

МУЛЛИТОТИАЛИТОВЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННЫХ СМЕСЕЙ

(обзор)

Н. Ф. Поповская, Н. М. Бобкова

Белорусский государственный технологический университет

В последние годы наблюдается интенсивное развитие новых видов технологий приготовления неорганических материалов в связи с необходимостью решения сложных технических задач в области получения материалов, обладающих высокой прочностью, износ- и термостойкостью, стабильностью механических и теплофизических свойств в условиях резко переменных температурных режимов.

Потребности в высокотемпературных материалах удовлетворяются за счет использования технической керамики, в частности керамики на основе титаната алюминия $Al_2O_3 \cdot TiO_2$ (тиалита), отличающегося рядом ценных свойств — высокой жаро- и термостойкостью благодаря повышенной температуре плавления ($1890^\circ C$) и низкому ТКЛР ($-19 \cdot 10^{-7} K^{-1}$). Однако из-за неудовлетворительной способности к спеканию тиалитовая керамика обладает низкой механической прочностью, увеличить которую можно путем введения в ее состав упрочняющей фазы, например муллита $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. Данная фаза характеризуется повышенными значениями прочности, огнеупорности, химической стойкости при среднем ТКЛР.

Перспективными методами получения порошка для синтеза муллитотиалитовой керамики с высокими термомеханическими параметрами являются методы химического осаждения. Их отличительная особенность заключается в том, что они позволяют получить порошки сложного химического состава и регулировать микроструктуру условиями осаждения, причем смешивание происходит на молекулярном уровне. Это дает возможность снижать температуры синтеза и улучшать качество керамических материалов, полученных на основе таких порошков, что компенсирует более высокую стоимость сырьевых материалов при использовании химического метода.

Закономерности формирования и свойства муллитотиалитовой керамики, изготовленной на основе химически осажденных смесей, мало изучены, хотя интерес к такой керамике проявляется. Имеются немногочисленные публикации, относящиеся к получению муллитотиалитовой керамики традиционным способом (заявка Японии 62-2756, а.с. СССР 1218362) [1–8]. Во всех работах отмечаются высокие термомеханические показатели муллитотиалитовой керамики.

Улучшенные термомеханические свойства керамики на основе системы $Al_2O_3 - SiO_2 - TiO_2$ обусловлены

фазовым составом и морфологическими особенностями. Игольчатое строение муллита обеспечивает материалу высокую механическую прочность, а мелкокристаллическая структура тиалита при низких значениях ТКЛР — высокую термостойкость. Однако получение керамических материалов с использованием чистых оксидов алюминия, кремния и титана или смесей предварительно синтезированного тиалита либо муллита связано со значительными энергетическими затратами (тонкий помол, высокие температуры обжига, двухстадийный синтез тиалита [9] и т.п.).

Поэтому представляет интерес изучение возможности получения исходных смесей химическими методами. В работе [10] описан композиционный муллитотиалитовый материал, синтезированный золь-гель методом при температурах $800 - 1300^\circ C$ и обладающий высокой прочностью и стабильностью свойств. Но сведения о получении муллитотиалитовой керамики более доступным методом — химическим осаждением — практически отсутствуют.

Для определения оптимального соотношения в смесях тиалита и муллита нами была построена расчетная диаграмма состояния муллит – тиалит. Расчет проводили по уравнениям Шредера – Ле-Шателье. Теоретически состав эвтектики тиалит – муллит отвечает соотношению 46 % тиалита и 54 % муллита и температуре $1665^\circ C$. Поскольку спекание материалов эвтектического состава должно осуществляться при более низкой температуре, для дальнейшего исследования было выбрано соотношение тиалит : муллит, близкое к эвтектическому составу.

Предварительные исследования материалов на основе титаната алюминия и муллита [11–17], синтезированных методом химического осаждения, позволили выбрать оптимальные условия приготовления порошков в каждой системе.

