

В. Г. Виливецкий, М. И. Кузьменков, С. В. Плышевский,
Н. М. Тимошенко, Т. С. Фалей

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СВЯЗУЮЩИХ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСОНИТРАТОВ ИТТРИЯ И ЭРБИЯ

Склонность ионов ряда металлов образовывать в водных растворах гидроксоосоей полимерные гидроксо-комплексы послужила предпосылкой к созданию новых видов неорганических вяжущих материалов, нашедших применение в различных областях техники [1—3]. Известно использование растворов гидроксонитратов алюминия в качестве связующего для получения гранулированных цеолитов [4], а также гидроксонитратов циркония при формировании огнеупорных изделий [5].

В данной работе освещены результаты получения связующих на основе гидроксонитратов иттрия, эрбия и исследования их вяжущих свойств в системах с различными наполнителями.

Синтез связующих осуществляли, растворяя свежеосажденные гидроксиды указанных металлов в неэкви-

валентном количестве азотной кислоты из расчета получения растворов гидроксонитратов со степенью основности 20 %. Степень основности определяли следующим образом: $100\% - (\text{число грамм-эквивалентов кислоты} / \text{число грамм-эквивалентов основания}) \cdot 100\%$. Полученные растворы связующих концентрировали до плотности 1,6—1,7 г/см³ выпариванием на водяной бане. Количественный анализ на содержание оксида металла проводили, прокаливая связующие до температуры 1000 °С, содержание нитрат-иона определяли гравиметрически осаждением реактивом «нитрон» (табл. 1). Вяжущие

Таблица 1
Плотность и химический состав, массовая доля, %, связующих на основе гидроксонитратов M^{III}

M ^{III}	Плотность, г/см ³	N ₂ O ₅	NO ₂	M ₂ O ₃ /NO ₂
Al	1,67	29,60	75,50	0,39
Y	1,65	48,20	55,60	0,87
Er	1,76	61,15	41,50	1,47

щие свойства связующих с различными наполнителями (TiO₂, SiO) изучали на образцах из масс пластичной консистенции и на прессованных образцах (табл. 2).

Таблица 2
Вяжущие свойства композиций состава гидроксонитрат M^{III} (связка) — оксид

M ^{III}	Наполнитель	Давление прессования, МПа	Предел прочности при сжатии после отверждения на воздухе, МПа		
			3 сут	7 сут	28 сут
Al	TiO ₂	100	11,0	11,0	15,0
	SiO	—	5,9	5,9	5,3
Y	TiO ₂	100	20,0	19,8	17,1
	SiO	—	14,0	13,0	8,4
Er	TiO ₂	100	26,0	26,0	22,0
	SiO	—	20,0	20,0	19,0

Как свидетельствуют результаты исследования, прочность композиций, полученных с использованием в качестве порошковой составляющей различных оксидов (TiO_2 , CuO) и связующих на основе гидроксонитратов редкоземельных элементов, независимо от условий получения превышает прочность композиций на основе гидроксонитрата алюминия.

Композиции состава гидроксонитрат M^{III} —оксид меди исследовали методами рентгенофазового анализа, дифференциально-термического анализа, ИК спектроскопии. Рентгенофазовый анализ продуктов отверждения показал присутствие основного нитрата меди и гидроксида M^{III} . О химическом взаимодействии связующего с оксидом меди и протекании катионной конденсации свидетельствует наличие в ИК спектрах композиций полосы поглощения 930 см^{-1} , соответствующей образованию мостиковых групп OH , которые отсутствуют на спектрах связующих и оксида меди.

На кривой дифференциально-термического анализа композиции оксид меди — гидроксонитрат эрбия были отмечены пять эндоэффектов и один экзоэффект. Процессам удаления адсорбированной и кристаллогидратной воды соответствуют эндоэффекты в диапазонах температур $70\text{—}150$ и $160\text{—}200$ °С. При $260\text{—}330$ °С происходит разложение основного нитрата меди до оксида. При разложении гидроксида эрбия имеет место эндоэффект, что отражается на кривой дифференциально-термического анализа при $350\text{—}460$ °С. Образование оксида эрбия подтверждается результатами рентгенофазового анализа. Окисление оксида меди начинается при температуре 480 °С и сопровождается эндоэффектом. Химическому взаимодействию оксидов меди и эрбия соответствует экзоэффект в диапазоне температур $680\text{—}870$ °С. Образование соединения Er_2CuO_4 подтверждается результатами рентгенофазового анализа.

Зависимость прочностных характеристик композиций от катионного состава связующего и температуры термообработки исследовали на прессованных (давление 100 МПа) образцах. Наполнителем во всех случаях служил диоксид титана, в качестве связующего использовали гидроксонитраты иттрия, эрбия, алюминия соответственно при соотношении ж (мл): т (г) = $0,06$. Полученные образцы подвергали термообработке при температурах от 200 до 1000 °С с интервалом 200 °С. Выдерж-

ка при фиксированных температурах составляла 30 мин. После охлаждения образцы испытывали на механическую прочность (табл. 3)

Т а б л и ц а 3

Температурная зависимость прочности композиций на основе гидроксонитратов МIII

МIII	Предел прочности при сжатии, МПа, после термообработки, °С					
	20	200	400	600	800	1000
Al	11	18	20	22	18	27
Y	20	18	22	30	28	33
Er	26	23	34	33	47	93

Как следует из результатов испытания, прочность композиций, полученных с использованием в качестве связующего гидроксонитратов редкоземельных элементов, во всем диапазоне температур термообработки превышает прочность композиций на основе гидроксонитрата алюминия. Это позволяет сделать вывод о целесообразности использования гидроксонитратов редкоземельных элементов в качестве связующих при получении композиционных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Барвинок Г. М., Сычев М. М., Воронович А. Н., Богомолова Н. Н. Связки на основе гидроксохлоридов кобальта, никеля, меди, цинка и кадмия // Изв. АН СССР. Неорганические материалы.— 1979.— Т. 15, № 11.— С. 2067—2070.
2. Гермаш Н. Ю., Барвинок Г. М., Аветикян Г. Б., Сычев М. М. Получение материалов на основе связок, содержащих гидроксосульфаты железа (III) и никеля (II) // Журн. прикл. химии.— 1982.— Т. 59, № 12.— С. 2657—2660.
3. Барвинок Г. М., Сычев М. М., Гермаш Н. Ю. Связки на основе гидроксонитратов и гидроксосульфатов железа (III) // Журн. прикл. химии.— 1985.— Т. 58, № 12.— С. 2662—2665.
4. Белоцерковский Т. М., Кузнецова В. Н., Плаченков Т. Г., Сасин Э. М. Получение водоустойчивого гранулированного силикагеля и изучение его свойств // Журн. прикл. химии.— 1969.— Т. 13, № 7.— С. 1485—1490.
5. Касабян С. Р., Сычев М. М., Барвинок Г. М. Неорганические клеи — связки на основе гидроксонитратов циркония // Изв. АН СССР. Неорганические материалы.— 1985.— Т. 21, № 11.— С. 1977—1979.