

УДК 666.651

Л.М.СИЛИЧ, С.А.ГАЙЛЕВИЧ,
А.А.СТЕПАНЧУК, канд-ты техн.наук
(БТИ)

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОСТОЙКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТИТАНАТА АЛЮМИНИЯ

В последнее десятилетие заметно расширились исследования по синтезу композиционных материалов с различным сочетанием физико-механических свойств, которые нашли применение в изделиях новой техники. Особое развитие получили материалы специального назначения на основе фосфатных связующих. Разработка композиций с низким ТКЛР, не содержащих дефицитных дорогостоящих компонентов, является важной научно-технической задачей.

В данной работе исследована возможность получения фосфатных композиционных материалов, в качестве основы которых использовался титанат алюминия, а в качестве связующего — алюмохромфосфатная связка (АХФС). Модифицирующей добавкой Al_2TiO_5 был выбран циркон. Порошок наполнителя с удельной поверхностью $\approx 50,0 \text{ м}^2/\text{кг}$ с соответствующим количеством связки тщательно перемешивался; из смеси полусухим способом при давлении 10,0 МПа прессовались образцы (табл. 1).

Составы образцов

Состав	Al_2TiO_5 , кг · 10 ⁻³	АХФС, кг · 10 ⁻³	% АХФС
1	25	1,25	5
2	25	2,5	10
3	25	3,75	15
4	25	5,0	20
5	25	6,25	25
6	25	7,50	30
7	25	13,0	50

Исследование свойств и структуры проведено на образцах, прошедших термообработку при 225 °С (серия I) и при 1350 °С (серия II). На рис. 1 приведена графическая зависимость ТКЛР композиций от содержания АХФС. Установлено, что увеличение количества АХФС до 25 % в композициях серий I и II приводит к увеличению ТКЛР; затем этот показатель резко снижается. Термообработка образцов при 1350 °С вызывает уменьшение ТКЛР по сравнению с составами серии I.

Рентгенофазовый анализ составов серии I позволил установить присутствие титалита во всех составах в качестве основной кристаллической фазы. С увеличением содержания АХФС интенсивность основных дифракционных максимумов титалита снижается. Причем при наличии АХФС до 25 мас. дол. % снижение интенсивности пиков титалита происходит резко, при дальнейшем же увеличении содержания АХФС — значительно медленнее. Присутствие дифракционных максимумов, относящихся к алюмофосфатным соединениям, в этой серии составов не обнаружено.

Рентгенофазовый анализ композиций серии II показал, что и в данном случае основной кристаллической фазой является титалит. Интенсивность дифракционных максимумов титалита значительно выше, чем у составов серии I (рис. 2). Это связано, вероятно, с частичным выгоранием алюмохромфосфатной связки и с продолжающимся образованием титалита, поскольку в рентгено-

