

Н.Ф. Поповская, ассистент

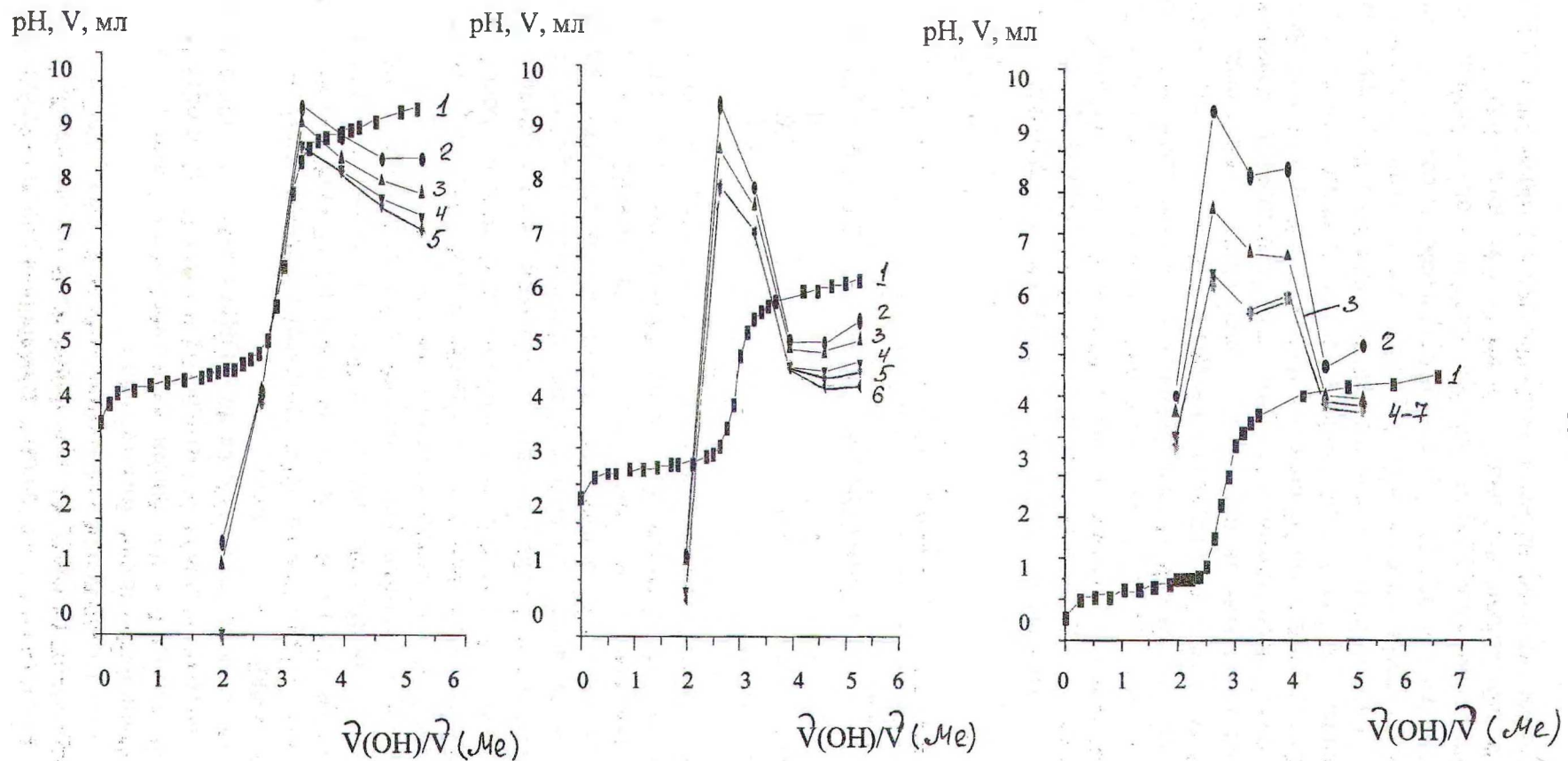
ФОРМИРОВАНИЕ ТИАЛИТА ИЗ ХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННЫХ СМЕСЕЙ

The complex research of the chemically precipitated materials synthesized in the system $\text{TiO}_2\text{-Al}^{3+}\text{-An}^-\text{-H}_2\text{O}$ ($\text{An}^- = \text{NO}_3^-, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}$) has been carried out. The optimum technological conditions of obtaining of chemically precipitated mixtures and ceramics on their base have been determined. The using chemically precipitated materials permit to increase mechanical firm and to decrease TCLE simultaneously reducing temperature and duration of synthesis.

