показано, что эти материалы хорошо задерживают газообразные продукты деления и обладают высокой устойчивостью к разрушению, вызываемому отдачей продуктов распада¹⁹. Кварцевые массы, полученные литьем, и пенокварц должны найти широкое применение в качестве теплоизоляционных материалов для ядерных реакторов.

В виде примеров применения кварцевой керамики в качестве огнеупоров можно назвать применение ее в качестве материалов штампов для горячего прессования, приспособлений для твердой пайки сотовых конструкций из нержавеющей стали, трубы для подачи расплавленного алюминия и другие.

Одним из применений кварцевой керамики является использование ее для монолитной футеровки котлов, где прежде применяли высококачественные огнеупоры, разрушавшиеся в трехмесячный срок из-за воздействия перепадов температуры и механической вибрации³³, в то время как футеровка из кварцевой керамики служит свыше двух лет. Другим примером использования кварцевой керамики является ее применение для футеровки обжигательной печи. Литевой массой из плавленного кварца были отлиты панели размерами $122 \times 152 \times 15$ см, использованные после сушки без обжига для монтажа печи. Год эксплуатации печи показал хорошие результаты, хотя перепад температур с холодной и горячей части блоков составлял 1000° .

Пенокерамика была использована в качестве футеровки тигельной печи для плавки алюминия, причем по сравнению с футеровкой из обычного огнеупора экономия топлива составляла 50—60%³³.

Кварцевая керамика может быть успешно использована для изготовления форм для литья многократного использования^{20,21}. Для выявления эффекта кристаллизации расплав чугуна заливали в форму, выполненную из кварцевой керамики (из плавленного кварца) до полного

ТАБЛИЦА 5

Свойства кварцевого стекла, кварцевой и пенокварцевой керамики

Показатели	Кварцевое стекло	Кварцевая керамика	Пенокварцевая керамика
Объемный вес при 20° , г/см ³	2,21	1,82—2,15	0,4—0,7
Пористость общая, %	0	1—20	50—60
Предел прочности при 20° , кг/см ²			
при сжатии	5000—40 000	2500—5000	500—700
при изгибе	700—800	200—600	14—35
при растяжении	230—400	140—210	—
Предел прочности при ударном изгибе, кг/см ²	0,85—1,0	0,8—1,8	—
Коэффициент термического расширения, $С^{-1} \cdot 10^{-6}$	0,54	0,54	0,54
Теплопроводность ккал/час·град			
при 0°	1,0—1,2	0,5	0,1
при 1200°	—	0,8	0,5
Теплоемкость кал/г·град·10 ³			
при 0°	200	200	—
Температура начала размягчения под нагрузкой 2 кг/см ² , $^\circ\text{C}$	1250	1250	1250
Диэлектрическая проницаемость			
при 20°	3,7	3,2—3,6	—
при 1000°	—	3,3—3,7	—
Тангенс угла диэлектрических потерь в диапазоне частот 30 кГц — 10 мГц			
при 20°	6×10^{-4}	2×10^{-4}	—
при 800°	$6,7 \times 10^{-4}$	6×10^{-4}	—
при 1200°	8×10^{-2}	8×10^{-2}	—
Общая линейная усадка в процессе сушки и обжига, %	—	1—6	1—6
Микроскопическое сечение поглощения тепловых нейтронов при 2200 м/сек	—	0,26	—
Макроскопическое сечение поглощения тепловых нейтронов при 2200 м/сек	—	0,057	—
Относительное замедление	—	1,29	—

затвердевания. После периодически повторявшихся 12 таких циклов в материале не было обнаружено следов кристаллизации. Было установлено также, что если первый цикл не приводил к началу кристаллизации, то последняя не наступила и после последующих циклов.

В другом опыте одна сторона блока из кварцевой керамики подвергалась воздействию высоких температур печи, другая сторона при этом оставалась холодной; горячая сторона кристаллизовалась при 1090° , но закристаллизованные участки были прочно сцеплены с незакристаллизованными, что подтверждалось испытанием на вибропрочность³¹.

Основные свойства кварцевого стекла, кварцевой и пенокварцевой керамики приведены в табл. 5.

*
* *

Кварцевая керамика может быть изготовлена методом шликерного литья, вспениванием шликера, горячим прессованием, полусухим прессованием и рядом других методов из плавленного кварца, синтетической аморфной двуокиси кремния, кварцевого песка.

Кристаллизация изделий, протекающая при максимальных температурах обжига, при достижении больших величин ухудшает термостойкость изделий; однако за счет выбора оптимальных режимов обжига кристобалит может быть исключен или содержаться в небольших количествах.

