

А.А.Врубель, Н.И.Жигалкович, ВНИИЭСМ, Техн. информ. Сер. "Стек. пром.", 1970, вып.7, с.8. 8. Применение метода экстрагирования для исследования цинксодержащих пироксеновых составов стекол/М.П.Гришина, А.А.Врубель, Л.А.Жунина, Н.И.Жигалкович, ВНИИЭСМ, Техн. информ. 1970, с. 55. 9. Механизм кислотной коррозии цирконийсодержащего стекла и продуктов его термической обработки/Н.П.Гришина, А.К.Бабосова, Л.А.Жунина, Г.Г.Скрипко. - В сб.: Пр-во технич. и строит. стекла. Саратов, 1972, вып.2, с.33. 10. Гришина Н.П., Жунина Л.А., Бабосова А.К. Исследование кинетики коррозии цирконийсодержащего стекла и продуктов его кристаллизации в серной кислоте. - Изв. АН БССР. Сер. хим. наук, 1976, №2, с.89.

УДК 666.7

Н.М.Бобкова, Л.М.Силич, Е.М.Курпан

### ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НА ВЕЛИЧИНУ КОЭФФИЦИЕНТА ТЕРМИЧЕСКОГО ЛИНЕЙНОГО РАСШИРЕНИЯ ТИАЛИТА

В последнее время большой интерес для исследователей представляют материалы, содержащие тиалит  $Al_2TiO_5$  [1], который характеризуется высокой температурой плавления ( $1890^\circ C$ ), низкими положительными и отрицательными значениями коэффициента термического линейного расширения (к. т. л.р.) [1] в широком температурном диапазоне или близкими к нулю [1 - 3,8]. Это свойство является определяющим при получении материала с высокой термостойкостью [4], что обуславливается особенностями строения кристаллической решетки тиалита и силами связей ионов в ней [1].

Цель настоящей работы заключается в установлении некоторых закономерностей, связывающих кристаллохимические и энергетические параметры некоторых добавок с к.т.л.р. тиалита. Нами исследовалось влияние ряда добавок на к.т.л.р. тиалита:  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $CaO$ ,  $SrO$ ,  $BaO$ ,  $ZnO$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $ZrO_2$  в количествах 2,5; 5; 10; 15 и 20 мол. % от веса шихты. Окислы щелочных и щелочноземельных элементов вводились в виде карбонатов в пересчете на указанные выше количества окислов. Спеченный предварительно из химически чистых реактивов тиалит ( $Al_2O_3$ ;  $TiO_2=1$ ) измельчался до величины удельной поверхности  $6000 \text{ см}^2/\text{г}$  и смешивался с перечисленными

добавками. Из полученной массы с добавлением в качестве пластификатора 5% парафина отпрессовывались образцы размером 60 x 60 x 6 мм и 50 x 3 x 3 мм. Затем они спекались при 1600°C. В качестве показателя степени спекания было принято изменение водопоглощения и прочности на изгиб в зависимости от вида и количества добавок.

Особый интерес представляло влияние окислов на к.т.л.р. Неодинаковость действия добавок на к.т.л.р. тиалита, очевидно, вызвана различием кристаллохимических и энергетических параметров их ионов [5, 6], а также различием связей, переменной валентностью, склонностью к образованию твердых растворов [1, 9].

Как показали наши исследования (рис. 1), температурная зависимость к.т.л.р. ( $\alpha$ ) в интервале 100 - 400°C практически представляет собой в общем виде экспоненту незави-

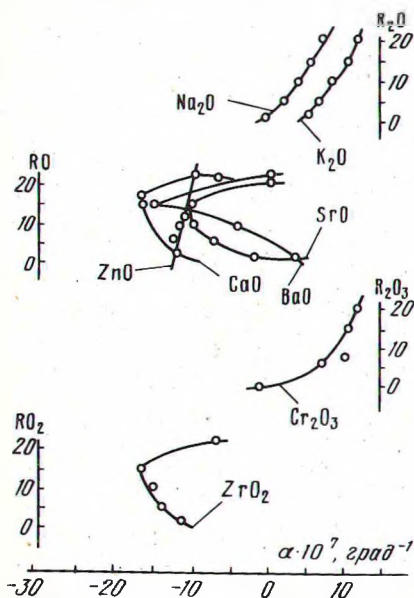


Рис. 1. Изменение к.т.л.р. тиалита в зависимости от добавок при 300°C:  $\alpha$  - коэффициент термического линейного расширения тиалита при 300°C;  $R_2CO_3$  - количество щелочных окислов (мас. % сверх 100), вводимых посредством карбонатов;  $RCO_3$  - количество добавок щелочноземельных окислов (мас. % сверх 100), вводимых посредством карбонатов;  $R_2O_3$  - количество добавок окислов переменной валентности (мас. % сверх 100);  $RO_2$  - количество добавок окислов четырехвалентных металлов (мас. % сверх 100).