Осадки в смесях растворов $AlCl_3 - Na_2SiO_3$ и TiO_2 были получены разными способами (ATS-1 и ATS-2). Осадки промывали для удаления посторонних ионов и высушивали до постоянной массы.

Для изучения фазового состава и выявления оптимального режима синтеза формовали образцы путем прессования с добавкой пластификатора, которые обжигали при различных температурно-временных режимах. Фазовый состав керамических материалов определяли рентгенофазовым анализом.

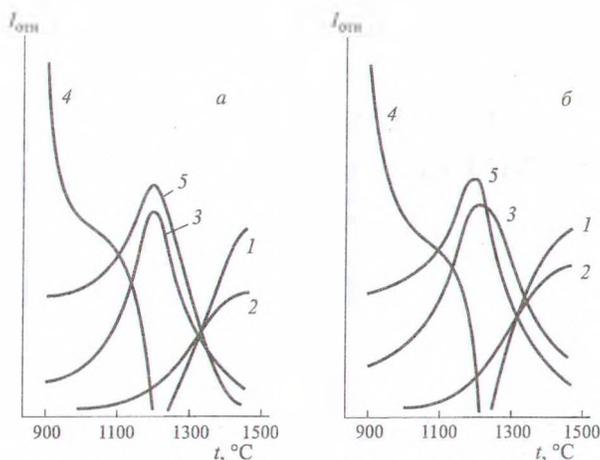


Рис. 1. Последовательность формирования кристаллических фаз при термообработке образцов из осадков ATS-1 (а) и ATS-2 (б)
 1 — титалит ($d = 0,335$ нм); 2 — муллит ($d = 0,339$ нм); 3 — корунд ($d = 0,208$ нм); 4 — анатаз ($d = 0,351$ нм); 5 — рутил ($d = 0,324$ нм)

О количественных изменениях кристаллических фаз можно судить по интенсивности основных дифракционных пиков. Последовательность формирования кристаллических фаз при термообработке образцов отражает изменение интенсивности пиков на рентгенограммах (рис. 1).

В образце ATS-1 диоксид титана представлен анатазом, который сохраняется до температуры 900 °С, затем его количество резко снижается вследствие перехода анатаза в рутил. Полный переход анатаза в рутил происходит в интервале температур 1100 – 1200 °С. При температуре 900 °С начинается активная кристаллизация корунда.

В интервале температур 950 – 1000 °С появляется муллит, содержание которого резко возрастает после термообработки при 1300 °С. Начало формирования титалита отмечается только в температурном интервале 1250 – 1300 °С. После термообработки при 1450 °С основными фазами в материале являются муллит и титалит с сохранением некоторого количества непрореагировавших рутила и корунда.

Закономерности фазовых превращений в образцах ATS-2 примерно такие же, однако в конечном продукте содержание непрореагировавших рутила и корунда несколько больше, т.е. способ получения осадков оказы-

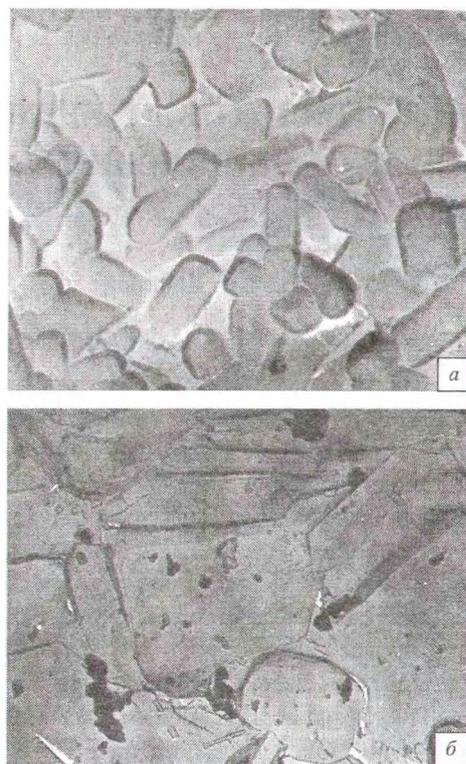


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки скола муллитотиталитовой керамики при увеличении в 19 000 (а) и 12 000 (б) раз

вает влияние на фазовый состав конечного продукта обжига. Процессы фазообразования завершаются при температуре 1450 °С и двухчасовой выдержке. Дальнейшее увеличение продолжительности выдержки не влияет на изменение фазового состава продуктов обжига.

Исследование микроструктуры образцов, обожженных при температуре 1450 °С с выдержкой при максимальной температуре в течение 2 ч, проведено на электронном микроскопе со сколов образцов керамических материалов (рис. 2). Их структура представлена продолговатыми кристаллами муллита и округлыми титалита с очень равномерным распределением кристаллов относительно друг друга при небольшом различии в размерах. Поскольку размеры кристаллов невелики, при обжиге за счет низкого уровня внутренних напряжений микротрещины не образуются.

Показатель	Керамика ATS-1	Керамика, полученная по традиционной технологии; данные работ		
		[6]	а.с. СССР 1218362	[8]
Водопоглощение, %	7 – 9	7 – 13	–	–
Прочность при сжатии, МПа	96 – 98	31 – 77	65 – 69	–
ТКЛР, 10^{-7} К^{-1}	10 – 12	12 – 21	28 – 39	20 – 50
Термостойкость, число теплосмен, °С:				
1000 – 20	> 100	80 – 90	–	–
350 – 20	–	–	100	–
Предварительный синтез муллита и титалита	Нет	Нет	Нет	Есть*
Температура обжига, °С	1400 – 1450	1400 – 1450	1360 – 1400	–

* Титалит синтезирован при температуре 1550 – 1600 °С, а муллит получен из высокоглиноземистого шамота.

Применение метода гетерофазного осаждения с использованием TiO_2 позволило существенно (в 7–8 раз) повысить коэффициент фильтрации осадков по сравнению с осадком, полученным в системе $\text{AlCl}_3 - \text{Na}_2\text{SiO}_3$. Измеренный коэффициент фильтрации для образца ATS-1 равен $7,39 \cdot 10^{-7}$ см/с, а в системе $\text{AlCl}_3 - \text{Na}_2\text{SiO}_3$ — $0,89 \cdot 10^{-7}$ см/с. Проведение операции суточного старения также увеличивает коэффициент фильтрации в 1,3–1,5 раза. Физико-механические свойства синтезированного керамического материала по сравнению со свойствами муллитотиалитовых материалов, полученных по традиционной технологии, представлены в таблице.

