

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 666.3/.661.882'027

КОМПОЗИЦИОННЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ТИАЛИТА

А. К. КОСТАНЫАН *, А. Г. МАНУКЯН, К. А. САРКИСЯН и Г. С. КАРАХАНИЯН

Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна
НАН Республики Армения
Армения, 0051, Ереван, ул.Аргутян 2 пер., дом 10
Факс: (374-10) 231275, e-mail:aram_kostanyan@yahoo.com

Поступило 4 VIII 2017

С использованием золь-гель технологии синтезированы композиционные керамические материалы на основе тиаляита. В качестве добавок к тиаляиту использованы алюмосиликатные материалы с низким температурным коэффициентом линейного расширения (ТКЛР) – сподумен, кордиерит, муллит, а также диоксид кремния. Определены показатели спекания, ТКЛР и прочность на изгиб полученных керамических композиций. Методом количественного рентгенофазового анализа изучено влияние добавок на кинетику эвтектоидного распада тиаляита при температуре 1100⁰С и показано, что наиболее эффективно тормозят распад добавки кордиерита и SiO₂. Сделан вывод о перспективности композиции тиаляит – кордиерит и тиаляит – SiO₂ для применения в качестве термостойкой керамики.

Рис. 3, библи. ссылок 10.

Тиаляит (титанат алюминия) и материалы на его основе, благодаря низкому температурному коэффициенту линейного расширения (ТКЛР), химической устойчивости к агрессивным средам и огнеупорности, находят широкое применение в качестве элементов конструкционной керамики, а также огнеупоров в цветной металлургии из-за его низкой смачиваемости расплавами, в частности, для распределения и приема расплавов алюминия и его сплавов [1,2]. Однако тиаляит при температурах ниже 1280⁰С подвергается эвтектоидному распаду на Al₂O₃ и TiO₂ [3], что в сочетании с выраженной анизотропией его кристаллов порождает микротрещиноватую структуру при получении кера-

мического тела. Такая керамика имеет низкие прочностные характеристики и теплопроводность при относительно высокой трещиностойкости и газопроницаемости. Одним из направлений улучшения физико-механических характеристик титановой керамики является создание композиций с другими более прочными оксидными соединениями [4,5]. В данной работе приведены результаты исследований по синтезу и свойствам композиционных керамических материалов на основе титалита и алюмооксидных соединений с низким ТКЛР, а именно, кордиеритом, сподуменом, муллитом, а также оксидом кремния.

Экспериментальная часть

Титанат алюминия получали по гелевой технологии из стехиометрической смеси растворов сульфатов алюминия и титана. Последний готовили растворением реактивного диоксида титана в серной кислоте в присутствии сульфата аммония при температуре 180-240°C. Смесь растворов сульфатов обрабатывали при комнатной температуре 15% раствором NH_4OH при постоянном перемешивании до $\text{pH} \approx 7.0$. Полученный гель отфильтровывали и промывали горячим дистиллатом до отсутствия ионов SO_4^{2-} в промывных водах, сушили при 120°C и далее обжигали при 1400°C в течение 1 ч. Ксерогели муллита, сподумена и кордиерита также получали золь-гель методом по методикам, описанным в работах [6,7]. Для композиций титалита с диоксидом кремния использовали реактив SiO_2 марки «ч.д.а.». Образцы керамики получали из предварительно обожженных порошков исходных материалов путем их совместного мокрого помола в шаровой мельнице в водно-спиртовой среде с корундовыми шарами. Далее порошки сушили и готовили пресс-порошок с добавлением до 10% раствора поливинилового спирта и прессовали штабики под давлением 50 МПа для последующего обжига. Обжиг ксерогелей и образцов керамики осуществляли в печи "Nabertherm"-LHT 08/17. Механические свойства керамических образцов измерялись на разрывной машине «ZD-10/90», дилатометрические измерения – на установке «ДКВ-5А», рентгенофазовый анализ (РФА) – на приборе «URD-63», а дифференциально-термический анализ (ДТА) – на дериватографе «Q-1500». Для композиций на основе титалита (композиции составлялись добавлением 5, 10, 20 и 30 масс.% добавляемого компонента) были выбраны следующие режимы обжига: титалит + муллит – 1600°C; титалит + сподумен – 1380°C; титалит + кордиерит – 1430°C; титалит + SiO_2 – 1550°C. Во всех случаях время выдержки при максимальной температуре обжига составляло 2 ч.

Обсуждение результатов

Синтезированный тиалит представляет собой сильно агрегированный порошок со средним размером отдельных кристаллов 2-5 мкм. Образцы керамики из такого материала, обожженные при 1600⁰С в течение 2 ч, показали прочность на изгиб всего 10-12 МПа, а средняя величина кристаллов при этом увеличилась до 8-12 мкм. Небольшая величина прочности чистого тиалита объясняется полным отсутствием стеклофазы, которая способствует спеканию и, возможно, недостаточно высокой для чистого тиалита температурой обжига.

