

666  
1758  
БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

УДК 666.3:66.065.2

Поповская Наталия Федоровна

**ПОЛУЧЕНИЕ МУЛЛИТО-ТИАЛИТОВЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ  
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННЫХ  
СМЕСЕЙ**

05.17.11 - Технология силикатных и тугоплавких  
неметаллических материалов

**Автореферат диссертации  
на соискание ученой степени кандидата технических наук**

Минск 2001

Работа выполнена в Белорусском государственном технологическом университете на кафедре технологии стекла и керамики.

Научный руководитель

заслуженный деятель науки  
и техники Республики Беларусь,  
доктор технических наук,  
профессор Бобкова Н. М.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук,  
профессор Яглов В.Н.;

кандидат технических наук,  
старший научный сотрудник  
Тявгень В.В.

Оппонирующая организация

Научно-исследовательское  
республиканское унитарное  
предприятие "НИИСМ"

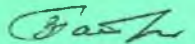
Защита состоится " 21 " ноября 2001 г. в 14 часов в аудитории 240, корпус 4 на заседании совета по защите диссертаций Д.02.08.03 при Белорусском государственном технологическом университете (220050, г. Минск, ул. Свердлова, 13а).

Телефон ученого секретаря совета: 227-43-08.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белорусского государственного технологического университета.

Автореферат разослан " 16 " октября 2001 г.

Ученый секретарь совета Д.02.08.03  
по защите диссертаций  
кандидат технических наук

 С.А. Гайлевич

*Актуальность темы диссертации.* Получение керамических материалов, обладающих высокой прочностью, жаро- и термостойкостью и способных работать в условиях многократного термоциклирования, является одним из перспективных направлений современного керамического материаловедения. В настоящее время такие керамические материалы получают из импортруемого и дорогостоящего сырья (например бадделейта, стабилизированного оксидами РЗЭ; глинозема высокой степени чистоты и др.).

В этой связи возможность получения керамических материалов с высокими термомеханическими свойствами из доступного и менее дорогостоящего сырья на основе использования новых технологических процессов, обеспечивающих высокую дисперсность исходных компонентов и формирование жаростойких кристаллических фаз с низким термическим расширением, является одним из путей решения данной задачи. В качестве такого технологического процесса выбран метод химического осаждения, а в качестве основных кристаллических фаз – муллит и титанат алюминия (тиалит). Тиалит обладает низким значением температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР от  $+8 \cdot 10^{-7}$  до  $-19 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ ), высокой жаро- и термостойкостью. Однако, вследствие очень высокой анизотропии термического расширения, керамика на его основе имеет низкую механическую прочность (5-10 МПа). Муллит характеризуется высокой температурой плавления и повышенной прочностью при средних значениях ТКЛР. Сочетание выбранных фаз должно обеспечить реализацию высоких термомеханических свойств керамических материалов, полученных на их основе.

*Связь работы с крупными научными программами.* Тема диссертационной работы соответствует научному направлению кафедры технологии стекла и керамики и выполнялась в рамках следующих НИР:

1. "Исследование кинетики и механизма синтеза тугоплавких кристаллических фаз в высокодисперсном состоянии при их химическом соосаждении и изучение фазовых превращений в композиционных материалах на их основе при термическом воздействии" (ГБ 96-039). № гос.регистрации 19961258 (1996-2000). Республиканская НТ программа фундаментальных исследований "Химия наноструктурированных систем" (Вещество) утверждена Приказом Министра образования и науки РБ № 60 от 16.02.96.

2. "Разработка физико-химических основ синтеза термостойкой керамики на основе ультрадисперсных химически осажденных материа-

лов" (ФФ20-065). № гос.регистрации 20002928 (2000-2002). Республиканская НТ программа фундаментальных исследований для молодых ученых "НАУКА-99М" утверждена решением Совета фонда (протокол № 2 от 24.03.2000 г.).

**Цель и задачи исследования.** Цель работы – исследование процесса получения титалита и муллита в системе  $Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$  на основе химически осажденных смесей, установление особенностей формирования фазового состава керамики в зависимости от различных технологических параметров и разработка технологических основ получения термостойкой муллито-титалитовой керамики с повышенной прочностью.

Для реализации поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- исследовать условия образования осадков из водных растворов, содержащих  $TiO_2$  и  $AlCl_3$ ,  $AlCl_3$  и  $Na_2SiO_3$ ;  $TiO_2$ ,  $AlCl_3$  и  $Na_2SiO_3$ ;
- определить последовательность и температуры образования кристаллических фаз, получаемых при термической обработке тонкодисперсных смесей с отношением  $Al_2O_3:TiO_2=1:1$  ( $Al_2O_3:TiO_2$ ), в зависимости от различных технологических факторов и вида исходного сырья ( $TiO_2$  в виде анатаза и рутила);
- установить влияние условий осаждения на температуру и механизм образования муллита при термообработке осажденных тонкодисперсных смесей с отношением  $Al_2O_3:SiO_2=3:2$  ( $3Al_2O_3:2SiO_2$ );
- определить оптимальные условия наиболее полного превращения осажденных смесей в муллит и титалит и изучить свойства материалов, синтезированных на основе смесей  $Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$ ;
- разработать технологические основы получения муллито-титалитовой керамики из химически осажденных материалов;
- провести испытания полученных керамических материалов для оценки уровня реализуемых свойств.

**Объект и предмет исследования.** Объектом исследования является термостойкая муллито-титалитовая керамика, предметом – получение ее из химически осажденных материалов.

**Методология и методы исследования.** В основу работы положена методология получения керамических материалов на основе химически осажденных соединений. Исследования состава, условий осаждения и фазовых превращений последних при термообработке позволили разработать технологическую схему получения муллито-титалитовой керамики.

Исследование фаз проведено методами дифференциально-термического и рентгенофазового анализа, ИК спектроскопии и электронной микроскопии. Измерены физико-механические свойства: во-



допоглощение, ТКЛР, механическая прочность на сжатие и изгиб, теплопроводность, химическая устойчивость и термическая стойкость. Оптимальные условия осаждения изучены методами рН-метрического и турбидиметрического титрования, оптической микроскопии, измерения кажущегося объема и коэффициента фильтрации осадков. Химический анализ проведен с использованием методов пламенной эмиссионной спектроскопии, спектрофотометрии и титриметрии.