Сопоставление приведенных данных показывает, что синтезированные керамические материалы обладают значительно большей прочностью и более низким ТКЛР, что способствует обеспечению более высоких термомеханических показателей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Матвеева Ф. А., Досик М. М.* Влияние двуокиси титана на спекание и фазовые превращения каолинита при нагревании // Физико-химическое исследование алюмосиликатных и цирконийсодержащих систем и материалов. — Новосибирск: Наука, 1972. — С. 23–37.
2. Development of Aluminium Titanate-Mullite Composite Having High Thermal Shock Resistance / *H. Morishima, Z. Kato, K. Uematsu, K. Saito* et al. // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 1986. — V. 69. — № 10. — P. 226–227.
3. *Бобкова Н. М., Дятлова Е. М., Каврус И. В.* Термостойкая и высокопрочная керамика на основе системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ // *Стекло и керамика*. — 1996. — № 1–2. — С. 24–26.
4. *Preda M., Tudorache E.* Mase ceramice cu tialit in sistemul ternary $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ // *Mater. Constr.* — 1995. — Bd. 25. — № 2. — S. 110–114.
5. *Бобкова Н. М., Дятлова Е. М., Юркевич Т. Н.* Исследование процессов спекания огнеупорного материала на основе системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ // *Стекло, ситаллы и силикаты*: Респ. межвед. сб. — Минск: Высш. шк., 1984. — Вып. 13. — С. 87–92.
6. Конструкционная термостойкая керамика на основе алюмотитаносиликатной системы / *Е. М. Дятлова, Н. М. Бобкова, В. Н. Самуйлова* и др. // *Стекло и керамика*. — 1988. — № 8. — С. 18–20.
7. Влияние температуры спекания на минералообразование и некоторые свойства материалов в системе $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ / *Н. М. Бобкова, Е. М. Дятлова, В. Н. Самуйлова* и др. // *Стекло, ситаллы и силикаты*: Респ. межвед. сб. — Минск: Высш. шк., 1984. — Вып. 13. — С. 74–77.
8. Исследование термомеханических свойств керамики в системах $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ – муллит / *А. А. Дабижка, Н. А. Дабижка, В. С. Якушкина* и др. // *Огнеупоры*. — 1988. — № 2. — С. 22–26.
9. *Салтеевская Л. М.* Термогравиметрическая оценка эффективности использования комбинированных интенсификаторов спекания // *Стекло и керамика*. — 1988. — № 2. — С. 22–24.
10. *Kim L. J., Krupert W., Zografou C.* Synthesis and Characterization of Submicrometer, Monosized Ceramic Powders of Aluminium Titanate-Mullite Composite by Sol-Gel Process // *Mat. Tech'90: 1st. Eur. East-West Symp. Mater. and Process.* — Helsinki, 1990. — С. 62.
11. *Бобкова Н. М., Поповская Н. Ф.* Синтез тиалитовой керамики с использованием метода гетерогенного осаждения // *Стекло и керамика*. — 2000. — № 12. — С. 16–20.
12. *Бобкова Н. М., Поповская Н. Ф.* Получение тугоплавких кристаллических фаз методом химического осаждения из растворов // *Наноструктурные материалы: получение и свойства: Материалы семинара “Наноструктурные материалы-2000: Беларусь – Россия”*. — Минск, 2000. — С. 92–94.
13. *Поповская Н. Ф.* Снижение температуры синтеза тиалитовой керамики // *Ресурсосберегающие экотехнологии: возобновление и экономия энергии, сырья и материалов: Тез. докл. IV Междунар. науч.-техн. конф.* — Гродно, 2000. — С. 175–176.
14. *Поповская Н. Ф.* Энергосберегающая технология синтеза титаната алюминия // *Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности: Материалы Междунар. науч.-техн. конф.* — Минск, 1998. — С. 92–94.
15. Формирование муллита, получаемого методом совместного осаждения / *Н. М. Бобкова, И. В. Каврус, Е. В. Радион, Н. Ф. Поповская* // *Стекло и керамика*. — 1998. — № 6. — С. 18–20.
16. Процессы фазообразования в соосажденных алюмосиликатных шихтах / *Н. М. Бобкова, И. В. Каврус, Н. Ф. Поповская, Е. В. Радион* // *Вести Национальной академии наук Беларуси. Сер. хим. наук.* — 1999. — № 2. — С. 118–121.
17. Фазообразование в соосажденных алюмосиликатных шихтах / *Н. М. Бобкова, И. В. Каврус, Н. Ф. Поповская, Е. В. Радион* // *Высокотемпературная химия силикатов и оксидов: Тез. докл. VII Междунар. конф.* — Санкт-Петербург, 1998. — С. 68.

4-й Международный симпозиум по огнеупорам

СОСТОИТСЯ

24 – 28 марта 2003 г. в г. Даляне (КНР)

По всем вопросам
обращаться по адресу:

Ms. CHENG Jie,
West Building
China Building Materials Academy
Guangzhuang, Beijing 100024
China
Fax: +86 10 6576 3863
E-mail: isr04@x263.net