

Литература:

1. Области действия различных механизмов ползучести корундовой керамики / Д.Н. Полубояринов, В.М. Гулаев, В.С. Бакунов, Л.А. Мунчаенко // ДАН СССР. 1979. Т. 205. № 3. С. 653–655.
2. Бакунов В. С., Беляков А. В. К вопросу об анализе структуры керамики // Неорганические материалы. 1995. Т 32. № 2. С. 243–248.
3. Синергетика и фракталы в материаловедении / В.С. Иванова, А.С. Баланкин, И.Ж. Бунин и др. М.: Наука, 1994. 383 с.
4. Ковтуненко П.В. Физическая химия твердого тела. Кристаллы с дефектами. М.: Высш. шк., 1993. 352 с.
5. Пригожин И.Р., Кондепуди Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. М.: Мир, 2002. 461 с.
6. Беляков А. В. Главные бифуркации при обжиге плотной оксидной керамики // Стекло и керамика. 2000. № 10. С. 13–17.
7. Гегузин Я.Е. Физика спекания. М.: Наука, 1984. 311 с.
8. Бакунов В. С., Беляков А. В. Диффузионные процессы при твердофазовом спекании простых оксидов // Стекло и керамика. 1993. № 7. С. 10–13.
9. Бакунов В. С., Беляков А. В. Особенности твердофазового спекания простых оксидов на примере корунда // Стекло и керамика. 1993. № 9–10. С. 9–10.

УДК 666.3:66.065.2

Бобкова Н.М., д.т.н., профессор,

Поповская Н.Ф., к.т.н.,

Радион Е.В., к.х.н., доцент,

Соколовский А.Е., к.х.н.

Учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет»

НАНОТЕХНОЛОГИИ В ПРОИЗВОДСТВЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

В последние годы наблюдается интенсивное развитие новых технологий получения неорганических материалов в связи с необходимостью решения сложных технических задач.

Потребности в высокотемпературных материалах удовлетворяются в значительной мере за счет использования технической керамики

на основе тугоплавких соединений, обладающих высокими механическими и термическими свойствами, в частности, жаростойкостью и термостойкостью.

Одной из кристаллических фаз, представляющих значительный интерес в связи с комплексом ценных свойств является титанат алюминия (тиалит) благодаря слабо отрицательному температурному коэффициенту линейного расширения (ТКЛР) и высокой температуре плавления (1860 °С). Однако из-за низкой способности к спеканию тиалитовая керамика обладает чрезвычайно низкой механической прочностью. Повысить ее можно как с помощью новых технологических приемов ее получения, так и введением в состав керамики упрочняющей фазы, например, муллита. Вместе с тем и синтез муллита по нетрадиционной технологии может привести к реализации нового уровня свойств керамики на его основе.

Кроме тиалитовой, муллитовой и муллито-тиалитовой керамики, интерес вызывает и керамика на основе алюмомагниево-шпинели, процесс получения которой связан с многостадийностью и высокими температурами термообработки ~ 1750–1850 °С. Получить плотную керамику из шпинели также затруднительно, хотя предприняты многочисленные попытки такого синтеза с применением минерализаторов и других приемов.

В этом отношении перспективным является способ синтеза керамических материалов с использованием метода химического осаждения соответствующих смесей из растворов. Литература, касающаяся вопросов получения сложнооксидных материалов методом осаждения, достаточно обширна. Имеются сведения о получении кристаллических порошков из химически осажденных гидроксидов, оксалатов, сульфатов и других солей. Можно назвать три различных способа синтеза из осажденных смесей:

- 1) совместное осаждение из водных растворов солей гидроксидов соответствующих металлов;
- 2) получение водных солей соответствующих металлов с последующей дегидратацией и термическим разложением при 800–1000 °С;
- 3) получение твердых растворов изоморфных солей с последующим термическим разложением при 800–1000 °С.

Особенность этих методов заключается в получении гомогенных высокодисперсных смесей исходных компонентов. Создаются благоприятные условия протекания реакции образования керамических материалов, так как при этом практически полностью устраняется наиболее медленная стадия – диффузия реагирующих компонентов через слой продуктов реакции.

В нашей работе для получения исходных смесей для синтеза керамических материалов на основе указанных выше соединений был использован метод совместного осаждения из водных растворов солей гидроксидов соответствующих металлов и последующего их разложения.