*Научная новизна.* Впервые систематически, с применением совокупности физико-химических методов исследована возможность получения муллито-тиалитовых керамических материалов на основе химически осажденных смесей, в результате чего разработаны составы и технологические параметры их получения.

Детально изучены процессы образования фаз – муллита в системе  $Al_2O_3-SiO_2$  и тиалита в системе  $Al_2O_3-TiO_2$  при термообработке химически осажденных смесей компонентов. Установлено, что при синтезе муллита из химически осажденных смесей промежуточной фазой является силлиманит  $Al_2O_3SiO_2$  (обогащен  $SiO_2$  по сравнению с муллитом), в то время как при синтезе по традиционной технологии муллит образуется через промежуточные фазы  $2Al_2O_3SiO_2$  и/или  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ . На основе анализа параметров кинетических уравнений сделан вывод, что спекание титаната алюминия протекает по механизму объемной диффузии, характерному для твердофазного спекания.

Впервые исследован процесс получения муллито-тиалитовой керамики из соединений, синтезированных методом гетерофазного осаждения. На основе комплексного изучения характера фазовых превращений при высокотемпературной обработке муллито-тиалитовых композиций установлена последовательность формирования кристаллических фаз – муллита и тиалита – при обжиге высокодисперсных смесей химически осажденных материалов.

*Практическая и экономическая значимость полученных результатов.* Разработаны составы и технологические параметры получения муллито-тиалитовых керамических материалов с высокими термомеханическими свойствами, что обеспечивает импортозамещение дорогостоящего сырья. Разработанный технологический процесс позволяет снизить энергопотребление за счет исключения стадии предварительного многократного высокотемпературного спекания тиалита. Применение тиглей из синтезированных материалов взамен бадделитовых в производстве синтетических алмазов обеспечило получение экономического эффекта в сумме 2561 у.е. на 40 шт. изделий за счет снижения стоимости используемого сырья и увеличения срока службы изделий в 2 раза.

Разработанная технология может быть использована для получения титановой керамики однократным спеканием при более низкой конечной температуре синтеза (1450 °С вместо 1600-1650 °С), что обеспечит получение экономического эффекта за счет снижения трудо- и энергозатрат на помол и термообработку материалов. Ожидаемый экономический эффект составит 1050,6 у.е. в расчете на 100 кг готового продукта.

*На защиту выносятся:*

- результаты исследования условий получения химически осажденных материалов и влияния различных технологических факторов на формирование титалита в системе  $Al_2O_3-TiO_2$ , муллита в системе  $Al_2O_3-SiO_2$  и получения муллита и титалита в системе  $Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$ ;
- результаты изучения процесса формирования муллита из осажденных смесей;
- результаты изучения влияния температурно-временных параметров спекания на состав, структуру и свойства муллито-титановых керамических материалов;
- результаты испытания свойств полученных муллито-титановых керамических материалов и технологические основы их получения.

*Личный вклад соискателя.* Участие автора заключается в комплексном исследовании условий образования синтезированных фаз, получении и исследовании керамических материалов, обработке экспериментальных данных, обсуждении и анализе результатов исследований. Вклад соавторов совместных публикаций выражается в постановке целей и задач исследований, консультациях по вопросам получения материалов методом химического осаждения, структуро- и фазообразования, обсуждении полученных результатов.

*Апробация результатов диссертации.* Материалы диссертации доложены и обсуждены на 61-ой и 63-ей научно-технических конференциях профессорско-преподавательского состава, научных работников и аспирантов БГТУ (1997, 1999 г.), Международной научно-технической конференции "Разработка импортозамещающих технологий и материалов в химико-лесном комплексе" (Минск, 1997 г.), VII Международной конференции по высокотемпературной химии силикатов и оксидов (Санкт-Петербург, 1998 г.), IV Республиканской научной конференции студентов и аспирантов Беларуси (НИРСиА-98) (Гродно, 1998 г.), Международной научно-технической конференции "Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности" (Минск, 1998 г.), Международной конференции "Высокие технологии и научно-технический прогресс в строительном комплексе РБ" (Минск, 1999 г.), Международной научно-

технической конференции "Разработка и импортозамещающих технологий и материалов в химической промышленности" (Минск, 1999г.), семинаре "Наноструктурные материалы-2000: Беларусь-Россия" (Минск, 2000 г.), Международной научно-технической конференции "Ресурсосберегающие экотехнологии: возобновление и экономия энергии, сырья и материалов" (Гродно, 2000 г.).

**Опубликованность результатов.** Основные результаты исследований опубликованы в 11 работах. Из них 4 – статьи в научных журналах, 4 – материалы научно-технических конференций, 3 – тезисы докладов. Без соавторов опубликовано 3 работы. Общий объем опубликованных материалов составляет 28 страниц. Поданы 2 заявки на получение патента РБ (№ 19990457 от 4.08.1999 г.; № а20000092 от 06.07.2000 г.).

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, общей характеристики работы, аналитического обзора литературы, методической части, пяти экспериментальных глав, заключения, списка использованных литературных источников и приложений.

Диссертация изложена на 207 страницах, включая 73 рисунка, 18 таблиц, 15 приложений. Перечень литературных источников включает 215 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе приведен

### Аналитический обзор литературы

по методам химического осаждения, на основании чего показаны преимущества выбранного метода для решения задач диссертационной работы.

Рассмотрены литературные данные по диаграммам состояния и фазовым равновесиям в системах  $Al_2O_3-TiO_2$  и  $Al_2O_3-SiO_2$ , кристаллохимическим характеристикам, свойствам, условиям образования и стабильности титалита и муллита. Проанализированы особенности формирования титалита и муллита в зависимости от ряда факторов, показано их влияние на свойства керамических материалов, полученных при традиционном способе производства изделий на основе химически осажденных смесей. С учетом проведенного критического анализа литературных данных показано, что высокие физико-технические характеристики керамических материалов (низкие значения ТКЛР, сравнительно высокая термостойкость, огнеупорность и достаточно высокая механическая прочность) обусловлены фазовым составом, структурой и свойствами связываемых фаз. Сделан вывод, что тради-

ционный способ производства керамических материалов не обеспечивает высокой степени однородности исходных компонентов и связан с высокими энергозатратами (тонкий помол, высокие температуры синтеза и необходимость многократного спекания). Отмечено, что наблюдаются существенные расхождения во взглядах на механизм формирования муллита и титалита, а получению муллито-титалитовой керамики на основе химически осажденных смесей практически не уделялось внимания. Следовательно, цель настоящего исследования является весьма актуальной.