Внимание исследователей к диаграмме состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ объясняется важностью ее для получения технической керамики с высокой жаро- и термостойкостью.

Титанат алюминия (тиалит) обладает сравнительно высокой температурой плавления ($1860 \pm 10^\circ \text{C}$) при низких значениях температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) в сравнительно широком диапазоне температур (от $+8 \cdot 10^{-7}$ до $-19 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$) [1, 2, 3, 4]. Данные значения ТКЛР обусловлены сильно выраженной анизотропией расширения кристаллов тиалита (согласно [5], расширение вдоль кристаллографических осей a , b , c составляет соответственно: $\alpha_a = +118 \cdot 10^{-7}$, $\alpha_b = +194 \cdot 10^{-7}$, $\alpha_c = -26 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$), что вызывает появление микротрещин, снижающих прочность материала. Вместе с тем низкие значения ТКЛР обуславливают высокие значения термостойкости и сопротивления термоудару, низкую теплопроводность, что позволяет использовать тиалитовую керамику для изготовления теплоизоляционных деталей двигателей [6], в качестве конструкционной жаропрочной керамики [7], теплоизоляторов, термостойких защитных экранов для индукционных печей [8], огнеупоров и т.д. Однако низкие значения предела прочности данной керамики затрудняют ее использование для получения высокоплотных и высокоогнеупорных изделий. Несмотря на ряд исследований, проведенных с целью увеличения стабильности тиалита с помощью введения различных добавок и изменения технологических параметров, в настоящее время отсутствуют данные о создании керамического материала, обладающего универсальностью вышеназванных свойств. Кроме того, расширенному использованию тиалитовой керамики препятствует высокотемпературное продолжительное и в некоторых случаях многократное спекание.

Наиболее приемлемым способом повышения механической прочности керамики на основе тиалита и снижения температуры синтеза, согласно обзору литературы, является применение одного из методов химического осаждения, отличительной особенностью которых является то, что они позволяют получать порошки сложного химического состава, вводить микродобавки и равномерно их распределять, регулировать микроструктуру условиями осаждения, осуществляя смешение на молекулярном уровне. Вышеперечисленные обстоятельства позволяют снизить энергопотребление и повысить качество керамических материалов, полученных на основе данных порошков. Вместе с тем закономерности формирования и свойства тиалитовой керамики, полученной с использованием методов химического осаждения, особенно в случае, когда используются неорганические исходные материалы, мало изучены. Исходя из этого, разработка новых способов получения неорганических порошков является актуальной задачей.



55

Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования (1) и кажущийся объем осадков (2–7), полученных их растворов AlCl_3 (а), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (б), $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (в): 1 – pH; кажущийся объем осадков: 2 – через 1 ч, 3 – через 2 ч, 4 – через 24 ч, 5 – через 25 ч, 6 – через 48 ч, 7 – через 120 ч

Целью настоящей работы было изучение особенностей формирования тиалита из химически осажденных материалов, полученных из разных исходных веществ.

Проведено комплексное исследование процесса гетерогенного осаждения в системе $Al^{3+}-An^{-}-H_2O$, где $An^{-} = NO_3^{-}, Cl^{-}, SO_4^{2-}$, с использованием следующих независимых методов: потенциметрическое (иономер И-160 с микропроцессором и термостатируемой ячейкой) и фототурбидиметрическое (фотоколориметр ФЭК-56М с титровальным приспособлением ТПР) титрование, определение кажущегося объема осадков. Определение кажущегося объема осадков проводили следующим образом. В градуированных цилиндрах проводилось химическое осаждение реагирующих компонентов системы с различными заданными мольными соотношениями. Процесс осаждения в цилиндрах осуществлялся в течение одинакового времени и затем проводилось наблюдение за седиментацией осадков в цилиндрах через определенные промежутки времени. По полученным данным построены кривые изменения объема осадков. В работе также изучено влияние природы диоксида титана (модификаций анатаз и рутил).