симо от вида и количества добавок. В случае введения катионов  $K^+$ ,  $Na^+$  величина  $\alpha$  повышается. Степень повышения зависит от количества добавок, достигая величины к.т.л.р. =  $6,7 \times 10^{-7}$  град $^{-1}$  у образцов с максимальным содержанием  $Na^+$  и  $K^+$ . Влияние окислов  $CaO$ ,  $SrO$ ,  $BaO$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $ZrO_2$  на  $\alpha$  тиалита носит сложный характер. Общим признаком для них является первоначальное снижение к.т.л.р. до отрицательных значений, а затем его повышение. Количество окислов, вызыва-

ющих максимальное снижение  $\alpha$ , как правило, составляет 10-15%. Однако для  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  эта величина не превышает 2,5%. При увеличении же  $\text{ZnO}$  от 2,5 до 15% к.т.л.р. практически не изменялся.

Как видно из рис. 1, при введении 15%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  тиалита  $\alpha$  повышается приблизительно до  $15 \times 10^{-7}$  град $^{-1}$ . Предположительно такое значительное воздействие на к.т.л.р. этого катиона вызвано способностью его к изовалентному замещению и образованию твердых растворов [7]. Кроме того, достаточно отрицательный к.т.л.р. достигается при введении 2,5%  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$ . Все эти данные хорошо согласуются с данными Хамано [10]. Возможна также связь между широким диапазоном к.т.л.р. и собственным вкладом этих окислов в общую его величину. Ион  $\text{Cr}^{3+}$ , имеющий малый ионный радиус, способен встраиваться в решетку  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  и повышать дефектность его структуры.

Для I и II групп Периодической системы неодинаковое влияние окислов вызвано различием энергетических и кристаллохимических параметров. Кривые, характеризующие к.т.л.р. различных образцов с добавками, имеют характер, соответствующий положению катионов добавок в группах элементов (см. рис. 1). Для окислов многозарядных катионов это соответствие не найдено. Исследователями [1, 11] показано преимущество введения добавки  $\text{ZrO}_2$  в тиалитовые массы, поскольку  $\text{Zr}^{4+}$  обладает большой электроотрицательностью, прочностью единичной связи R - O и относительно малым ионным радиусом [5, 6]. Очевидно, влияние окислов на к.т.л.р. связано с электроотрицательностью, прочностью единичной связи, способностью к перемене валентности и образованием твердых растворов внедрения или замещения при изовалентном замещении.

Катионы добавок способны также образовывать гибридные связи и давать определенный тип гибридизации, что влияет на структуру и свойства тиалита.

В результате проведенного исследования выяснилось:

1. Добавки (в мас. %) 2,5  $\text{Na}_2\text{O}$ ; 2,5 и 20  $\text{SrO}$ ; 5,0 и 20,0  $\text{BaO}$ ; 2,5  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  к тиалиту обеспечивают к.т.л.р., близкий к 0.

2. Положительный к.т.л.р. (от +5 до  $+15 \times 10^{-7}$  град $^{-1}$ ) обеспечивают добавки  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  (в количествах от 2,5 до 20,0%), а также  $\text{SrO}$  (2,5%) и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (от 5,0 до 20,0%).

Это объясняется тем, что в случае введения добавок  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  образуются легкоплавкие эвтектики на поверхности зе-

рен титалита. Возможно, увеличение к.т.л.р. при введении  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  связано со свойствами образующихся щелочных и щелочноземельных расплавов и происходящих за счет равномерного распределения комплекса ионов состава легкоплавких эвтектик.

При введении  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{ZrO}_2$  образуются титанаты.

За исключением  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  все добавки, введенные до определенного предела (10 - 15%), вызывают рост отрицательного к.т.л.р., что связано с усилением анизотропии  $\alpha$  по осям "а", "в", "с". Повышение же содержания добавок в титалите до 15 - 20%, за исключением  $\text{ZnO}$ , приводит к их собственному вкладу в величину к.т.л.р., который при этом увеличивается.

### Л и т е р а т у р а

1. Бережной А.С., Гулько Н.В. Титанат алюминия как огнеупорный материал. - Сборник научных работ по химии и технологии силикатов. М., 1956, с.217 - 232.
2. Брон В.А. О реакции образования  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  в твердой фазе. - ДАН СССР. М., 1953., №4, с.825.
3. Бережной А.С. Многокомпонентные системы окислов. - Киев, 1970, с.145 - 146.
4. Соломин Н.В. Учет температурно-вязкостного фактора в термостойкости стекла, стеклокристаллических материалов, керамики. - Стекло и керамика, 1975, №8, с.15.
5. Поваренных А.С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. - Киев, 1966, с.215.
6. Краткий справочник химика. - М., 1963, с.26.
7. Булавин И.А., Злочевская Н.М. Влияние малых добавок на спекание  $\text{ZnO}$ . - Стекло и керамика, 1968, №12, с.26 - 28.
8. Lang S.H. Fillmore C.L. Maxwell L.H. - j. Res. Nat. Bur., St. N4, 1952, 48, 298.
9. Mothers W.J., Reynolds H.J. Sintering and grain growth of Alumina. - j. Amer. Ceram. Soc., vol. 37, N12, 588-595.
10. Hamano K. The Ceramics of aluminiumtitanat "Taikabutsu Refractories", 1975, 27, N215, p.520.
11. Walter H. Aluminiumtitanat als Basis für temperaturwechselbeständige werkstoffe. "Silikattechnik", 1970, 21, N9, 304 - 306, 327, 328.