На основании рассмотренного в главе 1 материала определены основные задачи и поставлена цель исследования.

Во второй главе описаны

### Методы исследования и характеристика веществ

Для изучения оптимальных условий осаждения использованы методы рН-метрического (универсальный иономер ЭВ-74) и турбидиметрического (фотоэлектроколориметр ФЭК-56М с титровальным приспособлением ТПР) титрования, измерения кажущегося объема и коэффициента фильтрации осадков, оптической микроскопии (микроскоп ПОЛАМ-111).

Химический анализ осадков и фильтрата проведен с использованием методов пламенной эмиссионной спектроскопии (пламенный фотометр ФПА 2) и спектрофотометрии (спектрофотометр СФ-46 с микропроцессорной системой).

Исследование фаз, полученных при термообработке химически осажденных материалов, проведено методами дифференциально-термического (дифференциальный термический анализ ДТА-1500D) и рентгенофазового анализа (дифрактометр ДРОН-3, излучение  $\text{CuK}_\alpha$ ), ИК спектроскопии (спектрофотометр Spexord 75 IR), электронной микроскопии (электронный ЭМ-14 и растровый РЭМ-100У микроскопы).

Измерены физико-механические свойства синтезированных материалов: ТКЛР в интервале температур 20-400 °С (ГОСТ 27180-86, dilatометры ДКВ-5АМ, ДИЛ 402 РС), механическая прочность при сжатии и изгибе (ГОСТ 473.6-81 и 473.8-81, пресс типа ИП-100), теплопроводность при нагреве до 400 °С (ГОСТ 12170-85, прибор ИТ-Л-400), термостойкость, водопоглощение (ГОСТ 473.3-81), химическая устойчивость (ГОСТ 473.1-81 и 473.2-81).

Дана характеристика исходных веществ ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ , технический и плазмохимический  $\text{TiO}_2$ ) и описаны способы получения смесей химически осажденных компонентов и керамических материалов на их основе. Количество реагентов было рассчитано таким образом, чтобы при условии полного осаждения получить соединения с отношениями  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2=3:2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2=1:1$ , соответствующими



муллиту и титалиту. Смеси для получения муллито-титалитовых керамических материалов были получены двумя способами: 1) действием  $\text{NH}_4\text{OH}$  на раствор, содержащий  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  и диспергированный  $\text{TiO}_2$ ; 2) действием  $\text{NH}_4\text{OH}$  на растворы, содержащие  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{TiO}_2$ , с последующим смешиванием свежесоздаваемых осадков. При этом смеси составлялись таким образом, чтобы после термообработки получить керамический материал с отношением муллит:титалит=1:1.

**В третьей главе** проведено и обсуждено

**Исследование оптимальных условий осаждения компонентов,**

которое было выполнено для систем  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  в связи с отсутствием данных по влиянию условий осаждения на процессы образования титалита и муллита при термообработке химически осажденных смесей. При этом варьировали значение pH осаждения, порядок осаждения (прямой и обратный), природу реагентов ( $\text{TiO}_2$  в виде аниата и рутила).

На основании проведенных исследований установлены оптимальные значения pH осаждения – 6,75 ед. pH для муллита и 8 ед. pH для титалита, – а также соответствующие им необходимые количества осадителя. В обоих случаях оптимальным является обратный порядок осаждения. Показано, что для получения осадков из растворов, содержащих  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , можно использовать в 1,6-1,7 раза меньше осадителя, что обусловлено взаимным усилением гидролиза солей.\*

**В четвертой главе** выполнено и обсуждено

**Исследование закономерностей формирования титалита из осажденных смесей и свойства титалитовых керамических материалов на их основе**

Изучено поведение при нагревании гидроксида алюминия и его смесей с  $\text{TiO}_2$ , полученных при различных условиях осаждения, и исследовано влияние температурно-временных параметров термообработки на процессы фазообразования.

Установлено, что при нагревании  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  из аморфного порошка кристаллизуется  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , переходящий в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  при 960-972 °C. Если проводить осаждение при pH=6, то после термообработки получается оксид алюминия с более совершенной структурой по сравнению с аналогично обработанными образцами, которые были осаждены при pH=8, что следует из проведенного расчета энергии активации.

Образовавшийся гель  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  не взаимодействует с  $\text{TiO}_2$  в процессе гетерофазного осаждения. Согласно данным, полученным

методом оптической микроскопии, частицы диоксида титана распределены в объеме гидроксида алюминия.

Методом РФА установлено, что плазмохимический  $\text{TiO}_2$  представлен преимущественно в виде анатаза, а технический – в виде рутила. Размер частиц плазмохимического  $\text{TiO}_2$  составляет 60-120 нм, а технического – 10000-60000 нм. При термообработке осажденных смесей происходит модификационные переходы  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и анатаз  $\rightarrow$  рутил, что приводит к повышению реакционной способности синтезированных кристаллических фаз в соответствии с эффектом Хедвала. Незначительные пики титалита, образующегося в результате твердофазного взаимодействия корунда и рутила, фиксируются при 1200 °С. Образование титалита практически завершается при 1400 °С (2 ч) в образцах, содержащих плазмохимический  $\text{TiO}_2$ , чему способствует высокая дисперсность и метастабильность анатаза. Для завершения реакции в образцах, содержащих технический  $\text{TiO}_2$ , необходимо увеличение температуры и времени термообработки до 1450 °С и 4 ч. Согласно данным РФА, в образцах преобладает титалит, кроме того, фиксируются незначительные пики непрореагировавших корунда и рутила. Установлено, что величина pH осаждения не влияет на фазовый состав образцов, синтезированных на основе технического  $\text{TiO}_2$ . Однако, в порошках, полученных на основе плазмохимического  $\text{TiO}_2$ , при увеличении pH осаждения суспензии до 8 интенсивность пиков непрореагировавших рутила и корунда уменьшается, т.е. в данном случае реакция образования титалита идет интенсивней. В то же время, согласно литературным данным, при получении титалитовой керамики из механических смесей оксидов при 1300 °С имеются лишь отдельные линии с близкими к титалиту межплоскостными расстояниями. Реакция образования титалита начинается при 1400 °С, а завершается при 1600-1700 °С. Таким образом, использование предложенного метода позволяет снизить температуру синтеза титалита на 150-200°С.