Кривые титрования 0,1000 М растворов Al^{3+} раствором NH_4OH ($C = 0,1320$ М) при температуре $25^{\circ}C$ представлены на рис. 1 (кривая 1), а результаты титрования – в табл. 1.

Таблица 1

Раствор	Значения рН	
	исходного раствора	в точке эквивалентности
$AlCl_3$	3,67	6,35
$Al(NO_3)_3$	3,65	6,89
$Al_2(SO_4)_3$	3,55	6,57

В связи с тем, что исследуемые растворы Al^{3+} не содержали свободной сильной кислоты, на кривых титрования сразу же после добавления первых порций щелочи начинается буферная область в интервале рН 3,5–4,5, отвечающая гидролизу алюминия (III). В конце этой области наблюдается один скачок. Скачков, связанных с промежуточными стадиями гидролиза иона Al^{3+} , не наблюдается. Образование гидроксидного осадка начинается в начале скачка при рН $\approx 4,68 - 4,75$ и заканчивается в конце скачка при рН $\approx 8,3 - 8,5$. При дальнейшем прибавлении щелочи происходит растворение осадка гидроксида алюминия с образованием соответствующего алюмината. Однако этот процесс протекает без скачка на кривых титрования.

В процессе фототурбидиметрического титрования с увеличением количества образующегося осадка увеличивается оптическая плотность титруемого раствора. После достижения своего максимального значения она остается постоянной, а затем начинает уменьшаться. Отношение OH/Me , при котором достигается максимальное значение оптической плотности, у каждой соли различно.

Кажущийся объем осадков увеличивается до $v(OH)/v(Me) = 2,5 - 3,3$, а затем начинает уменьшаться. Увеличение значений оптической плотности (А) и объема осадка (Vос.) связано с осаждением гидроксида алюминия, а уменьшение данных значений – с его частичным растворением вследствие амфотерности.

Из рис. 1 видно, что максимальное увеличение объема осадка совпадает со скачком рН на кривых титрования. Объемы осадков, полученных из хлоридных растворов, в процессе старения практически не изменяются. Кажущийся объем осадков, получен-

ных из нитратных и сульфатных растворов, уменьшается в процессе старения в течение 24 ч. При дальнейшем старении последних (до 120 ч) объемы остаются постоянными. Обращает на себя внимание тот факт, что кажущийся объем этих осадков несколько выше, чем у осадков, полученных из растворов хлоридов.

Корреляция результатов, полученных методами потенциометрического и фототурбидиметрического титрования и визуального определения кажущегося объема осадка, очевидна. Объем осадка зависит от механизма его образования и структуры, что, в свою очередь, зависит от значения рН. Мутность раствора меняется только за счет образования или растворения осадков, а значение рН определяется несколькими процессами, протекающими последовательно и параллельно. Поэтому, сопоставляя полученные кривые, можно графически уточнить оптимальный интервал значений рН, при котором осаждение становится полным.

Гидролиз почти всегда осложнен образованием полиядерных гидроксокомплексов (ПГК) металлов [9]. В работах [10, 11] показано, что состав и структура ПГК и формирующихся из них первичных частиц существенно зависят от химической природы анионов соли осаждаемого металла. По степени влияния на процессы поликонденсации и свойства осадков анионы можно расположить в ряд [10, 11]: $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- \approx \text{NO}_3^- > \text{ClO}_4^-$. В.П. Чалый [12] считает, что размер частиц в осадках гидроксидов уменьшается в ряду анионов $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{Cl}^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$. Отсюда ясно, что, заменив одну соль алюминия (III) другой, мы получим аморфные гидроксиды алюминия (III), существенно различающиеся по своему составу и структуре.

Используя хлорид алюминия, который имеет средний размер частиц, получена серия осадков при различных условиях осаждения и модификациях TiO_2 . Совокупностью методов установлено, что при осаждении не происходит никакого взаимодействия между диоксидом титана и образовавшимся гелем гидроксида алюминия, который состоит из частиц глобулярной структуры.