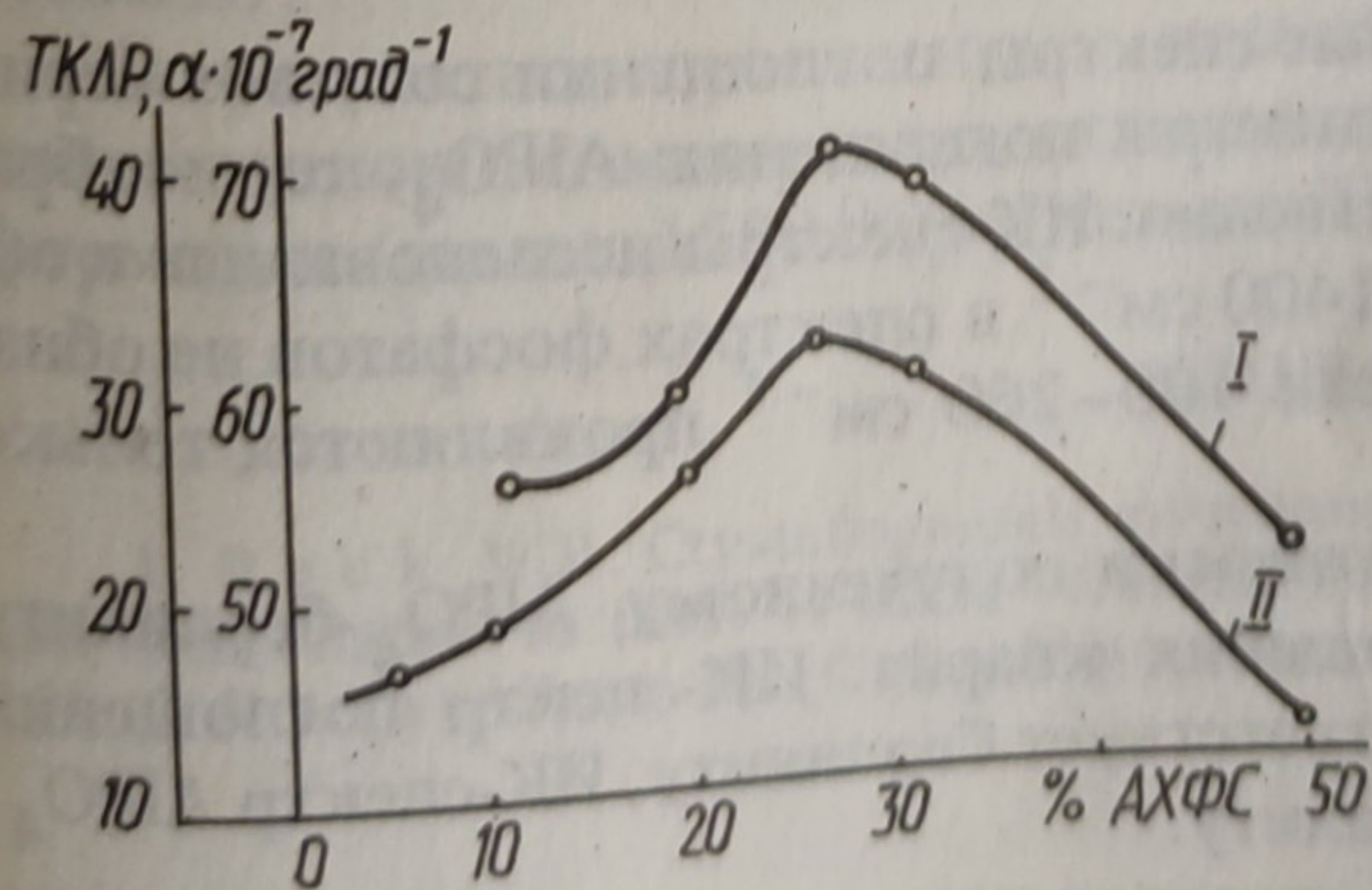


Рис. 1. Температурный коэффициент линейного расширения композиций (серий I и II).

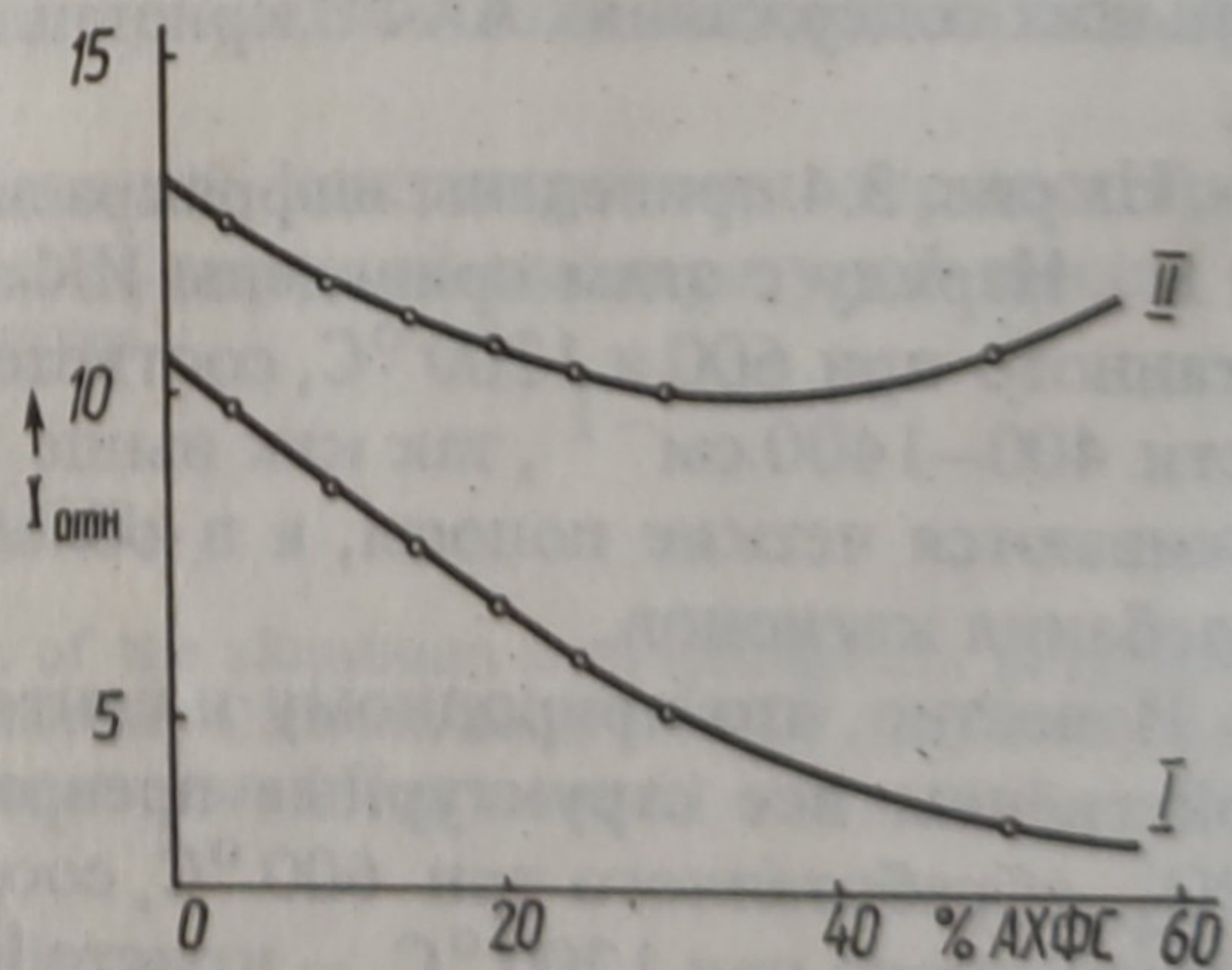


Рис. 2. Интенсивность основных дифракционных максимумов титаната алюминия (0,265 нм) серий I и II.

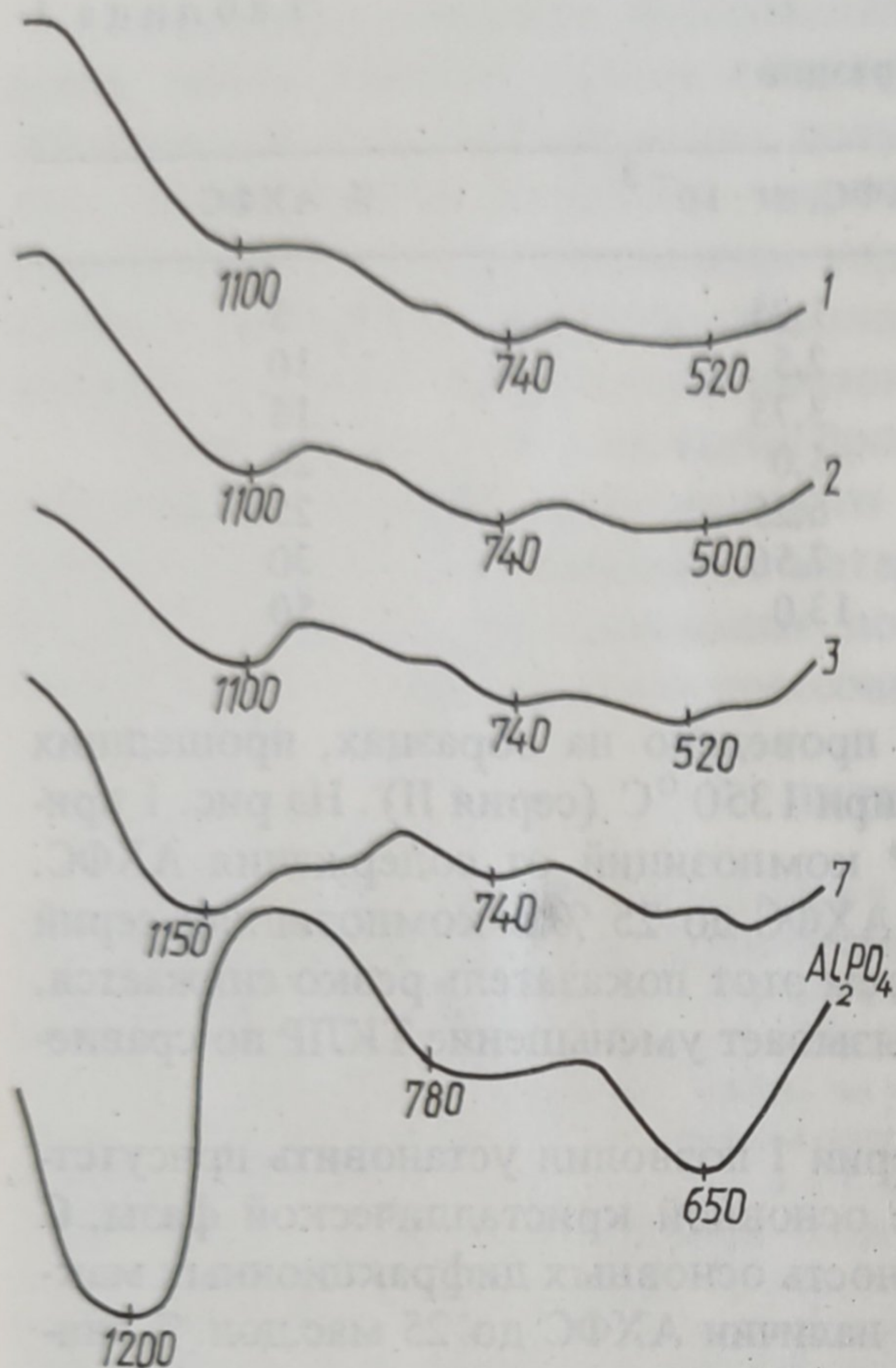


Рис. 3. ИК-спектры композиций серии I и ИК-спектр AlPO_4 , термообработанного при 600°C .

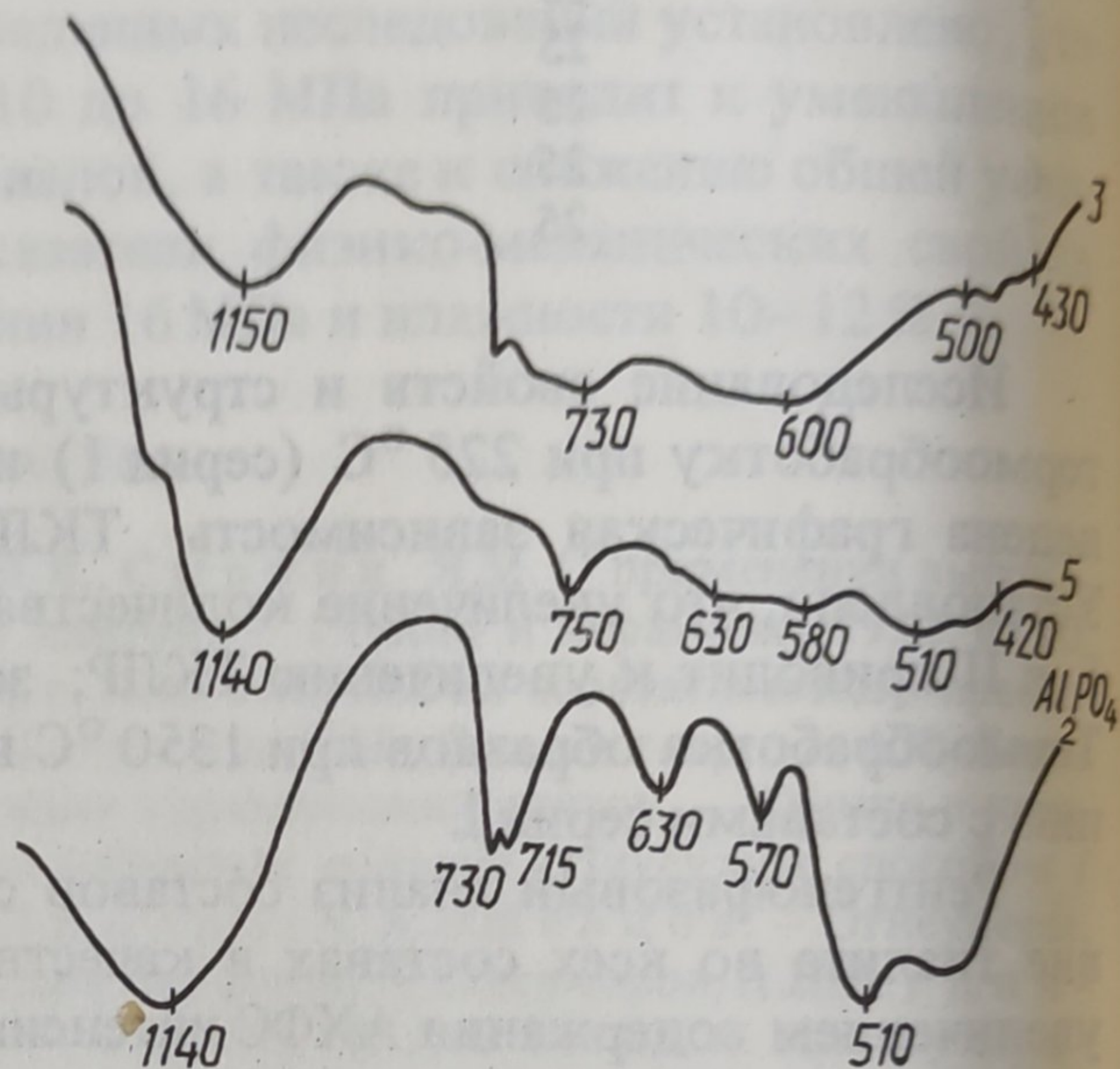


Рис. 4. ИК-спектры композиций серии II и ИК-спектр AlPO_4 , термообработанного при 1200°C .

нограмме исходного материала фиксировались пики, относящиеся к непрореагировавшим TiO_2 и Al_2O_3 . По данным работ [1, 2], взаимодействие Al_2O_3 с H_3PO_4 протекает с образованием AlPO_4 . В рентгенограмме состава 7, содержащего 50 мас. дол. % АХФС, зарегистрировано присутствие кристаллов AlPO_4 (форма Д) с межплоскостными расстояниями 0,425; 0,474 нм. При меньших содержаниях АХФС кристаллической фазы AlPO_4 не зарегистрировано.

На рис. 3.4 приведены инфракрасные спектры поглощения составов серий I и II. Наряду с этим приведены ИК-спектры поглощения AlPO_4 , термообработанного при 600 и 1200°C , соответственно. ИК-спектры исследовались в области $400\text{--}1400\text{ см}^{-1}$, так как выше 1400 см^{-1} в спектрах фосфатов не обнаруживаются четкие полосы, а в области $100\text{--}260\text{ см}^{-1}$ проявляются только колебания катионов.

Известно, что природному и синтетически полученному AlPO_4 -берлиниту свойственны все структурные превращения кварца. ИК-спектр поглощения AlPO_4 , обработанного при 600°C , соответствует берлиниту, ИК-спектр AlPO_4 , выдержанного при 1200°C , — крестобалиту.

На спектрах композиции серии I прослеживаются основные области поглощения $1100\text{--}1150\text{ см}^{-1}$ и 500 см^{-1} и небольшое поглощение в области 740 см^{-1} . Полосы поглощения при 1100 см^{-1} соответствуют колебаниям групп $[\text{V}_3\text{PO}_2]$; 740 см^{-1} — $[\text{V}_3\text{POV}]$.

Широкая бесструктурная полоса в области 500 см^{-1} соответствует либо деформационным колебаниям P—O, либо Me—O. Аналогичное по расположению, интенсивности и величине полос поглощение наблюдается у AlPO_4 -берлинита. Повышение содержания АХФС вызывает усиление интенсивности рельефа спектра.

На ИК-спектрах композиций серии II наблюдается усиление интенсивности рельефа спектра по сравнению с составами серии I и перераспределение полос. Интенсивность полос усиливается с ростом содержания АХФС. В качестве основных максимумов наблюдается поглощение в области 1140 см^{-1} , дуплет $730\text{--}715\text{ см}^{-1}$, 630 , 580 , 510 и 420 см^{-1} . Подобные максимумы характерны для AlPO_4 -кристобалита. Так как спектры составов серии II отличаются значительно более выраженным профилем по сравнению с теми же составами серии I, можно сделать заключение, что термическая обработка при 1350°C в основном заключалась в перекристаллизации берлинита в кристобалит. Увеличение углубленности и рельефности ИК-спектров с ростом содержания АХФС связано со спецификой спектра тиалита — его слабой профилированностью. Валентные и деформационные колебания структурных элементов титаната алюминия, представляющих собой цепочку из полиэдров, дают непрерывный набор частот без наложения и усиления отдельных, что связано с одним и тем же типом симметрии. Таким образом, основываясь на приведенных экспериментальных данных, можно сделать вывод, что АХФС в композиции с титанатом алюминия при низких температурах термообработки (серия I) действует не только как связующее, но и частично вступает в реакцию.

При увеличении содержания АХФС до 25 мол.дол. % происходит частичное разложение титаната алюминия; ТКЛР композиций возрастает. При более высоких содержаниях АХФС идет дальнейшее разложение тиалита с одновременным образованием нового соединения — AlPO_4 -берлинита, который способствует уменьшению ТКЛР композиций.

Повышение температуры термообработки до 1350°C составов с меняющимся содержанием АХФС в сторону увеличения приводит к частичному разложению связки. Распада тиалита не наблюдается, и композиции имеют более низкий ТКЛР по сравнению с составами серии I. В составах с большим содержанием АХФС при 1350°C происходит перекристаллизация берлинита в кристобалит.

В результате проведенных исследований синтезированы термостойкие композиционные материалы, отличающиеся высокой температурой начала деформации (свыше 1500°C) и низким ТКЛР.

ЛИТЕРАТУРА

1. В е с к W.R. Crystallographic inversions of the aluminum orthophosphate polymorphs and their relation to those of silica. — Journal American Ceramic Soc., 1949, V, 32, N 4, p.147—151.
2. В е з е р В а н Дж. С. Фосфор и его соединения. [Пер. с англ.] — М., 1962. — 687 с.