Степень превращения титалита во времени (от 2 до 6 ч) при термообработке химически осажденных смесей (1450 °С) зависит от модификации используемого  $\text{TiO}_2$ . Если использовать рутил, то она изменяется от 55 % до 59 %, а если анатаз, – то от 80 % до 81 %. В результате изучения кинетики спекания методом последовательных обжигов показано, что спекание титалита протекает по механизму объемной диффузии.

Проведены измерения значений ТКЛР образцов – одного из контрольных свойств, обусловленного количеством образовавшегося титалита. Образцы были получены при различных условиях (использование анатаза или рутила, различные значения pH и порядок осаждения) и обожжены при 1400 °С с двухчасовой выдержкой при максимальной

температуре. Установлено, что при использовании анагата порядок осаждения не оказывает существенного влияния на значения ТКЛР, которые составляют  $(7,8-5,6) \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$ . Значения ТКЛР материалов, полученных с использованием рутила, зависят от порядка осаждения: при прямом порядке осаждения образцы имеют ТКЛР  $(26,2-24,9) \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$ , а при обратном —  $(18,8-14,8) \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$ .

На основании проведенных измерений значений ТКЛР показано, что при увеличении температуры и времени термообработки образцов до  $1450 \text{ }^\circ\text{C}$  и 4 ч реакция образования титалита в образцах, содержащих технический  $\text{TiO}_2$ , продолжается:  $\alpha$  понижается до  $6,2 \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$ . ТКЛР керамики, полученной при аналогичных условиях с использованием плазмохимического  $\text{TiO}_2$ , практически не изменяется после  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $4,1 \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$ ), т.е. при данной температуре реакция завершается.

Низкие значения ТКЛР титалита обусловлены сильно выраженной анизотропией теплового расширения, которая вызывает разрушение микроструктуры образца при нагревании и охлаждении, что является причиной очень низкой прочности керамики на основе титалита. Показатели предела прочности на изгиб образцов, содержащих плазмохимический  $\text{TiO}_2$  составляют 13-15 МПа, а образцов, содержащих технический  $\text{TiO}_2$  — 10-12 МПа (при традиционном способе 5-10 МПа).

Таким образом, на основе проведенных исследований установлены оптимальные технологические параметры получения титалитовых керамических материалов ( $1400-1450 \text{ }^\circ\text{C}$ , выдержка при максимальной температуре 2-4 ч). Показано, что использование метода гетерогенного осаждения позволяет исключить стадию предварительного синтеза титалита, снизить температуру обжига на  $150-200 \text{ }^\circ\text{C}$  и повысить механическую прочность титалитовой керамики по сравнению с керамикой, полученной традиционным способом.

Существенно повысить механическую прочность синтезированной керамики можно введением упрочняющей фазы, например муллита, который имеет высокие прочностные характеристики и сравнительно невысокие значения ТКЛР, поэтому в этой главе рассматривается

### Синтез муллита на основе химически осажденных смесей

Совокупностью физико-химических методов исследован состав осадка, который образуется при сливании водных растворов  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  за счет взаимного усиления гидролиза солей, т.е. без добавления  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Установлено, что рентгеноаморфная смесь состоит из поликремниевой кислоты (полосы поглощения (ПП) 462, 800, 910 и  $1076 \text{ см}^{-1}$ ) и гидроксида алюминия (ПП 1402, 715,  $554 \text{ см}^{-1}$ ). В процессе термообработки ( $1000-1400 \text{ }^\circ\text{C}$ ) данные вещества взаимодействуют

с образованием муллита при 1000 °С (ШИ 565 (связь  $[\text{Si-O-Al}^{\text{VI}}]$ ), 720  $[\text{Si-O-Al}^{\text{IV}}]$ , 880 и 1180  $[\text{Si-O}] \text{ см}^{-1}$ ), а оставшееся количество  $\text{SiO}_2$  выделяется в виде кристобалита при 1200 °С. Кристаллизация фаз завершается при 1400 °С.

Методом оптической микроскопии изучена структура осадка, полученного при оптимальных условиях. Установлено, что свежесоздажденные осадки можно отнести к связнодисперсным системам, в которых частицы размером  $< 1 \text{ мкм}$  соединены друг с другом за счет межмолекулярных сил и образуют в дисперсной среде своеобразные пространственные сетки или каркасы, что характерно для гелей. После суточного старения осадка пространственные сетки частично разрушаются в результате ослабления межмолекулярных сил. Начинается переход к бесструктурной системе, в которой частицы дисперсной фазы не связаны друг с другом в одну сплошную сетку.

Методами ДТА, РФА, ИКС исследована последовательность формирования кристаллических фаз при термообработке смесей, полученных при рН 5-8 и различных порядках осаждения.

Установлено влияние значения рН осаждения компонентов смеси на последовательность формирования кристаллических фаз при последующей термообработке: муллит и кристобалит (рН=5), муллит (рН=6,75), муллит через промежуточные фазы силлиманит и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (рН=7-8). На основании проведенного расчета энергии Гиббса показана термодинамическая вероятность образования силлиманита наряду с муллитом, что хорошо согласуется с вариантом диаграммы состояния А.С. Бережного для системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ .

Установлено, что при обжиге смесей образование муллита происходит в 2 этапа: вначале (до 1100 °С) идет образование новой фазы – муллита – из аморфной среды при малой скорости роста кристаллов, а затем (1100-1200 °С) – резкое возрастание скорости роста кристаллов, приводящее к заметному увеличению количества муллита (рис. 1).