Установлено, что в присутствии TiO_2 происходит смещение экзоэффектов модификационного перехода $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в область более высоких температур (с $960\text{--}980^\circ\text{C}$ до $1030\text{--}1040^\circ\text{C}$), что, вероятно, будет способствовать снижению температуры синтеза титаната алюминия. Это явление, получившее название эффекта Хедвала, связано с повышенной реакционной способностью тел во время или в результате фазовых превращений [13].

Расчет энергии активации показал, что если проводить осаждение в слабокислой среде, то после термообработки получается оксид алюминия с более совершенной структурой по сравнению с аналогично обработанными образцами, которые были осаждены в слабощелочной среде.

Химически осажденные смеси были термообработаны при различных температурно-временных параметрах. Установлено, что при использовании анатаза интенсивность пиков титаната алюминия не изменяется с увеличением времени выдержки более 2 ч при температуре 1450°C , чему также способствует высокая дисперсность анатаза (60–120 нм) (рис. 2 б). В порошках, содержащих рутил, с увеличением времени выдержки наблюдается некоторое увеличение интенсивности пиков титаната алюминия и уменьшение интенсивности пиков рутила и корунда. Это свидетельствует о том, что в данных материалах реакция образования титаната алюминия протекает в течение 6 ч (рис. 2 а).

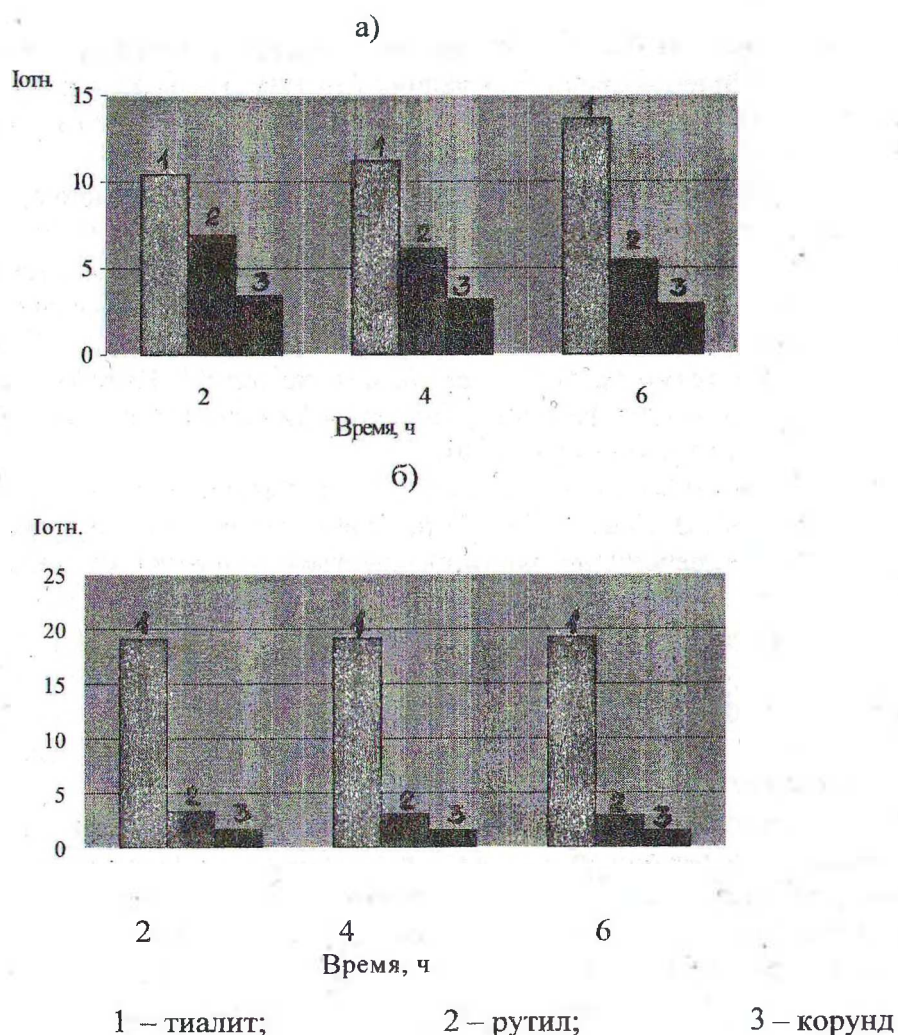


Рис. 2. Влияние времени выдержки при температуре 1450° С на интенсивность дифракционных максимумов образцов, полученных на основе рутила (а) и анатаза (б)

