

УДК 666.01

Носенко А.В., Голеус В.И., Ильченко Н.Ю.,
Науменко С.Ю.**ЛИТИЙАЛЮМОСИЛИКАТНАЯ СТЕКЛОКЕРАМИКА
НА ОСНОВЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ СМЕСЕЙ
«СТЕКЛОБРАЗНЫЙ ДИСИЛИКАТ ЛИТИЯ – Al_2O_3 »**

Досліджено особливості реакційного формування структури (РФС) склокераміки евкриптитового складу при помолі та випалі композиційних сумішей «скло $Li_2O \cdot 2SiO_2$ – кристалічний наповнювач».

**LITHIUM ALUMINOSILICATE GLASSCERAMIC ON THE
BASE OF COMPOSITIONS «VITREOUS LITHIUM
DISILICATE – ALUMINA»**

The features of reactionary formation of structure (RFS) of eucryptite glassceramic at wet grinding and next sintering of composite mixes «vitreous lithium disilicate – alumina» are investigated.

Стеклокерамика евкриптитового состава характеризуются самыми низкими значениями ТКЛР в системе $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ и, как следствие, исключительно высокой термостойкостью [1,2]. Однако ее широкое применение в технике ограничено высоким содержанием дефицитного оксида лития в составах (до 12 масс. %) и высокими температурами варки базовых стекол. К недостаткам этой стеклокерамики относят также и сильную анизотропию кристаллов β -эвкриптита ($\beta-Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$). В частности, вдоль кристаллографических осей a_0 и c_0 значение ТКЛР β -эвкриптита составляет $87 \cdot 10^{-7}$ 1/град и $-176 \cdot 10^{-7}$ 1/град соответственно [2]. Структура β -эвкриптита является производной от гексагональной структуры β -кварца, где половина структурных групп $[SiO_4]^{4-}$ замещена координационно-структурными комплексами $[(AlO_4)^5 \cdot Li^+]^{4-}$ [2]. Стабильные твердые растворы β -эвкриптита кристаллизуются из составов стекол, близких к стехиометрическому составу эвкриптита. Суммарное содержание оксидов кремния и алюминия в таких стеклах превышает 85 масс. %, поэтому температура их варки составляет более 1600 °C [3].

Значительного снижения энергоемкости технологии получения низкорасширяющейся стеклокерамики евкриптитового состава удалось достичь за счет использования керамической технологии в сочетании с принципом реакционного формирования структуры (РФС) [4, 5]. Принцип РФС состоит в полном или частичном исключении наиболее тугоплавкого оксида из состава базового стекла (чаще всего Al_2O_3) и введении его в недостающем количестве в состав порошковых композиций на его основе. Формирование кристаллофазового состава стеклокерамики происходит в результате химического взаимодействия кристаллического наполнителя с аморфной составляющей при спекании композиционных смесей.

Целью настоящей работы было исследование особенностей реакционного формирования структуры стеклокерамики эвкриптитового состава при помолу и последующем спекании композиционных смесей «стеклообразный $Li_2O \cdot 2SiO_2$ – оксид алюминия».

В качестве базового при проведении исследования использовали стекло состава $Li_2O \cdot 2SiO_2$, которое варили в силитовой печи в шамотном тигле при температуре 1300 °С; время гомогенизации расплава – 1 ч. Расплав вырабатывали методом мокрой грануляции и высушивали. На базе полученного стекла составляли композиционную смесь с $\alpha-Al_2O_3$ в соотношении 60:40 по массе (такое содержание кристаллического наполнителя в соответствии с [5] обеспечивало получение стеклокерамики с минимальными значениями теплового расширения). Смесь подвергали мокрому помолу в барабанной мельнице в течение 2 ч, сушили и методом полусухого прессования формовали из нее образцы для определения свойств. В качестве связки при прессовании использовали 5%-ный водный раствор поливинилового спирта. Образцы спекали в силитовой печи при температурах (900-1200) °С, время выдержки при максимальной температуре составляло 1-3 ч.