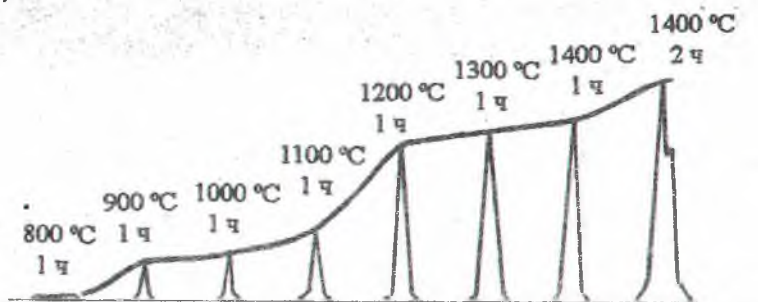


Рис. 1. Изменение интенсивности муллитового пика  $d=0,339 \text{ нм}$  в интервале температур 800-1400 °С



Таким образом, на основании проведенных исследований установлено влияние условий осаждения на последовательность формирования муллита при термообработке химически осажденных смесей. Показано, что промежуточной фазой может быть силлиманит  $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ , в то время как при синтезе по традиционной технологии муллит образуется через промежуточные фазы  $2Al_2O_3 \cdot SiO_2$  и/или  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ .

В шестой главе исследованы

### Условия синтеза и свойства муллито-тиалитовых керамических материалов

С целью определения оптимального соотношения муллита и тиалята в керамическом материале была рассчитана и построена диаграмма состояния системы  $Al_6Si_2O_{13}-Al_2TiO_5$  (рис. 2). По ней определены температура (1665 °С) и

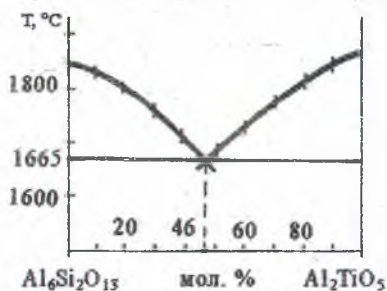


Рис. 2. Расчетная диаграмма состояния системы  $Al_6Si_2O_{13}-Al_2TiO_5$

и примерный состав эвтектики (46 мол. %  $Al_2TiO_5$  и 54 мол. %  $Al_6Si_2O_{13}$ ). С учетом этого для проектируемого материала было задано отношение  $Al_6Si_2O_{13}:Al_2TiO_5=1:1$ , близкое к эвтектическому, т.к. эвтектические составы спекаются при более низких температурах.

Совокупностью методов изучены процессы фазообразования при термообработке, структура и свойства муллито-тиалитовых керамических материалов.

Показано, что образование кристаллических фаз в процессе термообработки образцов происходит по схеме:



↓1200 °С

рутил, корунд

↓1250-1300 °С

тиалит, муллит (зарождающиеся фазы), рутил, корунд

↓1400-1450 °С

тиалит, муллит (преобладающие фазы), рутил, корунд

Установлено, что способ получения осадков влияет на содержание основных кристаллических фаз. Относительная интенсивность пиков тиалята выше в случае получения осадков первым способом, а муллита - вторым.

Показано, что при использовании технического  $\text{TiO}_2$ , в отличие от плазмохимического, реакция фазообразования продолжается с увеличением времени выдержки от 2 до 6 ч.

Методами электронной и растровой микроскопии показано, что керамический материал представляет собой однородный конгломерат спекшихся частиц, между которыми имеются поры. Структура керамики представлена продолговатыми кристаллами муллита и округлыми кристаллами титалита.

Проанализировано влияние условий осаждения и температуры термообработки на свойства, которые обусловлены особенностями фазового состава и характеризуют степень спекания материалов: водопоглощение, ТКЛР и предел прочности при сжатии. Показано, что способ получения химически осажденных смесей влияет на свойства керамических материалов. Лучшими свойствами обладают керамические материалы, полученные первым способом, за счет более высокой степени гомогенности осадков. Кроме того, высокая дисперсность плазмохимического  $\text{TiO}_2$  (60-120 нм) по сравнению с техническим  $\text{TiO}_2$  (10000-60000 нм) не только способствует более полному протеканию реакции образования титалита, но и лучшему спеканию материала.

Сравнительная характеристика свойств муллито-титалитовых керамических материалов, полученных из химически осажденных соединений при оптимальных условиях (образец АТnS-119) и традиционным способом, приведена в таблице.

Физико-механические свойства керамических материалов

Свойства	Показатели физико-механических свойств			
	АТnS-119	[139]*	[200]*	[161]*
Водопоглощение, %	7-9	7-13	-	-
Прочность на сжатие, МПа	96-98	31-77	65-69	-
Прочность на изгиб, МПа	25-28	-	-	-
ТКЛР, $\alpha \cdot 10^7, \text{K}^{-1}$	10-12	12,0-21	28-39	20-50
Термостойкость, число теплосмен 1000-20 °C 350-20 °C	> 100	80-90	100	-
Предварительный синтез муллита и титалита	нет	нет	нет	есть**
Температура обжига, °C	1400-1450	1400-1450	1360-1400	-
Продолжительность спекания, ч	1-2	1-2	-	-

Примечание: \* - номера из списка использованных источников диссертационной работы; прочерк - значения не указаны; \*\* - титалит синтезирован при температуре 1550-1600 °C, а муллит получен из высокоглиноземистого шамота.

Таким образом, на основе проведенных исследований показано, что цель, поставленная в работе, достигнута. Получены термостойкие керамические материалы, обладающие более высокими прочностными характеристиками при более низких значениях ТКЛР по сравнению с данными, приведенными в литературе. Использование метода гетерогенного осаждения для получения химически осажденных смесей позволяет исключить стадию предварительного синтеза титалита и/или муллита и снизить температуры обжига изделий.

*В седьмой главе* представлена

#### **Схема получения керамических материалов и результаты опытно-промышленных испытаний**

В результате проведенных исследований разработана схема получения муллито-титалитовых керамических материалов из химически осажденных смесей (рис. 3). Приведены рекомендуемые параметры получения осадков и керамических материалов на их основе.

Показано, что скорость фильтрации осадков увеличивается при проведении гетерофазного осаждения (в 7-8 раз) и операции старения (в 1,3-1,5 раз).

Проведены опытно-промышленные испытания муллито-титалитового керамического материала на НПУП "Адамас". Результаты испытаний показали, что разработанный материал по физико-механическим свойствам не уступает аналогичным бадделитовым материалам, а по термостойкости превосходит их в 2 раза. Была изготовлена опытная партия тиглей для высокотемпературной обработки солей в процессе производства синтетических алмазов. Фактический экономический эффект от внедрения 40 шт. тиглей составил 2561,6 у.е. за счет замены дорогого сырья (диоксида церкония, стабилизированного оксидами РЗЭ) и увеличения срока службы изделий в 2 раза по сравнению с аналогами.