Кинетика образования кристаллических фаз изучена математической обработкой кинетических уравнений, основанных на определенных моделях взаимодействия твердых тел. Степень превращения тиалита в материалах, полученных на основе рутила, составляет 0,55–0,59, а в материалах, полученных на основе анатаза, – 0,795–0,81. Спекание тиалита протекает по механизму объемной диффузии, характерному для твердофазного спекания.

Данными исследованиями определены оптимальные условия синтеза химически осажденных смесей и показано, что выход тиалита выше в образцах, полученных на основе анатаза. Дальнейшие исследования были направлены на изучение влияния анионов используемых солей на свойства тиалитовых керамических материалов. Для этого были получены смеси на основе анатаза и разных солей алюминия. Смесь № 1 получена с использованием $AlCl_3$, № 2 – $Al_2(SO_4)_3$, № 3 – $Al(NO_3)_3$. Для сравнения традиционным способом приготовлена модельная смесь, содержащая 50 % Al_2O_3 (модификации корунд) и 50 % TiO_2 (рутил) (образец № 4).

Данные о температурных интервалах наблюдаемых эффектов в смесях № 1–3 и соответствующей им потере массы образцов, приведены в табл. 3.

Первые два эндоэффекта у образцов № 1 и 3 связаны со ступенчатой дегидратацией смеси. У образца № 2 происходит наложение этих двух эффектов, а эндоэффекты с максимумами в интервале температур при 560–830 °С связаны с отщеплением сульфогруппы. На приведенных кривых ДТА отсутствуют экзоэффекты, что также свидетельствует о смещении экзоэффектов, соответствующих модификационным переходам $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и TiO_2 (анатаз) $\rightarrow \text{TiO}_2$ (рутил), в область более высоких температур.

Таблица 2

Результаты дифференциально-термического анализа

№ образца	t пика, °С по кривой ДТА	Убыль массы		Отнесение энергетических эффектов
		%	количество H ₂ O, моль	
1	150 (–)	7,5	0,46	– удаление химически несвязанной воды
	350 (–)	24,0	1,79	– удаление химически связанной воды
	Всего:	32,25	2,69	
2	235(–)	12,8	0,83	– удаление химически несвязанной и связанной воды
	560(–)	22,6	1,65	– отщепление сульфогруппы
	715(–)	25,75	1,96	
	830(–)	32,0	2,66	
	Всего:	38,0	3,45	
3	120(–)	7,3	0,45	– удаление химически несвязанной воды
	330(–)	21,8	1,57	– удаление химически связанной воды
	Всего:	30,9	2,53	

Примечание. (–) означает эндоэффект.

Согласно [14], структурные группы являются реакционно-активными центрами кристаллизации: повышение содержания связанной воды обеспечивает зарождение большего числа центров роста кристаллов и меньший размер последних.

Рентгенофазовый анализ смесей, термообработанных в температурном интервале 1000–1450 °С, показал, что тиалит зарождается при температуре 1200–1250 °С и его содержание увеличивается с увеличением температуры обжига.

Свойства керамики обусловлены особенностью фазового состава и характеризуют степень спекания материалов. Керамические материалы, полученные из смесей № 1–4, изготовлены методом полусухого прессования и спечены при температурах 1350–1450 °С.

Одними из важнейших показателей качества тиалитовой керамики являются механическая прочность и ТКЛР. Прочность керамических материалов № 1–3 выше, чем у материала № 4 и соответственно равна 25–42 МПа и 11–12 МПа (температура обжига 1450° С). ТКЛР керамических материалов имеет обратную зависимость: максимальные значения у образца № 4 ($19,75 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$) и минимальные значения в материалах № 1–3 ($(3,46\text{--}6,18) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$), спеченных при температуре 1450° С. Следовательно, в керамическом образце № 4 относительное содержание тиалита ниже, чем в материалах № 1–3. Для образцов керамических материалов № 1–3 значения механической прочности увеличиваются, а значения ТКЛР уменьшаются в ряду 1 \rightarrow 2 \rightarrow 3.

