

УДК 666.1.038

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ТЕРМООБРАБОТКИ НА СВОЙСТВА МЕХАНИЧЕСКИ ОБРАБАТЫВАЕМОГО СЛЮДОСИТАЛЛА

Кузьмин А.А., Яблокова М.А.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Санкт-Петербург, e-mail: kip@technolog.edu.ru*

Применение механически обрабатываемых слюдоситаллов, изготовленных по литейной технологии, позволяет получить вакуумплотные термостойкие изделия сложной формы и высокой точности. Это важно для энергетики, электроники и других отраслей промышленности. Оптимизация режимов термообработки разработанного ранее состава позволила получить прочный, хорошо обрабатываемый стеклокристаллический материал. В работе исследована структура материала, зависимость прочности и твердости от режимов термообработки. В результате проведенных исследований рекомендована следующая последовательность термообработки: первая ступень – четырехчасовая выдержка при 600 °С; вторая ступень – шестичасовая выдержка при 800 °С; третья ступень – четырехчасовая выдержка при 1050 °С. Разработанная технология позволяет изготавливать как крупногабаритные (до 10 кг), так и тонкостенные (с толщиной стенки менее 0,5 мм) изделия.

Ключевые слова: слюдоситаллы, режимы термообработки, структура и свойства, кристаллизация, микротвердость, прочность, механическая обрабатываемость

EFFECT OF HEAT TREATMENT ON THE PROPERTIES OF THE MECHANICALLY PROCESSED MICA GLASS-CERAMIC MATERIAL

Kuzmin A.A., Yablokova M.A.

*St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University), St. Petersburg,
e-mail: kip@technolog.edu.ru*

Use of the glass-ceramic materials made on foundry technology and mechanically processed allows to receive vacuum-tight heat-resistant products of the irregular shape and a high precision. It is important for a power engineering, an electronics engineering and other industries. Optimization of the modes of heat treatment of the structure developed earlier allowed to receive the strong, well processed glass-ceramic. In work the structure of material, dependence of durability and hardness from the heat treatment modes is investigated. In the result of the research the following sequence of heat treatment is recommended: the first stage – a four-hour endurance at 600 °С; the second stage – a six-hour exposure at 800 °С; the third stage – a four-hour exposure at 1050 °С. The developed technology allows to make as large-size (to 10 kg), and thin-walled (with thickness less than 0,5 mm) products.

Keywords: mica glass-ceramic, heat treatment modes, structure and properties, crystallization, microstrength, hardness, machinability

Машинообрабатываемая слюдо-стекло-керамика более полувека широко используется в вакуумной технике, энергетике для изготовления корпусных деталей, изоляторов, форсунок и других изделий [9]. Готовые детали получают резанием из заготовок в виде брусков, прутков, дисков различных форм и размеров [3].

Уступая пластмассам в технологичности, особенно при крупномасштабном производстве, стеклокристаллические материалы обладают недостижимым для пластмасс температурным диапазоном эксплуатации и способны выдержать температуру пламени кислородно-ацетиленовой горелки [4]. Очевидно также, что стеклокристаллические материалы позволяют получать изделия более высокой точности.

В настоящее время широко применяются две технологии изготовления изделий из стеклокристаллических материалов: литейная и керамическая; при этом первая обе-

спечивает более высокую вакуум-плотность и позволяет выпускать изделия сложной геометрической формы и больших размеров [5].

При использовании литейной технологии готовые изделия изготавливаются в следующей последовательности: исходное стекло заливается в формы и подвергается термической обработке. Полученный ситалл вместе с формами охлаждается и далее подвергается механической обработке. Для получения однородных материалов с тонкокристаллической структурой, как правило, проводят двухступенчатую термическую обработку: первая ступень – выдержка при температуре, обеспечивающей наибольшее зарожждение центров кристаллизации; вторая ступень – рост кристаллов. Поскольку конечную цель – получение механически обрабатываемого материала обеспечивает наличие минералов типа слюд – фторфлогопитов, то состав исходного стекла и термообработка должны обеспечивать в процессе

объемной кристаллизации его выделение в качестве одной из фаз.