Значения открытой (а) и общей (б) пористости, а также водопоглощения (с), линейной усадки (д) исследованных составов (по ГОСТ 2409-95) представлены на рис. 1, из которых следует, что во всех случаях увеличение добавляемого компонента приводит к увеличению линейной усадки и, в то же время, уменьшению водопоглощения, открытой и общей пористости композиций.

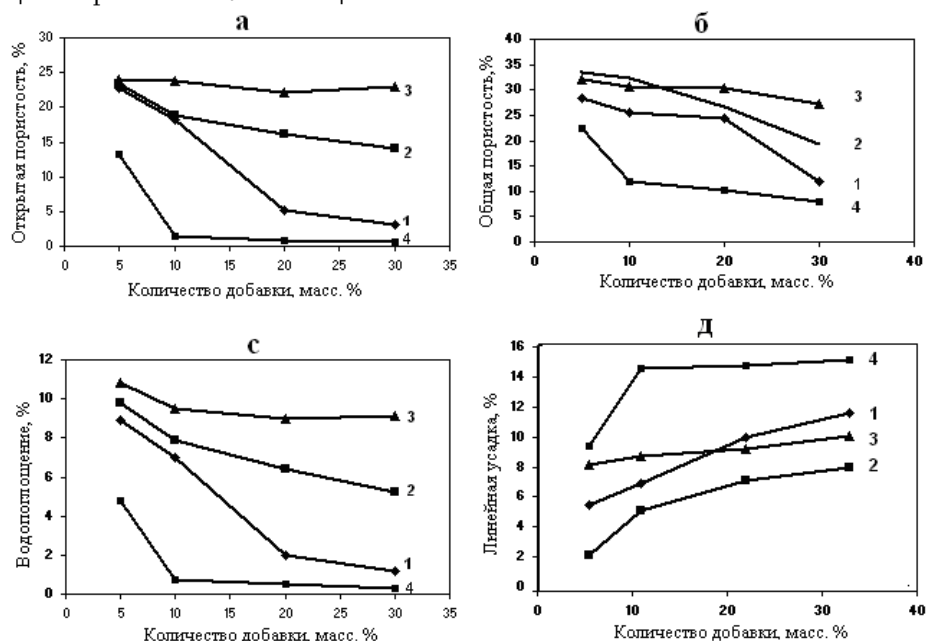


Рис. 1. Кривые показателей спекания исследованных композиций в зависимости от количества добавок: 1 – тиалит + сподумен; 2 – тиалит + кордиерит; 3 – тиалит + муллит; 4 – тиалит + SiO₂.

Это объясняется тем, что добавки, имея более низкую температуру плавления относительно тиалита, обладают при температуре спекания более высокой подвижностью структурных элементов, что способствует спеканию композиций. На это указывает также увеличение кажущейся плотности композиций. Для составов тиалит + сподумен температура обжига выбрана равной температуре плавления сподумена (согласно

данным ДТА, она соответствует 1380°). Сподумен плавится конгруэнтно, причем важно также и то, что ТКЛР для стекла сподуменного состава и для кристаллического β -сподумена примерно одинаковы. Для составов тиазит + кордиерит температура обжига выбрана несколько ниже температуры инконгруэнтного плавления кордиерита ($1465 \pm 5^\circ\text{C}$), т. к. при плавлении последнего образуются муллит и магниевое стекло, что резко увеличивает ТКЛР композиции. Для составов тиазит + муллит показатели спекаемости имеют аналогичные тенденции, хотя и выражены не так явно ввиду плохой спекаемости этих композиций в условиях эксперимента (оба компонента имеют высокие точки плавления, и для этих композиций требуются, вероятно, более высокие температуры обжига). Для составов тиазит + SiO_2 все показатели резко изменяются при добавлении уже 5-10% SiO_2 и далее практически мало изменяются. Значения ТКЛР композиций для всех исследованных составов (рис. 2) увеличиваются с увеличением добавляемого компонента, а для составов со сподуменом изменяются незначительно. Величина ТКЛР синтезированного нами тиазита составляла $3.1 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, а величина ТКЛР добавок — $6.2 \cdot 10^{-7}$, $12.5 \cdot 10^{-7}$ и $48.3 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ для сподумена, кордиерита и муллита, соответственно. Будучи величиной аддитивной и зависящей от объемной доли компонентов в смеси (при условии отсутствия химического взаимодействия между компонентами смеси), увеличения значения ТКЛР для композиций с кордиеритом и муллитом закономерны, а незначительные изменения его для композиций со сподуменом объясняются близостью этих величин и отсутствием взаимодействия между ними. В композициях с SiO_2 увеличение значения ТКЛР и резкое уменьшение водопоглощения и пористости связаны с образованием эвтектики между компонентами смеси при 1480°C [8], что приводит к спеканию материала по механизму жидкофазного спекания, а также, вероятно, образованию некоторого количества муллита, хотя на рентгенограммах образцов после 2-часовой выдержки при 1550°C рефлексов муллита зафиксировать не удалось. Однако, как показали дальнейшие исследования, в образцах тиазит + SiO_2 , выдержанных при 1100°C в течение 20 и более часов, на рентгенограммах начинают проявляться наиболее интенсивные линии отражения муллита.

