

рашенной поверхности изделия. Керамический черепок после обжига имел равномерную окраску светло-красного цвета без пятен и выцветов.

Рентгенофазовые исследования изменения содержания растворимых солей в покрытии из суспензии "скопа" (рис. 1) показали, что снятый с поверхности изделий зольный остаток "скопа" обогащен солями калия $K_2S_2O_5$ (d 3,62; 3,09; 2,97 Å) и кальция (d 3,51; 3,02; 2,86; 2,58; 2,38; 2,32 Å), представленного ангидритом, которые в случае отсутствия покрытия способствуют выцветообразованию.

Таким образом, для получения равномерной окраски керамического черепка, изготовленного из глин, содержащих растворимые соли, поверхность свежесформованного бруса целесообразно покрывать суспензией отходов производства картона.

ЛИТЕРАТУРА

1. Альперович И.А., Бурмистров В.Н. Способы предотвращения высолов на глиняном кирпиче: Обзор. — М., 1977, с. 12. 2. Соколов Я.А., Якопсон Т.С., Большукин В.П. Использование баритовых отходов для связывания растворимых солей в глинах. — Стекло и керамика, 1965, № 10, с. 35—37. 3. Шубин М.И., Давыдко В.М., Жолнеровский Д.А. Лицевой кирпич с шероховатой поверхностью: Реферат информ. Сер. Пром. керам. стеновых мат-лов и пористых заполнит. М., 1973, вып. 7, с. 5—8. 4. А.с. 299493 (СССР). Способ сохранения натурального цвета черепка облицовочных керамических изделий/А.И. Корниенко, Б.Ю. Имбрасене. — Оpubл. в Б.И., 1971, № 12, с. 88.

УДК 666.7

Л.М. СИЛИЧ,
О.С. БАБУШКИН, канд-ты техн.наук,
В.В. БЕРЕЖНАЯ (БТИ)

О ВЛИЯНИИ ZrO_2 НА ФОРМИРОВАНИЕ ТИТАНАТА АЛЮМИНИЯ*

Свойства алюмотитанатной керамики, и в частности низкий температурный коэффициент линейного расширения, определяются спецификой ее структуры и силами связи ионов в кристаллической решетке. Вводя добавки, можно изменить валентно-энергетическое состояние кристаллической решетки и воздействовать на структуру и свойства Al_2TiO_5 .

Вопрос о влиянии добавок на свойства тиалита интересен главным образом с точки зрения рассмотрения возможности варьиро-

*Работа выполнена под руководством д-ра техн.наук, профессора Н.М. Бобковой.

вания ТКЛР алюмотитанатной керамики в широком диапазоне значений (от резко отрицательных до слабо положительных α).

Тиалитовая керамика с близким к нулю отрицательным и положительным α получена авторами [1]. Эта стабильность ТКЛР сохраняется вплоть до 900 °С, однако использование изделий при температуре 1400 °С из-за сильного крипа невозможно. Авторами [2,3] указывается на то, что измельчение тиалита ускоряет процесс разложения, а обжиг до 1310 °С задерживает его, особенно в тонких частицах. Скорость разложения уменьшается с увеличением давления прессования. Как показано в работе [3], посредством частичного разложения Al_2TiO_5 может быть достигнута наибольшая плотность керамики.

В литературе имеются единичные сведения о влиянии добавок ZrO_2 на свойства Al_2TiO_5 . Так, А.С. Бережной и Н.В. Тулько [4], изучая влияние ZrO_2 на различные свойства алюмотитаната, обнаружили, что добавка 10 мас. % ZrO_2 способствует резкому повышению количества расплава при 1000 °С.

Делается предположение о наличии твердого раствора TiO_2 в ZrO_2 . При введении 30 мас. % ZrO_2 в Al_2TiO_5 материал имеет улучшенные термомеханические свойства. Сложное влияние ZrO_2 на процессы спекания и свойства спеченного Al_2TiO_5 отмечено также в работах [5—8]. Авторы [9, 10] указывают на возможность образования соединения $ZrTiO_4$ в случае значительного преобладания TiO_2 над Al_2O_3 . Если же соотношение $TiO_2 : Al_2O_3$ мало, наблюдается образование муллита, и $ZrO_2 \cdot Al_2TiO_5$ практически нерастворим в $ZrTiO_4$ [11]. Указывается также на возможность использования $ZrSiO_4$ вместо ZrO_2 [4].

В связи с тем, что в литературе отсутствуют систематические исследования по влиянию ZrO_2 на образование титаната алюминия, а имеющиеся данные противоречивы, изучение данного вопроса представляется актуальным.

Целью настоящей работы явилось изучение влияния добавок ZrO_2 на процесс формирования и свойства титаната алюминия. Изучалось влияние 5, 10, 15 и 20 %-ного ZrO_2 на спекание тиалита при температурах 1450, 1500 и 1550 °С. Кроме того, изучалась кинетика распада спеченных при указанных температурах образцов с добавками ZrO_2 при температуре "активного разложения" 1200 °С в течение 1, 2 и 3 ч. В качестве исходных брались реактивы марки ч.д.а.в виде оксидов Al_2O_3 , TiO_2 и ZrO_2 .