Известно, что введение фтора в стекла системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ приводит к объемной кристаллизации с выделением минералов типа слюды – фторфлогопитов. Фториды давно зарекомендовали себя как катализаторы образования кристаллических фаз [6].

Авторы [8] установили, что введение V_2O_5 в стеклокерамику $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{K}_2\text{O}-\text{F}$ снижает первый максимум температуры кристаллизации. В работе [12] показано, что повышение температуры термообработки и содержания MgO улучшает обрабатываемость стеклокерамики. Значительное влияние содержания MgO на свойства стеклокерамики также отражено в работе [10]. Прозрачная механически обрабатываемая стеклокерамика может быть получена на основе $\text{Ca}_{0,6}\text{Mg}_3\text{Al}_{1,2}\text{Si}_{2,8}\text{O}_{10}\text{F}_2$ и $\text{K}_{0,01}\text{Ca}_{0,395}\text{Mg}_3\text{Al}_{1,2}\text{Si}_{2,8}\text{O}_{10}\text{F}_2$ [7]. Там же показано, что замещение Ca^{2+} на K^+ в межслойных промежутках Са-слюды повышает прочность материала при изгибе. В [11] утверждается, что введение CaO в обрабатываемую стеклокерамику повышает ее механические свойства. Таким образом, поиск как оптимальных составов, так и режимов термообработки актуален и в настоящее время.

Ранее [1] одним из авторов настоящей статьи был получен приведенный в табл. 1 состав исходного стекла, кристаллизация которого позволила получить механически обрабатываемый стеклокристаллический материал.

Данный состав содержит большинство компонентов, рекомендованных известными

авторами, а их соотношение определялось на основе экстремального эксперимента, поэтому целью настоящей работы являлся поиск режимов термообработки, позволяющих получить на основе данного исходного стекла механически обрабатываемый стеклокристаллический материал с наилучшим сочетанием прочности и обрабатываемости. Критерием обрабатываемости служила микротвердость.

Варку исходного стекла проводили в пламенной печи периодического действия в литровых кварцевых тиглях с крышками при температуре 1350°C в течение 4 часов. Сваренное стекло выработывалось на образцы для исследования свойств и отливалось в графитовые формы для получения заготовок. С учетом проведенных ранее дилатометрических испытаний отжиг проводился в течение двух часов при 600°C . Для определения значений температур, при которых целесообразно проводить кристаллизацию, был выполнен дифференциально-термический анализ (ДТА) исходного стекла, результаты которого приведены на рис. 1.

Далее было исследовано влияние температуры термообработки на структуру полученных материалов. При температурах, соответствующих эндо- и экзоэффектам кривой ДТА (рис. 1), шесть образцов подвергались одночасовой выдержке при 600°C , 650°C , 800°C , 850°C , 960°C и 1100°C соответственно. На спектрометре ИКС-29 были сняты ИК-спектры всех шести образцов (рис. 2), а на дифрактометре ДРОН-2.0 – рентгенограммы образцов, изготовленных по идентичным технологиям (рис. 3).

