

# ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ОКСИДНОГО СОСТАВА И ТЕМПЕРАТУРЫ НА КОЭФФИЦИЕНТ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ МИНЕРАЛЬНЫХ СПЛАВОВ\*

*М.Н. ИГНАТОВ, доктор техн. наук, профессор*  
*А.М. ИГНАТОВА, канд. техн. наук, ассистент*  
*А.О. АРТЕМОВ, аспирант*  
*(ПНИПУ, г. Пермь)*  
*А.Ю. ЧУМАЧЕНКО, аспирант*  
*Л.И. ШЕВЦОВА, аспирант*  
*(НГТУ, г. Новосибирск)*

Статья поступила 29 января 2013 года

**Артемов А.О.** – 614000, Пермский край, г. Пермь, Комсомольский проспект, д. 29,  
ФГБОУ ВПО “Пермский национальный исследовательский политехнический университет”,  
e-mail: artemoff87@mail.ru

Работа посвящена исследованию влияния оксидного состава и температуры на коэффициент термического расширения синтетических минеральных сплавов (симиалов). Определено влияние концентрации компонентов симинала на КТР. Показаны рекомендуемые температуры эксплуатации изделий из каменного литья.

**Ключевые слова:** дилатометрия, синтетические минеральные сплавы, термический анализ, каменное литье, коэффициент термического расширения, оксидный состав, структурные изменения.

При получении камнелитых отливок из синтетических минеральных сплавов (симиалов) важной проблемой является трещинообразование [1]. Особенно это существенно для комбинированных отливок симинал–симиал, симинал–металл, а также для паянных соединений из симиналов и при нанесении цветных и функциональных покрытий на их поверхность [2]. Для снижения вероятности трещинообразования необходимо свести к минимуму коэффициент термического расширения (КТР) симиналов. Управлять величиной КТР представляется возможным посредством управления соотношением кристаллической и стекловидной фазы в структуре материала, что, в свою очередь, осуществимо при изменении оксидного состава материала. Из практики известно [3], что КТР оксидных сплавов определяется суммой КТР отдельных минеральных составляющих и их долей в структуре.

Это обстоятельство легло в основу исследований влияния отдельных составляющих на КТР симиналов (каменное литье).

Настоящая работа рассматривает влияние оксидного состава и температуры на КТР симиналов (каменное литье).

В качестве базового состава симинала на основе литейно-технологических и материаловедческих исследований методом оптимизации был получен сплав следующего состава, %:  $\text{SiO}_2$  – 37,0;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 14,0;  $\text{CaO}$  – 11,3;  $\text{FeO}$  – 5,8;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 9,9;  $\text{MgO}$  – 10,8;  $\text{MnO}$  – 0,3;  $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$  – 1,5;  $\text{TiO}_2$  – 0,1. КТР у симинала данного состава составляет  $5 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup> [4], данный материал используется для получения простых и фасонных отливок, работающих в условиях резких перепадов температур.

С помощью известных методов планирования экспериментов [5] определяли влияние каж-

\* Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы, соглашение № 14.В37.21.2065.

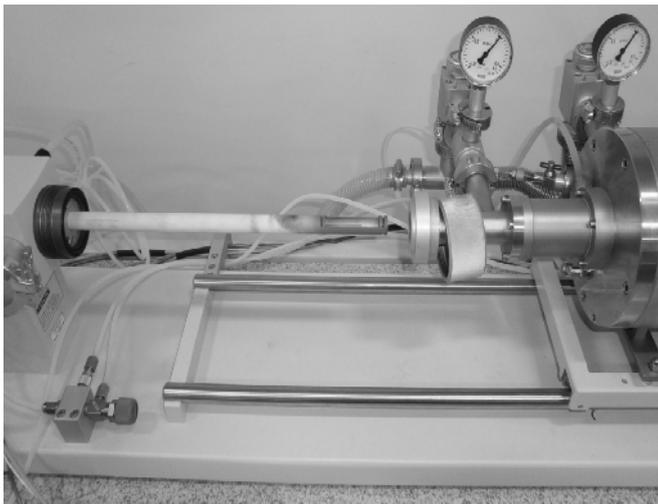


Рис. 1. Внешний вид дифференциального дилатометра марки NETZSCH DIL 402C

дого оксида ( $\text{SiO}_2$  – 25-45 %;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 10-35 %;  $\text{MgO}$  – 15-25 %;  $\text{CaO}$  – 5-15 %) на КТР сплава в твердом (закристаллизованном) состоянии при температуре 400 °С.

КТР соответствующих составов симиналов были установлены экспериментально при измерениях, выполненных на дифференциальном дилатометре марки NETZSCH DIL 402C [6]. Дилатометр (рис. 1) состоит из цилиндра, сделанного из материала с известным КТР, который закреплен одним концом и помещен в нагреватель. В конце цилиндра располагается образец. Напротив образца устанавливается стержень, сделанный из того же материала, что и цилиндр. Другой конец стержня соединяется с устройством, способным фиксировать даже очень малое изменение своего положения. Нагревание пространства вокруг образца вызывает его расширение, а также расширение цилиндра. Если КТР образца отличается от КТР материала аппаратуры, то конец стержня сместится на расстояние, зависящее от длины образца и разницы КТР образца и материала аппаратуры. Для определения истинного КТР образца необходимо вводить коррекцию на расширение материала аппаратуры.