Изменение характера спекания и кинетики распада тиалита изучалось методом рентгенофазового анализа (РФА) с параллельным контролем температурного коэффициента линейного расширения образцов (ТКЛР). Образцы размером 50x5x5 мм получали методом полусухого прессования (давление 40 МПа) с добавлением 5 % парафина.

Результаты РФА образцов тиалита с добавками 5, 10, 15 и 20 % ZrO_2 , обработанных при 1450, 1500 и 1550 °С, показывают, что введение первых добавок ZrO_2 (5 и 10 %) интенсифицирует формирование титаната алюминия, выражающееся в интенсификации основных рентгеновских максимумов Al_2TiO_5 . Последнее, очевидно, связано с частичным внедрением ионов Zr^{4+} (0,67 Å), имеющих не только близкий к Ti^{4+} (0,69 Å) ионный радиус, но и близкие величины энергетических коэффициентов А.Б. Ферсмана — 7,85 и 8,40 соответственно. Рост интенсивности формирования титаната алюминия наблюдается также и при повышении температуры синтеза от 1450 до 1550 °С. Увеличение количества ZrO_2 до 15 и 20 % приводит к снижению количества образующегося Al_2TiO_5 за счет появления новой фазы $ZrTiO_4$.

Изучение кинетики разложения образцов титаната алюминия с различными добавками ZrO_2 , обработанных при температурах 1450, 1500 и 1550 °С в течение 2 ч и затем выдержанных при 1200 °С в течение 1,2 и 3 ч, позволило выявить общие закономерности изменения фазового состава и величины ТКЛР образцов.

На рис. 1 приведены данные РФА образцов титаната алюминия с 5, 10, 15 и 20 % ZrO_2 , обработанных при 1500 °С, а также образцов титаната алюминия с указанным количеством ZrO_2 , выдержан-

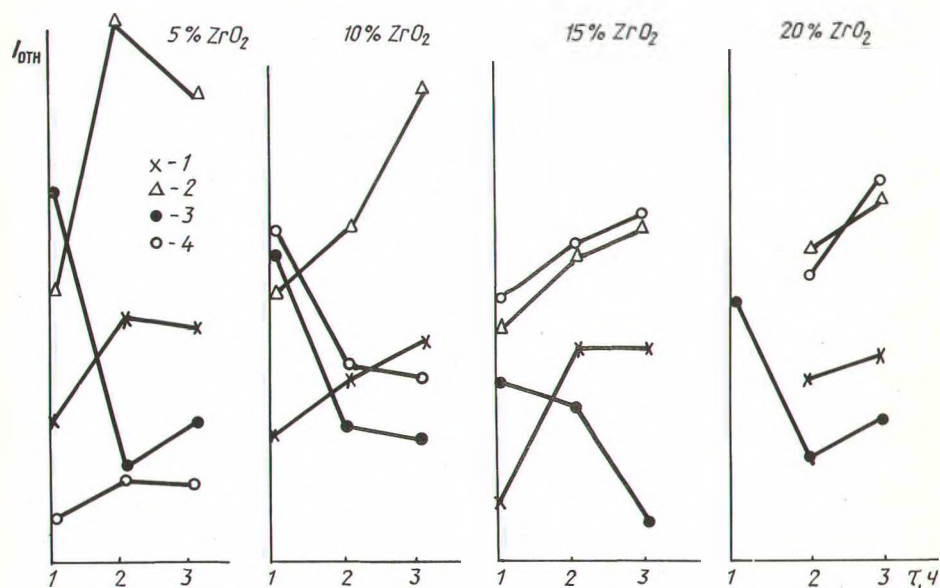


Рис. 1. Зависимость интенсивности основных дифракционных максимумов корунда рутила и титаната циркония от длительности изотермической выдержки вторичной обработки тиалита с 5, 10, 15 и 20 мас. дол., % ZrO_2 : 1 — корунд; 2 — рутил; 3 — тиалит; 4 — титанат циркония.

ных дополнительно при 1200 °С, т.е. в зоне "активного разложения" Al_2TiO_5 . Как видно из рисунка, одночасовая экспозиция образцов при температуре 1200 °С вызывает, за исключением состава с 10 % ZrO_2 , резкое возрастание интенсивности пиков титаната алюминия и синхронное снижение интенсивности величин максимумов, соответствующих рутилу. Распад Al_2TiO_5 начинает проследиваться с 2-часовой выдержки при 1200 °С и увеличивается при повышении выдержки до 3 ч. Это выражается в резком снижении интенсивности величины пика основной кристаллической фазы и увеличении этого показателя у основных пиков корунда и рутила.

Следует отметить, что для образцов, первоначально обработанных при 1450 и 1500 °С, существует разница в поведении новой фазы $ZrTiO_4$ в области 1200 °С. Если в первом случае обработка вызывает повышение количества формирующейся $ZrTiO_4$, то во втором наблюдается снижение ее интенсивности при вторичной обработке (1200 °С).