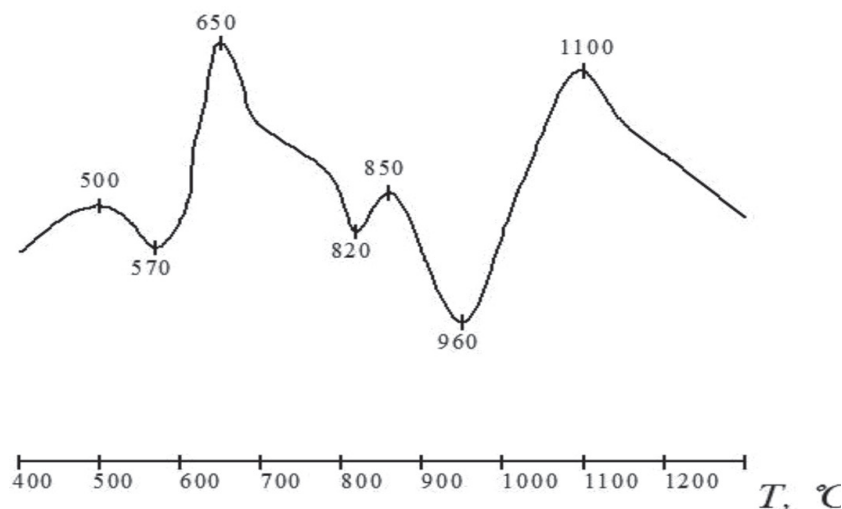


Рис. 1. Кривая ДТА исходного стекла

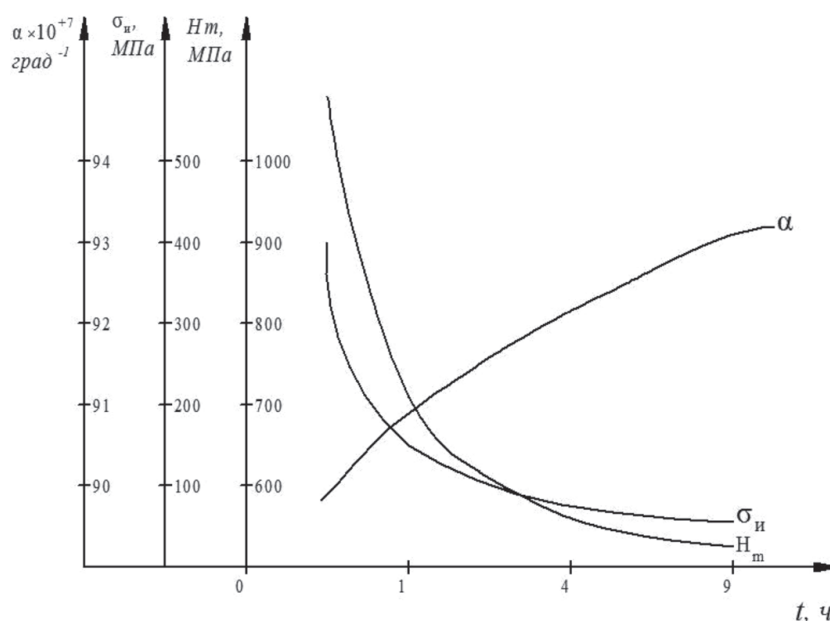


Рис. 4. Влияние длительности II ступени термообработки на свойства слюдоситалла

Из представленных кривых следует, что все образцы содержат и стекло- и кристаллическую фазу. Идентификация кристаллической фазы показала наличие норберита и слюды. Поскольку слюда (предположительно флогопит) в образцах содержится, дальнейшая часть настоящей работы была посвящена достижению непосредственной цели – определению температурно-временных режимов кристаллизации.

Первым этапом при решении поставленной задачи было проведение дифференциально-термического анализа и принудительной кристаллизации в градиентной печи. С учетом полученной термограммы (рис. 3) и анализа кристаллизационной способности исходного стекла в градиентной печи в качестве температуры второй ступени термообработки было выбрано 850 °С.

Очередной задачей стало определение оптимальной длительности второй ступени термообработки. Для этого все отожженные образцы подвергались выдержке при 850 °С в течение 0,5; 1; 2; 4 и 9 часов, а затем каждый из этих образцов выдерживался два часа при 1000 °С. Параметры дополнительной выдержки были выбраны с учетом ранее проведенных экспериментов. В результате была определена зависимость температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) α , микротвердости H_m и прочности при изгибе σ_n от длительности второй ступени термообработки (рис. 4).

Из рис. 4 следует, что увеличение времени выдержки более 6 часов не оказывает существенного влияния на свойства материала. Ранее [1] уже обосновывалось, что эти три свойства достаточно полно характеризуют эксплуатационные возможности и обрабатываемость материала.

Следующим этапом работы было определение температуры и длительности третьей ступени термообработки. Для построения экспериментально-статистической модели и решения задачи оптимизации был выбран центральный композиционный ортогональный план второго порядка, схема которого приведена в табл. 2.