Образец, который помещается против плоской стенки измерительной системы, при нагревании перемещается в горизонтальном направлении пружинным толкателем. Это перемещение образца относительно либо цилиндра системы, либо второго стержня-толкателя измеряется с помощью LVDT (линейный датчик дифференциальной переменной).

Элементы системы измерения и тяги, как правило, сделаны из керамики – оксида алюминия или оксида кремния (кварца). Средний КТР кварца во всем изучаемом интервале температур составляет лишь  $0,55 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , поэтому поправочный коэффициент, учитывающий расширение материала аппаратуры, достаточно мал.

В настоящей работе в качестве стандартного образца использован образец из вольфрама определенной длины. Условием к получению хороших достоверных результатов исследований является равномерность температуры по образцу и стандарту, оба из которых должны быть плоскими, с параллельными торцами. Дифференциальная точность улучшается, если неизвестный и стандартный образцы близки по характеристикам теплового расширения.

Кривые, полученные на дилатометре, характеризующие влияние отдельных оксидов на величину КТР, показаны на рис. 2.

При определенной концентрации стеклообразного оксида кремния возникает пик, характеризующий резкое снижение КТР, считается, что это обусловлено способностью сетки, образованной кремнекислородными тетраэдрами, «поглощать» расширение за счет изгиба связей в структурных пустотах. Определенный диапазон концентрации промежуточного оксида алюминия уменьшает КТР за счет снижения концентрации немостиковых атомов кислорода и, следовательно, удаления этих сильно асимметричных связей. При повышенных концентрациях оксидов кальция и магния КТР уменьшается, это происходит благодаря упрочнению решетки

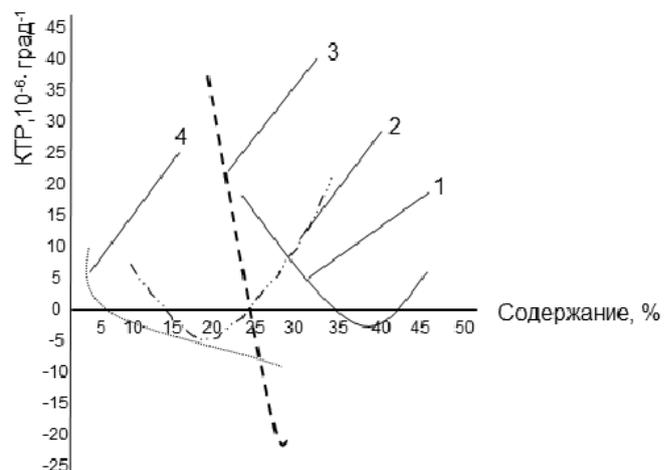


Рис. 2. Влияние концентрации компонентов симиналов на КТР:

1 –  $\text{SiO}_2$ ; 2 –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 3 –  $\text{MgO}$ ; 4 –  $\text{CaO}$

из-за замены катиона натрия с низкой силой поля на двухзарядные ионы с большей силой поля.

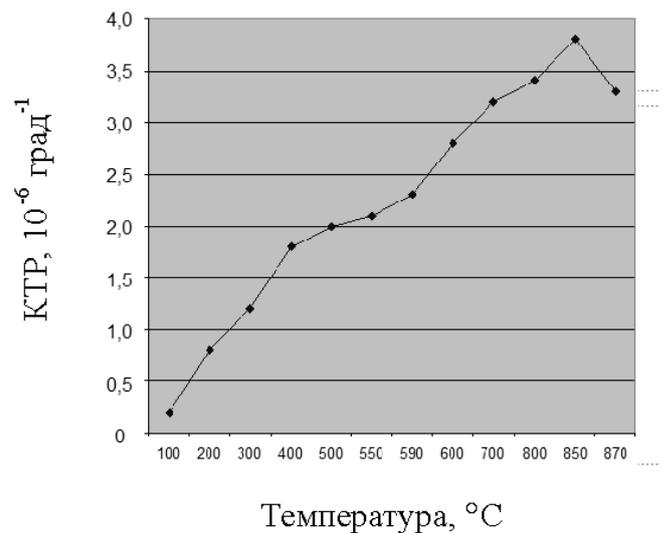
Перед изучением различных зависимостей теплового расширения следует отметить, что важным моментом является диапазон температур, при котором определяется значение коэффициента расширения. Производители обычно приводят средний коэффициент теплового расширения для диапазона температур 20...300 °С, если не указаны иные условия.

Сравнительная характеристика КТР для разных материалов представлена в таблице.

