

# ПОЛУЧЕНИЕ ТУГОПЛАВКИХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ

Н.М. Бобкова, Н.Ф. Поповская

*Белорусский государственный технологический университет*

*Беларусь, 220050, Минск, ул. Свердлова 13А*

*NINEL\_BOBKOVA@HOTMAIL.COM*

Изучалась возможность получения тугоплавких кристаллических фаз методом химического осаждения из растворов. Исследовано влияние различных факторов (рН среды, порядка осаждения, природы  $TiO_2$ , температурно-временных показателей) на фазовые превращения, протекающие в керамических материалах в процессе их термообработки. Установлено, что данный метод позволяет получить высококачественные керамические материалы при пониженной температуре синтеза.

Традиционное производство керамических материалов основано на использовании природного сырья или синтезированных веществ, требующих смешения и помола исходных материалов до заданной дисперсности, брикетирования и высокотемпературной обработки, в результате которых образуются необходимые соединения. Таким образом получают керамические материалы, свойства которых определяются неоднородностью структуры и химического состава, а также содержанием нежелательных примесей.

Резким улучшением свойств отличаются керамические материалы нового поколения или прогрессивные, как их называют, при изготовлении которых учитывают условия и параметры всех стадий технологического процесса. Существуют различные методы, которые позволяют получать неагрегированные, монофракционные, однородные по химическому и фазовому составу, структуре материалы с частицами размером менее  $\sim 1$  мкм, которые разрабатываются во всех ведущих странах мира. Все они характеризуются рядом достоинств и недостатков [1].

Титанитовая керамика, характеризующаяся высокой жаро- и термостойкостью благодаря низкому термическому коэффициенту линейного расширения (ТКЛР), обладает низкой механической прочностью, повысить которую можно введением в состав керамики упрочняющей фазы – муллита. Данная фаза характеризуется повышенными значениями механической прочности, огнеупорности при относительно невысоком ТКЛР. Таким образом, весьма актуальной является задача создания керамического материала на основе системы  $Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$ , в которой одновременно образуются такие кристаллические фазы как титанат алюминия (титалит) и муллит.

Синтез данной керамики традиционными методами связан с большими энергозатратами на помол исходных компонентов, высокими температурами синтеза (порядка 1600-1700 °С), наличием примесей в готовых изделиях и не обеспечивает высокого выхода заданных кристаллических фаз при обжиге.

Перспективными методами получения порошка для синтеза муллито-тиалитовой керамики с заданными свойствами являются методы химического осаждения. Отличительной особенностью которых является то, что они позволяют получать порошки сложного химического состава, регулировать микроструктуру условиями осаждения, что позволяет снизить энергопотребление и повысить качество керамических материалов, полученных на базе данных порошков. Вместе с тем закономерности формирования и свойства муллито-тиалитовой керамики, полученной с использованием методов химического осаждения, мало изучены. Исходя из этого разработка новых способов получения неорганических порошков является актуальной задачей. При этом очень важна не только практическая ценность исследования факторов, влияющих на получение муллито-тиалитовых изделий с однородной структурой, но особое значение имеет и изучение процессов, протекающих на стадиях получения как порошка, так и керамических изделий.

Для получения исходных порошков использовались растворимые в воде соли алюминия (III) и кремния (IV), а также порошкообразный диоксид титана, который выступает в качестве не только одного из компонентов, но и играет роль центров осаждения. В работе изучалось влияние различных условий осаждения (порядок осаждения, pH среды) и температурно-временные параметры синтеза керамики.

Для порошковых смесей, полученных методом химического осаждения из растворов, характерен ступенчатый характер дегидратации, обусловленный удалением неструктурной (145-160 °С) и структурной (300-340 °С) воды. Порошки, полученные при обратном порядке осаждения, характеризуются меньшими потерями при прокаливании.

Для порошков системы  $Al_2O_3-SiO_2$  в области 930-1000 °С наблюдается экзоэффект, связанный с кристаллизацией. Установлено, что в слабощелочной среде процесс муллитизации идет активнее и в случае применения обратного порядка сливания растворов муллит обнаруживается, начиная с 900 °С. При увеличении pH осаждения образование муллита идет через промежуточную фазу – силлиманит, что согласуется с ювым вариантом диаграммы состояния, опубликованной А.С. Бережным [2]. В смесях, полученных в слабощелочной среде, после термообработки при 1400 °С РФА фиксируются линии, соответствующие корунду и кристобалиту. Изучение изменения физико-

го состава позволило определить оптимальные режимы синтеза муллитовой керамики, имеющей ТКЛР  $(40-50) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$  и предел прочности на изгиб 70-80 МПа.

Анализ результатов РФА свидетельствует о том, что основной рост количества тиалита происходит в интервале температур 1200-1300 °С. Согласно [4], в порошках, полученных традиционным способом, при 1300 °С образуется очень мало тиалита – на рентгенограммах имеются лишь отдельные линии с близкими межплоскостными расстояниями. В работе [5] также сообщается, что тиалит образуется только при 1400 °С. Таким образом, повышенная дисперсность порошковых смесей сопровождается значительным увеличением выхода тиалита уже при 1300 °С.

Контрольным свойством, связанным с количеством образовавшегося титаната алюминия, является, в первую очередь, ТКЛР. Для измерения ТКЛР балочки обжигались при 1400 °С с двухчасовой выдержкой при максимальной температуре.

Установлено, что образцы, полученные на основе системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ , имеют ТКЛР от  $(5,6 - 7,8) \cdot 10^{-7}$  до  $(14,8 - 25,8) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ . Тиалит, синтезированный при оптимальных условиях, имеет ТКЛР  $\sim 6 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$  и обеспечивает выход тиалита в количестве не менее 70-80 %. Предел прочности керамики на изгиб - 15-18 МПа.

Муллит-тиалитовая керамика, полученная при оптимальных условиях синтеза муллитовой и тиалитовой фаз (при 1400 °С), имеет высокие физико-механические показатели. Для данной керамики характерны низкие значения ТКЛР  $(15-20) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$  при высоких прочностных показателях ( $\delta_{\text{изг}} = 25 - 30 \text{ МПа}$ ,  $\delta_{\text{сж}} = 80 - 90 \text{ МПа}$ ).

### Заключение

В работе показано, что использование порошков, полученных методом химического осаждения из растворов, позволяет снизить температуру синтеза заданных кристаллических фаз на 150-200 °С и повысить их количественный выход.

### Литература

1. А.С. Власов. Российский химический журнал. 42, № 6, 152 (1998).
2. А.С. Бережной. Многокомпонентные щелочные оксидные системы. Киев, 1988.
3. В.П. Тарасовский, Е.С. Лукин. Огнеупоры. № 6, 24 (1985).
4. А.С. Бережной, Н.В. Гулько. Сборник научных работ по химии и технологии силикатов. 217. Москва (1956).
5. В.А. Брон. ДАН СССР. 91, № 4, 825 (1953).