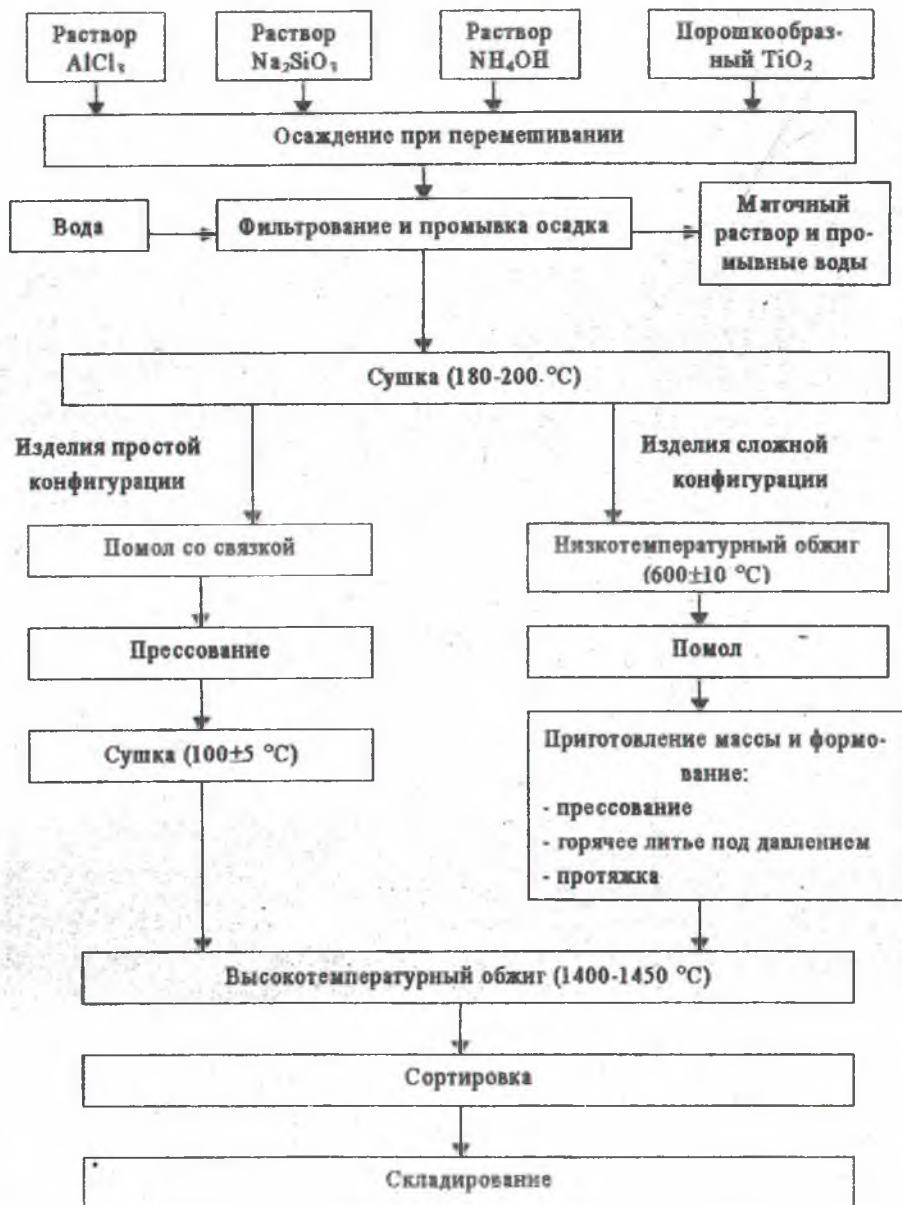


Рис. 3. Схема получения мулито-гидратитовых керамических материалов на основе химически осаждаемых смесей



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые совокупностью физико-химических методов исследована возможность получения муллито-гиалитовых керамических материалов на основе химически осажденных смесей, в результате чего разработаны составы и технологические параметры их получения. Установлено, что совместное присутствие гиалита, характеризующегося низким значением ТКЛР, и муллита, обеспечивающего высокую механическую прочность, позволяет получить керамические материалы с высокой термостойкостью и механической прочностью [6, 7]. Показано, что получение керамических материалов на основе химически осажденных смесей позволяет совместить твердофазный синтез и спекание [10].

2. Установлено влияние фазового состояния  $TiO_2$  (анатаз, рутил), его дисперсности, а также значения pH осаждения  $Al_2O_3 \cdot nH_2O$  на кинетику формирования гиалита при термообработке полученных осадков. На основе расчета параметров кинетических уравнений показано, что при термообработке гиалит формируется по механизму объемной диффузии [11].

3. Установлены закономерности фазообразования в смесях с отношением  $Al_2O_3:TiO_2=1:1$ , полученных методом гетерогенного осаждения, в зависимости от температурно-временных параметров термообработки. Показано, что модификационные превращения  $\gamma-Al_2O_3 \rightarrow \alpha-Al_2O_3$  и анатаз  $\rightarrow$  рутил, которые протекают при обжиге, способствуют активизации реакции образования гиалита при высоких температурах [3, 11].

4. Установлено, что получение гиалита на основе химически осажденных смесей позволяет исключить предварительное многократное высокотемпературное спекание и промежуточный помол, снизить конечную температуру синтеза гиалита на 150-200 °C (1450 °C вместо 1600-1650 °C при обычном синтезе) и улучшить свойства получаемой гиалитовой керамики по сравнению с керамикой, полученной из механической смеси оксидов [8]. По результатам работы подана заявка на патент РБ [13].

5. Установлены закономерности формирования муллита при термообработке химически осажденных смесей, на основании чего показано, что предлагаемый способ получения муллита позволяет снизить конечную температуру синтеза на 150-200 °C (1400 °C вместо 1570-1600 °C при обычном синтезе). Впервые показано, что в зависимости от условий осаждения муллит может кристаллизоваться либо из аморфной фазы, либо через промежуточную фазу — селлиманит [1, 2, 4, 5, 9]. По результатам исследования подана заявка на патент РБ [12].