Проведенные исследования позволили определить керамический материал с наилучшими физико-техническими параметрами (№ 3: ТКЛР равен $(3\text{--}4) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, предел

прочности при сжатии составляет 41–42 МПа, водопоглощение – 6–7 %, усадка 10–11 %), достигаемыми при 1450 °С. Проанализировав результаты измерения свойств, приходим к заключению, что при использовании химически осажденных смесей можно получить керамические материалы с более высокими физико-механическими свойствами (№ 1–3), чем материалы, полученные традиционным способом (№ 4) при одновременном снижении температуры и продолжительности обжига.

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Langbein Hubert. Herstellung Keramischer Rohstoffe durch Abscheidung aus Lösungen // *Wiss. Z. Techn. Univ., Drezden.* – 1988. – В. 37, № 3. – С. 135–139.
2. Шевченко А.В. Физико-химические основы технологии получения тугоплавких оксидных материалов с повышенными прочностными свойствами // *Высокотемпературная химия силикатов и оксидов: Тез. докл. VI Всесоюзного совещания.* Ленинград, 19–21 апр. 1988 г. / АН СССР, Ин-т химии силикатов им. И.В. Гребенщикова. – Л., 1988. – С. 21.
3. Бережной А.С., Гулько Н.В. Титанат алюминия как огнеупорный материал // *Сборник научных работ по химии и технологии силикатов / Под ред. Ю.М. Бутта, М.А. Матвеева.* – М.: Промстройиздат, 1956. – С. 217–233.
4. Брон В.А. О реакции образования Al_2TiO_5 в твердой фазе // *ДАН СССР.* – 1953. – Т. 91, № 4. – С. 825–827.
5. Бобкова Н.М., Силич Л.М. Термостойкая керамика и стеклокерамика на основе титаната алюминия // *Журнал ВХО им. Д.И. Менделеева.* – 1991. – Т. 36, № 5. – С. 564–569.
6. Sōmiya Shigeyuki. Ceramiche speciali a base di titanate di alluminio, silicati di zirconio, biossido di titanio, allumina rinforzata con ossido di zirconio // *Ceramurgia.* – 1994. – В. 24, № 2. – С. 73.
7. Силич Л.М., Степанчук А.А., Гайлевич С.А. Влияние связующих материалов на свойства композитов на основе титалита // *Химия и химическая технология.* – 1987. – № 1. – С. 118–122.
8. Реологические и технологические свойства суспензий на основе композиции $Al_2O_3-Al_2TiO_5$ / С.А. Суворов, В.Н. Макаров, Т.А. Петрова и др.; Ленингр. технолог. ин-т им. Ленсовета. – Л., 1980. – 23 с. – Деп. в ОНИИТЭХИМ 22.01.81. – № 67 хп-Д, 81 // *РЖ: 19 М. Химия.* – № 11. – 11М53Деп. – С. 4.
9. Криворучко О.П., Буянов Р.А. Закономерности поликонденсации акваионов металлов и формирования малорастворимых гидроксидов // *Термодинамика и структура гидроксокомплексов в растворах: Материалы III Всесоюзного совещания.* – Л., 1983. – С. 68–76.
10. Федотов М.А., Буянов Р.А., Криворучко О.П. Гидролиз ионов металлов // *Изв. АН СССР. Сер. хим. наук.* – 1977. – С. 2183.
11. Исследование закономерностей поликонденсации акваионов металлов / Т.А. Кригер, О.П. Криворучко, Л.М. Плясова и др. // *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук.* – 1979. – № 7, Вып. 3. – С. 126.
12. Чалый В.П. Гидроокиси металлов. – Киев: Наук. думка, 1972. – 158 с.
13. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. – М.: Химия, 1978. – 360 с.
14. Гидратированные оксиды элементов IV и V групп / Р.Н. Плетнев, А.А. Ивакин, Д.Г. Клещев и др. – М.: Наука, 1986. – 160 с.