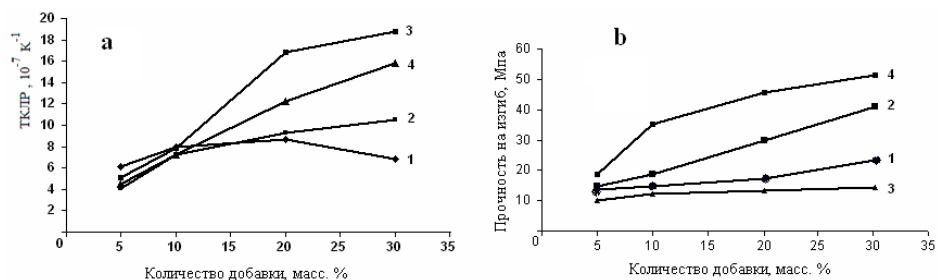


Рис. 2. Зависимость ТКЛР (а) и прочности на изгиб (б) композиций от количества добавок: 1-тиазит + сподумен; 2-тиазит + кордиерит; 3-тиазит + муллит; 4-тиазит + SiO_2 .

Максимальные значения по прочности (рис. 3) имеют образцы с добавкой SiO_2 , а наиболее слабыми оказываются образцы с добавкой муллита по причине, указанной выше. Композиции тиалита со сподуменом, несмотря на близкое к нулю значение ТКЛР, имеют, однако, невысокие показатели по прочности. Следует отметить приемлемые с точки зрения практического применения значения прочности для образцов с кордиеритом, что в сочетании с невысокими значениями ТКЛР этих образцов говорит о перспективности данных композиций с точки зрения их высокой стойкости к термоударам. Схожие результаты для огнеупорных материалов системы титанат алюминия — кордиерит, полученных традиционными методами синтеза с использованием коммерчески доступных реактивов и просьяновского каолина, приведены в работе [9]. Там же определены составы и условия синтеза термостойких композиций системы кордиерит — тиалит, обладающих ТКЛР, не превышающими $4 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, и пределом прочности при изгибе $30 \pm 2 \text{ МПа}$.

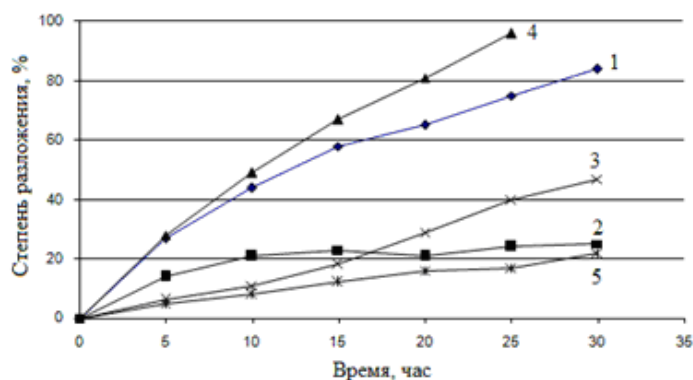


Рис. 3. Зависимость степени разложения тиалита и композиций от времени при 1100°C : 1-тиалит; 2-тиалит + кордиерит; 3-тиалит + муллит; 4-тиалит + сподумен; 5-тиалит + SiO_2 .

Для тиалита и его композиций существенным фактором является их стабильность в температурном интервале $700\text{--}1300^\circ\text{C}$, поэтому нами методом количественного РФА были исследованы стабильность композиций при температуре 1100°C . Из данных рис. 3 видно, что, по сравнению с чистым тиалитом, степень разложения которого после 30 ч составляет более 80%, в композиции со сподуменом распад тиалита не только не замедляется, а даже ускоряется. В работе [10] было показано, что при синтезе тиалита традиционным способом из порошков оксидов титана и алюминия с добавлением Li_2O и SiO_2 в определенном мольном соотношении эвтектоидный распад тиалита заметно тормозится, а ТКЛР композиции уменьшается, что объяснялось образованием β -эвкриптита. Рентгенофазовый анализ образца тиалит +30% сподумена после 20-часовой выдержки показывает отсутствие тиалита, а линии отражения на дифрактограмме принадлежат Al_2O_3 , TiO_2 и сподумену. Наиболее эффективно тиалит стабилизируется в композициях с SiO_2 и

кордиеритом, причем, если в композиции с SiO_2 после 20-часовой выдержки на рентгенограмме уже обнаруживаются линии отражения TiO_2 , Al_2O_3 и муллита, то в образцах с кордиеритом линии отражения Al_2O_3 и TiO_2 появляются только после 30-часовой выдержки.