Отличительным от других типов керамики свойством кварцевой керамики является малый коэффициент термического расширения и повышенная термостойкость. По сравнению с кварцевым стеклом отличием кварцевой керамики является значительно меньшая теплопроводность (особенно при повышении температуры) и неразрушаемость после кристобалитизации.

Кварцевая керамика может быть широко применена для термостойких деталей летательных аппаратов, для атомной техники, в химической, металлургической промышленности в качестве огнеупора общего назначения.

Следует отметить ряд особенностей в получении кварцевой керамики. Ее кристаллизация в процессе спекания затрудняет получение плотноспекшейся керамики. В связи с этим целесообразно применять специально полученный плавленный кварц, имеющий меньшую тенденцию к кристобалитизации (газовая плавка, исключение примесей, вызывающих кристаллизацию и пр.). Необходимо предельно увеличивать плотность заготовок с целью облегчения спекания. Повышение плотности керамики может значительно повысить ее физико-механические свойства.

Интересные перспективы открывает легирование кварца редкоземельными элементами, придающее кварцу улучшение ряда свойств.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Безбородов, Керамика и стекло, 1934, № 3, стр. 3—10.
2. М. А. Безбородов, Ф. А. Курлякин, Сб. «Академику Д. С. Белянкину», Изд. АН СССР, 1946, стр. 536—543.
3. О. К. Ботвинкин, А. И. Запорожский, Кварцевое стекло, Стройиздат, М., 1965.
4. П. П. Будников, Сб. Вестник силикатной промышленности, М., 1924, № 3—4, стр. 61.
5. С. П. Глаголев, Кварцевое стекло, ГХИ, М.—Л., 1934.
6. Л. Я. Марковский, Д. Л. Оршанский, В. П. Прянишников, Химическая электротермия, ГХИ, М.—Л., 1952.
7. В. П. Прянишников, Кварцевое стекло, раздел в Справочнике по производству стекла, т. I, ГСИ, М., 1963, стр. 558—585.
8. В. П. Прянишников, Кварцевое стекло, Промстройиздат, М., 1956.

9. W. Espe, Werkstoffkunde der Hochvakuumtechnik, II, Berlin, 1960, стр. 443—487.
10. Н. В. Соломин, Огнеупоры для стекловаренных печей, ГСИ, М., 1961, стр. 121.
11. Н. В. Соломин, Стекло и керамика, 1965, № 12, 42.
12. В. Г. Чистосердов, Там же, 1965, № 10, 47—48.
13. П. П. Будников, Ю. Е. Пивинский, Неорганические материалы, 2, 212—214 (1966).
14. F. Skaupy, G. Weissenberg, Ам. пат. 2270718; Ceram. Abstr., 21, № 4, 80 (1942); заявлено 17.XII.1937.
15. F. Skaupy, G. Weissenberg, Glastechn. Ber., 15, 306 (1937).
16. J. A. Heany, Ам. пат. 2268589 (6.I.1942); Ceram. Abstr., 21, № 3, 60 (1942).
17. U. Dietz, W. Schulle, Tonind.-Ztg., 87, 25 (1963).
18. J. D. Fleming, Amer. Ceram. Soc. Bull., 40, 748 (1961).
19. J. D. Fleming, Там же, 41, 472 (1962).
20. Fused Silica Casts. Aircraft Product, 22, 463 (1960).
21. F. Judge, Missiles and Rockets, 8, № 15, 26 (1961).
22. N. E. Poulos, J. D. Walton, Amer. Ceram. Soc. Bull., 41, 812 (1962).
23. W. Schulle, Silikattechnik, 13, 282 (1962).
24. W. Schulle, J. Ulbricht, Там же, 13, 229 (1962).
25. Space Age Material, Ceramics, 15, № 180, 22 (1964).
26. Th. Vasilos, J. Amer. Ceram. Soc., 43, 517 (1960).
27. Th. Vasilos, R. Wagner, Ам. пат. 3116137 (1964); РЖХим., 1965, 10М137.
28. Verres et refractaires, 2, 102 (1961).
29. M. M. Waller, Ам. пат. 3113521 (1963); РЖХим., 1966, 8М66П.
30. J. D. Walton, N. E. Poulos, Amer. Ceram. Soc. Bull., 41, 778 (1962).
31. J. D. Walton, Ceramic Age, 76, № 2, 33 (1960); № 3, 23 (1960).
32. J. D. Walton, Там же, 77, № 5, 52 (1961).
33. J. D. Walton, Там же, 77, № 7, 38, 42 (1961).
34. П. П. Будников, Ю. Г. Дудеров, Неорганические материалы, 2, 187 (1966).
35. И. Е. Нишанова, Р. Я. Попильский, И. Я. Гузман, Сб. Высокоогнеупорные материалы, Металлургия, М., 1966, стр. 82—91.
36. Z. Amer. Ceram. Soc., 47, 529 (1964).
37. Ам. пат. 2973278 (28.02.1961); РЖХим., 1965, 21М20П.
38. J. Walton, Trans. 8-th Internat. Ceram. Congr., Copenhagen, 1962, стр. 213.
39. Amer. Glass Rev., 80, № 13, 12 (1960).
40. Amer. Ceram. Soc. Bull., 42, 119 (1963).
41. J. D. Walton, N. E. Poulos, см. ³⁸, стр. 220.
42. Р. Я. Попильский, И. Е. Нишанова, Тр. Моск. химико-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, М., 1966, вып. 50, стр. 195—199.
43. Mater. in Design. Engin., 50, № 1, 136 (1959).
44. E. L. Strauss, Amer. Ceram. Soc. Bull., 42, 444 (1963).
45. П. П. Будников, Ю. Е. Пивинский, Раздел Кварцевая керамика в кн. «Новая керамика», Стройиздат, М., 1967.
46. R. E. Gannon, G. M. Harris, Th. Vasilos, Amer. Ceram. Soc. Bull., 44, 460 (1965).
47. J. D. Fleming, P. Boland, Там же, 42, 277 (1963).
48. W. J. Corbett, J. D. Walton, Там же, 44, 281 (1965).
49. A. E. Williams, Ceramics, 16, № 192, 22 (1965).
50. A. E. Williams, Mining Mag., 103, 214 (1960).
51. А. Палацкий, Техническая керамика, ГЭИ, Л.—М., 1959, стр. 53.
52. Ch. Vance и другие, Ceram. Industry, 83, 91, 98, 115 (1964).
53. R. M. Davis, SAE Preprints, № 354C, 9.
54. У. Кингери, Процессы керамического производства, ИЛ, М., 1960.
55. G. Nagelschmidt, R. L. Gordon, O. G. Griffin, Nature, 169, 539 (1952).
56. R. L. Gordon, G. W. Harris, Nature, 175, 1135 (1955).
57. P. C. Carman, Trans. Faraday Soc., 36, 964 (1940).
58. Н. А. Торопов, В. П. Барзаковский, В. В. Лапин, Н. Н. Курцева, Диаграммы состояния силикатных систем, «Наука», М.—Л., 1965, стр. 7—15.
59. В. Эйтель, Физическая химия силикатов, ИЛ, М., 1962.
60. П. П. Будников и другие, Технология керамики и огнеупоров, Стройиздат, М., 1962, стр. 250—256.
61. П. П. Будников, А. М. Гинстлинг, Реакции в смесях твердых веществ, Стройиздат, М., 1965.
62. R. S. Sosman, Trans. Brit. Ceram. Soc., 54, 655 (1955).
63. И. С. Кайнарский, ЖВХО им. Менделеева, 10, 519 (1965).
64. И. С. Кайнарский, Динас, Госстройиздат, М., 1961.
65. И. С. Кайнарский, Л. И. Карякин, ДАН, 86, 137 (1952).
66. И. С. Кайнарский, Э. В. Дегтярева, Там же, 99, 301 (1954).
67. А. С. Бережной, Кремний и его бинарные системы, Изд. АН УССР, Киев, 1958.
68. W. L. Keyser, R. Cypres, Bull. Soc. franç. ceram., 36, 29 (1957).

69. И. С. Кайнарский, И. Г. Орлова, Тр. 5-го совещ. по эксперим. и техн. минералогии и петрографии, Изд. АН СССР, 1958, стр. 359.
70. O. Flörke, Ber. Dtsch. keram. Ges., **32**, 369 (1955).
71. O. Flörke, Там же, **33**, 319 (1956).
72. O. Flörke, Silicates Ind., **26**, 424 (1961).
73. O. Flörke, Silikattechnik, **12**, 304 (1961).
74. O. Flörke, Schweiz. mineral. und petr. Mitt., **43**, 105 (1963).
75. O. Flörke, Refract. J., **10**, 314 (1961).
76. A. C. Chaklader, J. Amer. Ceram. Soc., **46**, 66; 192 (1963).
77. R. Cypres, Bull. Soc. franç. ceram., **51**, 71 (1962).
78. R. Cypres, Silicates Ind., **27**, 591 (1962).
79. A. C. Chaklader, A. L. Roberts, Trans. Brit. Ceram. Soc., **56**, 331 (1957).
80. A. C. Chaklader, A. L. Roberts, J. Amer. Ceram. Soc., **44**, 35 (1961).
81. O. Bolgin, A. Dumitresco, Silicates Ind., **25**, 517 (1960).
82. A. Verduch, J. Amer. Ceram. Soc., **41**, 427 (1958).
83. Уолкер, в кн. «Кинетика высокотемпературных процессов», Металлургия, 1965, 326—345.
84. F. Kuellmer, T. Poe, J. Amer. Ceram. Soc., **47**, 311 (1964).
85. O. Flörke, Ber. Dtsch. keram. Ges., **38**, 89 (1961).
86. O. Flörke, Там же, **34**, 343 (1957).
87. G. Trömel, O. Krisement, H. Schädler, K. H. Obst, Arch. Eisenhüttenwesen, **28**, 523 (1957).
88. И. С. Кайнарский, И. Г. Орлова, Ж. неорг. химии, **3**, 1416 (1958).
89. А. С. Быстриков, Тр. Гос. ин-та строит. керамики, **25**, 189 (1965).
90. A. R. Ubbelohde, Brit. J. Appl. Phys., **7**, 313 (1956).
91. W. L. Keyser, R. Cypres, Ber. Dtsch. keram. Ges., **38**, 303 (1961).
92. M. Coenen, Silicates Ind., **28**, 147 (1963).
93. V. Hill, R. Roy, Trans. Brit. Ceram. Soc., **57**, 496 (1958).
94. В. И. Бабушкин, Г. М. Матвеев, О. П. Мчедлов-Петросян, Термодинамика силикатов, Стройиздат, М., 1965, 146—149.
95. И. С. Кайнарский, И. Г. Орлова, Сб. Физико-химические основы керамики, Промстройиздат, М., 1956, стр. 507.
96. И. С. Кайнарский, Э. В. Дегтярева, Сб. научных трудов Всес. научно-исслед. ин-та огнеупоров, 1958, вып. 2, стр. 177—236.
97. Робертс, см.⁸³, стр. 317—326.
98. Coguerelle, Silicates industr., **1961**, 505.
99. L. S. Birks, J. H. Schultman, Amer. Mineralogist, **35**, 1035 (1950).
100. R. M. Grimshaw и другие, Trans. Brit. Ceram. Soc., **47**, 269 (1948); **55**, 97 (1956).
101. D. Lipinski, H. Schwiete, Tonind.-Ztg, **88**, 145, 258, 217 (1964).
102. J. Pokusa, Ceramika, 1961, 29.
103. H. E. Schwiete, H. Stollenwerke, Arch. Eisenhüttenwesen, **29**, 595 (1958).
104. А. Г. Боганов и сотр., Неорганические материалы, **2**, 363 (1966).
105. Н. Е. Кинд, Г. А. Махлина, в кн. «Стеклообразное состояние», М.—Л., 1960, стр. 331—334.
106. Д. С. Белянкин, Н. Г. Казнакова, Тр. Петр. ин-та АН СССР, **6**, 361 (1934).
107. A. C. Chaklader, A. L. Roberts, J. Amer. Ceram. Soc., **44**, 35 (1961).
108. A. C. Chaklader, A. L. Roberts, Trans. Brit. Ceram. Soc., **57**, 115 (1958).
109. И. С. Кайнарский, Л. И. Карякин, ДАН, **81**, 887 (1951).
110. A. C. Chaklader, A. L. Roberts, Trans. Brit. Ceram. Soc., **59**, 923 (1960).
111. Я. И. Френкель, ЖЭТФ, **16**, 29 (1964).
112. Б. Я. Пинес, ЖТФ, **16**, 737 (1946).
113. Б. Я. Пинес, Усп. физ. наук, **62**, 501 (1954).
114. Kuczynski, Physics of Powder Metallurgy, Warszawa, 1949.
115. У. Д. Кингери, Введение в керамику, Стройиздат, М., 1964.
116. Коубл, см.⁸³, стр. 203—233.
117. J. Johnson, B. Cutler, J. Amer. Ceram. Soc., **46**, 541 (1963).
118. J. Moriga, Vacuum, **11**, 158 (1961).
119. В. С. Раковский, Основы порошкового металловедения, Оборонгиз, М., 1962, стр. 8.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева,
Кафедра общей технологии силикатов