Титанат алюминия $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ (тиалит). Получение тиалита путем многократного спекания при температуре 1600°C исходных оксидов с соотношением 40–45 мол. % Al_2O_3 , 55–60 мол. % TiO_2 и стабилизации структуры титаната алюминия добавками ZrO_2 приводит к получению материала с ТКЛР, равным $(-3) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ [1]. Получение изделий из такого титаната алюминия возможно только при введении пластификаторов и спекании при температурах 1700 – 1750°C . Изделия приобретают достаточную прочность лишь при диспергировании исходного титаната алюминия до величины зерен от 3–4 до 8–10 мкм. Такой синтез требует не только высоких температур, но и значительных энергетических затрат на диспергирование.

Наиболее приемлемым способом повышения прочности керамики на основе тиалита и снижения температуры его синтеза является получение ультрадисперсных порошков методом осаждения. В литературе приводятся данные о возможности синтеза титаната алюминия методом совместного осаждения с использованием водных растворов солей $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$, TiCl_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, AlCl_3 и др. Однако, все эти методы характеризуются длительностью процессов и значительными трудностями при фильтрации и промывке осадков, обусловленных их коллоидной природой.

Нами осуществлен синтез титаната алюминия с применением метода гетерофазного осаждения. В качестве исходных веществ использованы плазмохимический TiO_2 (размер зерен – 60–120 нм) и водные растворы AlCl_3 и NH_4OH . Повышенная реакционная способность плазмохимического TiO_2 (в виде модификации анатаз), обусловленная метастабильным фазовым состоянием и высокой дисперсностью, способствовала значительному увеличению выхода титаната алюминия благодаря влиянию эффекта Хедвала. Гидроксид алюминия, осажденный при pH 6–8, при термообработке переходил в аморфный Al_2O_3 , а затем в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, что также способствовало активизации химической реакции при термообработке осажденных смесей. Данные РФА смесей, обожженных при температурах 1200 – 1450°C , показали, что при 1400°C синтез титаната алюминия на основе совместно осажденных смесей практически заканчивается и выход этой фазы составляет примерно 90%. Благодаря гетерофазности осадков их фильтрация не вызывает затруднений. Порошки, спеченные при 600°C , использованы для получения тиалитовых керамических материалов. ТКЛР тиалито-

вых керамических материалов, полученных полусухим прессованием при давлении 100 МПа и обжиге 1400 °С, составил $5,6 \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$, прочность на сжатие – 25–30 МПа [2–4]. При такой технологии не требуется проводить предварительный синтез титаната алюминия и существенно снижается температура обжига керамических материалов.

Муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Согласно литературным данным, образование муллита из исходных компонентов начинается при температуре 1200 °С, а полная муллитизация происходит при 1750–1850 °С. При однократном спекании материал получается пористым, поэтому требуется проводить предварительный синтез муллита и вторичное спекание при 1800–2000 °С. Реальные составы высокоглиноземистой технической керамики муллитового состава содержат 4–7 мас. % плавней, что способствует снижению температур спекания до 1400–1450 °С, но при этом увеличивается содержание корундовой фазы. Для получения муллитовой керамики повышенной чистоты, например для оптического стекловарения, используют чистые сырьевые материалы с добавкой в качестве активатора спекания 1,5 % MgO. В этом случае при температуре 1650 °С содержание муллита достигает 98 %. В общем, получение плотной муллитовой керамики по традиционной технологии из смесей Al_2O_3 и SiO_2 также сопряжено со значительными трудностями из-за сравнительно высокой температуры синтеза муллита и низкой активности получаемых порошков.

Рассмотрение современного состояния вопроса получения муллита методом химического осаждения показывает, что существуют различные взгляды на составы образующихся осадков, а также на процессы формирования муллита при термообработке осажденных смесей. Так, согласно данным различных авторов, по своей природе выпавший осадок может представлять собой либо гидратированный силикат алюминия, либо продукт осаждения, содержащий гидроксид алюминия и кремниевую кислоту.