Это свидетельствует об отсутствии химического взаимодействия между кордиеритом и тиалитом, а небольшое смещение пиков на рентгенограммах — о возможном образовании твердого раствора по границам контакта фаз.

Проведенные исследования показали, что среди исследованных композиций, полученных по гелевой технологии, наиболее перспективными по комплексу свойств являются композиции тиалита с кордиеритом и оксидом кремния. Такие композиционные керамические материалы имеют низкий ТКЛР и удовлетворительные показатели по спекаемости, стабильности и прочности, благодаря чему могут найти применение в качестве керамики, стойкой к термическим ударам.

ԿՈՄՊՈԶԻՏԱՅԻՆ ԽԵՅԵԴԵՆԱՅԻՆ ՆՅՈՒԹԵՐ ՏԻԱԼԻՏԻ ՆՄԱՆ ՎՐԱ

Ա. Կ. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ, Ն. Գ. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ, Կ. Ա. ՍԱՐԳՍՅԱՆ և Գ. Ս. ԿԱՐԱԽԱՆՅԱՆ

Կիրառելով գոլ-ժել տեխնոլոգիան, սինթեզվել են խեցեդենային կոմպոզիտներ տիալիտի հիման վրա: Որպես հավելում տիալիտին օգտագործվել են ցածր գծային ընդարձակման ջերմաստիճանային գործակցով (ԳԼՁԳ) ալյումասիլիկատային նյութեր՝ սպոդումեն, կորդիերիտ, մուլիտ, ինչպես նաև սիլիցիումի երկօքսիդ: Որոշվել են ստացված խեցեղեկային նյութերի թրծման ցուցանիշները, ԳԼՁԳ-ն և ծռման սահմանային ամրությունը: Քանակական ունեցենաֆազային անալիզի մեթոդով ուսումնասիրվել է լցանյութերի ազդեցությունը տիալիտի էֆտեկտոիդային քայքայման կինետիկայի վրա 1100°C-ում և ցույց է տրվել, որ կորդիերիտ և SiO_2 -ի հավելումները համեմատաբար էֆեկտիվ են արգելակում քայքայումը: Տվյալ հավելումներով տիալիտի կոմպոզիտները առաջարկվում է օգտագործել որպես ջերմային հարվածներին կայուն խեցեղեկ:

CERAMIC COMPOSITES BASED ON TIALITE

A. K. KOSTANYAN, H. G. MANUKYAN, K. A. SARGSYAN and G. S. KARAKHANYAN

M.G. Manvelyan Institute of General and Inorganic Chemistry of NAS RA
Bld. 1, II Lane, Argutyan Str., Yerevan, 0051, Armenia
E-mail: aram_kostanyan@yahoo.com

The ceramic composites have been synthesized using sol-gel technology. Aluminum silicate materials with low thermal expansion coefficient (TEC) such as spodumene, cordierite, mullite as well as silica were used as additives to tialite. The parameters of sintering, TEC and flexural strength of ceramic composites were determined. The impact of additives on the kinetics of tialite eutectoid decomposition at 1100°C was studied by quantitative X-ray analysis and it has been shown that cordierite and silica additives most efficiently slow down the decomposition. It has been concluded that tialite-cordierite and tialite-silica are promising composites for ceramics.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Тарасовский В.П., Лукин Е.С. // Огнеупоры, 1985, №6. с. 24.
- [2] Патент РФ №2422405 / Б. И., № 18, 2011.
- [3] Stanciu L., Groza J.R., Stoica L., Plapcaianu C. // Scripta mater., 2004, v. 50, Issue 2, p.1259.
- [4] Ik Jin Kim, Kee Sung Lee // J. Ceram. Proc. Res., 2003, v.4, №4, p. 202.
- [5] Суворов С.А., Фищев В.Н., Игнатьева А.Н. // Огнеупоры и техническая керамика, 2013, №3, с.3.
- [6] Костанян А.К., Манукян А.Г., Саркисян К.А., Тороян В.П. // Хим. ж. Армении, 2014, т. 67, №1, с.51.
- [7] Костанян А.К., Манукян А.Г., Саркисян К.А. // Хим. ж. Армении, 2016, т. 69, №4, с. 457.
- [8] Agatawi Y.M., White J.// Trans. Br. Ceram Soc., 1952, v.51, №5, p. 293
- [9] Суворов С. А., Русинов А.В. Фищев В.Н. // