

РАЗДЕЛ III. СИЛИКАТЫ

УДК 666.762

Л.М. Силич, канд.техн.наук,
Н.М. Бобкова, докт.техн.наук,
Е.М. Курпан

ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ТИАЛИТА, ЕГО СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

Данные литературы в области синтеза материалов на основе тиалита, значительная часть которых охраняется патентами [1, 3, 6, 7], позволили убедиться в перспективности создания таких материалов. По сравнению со свойствами ряда других кристаллических фаз титанат алюминия вызывает интерес прежде всего из-за весьма низкого среднего коэффициента теплового расширения и относительно высокой температуры плавления — 1860°C .

В связи с отсутствием единого мнения по вопросу условий формирования Al_2TiO_5 из окислов исследование в этой области представляет определенный интерес [1—3, 8—10].

Для изучения условий образования Al_2TiO_5 в процессе твердофазовых реакций в работе использовались двуокись алюминия (α -форма Al_2O_3) и двуокись титана марки "ч. д. а."

Опытные массы изготавливались путем смешивания Al_2O_3 и TiO_2 в эквимолекулярном соотношении из порошков, измельченных до величины удельной поверхности $3000 \text{ см}^2/\text{г}$, которая контролировалась с помощью прибора ПСХ-2. Прессованные при давлении $400 \text{ кг}/\text{см}^2$ образцы обрабатывались в силовой печи при температурах $1000\text{—}1600^{\circ}\text{C}$ через 100° с выдержкой при каждой температуре в течение 1 ч. Рентгенофазовый анализ (рис. 1) показал, что взаимодействие Al_2O_3 и TiO_2 с образованием новой фазы начинается после 1300°C . Наиболее активная температурная область твердофазовых реакций — $1400\text{—}1500^{\circ}\text{C}$; при 1600°C происходит почти полное взаимодействие указанных соединений. Во всем температурном интервале — от 1000°C и выше — рентгенофазовый анализ фикс-

сирует появление пиков с межплоскостными расстояниями ($d = 3,36; 2,66; 1,90; 1,60 \text{ \AA}$), соответствующими алюмотитанату. Фаз другого состава не обнаружено. Однако, если при температуре обработки $1400\text{--}1500^\circ\text{C}$ максимальным является пик с межплоскостным расстоянием $3,66$, то с повышением температуры до 1600°C происходит перераспределение интенсивности основных пиков. Стопроцентным становится пик с межплоскостным расстоянием $2,66$, т.е. осуществляется некоторая переориентация структурных элементов решетки титалита в направлении повышения его стабильности. Возможно, в области метастабильного взаимодействия $1400\text{--}1500^\circ\text{C}$ формируются твердые растворы на основе титалита. Повышение же температуры до 1600°C приводит к стабилизации Al_2TiO_5 . Увеличение температуры обработки смеси от 1520 до 1600°C сопровождается возрастанием объемного веса (d), снижением кажущейся пористости (Π_K) и водопоглощения (w) (рис. 2).

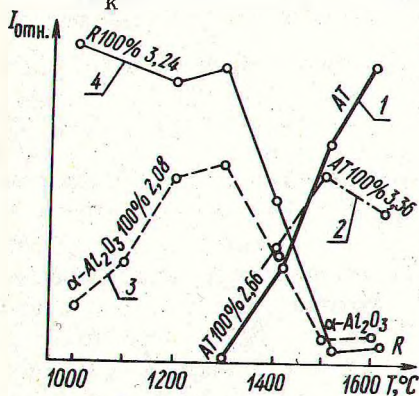


Рис. 1. Зависимость интенсивности (высоты) пика, по данным РФА от температуры спекания: 1— Al_2TiO_5 ($d - 2,66$); 2— Al_2TiO_5 ($d - 3,36$); 3— $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ ($d - 2,08$); 4— TiO_2 ($d - 3,24$).

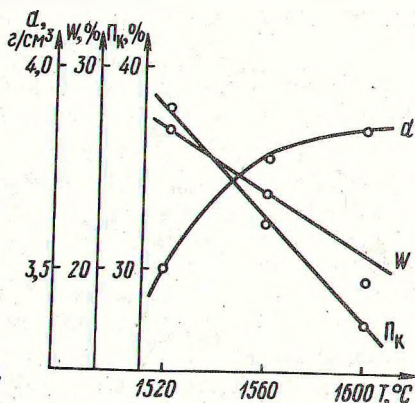


Рис. 2. Влияние температуры на свойства продуктов спекания.

Обращает на себя внимание факт роста интенсивностей пиков, характерных для $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$, который наблюдается у смесей неизменного состава, начиная с 1000°C до начала формирования титалита, т.е. до 1400°C . При этом интенсивность пиков рутила до 1300°C практически остается неизменной, далее закономерно уменьшаясь с ростом температуры (см. рис.1). Очевидно, рост интенсивности пиков $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$, представляю-

ший собой в исходном состоянии тонкодисперсные кристаллы с многочисленными дефектами строения, на начальных стадиях термообработок связан с процессом рекристаллизации и снижения степени дефектности. Причиной рекристаллизации Al_2O_3

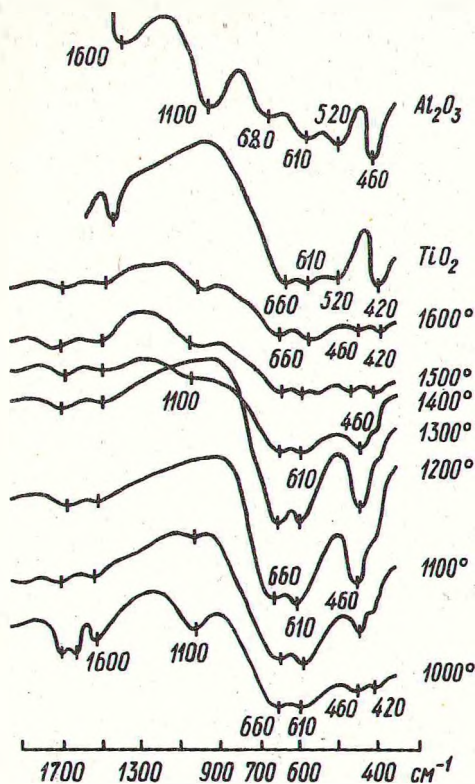


Рис. 3. Зависимость инфракрасных спектров поглощения Al_2O_3 , TiO_2 и их эквимолекулярной смеси от температуры спекания.

является стремление системы к снижению общего термодинамического потенциала за счет уменьшения суммарной поверхностной энергии границ зерен, снятия напряжений и снижения дефектности кристаллической решетки. Собирательная рекристаллизация $\alpha-Al_2O_3$ может быть также связана со способностью TiO_2 образовывать

ограниченные твердые растворы с Al_2O_3 . По мнению В.А. Брона [2], частичная замена Al^{3+} на Ti^{4+} вызывает появление избыточной положительной валентности, необходимость компенсации которой способствует повышению дефектности кристаллической решетки, увеличению числа свободных мест и количества мигрирующих ионов. Наличие же вакан-

сий особенно благоприятствует диффузионным процессам. На рис. 3 представлены инфракрасные спектры поглощения вышеуказанных составов и спектры исходных окислов. ИК-спектр Al_2O_3 состоит из основной широкой полосы поглощения в области $600-800\text{ см}^{-1}$ с основным максимумом при 600 см^{-1} и максимумами небольшой интенсивности при 650 , 680 см^{-1} , а также интенсивной полосы поглощения при 460 см^{-1} . По данным А.Н. Лазарева [4], ИК-спектр с такими полосами характерен для $\alpha-Al_2O_3$. Спектр TiO_2 представлен более глубокой основной полосой поглощения в области $500-700\text{ см}^{-1}$ с

основным максимумом при 660 см^{-1} и двумя небольшими максимумами при 520 и 420 см^{-1} . Рентгенофазовый анализ фиксирует в исходных окислах α -форму Al_2O_3 и TiO_2 в виде рутила.

Как видно, ИК-спектр состава, обработанного при 1000°C , представляет суперпозицию спектров Al_2O_3 и TiO_2 .

При температуре 1100°C начинают резко усиливаться по интенсивности полосы 460 и 610 см^{-1} , которые достигают максимума при 1200 — 1300°C . Затем, начиная с 1400°C , интенсивность их вновь снижается. В данном случае наблюдаются результаты, аналогичные результатам рентгенофазового анализа (см. рис. 1). Несмотря на одинаковое количество в составе Al_2O_3 и TiO_2 , термообработка при 1000°C приводит к усилению полос, характерных для α - Al_2O_3 .

Для фазы Al_2TiO_5 , формирующейся при 1400 — 1600°C , характерен слабо профилированный спектр без четко выраженных полос поглощения (см. рис. 3). Судя по сглаженному профилю ИК-спектра, колебания, компоненты дипольного момента или поляризуемости в титалите не относятся к одному и тому же типу симметрии, благодаря чему возникает непрерывный набор частот колебаний структурных элементов без наложения и усиления отдельных из них. С повышением температуры обработки до 1600°C и увеличением количества новой фазы (Al_2TiO_5) сглаженность спектра усиливается.

Данные ИК-спектроскопии так же, как и показатели РФА, свидетельствуют о том, что диффузионные процессы, предшествующие формированию Al_2TiO_5 , в значительно большей степени выражены у α - Al_2O_3 по сравнению с TiO_2 и проявляются в качестве собирательной рекристаллизации мелкодисперсных кристаллов. Возникает вопрос: почему термообработка в основном затрагивает α - Al_2O_3 , а не TiO_2 ? Это может быть связано с кристаллохимическими и энергетическими особенностями исходных компонентов, содержащих в качестве основных структурных комплексов группы $[\text{Al}^{3+}\text{O}_6]$ и $[\text{Ti}^{4+}\text{O}_6]$.

Несмотря на то что оба катиона имеют одинаковое координационное число по кислороду (равное 6) и одинаковый тип гибридизации связи d^2sp^3 , устойчивость октаэдра $[\text{Ti}^{4+}\text{O}_6]$

все же возможна при несколько большем среднем межатомном расстоянии (1,9—2,3 Å), нежели $[Al^{3+}O_6]$, устойчивость которого ограничивается меньшим межатомным расстоянием (до 2,0 Å). Относительная прочность межатомных связей в $[Al^{3+}O_6]$ составляет 0,39, в то время как для $[Ti^{4+}O_6]$ она равна 0,52 [5]. Изменение энтальпии, т.е. теплоты образования из элементов ($-\Delta H^{\circ} 298 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$) для $\alpha-Al_2O_3$ составляет 399,1, а для TiO_2 (рутила) — 225,5. Очевидно, эта особенность кристаллохимических и энергетических параметров и приводит к тому, что энергия активации диффузии и термодинамический потенциал у $\alpha-Al_2O_3$ оказываются выше, чем у рутила.

Присутствие титана в рассмотренных составах в виде групп $Ti^{4+}O_6$ подтверждается данными ЭПР, на спектрах которых не наблюдалось сигнала, соответствующего g-фактору трехвалентного титана. Следует заметить, что сигнал не появлялся и на ЭПР-спектрах образцов, обработанных в газовой печи. Последнее говорит о значительной термодинамической устойчивости групп $[Ti^{4+}O_6]$.

Выводы. В результате изучения методом РФА и ИК-спектроскопии структурных превращений, происходящих в процессе термообработки эквимолекулярной смеси Al_2O_3 и TiO_2 , установлено, что процесс активного взаимодействия Al_2O_3 и TiO_2 начинается при 1400°C.

Данные РФА позволяют сделать предположение о существовании метастабильной области взаимодействия Al_2O_3 и TiO_2 при 1400—1500°C, очевидно, связанной с формированием твердых растворов на основе титалита. С увеличением температуры до 1600°C наряду с накоплением кристаллической фазы происходит переориентация структурных комплексов, способствующая приближению Al_2TiO_5 к более устойчивому состоянию.

Диффузионные процессы, предшествующие формированию Al_2TiO_5 , в значительно большей степени затрагивают Al_2O_3 , чем TiO_2 , и связаны с собирательной кристаллизацией $\alpha-Al_2O_3$.

Л и т е р а т у р а

1. Бережной А.С., Гулько Н.В. Титанат алюминия как огнеупорный материал. — В кн.: Научные работы по химии и технологии силикатов. М., 1956, 217—237. 2. Брон В.А. О реакции образования Al_2TiO_5 в твердой фазе. — ДАН СССР, 1, 1953, № 4, 825. 3. Бережной А.С. Многокомпонентные системы окислов. Киев, 1970, 145. 4. Лазарев А.Н. Колебательные спектры и строение силикатов. Л., 1968, 224. 5. Поваренных А.С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. Киев, 1966. 6. Пат DWP 29. 794 on 1964. 7. DAS 1.238. 376 on 1967. 8. Bhattavha - ryuа B.N., Sudnir Sen. Aluminium titanate. — Centr glass and Ceram. Res. Inst Bull. 10. 4. 1963, 115--123. 9. Hannez Walter. Aluminium titanat - Grundlage für die wechseltemperaturbeschädigten Keramiken. Silikatechnik 1970, bd 21, N9, 304. 10. Nagahiro A., Miyo K. Aluminium titanate. Repts Res. Lab. Asani Glass Co. Japan 1953, 3, 148, Chemical abstr., 1956, 50, 6007.

УДК 666.01

У.М. Дятлова, канд.техн.наук,
В.И. Шамкалович, канд.техн.наук,
Г.Я. Миненкова, Г.И. Протасевич

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЛЕГКОПЛАВКОГО СВИНЦОВО-СИЛИКАТНОГО СТЕКЛА И КОНДЕНСАТОРНОЙ КЕРАМИКИ

Широкое применение в качестве диэлектриков нашли такие неорганические материалы, как керамика, стекло и ситаллы, обладающие целым рядом положительных качеств.

Однако анализ обзора литературных данных по керамическим диэлектрическим материалам показал, что, несмотря на их неоспоримые достоинства, у них имеется ряд недостатков: высокая температура спекания, значительная пористость, пониженная механическая прочность и характерная для сегнетоэлектриков недостаточная термостабильность диэлектрических свойств. Материалы на основе стекла и ситаллов имеют невысокие значения диэлектрической проницаемости, что делает ограниченным их применение в качестве диэлектриков.