Кристаллофазовый состав продуктов помолу композиционной смеси «стекло $Li_2O \cdot 2SiO_2$ – $\alpha-Al_2O_3$ » и композиции того же состава, полученной на основе закристаллизованного стекла $Li_2O \cdot 2SiO_2$ (950 °С; 3 ч), исследовали методом рентгенофазового анализа (рис. 1). Заметное уменьшение интенсивности дифракционных максимумов, соответствующих $\alpha-Al_2O_3$ (рис. 1, а-1), указывает на то, что уже в процессе помолу

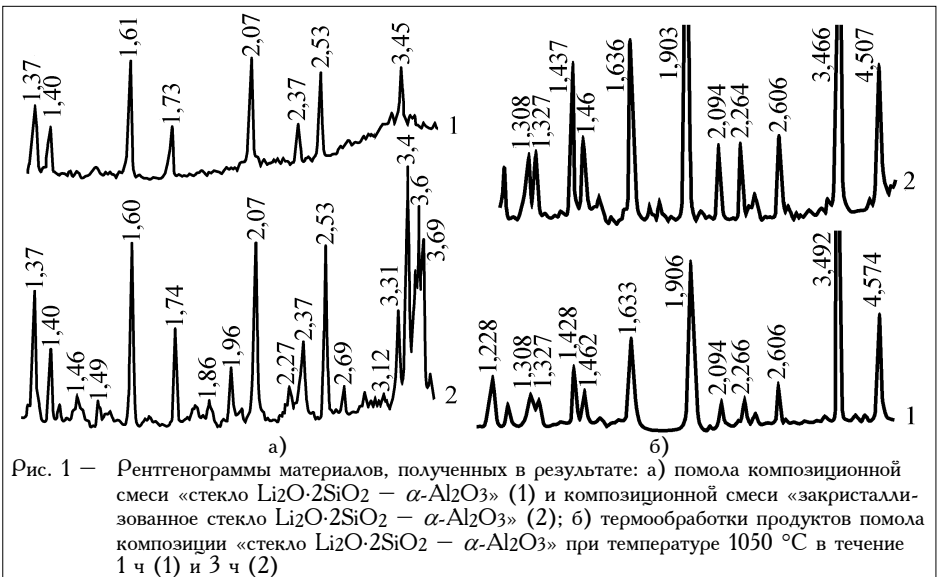


Рис. 1 – Рентгенограммы материалов, полученных в результате: а) помолу композиционной смеси «стекло $Li_2O \cdot 2SiO_2$ – $\alpha-Al_2O_3$ » (1) и композиционной смеси «закристаллизованное стекло $Li_2O \cdot 2SiO_2$ – $\alpha-Al_2O_3$ » (2); б) термообработки продуктов помолу композиции «стекло $Li_2O \cdot 2SiO_2$ – $\alpha-Al_2O_3$ » при температуре 1050 °С в течение 1 ч (1) и 3 ч (2)

наблюдается механохимическое взаимодействие между компонентами композиции. В результате этого взаимодействия происходит модификация структуры стекла оксидом алюминия, которая приводит к изменению его химического состава и свойств, в частности, кристаллизационной способности. Сравнительный анализ интенсивности дифракционных максимумов, характерных для оксида алюминия (рис. 1) показал, что при помоле композиции «стекло $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2 - \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ » в состав стекла переходит 5-10 масс.% оксида алюминия. Известно [6], что введение небольших количеств Al_2O_3 в состав стекла $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ уменьшает его кристаллизационную способность, и, наоборот, повышает при введении количества более 5 масс. %, причем в продуктах кристаллизации наряду с кристаллами дисиликата лития идентифицируется β -сподумен.