Подобное несоответствие, вероятно, объясняется тем, что в первом случае из-за меньшего количества образующейся при 1450 °С Al_2TiO_5 и наличия большого количества свободных TiO_2 и ZrO_2 преобладают процессы синтеза, а во втором — процессы распада $ZrTiO_4 \rightarrow ZrO_2 + TiO_2$.

Изменение температурного коэффициента линейного расширения образцов, обработанных при температуре 1450 °С в течение 2 ч и подвергнутых дополнительной обработке 1200 °С в течение 1,2 и 3 ч, показало, что одночасовая экспозиция образцов при температуре 1200 °С не приводит к изменению величины ТКЛР (рис. 2). При добавлении 5 % ZrO_2 ТКЛР даже становится более отрицательным; в составах же с 10, 15 и 20 % ZrO_2 ТКЛР практически не меняется, т.е. одночасовая экспозиция в зоне активного распада титаната алюминия является по сути стабилизирующим фактором, связанным, очевидно, с эффектом "залечивания" микродефектов. Подтверждением этому служат данные измерения ТКЛР образцов и РФА.

Таким образом, исследование влияния диоксида циркония на механизм образования титаната алюминия свидетельствует о том,

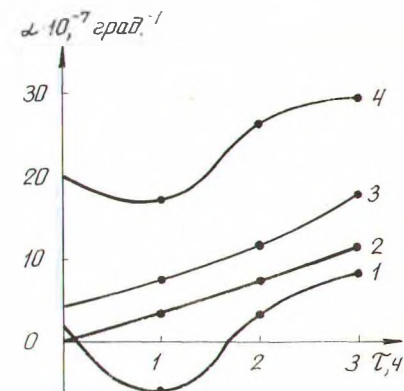


Рис. 2. Зависимость ТКЛР тиалита с различным содержанием от длительности изотермической выдержки при 1200 °С. Мас. % ZrO_2 : 1 — 5; 2 — 10; 3 — 15; 4 — 20.

что при всех температурах синтеза (1450, 1500 и 1550 °С) введение 5 и 10 % ZrO_2 способствует снижению Al_2TiO_5 , очевидно в результате частичного внедрения в решетку Zr^{4+} за счет Ti^{4+} . Повышение количества ZrO_2 до 15 и 20 % приводит к падению интенсивности дифракционных максимумов Al_2TiO_5 за счет накопления фазы $ZrTiO_4$. Рост температуры синтеза от 1450 до 1550 °С сопровождается накоплением Al_2TiO_5 .

Исследование кинетики распада Al_2TiO_5 в области активной зоны разложения показало, что введение ZrO_2 в количестве от 5 до 20 мол. дол., % при 1200 °С оказывает стабилизирующее действие лишь при одночасовой экспозиции; дальнейшая выдержка при этой температуре приводит к разложению Al_2TiO_5 и увеличению ТКЛР образцов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Nutzhadel P. Tialit, ein keramischer Werkstoff mit guter Temperaturwechselbeständigkeit. — Freiberg Forschungsbn., 1979, A, 604, S. 7—41. 2. Kato E., Paimon K., Kobayashi G. Факторы, влияющие на скорость разложения Al_2TiO_5 . Jogyo Kyokai-shiny Geroim. Soc. Gap., 1978, 86. N 1000, p. 626—631. 3. Kato E., Gamaguchi A., Fukuda G. Improvement in sinterability of Al_2TiO_5 by partial decomposition. — Amer. Ceram. Soc. Bull., 1978, 57, v. 8, p. 756. 4. Березной А.С., Гунько Н.В. Титанат алюминия как огнеупорный материал. — В сб. научных работ по химии и технологии силикатов. М., 1956, с. 217—234. 5. Матвеева Ф.А., Плеханова Е.А. О взаимодействии алюмосиликатов с ZnO_2 при спекании. — В кн.: Физико-химические исследования алюмосиликатных и цирконийсодержащих систем и материалов. Новосибирск, 1972, с. 150—159. 6. Матвеев Ф.А., Дыбань Ю.П. Влияние ZrO_2 на спекание глин, окислов и их смесей под давлением. — Там же, с. 173—179. 7. Матвеева Ф.А., Мелехова Т.Г. Влияние ZrO_2 на спекание и некоторые свойства алюмосиликатов и их смесей. — Новосибирск, 1972, с. 179—184. 8. Матвеева Ф.А., Куликова А.А. Влияние ZrO_2 на микротвердость глин после обжига. — Там же, с. 160—173. 9. Влияние добавок ($TiO_2 + SiO_2$) и ($TiO_2 + Al_2O_3$) на спекание циркона (Sugai M., Sahara K., Hiranō S.— G. etc. — Jogyo Kyokai-shi. G. Ceram, Jap., 1979, 84, N 967, p. 125—136. 10. Cugel E., Schuster P. Kerami Sche Massen auf der Basis von Aluminiumtitanat. — Tonind-ltd., 1974, 98, 12, S. 315—318. 11. Диаграммы состояния силикатных систем/В.П.Барзаковский, В.В. Лапин, А.И. Бойкова и др. — Л., 1974, вып. IV, с. 88—95.