**КТР различных материалов [7]**

Материал	Коэффициент линейного теплового расширения, $10^{-6} \cdot \text{град}^{-1}$
Алюминий	22.2
Бронза	18.0
Железо, литое	10.4
Литая стальная решетка	10.8
Гранит	7.9
Известняк	8
Кварц	0.77...1.4
Мрамор	5.5...14.1
Мыльный камень (стеатит)	8.5
Окись алюминия	5.4
Керамическая плитка (черепица)	5.9
Кирпич	5.5
Лед	51
Графит, чистый	7.9
Древесина, пихта, ель	3.7
<b>Симинал</b>	<b>5,01</b>

Рассмотрим теперь общий характер температурной зависимости КТР симиналов в интервале от «комнатной» температуры до температуры стеклования (рис. 3). При повышении температуры симиналы сначала проявляют большую или меньшую склонность к сжатию, затем КТР принимает положительные значения и начинает возрастать. В области комнатных температур возрастание КТР с температурой замедляется,



*Рис. 3.* Зависимость КТР каменного литья от температуры

но относительно небольшой рост сохраняется вплоть до температуры начала размягчения. В области температур стеклования КТР, как правило, резко возрастает. Для этого интервала температур характерно очень сильное влияние на величину  $\alpha$  — тепловой истории образца.

Изучая полученные результаты, установлено, что для симиналов характерны два пика — около 450 °С и около 800 °С. Интересно, что наблюдаемые изломы имеют хорошее соответствие между изломами на кривых ДТА [8], снятых для симиналов тех же составов и с той же тепловой историей.

Анализ графической зависимости показал, что максимальная температура, до которой может быть нагрет симинал без угрозы растрескивания, составляет 550...600 °С. Поскольку именно на этом участке график имеет вид, наиболее близкий к линейной функции, а значит, удлинение образца вызвано увеличением расстояния между атомами, а не структурными превращениями, которые могут привести к образованию микро- и макроразрушений [1]. Изменение значения коэффициента термического расширения для цветного каменного литья составило  $(5...25) \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ .

## Выводы

1. Концентрация  $\text{SiO}_2$  — 25...45 % в составе симиналов снижает КТР, а минимальные значения КТР обеспечиваются при концентрации 35...42 %.

2. Концентрация  $Al_2O_3$  – 10...35 % снижает КТР симиналов, а выше данной концентрации способствует его повышению.

3. Концентрации  $MgO$  – 15...25 % и  $CaO$  – 5...15 % способствуют снижению КТР симиналов.

4. С повышением температуры КТР симиналов увеличивается в диапазоне  $(5...25) \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup>.

#### Список литературы

1. *Ignatova A.M.* Relationship of structure and color stone-casting materials made of mineral aggregates and technogenic raw materials // *Polymers research journal*. – 2011. – Т. 5. – № 1. – С. 47–54.

2. *Игнатова А.М.* Синтетические минеральные сплавы, полученные каменным литьем – материал настоящего и будущего // *Базальтовые технологии*. – 2012. – Т. 1. – № 1. – С. 46–50.

3. *Шелби Дж.* Структура, свойства и технология стекла. – М.: Мир. – 2006. – 288с.

4. *Ignatova A.M., Chernykh M.M., Ignatov M.N.* Fabrication of cast stone art and architectural-decora-

tive articles// *Glass and Ceramics*. – 2011. – Т. 68. – № 5–6. – С. 198–202.

5. *Arun K. Varshneya* Fundamentals of Inorganic Glasses. – Gulf Professional Publishing, 1994 – 570 с.

6. *Игнатов М.Н., Игнатова А.М., Наумов С.В., Корниенко Е.Е., Чумаченко А.Ю.* Исследование зависимости коэффициентов термического расширения металла шва и сварочных шлаков от температуры в диапазоне 100 – 1000 °С // *Обработка металлов: технология, оборудование, инструменты*. – 2012. – № 3. – С. – 116–119.

7. *Зубченко А.С., Колосков М.М., Каширский Ю.В. и др.* Марочник сталей и сплавов. – М.: – Машиностроение, 2003. – С. 585.

8. *Игнатова А.М., Наумов С.В.* Исследование доли летучих компонентов при термическом разложении сварочных материалов на основе синтетических минеральных сплавов // *Материалы международной конференции «Исследование материалов с использованием методов термического анализа, калориметрии и сорбции газа»*. - Санкт-Петербург, 2012. – С. 45–47.

#### Study of the influence of oxide composition and temperature on the thermal expansion coefficient of synthetic mineral alloys

M.N. Ignatov, A.M. Ignatova, A.O. Artemov, A.J. Chumachenko, L.I. Shevtsova

Work is devoted influence research of the oxide composition and temperature on the thermal expansion coefficient of synthetic mineral alloys. Influence of components concentration of a synthetic mineral alloy on thermal expansion coefficient is defined. Recommended operating temperature of products from stone casting are shown.

**Key words:** dilatometry, synthetic mineral alloys, thermal analysis, stone casting, thermal expansion coefficient, oxide composition, structural changes.