Порошок стекла $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ ($d_4 < 60$ мкм), а также высушенную композиционную смесь «стекло $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2 - \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ », не содержащую поливинилового спирта, исследовали методом дифференциально-термического анализа (ДТА) (рис. 2). Интенсивный экзоэффект в области ~ 600 °С на кривой ДТА стеклообразного дисиликата лития указывает на его достаточно высокую кристаллизационную способность (рис. 2, 1). На рентгенограмме материала, полученного в результате одночасовой термообработки стекла при этой температуре, идентифицированы дифракционные максимумы кристаллического $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$, при этом перераспределение их интенсивностей свидетельствовало об искажении кристаллической решетки этого соединения. Вероятно, дефектность структуры выделяющихся кристаллов $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$, является причиной снижения температуры их плавления до 980 °С (температура плавления кристаллического дисиликата лития составляет 1033 °С [2]). Уменьшение интенсивности термических эффектов на кривой ДТА композиционной смеси (рис. 2, 2) не связано со снижением кристаллизационной способности базового стекла. Наоборот, учитывая тот факт, что при одинаковой массе навесок содержание стекла в композиционной смеси составляет 60 масс.%, а также смещение максимумов термических эффектов в область более низких температур можно сделать вывод об увеличении кристаллизационной способности стекла нового состава, образовавшегося в результате помола композиции.

Для стеклокерамических материалов, полученных в результате спекания композиционной смеси

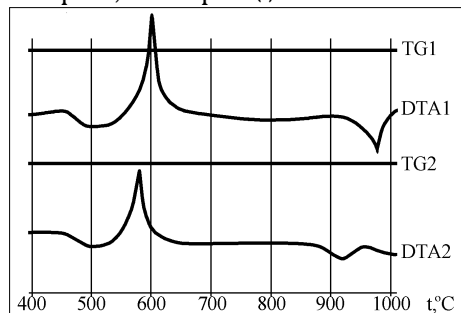


Рис. 2 – Термограммы порошков стекла $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ (DTA1 и TG1) и композиционной смеси «стекло $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2 - \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ » (DTA2 и TG2).

«стекло $Li_2O \cdot 2SiO_2 - \alpha-Al_2O_3$ » при температурах 900-1200 °С определяли тепловое расширение (ТКЛР), водопоглощение, пористость и кажущуюся плотность. Установлено, что в исследованном температурном интервале повышение температуры спекания приводит к снижению ТКЛР стеклокерамических материалов с $73,1 \cdot 10^{-7}$ 1/град до $5,1 \cdot 10^{-7}$ 1/град. Кристаллофазовый состав материалов, полученных при температурах спекания 1050 °С и выше, представлен преимущественно β -эвкрипитом ($d, \text{Å} = 1,886; 3,48; 4,53$) [8] (рис. 1, б 1). В составе материалов, полученных при более низких температурах спекания, идентифицированы остатки не прореагировавшего $\alpha-Al_2O_3$.

Материалы, полученные при спекании порошка стеклообразного $Li_2O \cdot 2SiO_2$ при температурах ниже температуры плавления кристаллов соответствующего состава, характеризуются высокими значениями открытой пористости ($\sim 42\%$), которая не зависит от температуры спекания. Такая «фиксированная» пористость материалов возникает в результате поверхностной кристаллизации тонкодисперсных частиц стекла, которая препятствует уплотнению материала при спекании (рис. 2, 1). Увеличение температуры обжига композиционной смеси «стекло $Li_2O \cdot 2SiO_2 - \alpha-Al_2O_3$ » с 900 до 1200 °С также не приводит к заметному изменению величины открытой пористости стеклокерамических материалов, которая составляет $P_o \sim 40 \pm 5\%$. Можно предположить, что высокая пористость стеклокерамики эвкрипитового состава с РФС определяется как повышенной кристаллизационной способностью стекла нового состава, образовавшегося в результате помола, так и недостаточным смачиванием не «аморфизированных» частиц оксида алюминия этим стеклом. Независимо от температуры спекания композиционной смеси кажущаяся плотность получаемых стеклокерамических материалов составляет $d_k = (1,52 \pm 0,07)$ г/см³. Совместный анализ результатов определения открытой пористости и кажущейся плотности позволяет сделать вывод о том, что величина открытой пористости весьма близка к общей.