В соответствии с планом эксперимента независимыми факторами X_1 и X_2 были выбраны температура третьей ступени термообработки T °С и время выдержки t , час, а переменными состояниями – ТКЛР термообработанного материала $\alpha \cdot 10^{+7}$, град⁻¹; микротвердость H_m , МПа; прочность при сжатии $\sigma_{сж}$, МПа. Эти свойства материала в табл. 2 обозначены символами Y_1 , Y_2 и Y_3 соответственно. Для данной схемы планирования эксперимента уравнение регрессии имеет вид

$$Y = b_0 + b_1 \cdot X_1 + b_2 \cdot X_2 + b_{11} \cdot X_{12} + b_{22} \cdot X_{22} + b_{12} \cdot X_1 \cdot X_2$$

где $b_0, b_1, b_2, b_{11}, b_{22}, b_{12}$ – коэффициенты регрессии, определяемые по известным формулам при обработке результатов эксперимента.

Таблица 2

План эксперимента

№ Опыта	Независимые факторы		План		Переменные состояния		
	T, °C	t, час	X ₁	X ₂	Y ₁	Y ₂	Y ₃
1	960	2	-1	-1	100	2300	420
2	960	6	-1	+1	100	2100	270
3	1040	2	+1	-1	99	2000	220
4	1040	6	+1	+1	102	1700	310
5	960	4	-1	0	93	2200	250
6	1040	4	+1	0	86	1600	240
7	1000	2	0	-1	101	2100	200
8	1000	6	0	+1	96	1700	240
9	1000	4	0	0	96	1800	250

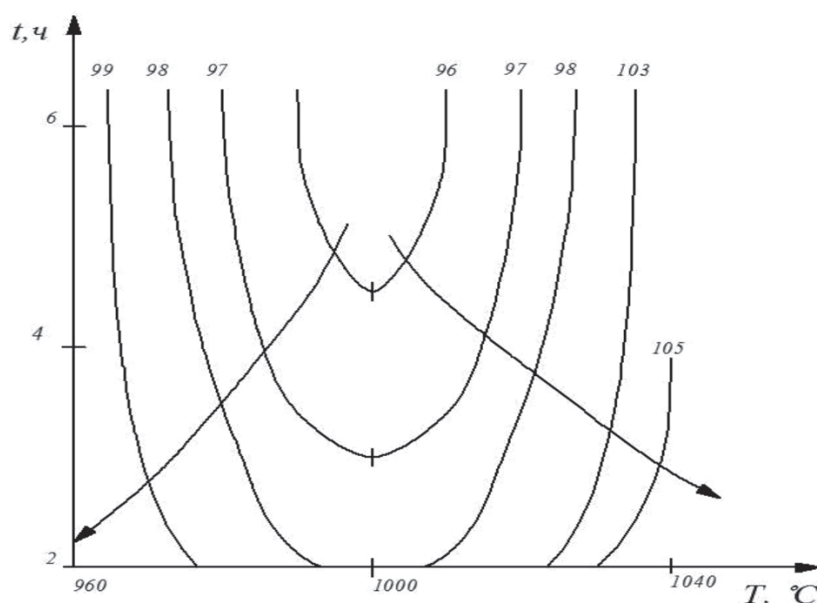


Рис. 5. Контурные графики зависимости ТКЛР слюдоситалла α от времени выдержки и температуры третьей ступени термообработки. Числа у кривых – значения ТКЛР $\alpha \cdot 10^7$, град⁻¹

Уравнение регрессии является экспериментально-статистической моделью, позволяющей описать зависимость исследуемых свойств от температуры и времени выдержки, поэтому для шага 0,5 (табл. 2) были вычислены результаты 25 гипотетических режимов термообработки. Шаг, равный 0,5, а для температуры это 20 °C, обусловлен точностью работы оборудования и основан на результатах предварительных экспериментов. Графическая иллюстрация зависимостей исследуемых свойств от температуры и времени выдержки представлена на рис. 5–7.