6. Разработана схема получения муллито-тталитовых керамических материалов на основе химически осажденных смесей, проведены опытно-промышленные испытания на НПУП "Адамас". Разработанный материал обладает существенно улучшенными физико-механическими свойствами по сравнению с аналогичными термостойкими материалами. Фактический экономический эффект от внедрения 40 шт. тиглей составил 2561,6 у.е. за счет замены дорогого сырья (диоксида циркония, стабилизированного оксидами РЗЭ) и увеличения срока службы изделий в 2 раза по сравнению с аналогами.

### СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

1. Поповская Н.Ф., Бобкова Н.М., Каврус И.В. Получение муллита методом совместного осаждения // Разработка импортозамещающих технологий и материалов в химико-лесном комплексе: Тр. Междунар. научно-технической конференции, Минск, 27-28 окт. 1997г. – Белорус. госуд. технологич. ун-тет. – Минск, 1997. – С. 78-80.

2. Формирование муллита, получаемого методом совместного осаждения / Н.М.Бобкова, И.В.Каврус, Е.В.Радион, Н.Ф.Поповская // Стекло и керамика. – 1998. – № 6. – С. 18-20.

3. Поповская Н.Ф. Энергосберегающая технология синтеза титаната алюминия // Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности: Материалы Междунар. научно-технич. конф., Минск / Министерство образ. и науки, Белорус. госуд. технологич. ун-тет. – Минск, 1998. – С. 92-94.

4. Процессы фазообразования в соосажденных алюмосиликатных шихтах / Н.М.Бобкова, И.В.Каврус, Н.Ф.Поповская, Е.В.Радион // Весці Нацыянальнай Акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук. – 1999. – № 2. – С. 118-121.

5. Спектроскопическое исследование процессов формирования муллита, получаемого методом совместного осаждения / Н.М.Бобкова, Н.Ф.Поповская, И.В.Каврус, Е.В.Радион // Весці Нацыянальнай Акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук. – 1999. – № 3. – С. 104-106.

6. Получение муллито-тталитовой керамики методами химического осаждения / Н.М.Бобкова, И.В.Каврус, Н.Ф.Поповская, Е.В.Радион // Разработка импортозамещающих технологий и материалов в химической промышленности: Тр. Междунар. научно-технической конф., Минск, 20-22 окт. 1999 г. – Белорус. госуд. технологич. ун-тет. – Минск, 1999. – С. 55-57.

7. Бобкова Н.М., Поповская Н.Ф. Получение тугоплавких кристаллических фаз методом химического осаждения из растворов // Наноструктурные материалы. Получение и свойства: Тр. семинара, Минск, 30-31 мая 2000 г. / НАНБ. – Минск, 2000. – С. 92-94.

8. Бобкова Н.М., Поповская Н.Ф. Синтез титановой керамики с использованием метода гетерогенного осаждения // Стекло и керамика. – 2000. – № 12. – С. 16-20.

9. Фазообразование в соосажденных алюмосиликатных шихтах / Н.М.Бобкова, И.В.Каврус, Н.Ф.Поповская, Е.В.Радион // Высокотемпературная химия силикатов и оксидов: Тезисы докл. VII Междунар. конф., Санкт-Петербург, 18-21 марта 1998 г. – С. 68.

10. Поповская Н.Ф. Получение высокопрочной и высокотермостойкой керамики методом химического осаждения // Высокие технологии и научно-технический прогресс в строительном комплексе Республики Беларусь: Тезисы докл. и сообщений Междунар. конф. / Министерство архитектуры и строительства РБ, Белорус. Инженерная Академия, НИИСМ. – Минск, 1999. – С. 95.

11. Поповская Н.Ф. Снижение температуры синтеза титановой керамики // Ресурсосберегающие экотехнологии: возобновление и экономия энергии, сырья и материалов: Тезисы докл. IV Междунар. научно-технической конф. / Национальная академия наук Беларуси, Инженерно-технологическое отделение ЮНЕСКО и др. – Гродно, 2000. – С. 175-176.

12. Заявка № а19990457 от 4.08.1999. Способ получения высокочистого муллита / Н.М.Бобкова, Н.Ф.Поповская, И.В.Каврус, Е.В.Радион; Заявлено 05.05.1999.

13. Заявка № а20000092 от 6.07.2000. Способ изготовления керамики из высокочистого титаната алюминия / Н.М.Бобкова, Н.Ф.Поповская, И.В.Каврус, Е.В.Радион; Заявлено 01.02.2000.

## РЕЗЮМЕ

Поповакая Наталья Федоровна

ПОЛУЧЕНИЕ МУЛЛИТО-ТИАЛИТОВЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ  
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННЫХ  
СМЕСЕЙМУЛЛИТ, ТИАЛИТ, МУЛЛИТО-ТИАЛИТОВАЯ КЕРАМИКА,  
ТЕРМОСТОЙКАЯ КЕРАМИКА, ОСАЖДЕНИЕ, ГЕТЕРОФАЗНОЕ  
ОСАЖДЕНИЕ, ОСАДИТЕЛЬ, ФАЗОБРАЗОВАНИЕ

Объектом исследования является термостойкая муллито-тиалитовая керамика, предметом исследования – получение ее из химически осажденных смесей.

Цель диссертационной работы – исследование процесса получения тиаляита и муллита в системе  $Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$  на основе химически осажденных смесей, установление особенностей формирования фазового состава керамики в зависимости от различных технологических параметров и разработка технологических основ получения термостойкой муллито-тиалитовой керамики с повышенной прочностью.

В работе использованы современные методы исследований (ДТА, РФА, ИКС, электронная микроскопия, рН-метрическое и турбидиметрическое титрование, спектрофотометрия, эмиссионная фотометрия пламени) и следующее оборудование: дериватограф Q-1500D, дифрактометр ДРОН-3 (излучение  $CuK_{\alpha}$ ), ИК-спектрофотометр Specord 75 IR, микроскопы РЭМ-100У и ЭМ-14, дилатометры ДКВ-5АМ, ДИЛ402РС, универсальный иономер ЭВ-74, фотоэлектроколориметр ФЭК-56М с титровальным приспособлением ТИР, спектрофотометр СФ-46, пламенный фотометр ФПА 2.

Проведено исследование процесса синтеза тиаляита в системе  $Al_2O_3-TiO_2$ , муллита в системе  $Al_2O_3-SiO_2$  и совместного синтеза муллита и тиаляита в системе  $Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$  на основе химически осажденных смесей. Установлена зависимость структуры, фазового состава и свойств синтезированных керамических материалов от условий осаждения и температурно-временных факторов. На основе этого определены оптимальные условия получения смесей методом химического осаждения и керамических материалов на их основе, а также даны рекомендации по возможному использованию тиаляита, муллита и синтезированных муллито-тиалитовых керамических материалов. Разработана схема получения муллито-тиалитовых керамических материалов на основе химически осажденных смесей.



## РЭЗІЮМЭ

Папоўская Наталля Фёдаруна

АТРЫМАННЕ МУЛІТА-ТЫЯЛІТАВЫХ КЕРАМІЧНЫХ  
МАТЭРЫЯЛАЎ НА АСНОВЕ ХІМІЧНА АСАДЖАНЫХ СУМЕСЯЎМУЛІТ, ТЫЯЛІТ, МУЛІТА-ТЫЯЛІТАВАЯ КЕРАМІКА,  
ТЭРМАЎСТОЙЛІВАЯ КЕРАМІКА, АСАДЖЭННЕ, ГЕТЭРАФАЗНАЕ  
АСАДЖЭННЕ, АСАДЖАЛЬНІК, ФАЗАЎТВАРЭННЕ

Аб'ектам даследавання з'яўляецца тэрмаўстойлівая муліта-тыялітавая кераміка, прадметам даследавання – атрыманне яе з хімічна асаджаных сумесяў.

Мэта дысертацыйнай работы – даследаванне працэсу атрымання тыяліту і муліту ў сістэме  $Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$  на аснове хімічна асаджаных сумесяў, выяўленне асаблівасцяў фарміравання фазавога саставу керамікі ў залежнасці ад розных тэхналагічных фактараў і распрацоўка тэхналагічных асноў атрымання тэрмаўстойлівай муліта-тыялітавай керамікі з павышанай трываласцю.

У працы выкарыстаны сучасныя метады даследаванняў (ДТА, РФА, ІЧС, электронная мікраскапія, рН-метрычнае і турбідымэтрычнае ціраванне, спектрафотаметрыя, эмісійная фотаметрыя полымія) і наступнае абсталяванне: дэрыватограф Q-1500D, дыфрактометр ДРОН-3 (выпраменьванне  $CuK_{\alpha}$ ), ІЧ-спектрометр СР-0002 35 ІВ, аналізатар ЭМ 11 і рэзервы РЭМ-100У мікраскопы, дылагометры ДКВ-5АМ, DIL402РС, універсальны іонамер ЭВ-74, спектрафотометр СФ-46, полымны фотометр ФНА 2.

Праведзена даследаванне працэсу сінтэзу тыяліту ў сістэме  $Al_2O_3-TiO_2$ , муліту ў сістэме  $Al_2O_3-SiO_2$  і сумеснага сінтэзу тыяліту і муліту ў сістэме  $Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$  на аснове хімічна асаджаных сумесяў. Вызначана залежнасць структуры, фазавога складу і ўласцівасцяў сінтэзаваных керамічных матэрыялаў ад умоў асаджэння і тэмпературна-часавых фактараў. На гэтай падставе выяўлены аптымальныя ўмовы атрымання сумесяў метадам хімічнага асаджэння і керамічных матэрыялаў на іх аснове, а таксама дадзены рэкамендацыі па магчымаму выкарыстанню тыяліту, муліту і сінтэзаваных муліта-тыялітавых керамічных матэрыялаў. Распрацавана схема атрымання муліта-тыялітавых керамічных матэрыялаў на аснове хімічна асаджаных сумесяў.

## SUMMARY

Popovskaya Natalya F.

MULLITE-THIALITE CERAMIC MATERIALS OBTAINING  
ON THE BASIS OF CHEMICALLY PRECIPITATED MIXTURES

MULLITE, THIALITE, MULLITE-THIALITE CERAMICS,  
THERMOSTABLE CERAMICS, PRECIPITATION,  
HETEROPHASEOUS DEPOSITION, PRECIPITANT, PHASE  
FORMATION

The object of the research are the thermostable ceramics, the subject of the research is their obtaining from the chemically precipitated mixtures.

The purpose of the dissertation is to research the process of thialite and mullite obtaining in the system  $Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$  on the basis of chemically precipitated mixtures, to determine the peculiarities of ceramics phase composition formation depending on different technological parameters and to work out the technological basis of thermostable and high durable mullite-thialite ceramics obtaining.

Modern research methods (differential-thermal and X-ray analyses, IR-spectroscopy, electronic microscopy, pH-metric and turbidimetric titration, spectrophotometry, flame emission photometry) and up-to-date equipment (derivatograph Q-1500D, diffractometer ДРОН-3 ( $CuK_{\alpha}$  radiation), IR-spectrophotometer Specord 75 IR, electronic ЭМ-14 and raster РЭМ-100Y microscopes, dilatometers ДКВ-5AM, DIL402PC, universal ionometer ЭВ-74, photocolormeter ФЭК-56M with titration device ТИР, spectrophotometer СФ-46, flame photometer ФПА 2,) have been applied.

The investigation of the process of thialite synthesis in the system  $Al_2O_3-TiO_2$  and mullite synthesis in the system  $Al_2O_3-SiO_2$  as well as their combined synthesis in the system  $Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$  from the chemically precipitated mixtures has been carried out. Synthesized ceramic materials structure, phase composition and properties dependence on deposition conditions, temperature and time factors has been found out. On this basis the optimum conditions of chemically deposited mixtures and ceramics obtaining have been determined. The recommendations of thialite, mullite and synthesized mullite-thialite materials possible using have been given. The technological scheme of mullite-thialite ceramic materials obtaining from the chemically deposited mixtures has been worked out.

**Поповская Наталья Федоровна**

**ПОЛУЧЕНИЕ МУЛЛИТО-ТИАЛИТОВЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ  
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННЫХ  
СМЕСЕЙ**

Подписано в печать 15.10.2001. Формат 60x84 1/16. Бумага офсетная.

Усл. печ. л. 1,4. Усл. кр.-отг. 1,4. Уч.-изд. л. 1,2.

Тираж 75 экз. Заказ № 442.

Белорусский государственный технологический университет.  
Лицензия ЛВ №276 от 15.04.98. 220050, Минск, Свердлова, 13а.

Отпечатано на ротапринте Белорусского государственного  
технологического университета. Минск, Свердлова, 13.