В исследованном температурном интервале обжига композиционной смеси «стекло $Li_2O \cdot 2SiO_2 - \alpha-Al_2O_3$ » увеличение времени выдержки от 1 до 3 ч приводит к заметному снижению теплового расширения стеклокерамики. Наиболее низкими значениями ТКЛР ($\alpha = -2,3 \cdot 10^{-7}$ 1/град) характеризуются стеклокерамические материалы, полученные при температурах обжига 1050 °С и выше в течение 3 ч. С увеличением времени обжига от 1 ч до 3 ч открытая пористость и кажущаяся плотность таких материалов практически остаются постоянными. Повышение температуры обжига выше 1050 °С при времени выдержки 3 ч нецелесообразно, т.к. не приводит к заметному изменению ТКЛР и других свойств исследуемых материалов. Увеличение времени обжига композиционной смеси до 3 ч при температуре 1050 °С приводит к увеличению интенсивностей дифракцион-

ных максимумов β -эвкриптита ($d, \text{Å} = 1,886; 3,48; 4,53$) [8] (рис. 1, б 2).

Таким образом, проведенные исследования позволили установить особенности процесса реакционного формирования структуры стеклокерамики β -эвкриптитового состава на основе композиционной смеси «стекло $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 - \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ». В результате спекания таких композиций при температуре 1050°C в течение 3 ч могут быть получены материалы с очень низким значением ТКЛР ($\alpha = -2,3 \cdot 10^{-7}$ 1/град). Вследствие высокой кристаллизационной способности базового стекла, эти материалы характеризуются высокими значениями открытой пористости (до 45 %), поэтому могут быть использованы в качестве термостойкого носителя катализатора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Павлушкин Н.М. Основы технологии ситаллов: Учебное пособие для вузов. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Стройиздат, 1979. — 360 с.
2. Стринад З. Стеклокристаллические материалы. — М.: Стройиздат, 1988. — 255 с.
3. Demarest H.M. Herculit. Glass Ceramic Material // In. Collected papers of 34-th Annual Conference on Glass Problems. — University of Illinois, Urbana Champaign, 1974. — S. 205.
4. Ходаковская Р.Я. Стеклокристаллические материалы и покрытия с реакционно формируемой структурой // Стекло и керамика. — 1989, №6. — С. 36-39.
5. Ильченко Н.Ю. Термостійка склокераміка з реакційно зформованою структурою.: Автореферат. дис. на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук. — Дніпропетровськ. — 1999. — 16 с.
6. Рабинович Э.М. Катализована кристалізація скла // Стеклообразное состояние. — М.; Л.: Изд. АН СССР, 1963. — Т. 3, Вып. 1. — С. 24.
7. Сборник задач по физической химии силикатов и тугоплавких соединений / Бобкова Н.М., Силич Л.М., Терещенко И.М. — Минск: Университетское, 1990. — 174 с.
8. Index of the X-ray Powder date file. — Published by the American Society for testing materials (ASTM). Philadelphia.

УДК 677.72:001:531.36.534

Горошко О.А., Ильин Р.Ф., Кагадий С.В.

ПЕРВАЯ ОСНОВНАЯ ЗАДАЧА ДИНАМИКИ НИТЕЙ (КАНАТОВ) ПРИ ПОЛИФИЛЯРНОМ ПОДЪЁМЕ ГРУЗА

У статті сформульована перша основна задача динаміки ниток (канатів) при поліфілярному підйомі вантажу з урахуванням розсіювання енергії. Приведено вивід основних інтегро-диференціальних систем рівнянь руху з урахуванням граничних умов для них.

THE FIRST PRIMAL PROBLEM OF DYNAMIC OF FILAMENTS (CABLE ROPES) AT UPRISE OF A LOAD ON FLEXIBLE GUIDE MEMBERS

In paper the first primal problem of dynamic of filaments (cable ropes) is formulated at uprise of a load on flexible guide members in view of a dispelling of an energy. The deduction of the basic integro-differential set of equations of driving is reduced in view of boundary conditions for them.

В связи с увеличением в последнее время объема поднимаемых с больших глубин полезных ископаемых возникла необходимость строительства шахт глубиной 2000 и более метров, оснащенных гибкими направляющими. В этих условиях для устойчивой и надежной работы