Из представленных графиков (рис. 5) видно, что зависимость ТКЛР от времени и температуры термообработки имеет седлообразный характер, и при T = 1000 °C и времени выдержки в пределах 4–6 часов наблюдается некоторый минимум. Для предотвращения значительных остаточных напряжений желательнее снижать величину ТКЛР.

Из рис. 6 следует, что с увеличением и температуры и времени выдержки микротвердость падает, следовательно, обрабатываемость улучшается. При этом в пределах интервалов варьирования влияние и температуры и времени примерно одинаково.

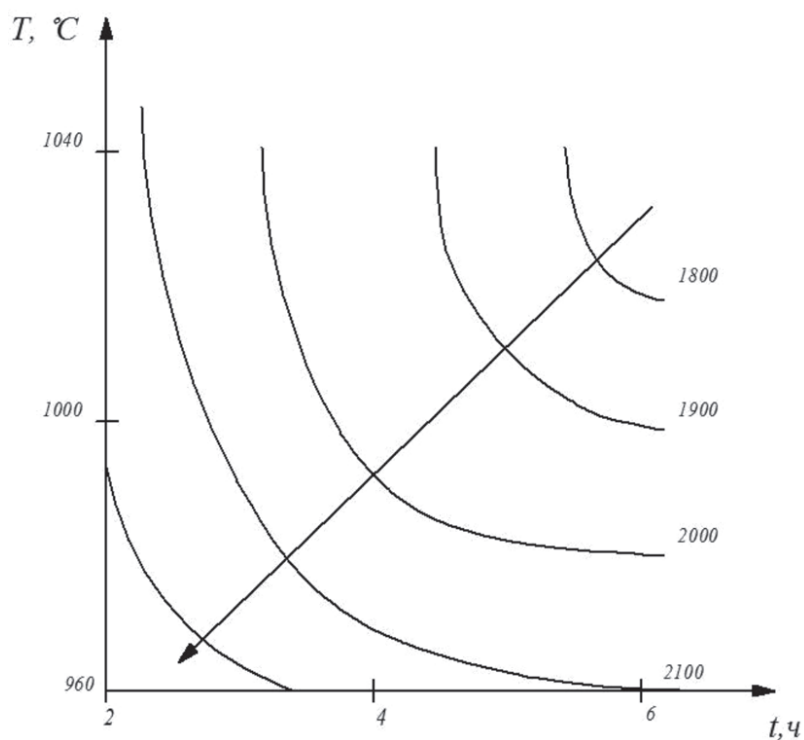


Рис. 6. Контурные графики зависимости микротвердости слюдоситалла H_m от времени выдержки и температуры третьей ступени термообработки. Числа у кривых – значения H_m в МПа

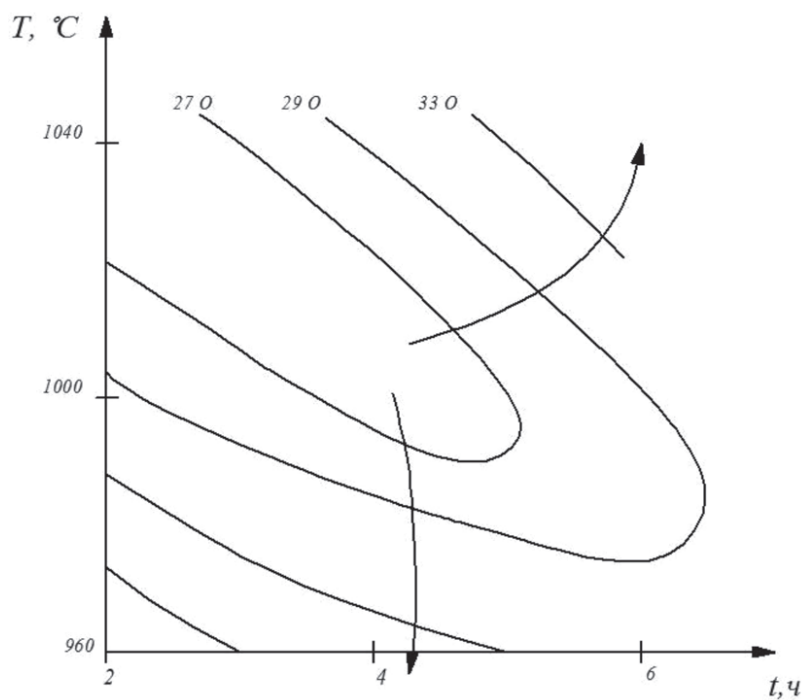


Рис. 7. Контурные графики зависимости прочности слюдоситалла σ_{sme} от времени выдержки и температуры третьей ступени термообработки. Числа у кривых – значения σ_{sme} в МПа

Зависимость прочности от режимов термообработки носит сложный характер (рис. 7), однако легко видеть, что с увеличением температуры от 1000 °С до 1040 °С и времени выдержки от 4 до 6 часов прочность возрастает. Видимо, это обусловлено повышением однородности материала. Поскольку вместе с увеличением прочности возрастает микротвердость и происходит ухудшение обрабатываемости, для поиска оптимального режима термообработки была использована схема компромиссов, ранее применявшаяся при оптимизации химического состава [2].

Дальнейшие попытки повышения механических характеристик полученного материала сводились к корректировке температуры второй ступени термообработки. Она была снижена до 800 °С, а время выдержки увеличено с 4 до 6 часов. Видимо, это несколько повысило однородность материала, исследование структуры которого электронной микроскопией показало, что в образцах, прошедших полную термическую обработку, структура характеризуется высокой спайностью и большим количеством мелких кристаллов псевдогексагональной формы. По структуре материал можно идентифицировать как слюду. Исследование проводилось на электронном микроскопе «ЭММА-2» при 300-кратном увеличении.

В результате проведенных исследований может быть рекомендован следующий режим термообработки:

Первая ступень – четырехчасовая выдержка при 600 °С.

Вторая ступень – шестичасовая выдержка при 800 °С.

Третья ступень – четырехчасовая выдержка при 1050 °С.

Ниже приведены основные свойства разработанного материала:

Прочность при сжатии, МПа-320

Прочность при изгибе, МПа-54

Термостойкость на удар, °С-750

ТКЛР, 1/град. К – $80 \cdot 10^{-7}$

Натекание по гелию, л·мм рт.ст./с, не более – 10^{-7}

Удельная теплоемкость, Дж/кг – 2,0

Удельное электрическое сопротивление, Ом·м – $2 \cdot 10^{13}$.

Токарная обработка позволяет изготавливать тонкостенные изделия, например диски диаметром более 50 мм и толщиной менее 0,5 мм. Материал обладает хорошими литейными свойствами, предложенная технология допускает изготовление изделий весом до 10 кг.

Список литературы

1. Кузьмин А.А. Влияние парного взаимодействия оксидов Li, Na и Ba на тепловое расширение и обраба-

тываемость стеклокерамики на основе калиевого фторфлогопита // Журнал прикладной химии. – 1989. – Т. 62. – Вып. 6. – С. 1265–1268.

2. Кузьмин А.А. Оптимизация состава слюдоситалла с помощью схемы компромиссов // В сб. XXII международной научной конференции «Математические методы в технике и технологиях». Псков: ППИ. – 2009. – Т. 10. – С. 82.

3. Механически обрабатываемая стеклокерамика для промышленного применения – Corning Macor // Огнеупоры и техническая керамика. – 2012. – № 9. – С. 52–53.

4. Страд З. Стеклокристаллические материалы / З. Страд. – М.: Стройиздат, 1988. – 256 с.

5. Ушаков Д.Ф. Основы технологии ситаллов: текст лекций / Д.Ф. Ушаков. – Л.: ЛТИ им. Ленсовета. – 1985. – 55 с.

6. Шлакоситаллы / К.Т. Бондарев, М.И. Козьмин, А.Г. Минаков и др. – М.: Стройиздат. – 1970. – 252 с.

7. Crystallization process and some properties of novel transparent machinable calcium-mica glass-ceramics. Taruta Seiichi, Sakata Michita, Yamaguchi Tomohiro et.al. – Ceram. Int. – 2008. – V. 34. – № 1. – P. 75–79.