Для синтеза муллита методом совместного осаждения использованы водные растворы AlCl_3 , Na_2SiO_3 и NH_4OH . Осадок остается рентгеноаморфным до 900 °С. По нашим данным, он представляет собой смесь гидроксида алюминия и поликремниевой кислоты, то есть в процессе осаждения взаимодействия между ними не происходит. Это подтверждается тем, что в некоторых образцах, в зависимости от условий осаждения смесей, до 1100–1300 °С, фиксируются пики γ -, α - Al_2O_3 и SiO_2 (в виде модификации кристобалит). В зависимости от условий получения осажденных смесей при 1000 °С, возможно образование как муллита, так и силлиманита в качестве промежуточной фазы, что согласуется с вариантом диаграммы состояния, предложенным А.С. Бережным. Дан-

ные РФА и ИКС указывают на интенсивное образование муллита в образцах, обожженных в интервале температур 1200–1400 °С. Интенсивность основного дифракционного максимума муллита (0,339 нм) слабо растет в интервале 900–1100 °С, резко возрастает от 1100 до 1200 °С и практически не меняется до 1400 °С [5–7].

Муллито-тиалитовые композиции. Данные по получению муллито-тиалитовой керамики очень ограничены. В литературе сообщается, что керамика, полученная из массы, включающей 35 мас. % титаната алюминия, 40 мас. % плавленного Al_2O_3 , 25 мас. % огнеупорной глины, обладает высокими физико-механическими свойствами благодаря наличию в керамике кристаллов тиалита и муллита. Таким же фазовым составом обладает материал состава 66–68 мас. % Al_2O_3 , 12–14 мас. % TiO_2 и 19–21 мас. % SiO_2 , синтезированный из чистых оксидов. Для плотности масс во всех случаях рекомендуется двойной обжиг при температурах 1450–1600 °С [8].

Для одностадийного получения муллито-тиалитовых композиций использован метод гетерофазного осаждения с учетом оптимальных условий осаждения титаната алюминия и муллита. Осадки были получены двумя способами:

1) действием NH_4OH на раствор, содержащий $AlCl_3$, Na_2SiO_3 и плазмохимический TiO_2 ;

2) смешиванием свежесаждаемых осадков муллитового и тиалитового составов.

Рентгенограммы полученных смесей после термообработки при 900 °С фиксируют наличие непрореагировавшего TiO_2 в форме анатаза, корунда и очень незначительные количества муллита. С повышением температуры термообработки до 1300 °С резко возрастает количество муллита и появляются пики тиалита. Процесс формирования муллита и тиалита практически завершается при температурах 1450–1500 °С. Сопутствующие фазы – рутил и корунд – имеются в относительно небольших количествах.

Растровой и электронной микроскопией установлено, что текстура материалов, синтезированных при 1450 °С, представляет собой однородный конгломерат спекшихся частиц с порами между ними, а структура представлена продолговатыми кристаллами муллита и округлыми кристаллами тиалита размером 1–4 мкм. Муллито-тиалитовые керамические материалы, полученные с использованием метода осаждения, имеют следующие свойства: ТКЛР керамики – $(10–12) \cdot 10^{-7} K^{-1}$, прочность на сжатие – 96–98 МПа, водопоглощение 7–9%. Изделия выдерживают более 100 теплосмен (1100 °С – вода) [9–11].

Алюмомагниевая шпинель $MgO \cdot Al_2O_3$. Согласно литературным данным, образование шпинели начинается при 600–700 или 800–900 °С и протекает наиболее интенсивно при 1300–1500 °С. Тем не менее, степень превращения $MgAl_2O_4$ составляет при 1500 °С всего 80 %, при 1750 °С – 86 %, а при 1850 °С – 88 %. Данные о полном превращении магнезиальной шпинели в отсутствие добавок разных элементов, служащих катализаторами, в литературе практически отсутствуют. Несмотря на значительное количество работ по получению магнезиевой шпинели методом химического осаждения, существуют определённые противоречия в описании процессов структурообразования шпинели, природы и химического состава образующихся соединений, фазового состава осадков. Показано, что при осаждении аммиаком гидроксидов магния (II) и алюминия (III) сложно обеспечить получение шпинели с заданным отношением $MgO : Al_2O_3$.

Методами РФА и ИК-спектроскопии установлено, что при синтезе алюмомагнезиевой шпинели из совместно осаждённых гидроксидов магния (II) и алюминия (III) взаимодействие между компонентами происходит на стадии осаждения с образованием кристаллогидрата состава $Mg_5Al_4O_{11} \cdot 15H_2O$. Пиков, принадлежащих индивидуальным гидroxидам или оксидам магния (II) и алюминия (III), не обнаружено. После термообработки при температуре 320 °С на кривых РФА исчезают пики алюмомагнезиевого кристаллогидрата и структура практически полностью аморфизуется. При температуре 450 °С появляются слабые рефлексы, соответствующие шпинели состава $MgO \cdot Al_2O_3$ (пики с межплоскостными расстояниями $d = 0,243$ нм; 0,201 нм; 0,143 нм). С повышением температуры обжига до 1300 °С наблюдается увеличение интенсивности пиков шпинели $MgO \cdot Al_2O_3$. Обоснованы оптимальные условия и температурно-временные параметры синтеза алюмомагнезиевой шпинели из химически осаждённых веществ. На основе данных РФА построена схема фазовых превращений при термообработке соосаждённых смесей. Изучены свойства получаемых керамических материалов. Проведенные измерения значений ТКЛР образцов – одного из контрольных свойств, косвенно характеризующего содержание той или иной фазы – показали, что материалы, спеченные при 900 °С, имеют ТКЛР, равный $(59,3-61,7) \cdot 10^{-7} K^{-1}$ [12].

Разработаны технологические схемы получения муллита, титаната алюминия, алюмомагнезиевой шпинели, а также титанитовых, муллито-титанитовых и алюмомагнезиевых керамических материалов, которые не только исключают стадии предварительного синтеза данных фаз и их промежуточного помола, но и позволяют снизить температуры термообработки данных керамических материалов на 150–400 °С.

Литература:

1. Бобкова Н.М., Силич Л.М. Бесщелочные ситаллы и стеклокристаллические материалы. Мн.: Наука і тэхніка, 1992. 278 с.
2. Бобкова Н.М., Поповская Н.Ф. Синтез титанитовой керамики с использованием метода гетерогенного осаждения // Стекло и керамика. 2000, № 12. С. 16–20.
3. Поповская Н.Ф. Формирование титанита из химически осажденных смесей // Труды БГТУ. Сер. химии и технологии неорганических веществ. 2002. Вып. X. С. 54–60.
4. Поповская Н.Ф. Энергосберегающая технология синтеза титаната алюминия // Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности: Материалы Междунар. научно-технич. конф., Минск / Министерство образ. и науки, Белорус. госуд. технологич. ун-тет. Минск, 1998. С. 92–94.
5. 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.
6. Процессы фазообразования в соосажденных алюмосиликатных шихтах / Н.М. Бобкова, И.В. Каврус, Н.Ф. Поповская, Е.В. Радион // Весці Нацыянальнай Акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук. 1999, № 2. С. 118–121.
7. Спектроскопическое исследование процессов формирования муллита, получаемого методом совместного осаждения / Н.М. Бобкова, Н.Ф. Поповская, И.В. Каврус, Е.В. Радион // Весці Нацыянальнай Акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук. 1999, № 3. С. 104–106.
8. Бобкова Н.М., Дятлова Е.М., Каврус И.В. Термостойкая и высокопрочная керамика на основе системы Al_2O_3 - TiO_2 - SiO_2 // Стекло и керамика. 1996, № 1–2. С. 24–26.
9. Получение муллито-титанитовой керамики методами химического осаждения / Н.М. Бобкова, И.В. Каврус, Н.Ф. Поповская, Е.В. Радион // Разработка импортозамещающих технологий и материалов в химической промышленности: Тр. Междунар. научно-технической конф., Минск, 20–22 окт. 1999 г. Белорус. госуд. технологич. ун-тет. Минск, 1999. С. 55–57.
10. 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, 30–31 мая 2000 г. / НАНБ. Минск, 2000. С. 92–94.
11. Поповская Н.Ф., Бобкова Н.М. Муллито-титанитовые керамические материалы на основе химически осажденных смесей // Стекло и керамика. 2002, № 7. С. 15–17.
12. Новая технология получения алумомагнетитовой керамики / Н.М. Бобкова, Е.В. Радион, А.Е. Соколовский, Н.Ф. Поповская // Материалы МНТК «Новые технологии в химической промышленности» 20–22 ноября 2002 г. Мн.: БГТУ, 2002. С. 125–127.