8. Faeghi-Nia A., Marghussian V.K., Taheri-Nassaj E. Effect of B₂O₃ on crystallization behavior and microstructure of MgO-SiO₂-Al₂O₃-K₂O-F glass-ceramics. – Ceram. Int. – 2007. – V. 33. – № 5. – P. 773–778.

9. Levin E.M., Beock S. – Am. Ceram. Soc. – 1957. – V. 40. – № 3. – P. 95–106; – № 4. – P. 113–118.

10. Sinterability, crystallization and properties of glass-ceramic tiles belonging to CaF₂-CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ system // Banijmali S., Rezaei H.R., Yekta Eftekhari B. et.al. – Ceram. Int. – 2007. – V. 33. – № 8. – P. 1557–1561.

11. Yekta Eftekhari B., Hammabard Z. Sintering and crystallization behavior of machinable fluorflogopite-gehlenit glass-ceramics. – Int. J. Appl. Ceram. Technol. – 2009. – V. 6. – № 1. – P. 72–79.

12. Yu Liping, Xiao Hanning, Cheng Yun. Influence of magnesia on the structure and properties of MgO-Al₂O₃-SiO₂-F glass-ceramics. // Ceram. Int. – 2008. – V. 34. – № 1. – P. 63–68.

References

1. Kuzmin A.A. Vlijanie parnogo vzaimodejstvija oksidov Li, Na i Ba na teplovoe rasshirenie i obrabatyvaemost steklokeramiki na osnove kalievogo fluorflogopita // Zhurnal prikladnoj himii. 1989. T. 62. Vyp. 6. pp. 1265–1268.

2. Kuzmin A.A. Optimizacija sostava sljudositalla s pomoshhju shemy kompromissov // V sb. NIIИ mezhdunarodnoj nauchnoj konferencii «Matematicheskie metody v tehnike i tehnologijah». Pskov: PPI. 2009. T. 10. pp. 82.

3. Mehanicheski obrabatyvaemaja steklokeramika dlja promyshlennogo primenenija Corning Macor // Ogneupory i tehnicheskaja keramika. 2012. no. 9. pp. 52–53.

4. Strnad Z. Steklorkristallicheskie materialy / Z. Strnad. M.: Strojizdat, 1988. 256 p.

5. Ushakov D.F. Osnovy tehnologii sitallov: tekst lekcij / D.F. Ushakov. L.: LTI im. Lensoвета. 1985. 55 p.

6. Shlakositally / K.T. Bondarev, M.I. Kozmin, A.G. Mina-kov i dr. M.: Strojizdat. 1970. 252 p.

7. Crystallization process and some properties of novel transparent machinable calcium-mica glass-ceramics. Taruta Seiichi, Sakata Michita, Yamaguchi Tomohiro et.al. Ceram. Int. 2008. V. 34. no. 1. pp. 75–79.

8. Faeghi-Nia A., Marghussian V.K., Taheri-Nassaj E. Effect of B₂O₃ on crystallization behavior and microstructure of MgO-SiO₂-Al₂O₃-K₂O-F glass-ceramics. Ceram. Int. 2007. V. 33. no. 5. pp. 773–778.

9. Levin E.M., Beock S. Am. Ceram. Soc. 1957. V. 40. no. 3. P. 95–106; no. 4. pp. 113–118.

10. Sinterability, crystallization and properties of glass-ceramic tiles belonging to CaF₂-CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ system // Banijmali S., Rezaei H.R., Yekta Eftekhari B. et.al. Ceram. Int. 2007. V. 33. no. 8. pp. 1557–1561.

11. Yekta Eftekhari B., Hammabard Z. Sintering and crystallization behavior of machinable fluorflogopite-gehlenit glass-ceramics. Int. J. Appl. Ceram. Technol. 2009. V. 6. no. 1. pp. 72–79.

12. Yu Liping, Xiao Hanning, Cheng Yun. Influence of magnesia on the structure and properties of MgO-Al₂O₃-SiO₂-F glass-ceramics. // Ceram. Int. 2008. V. 34. no. 1. pp. 63–68.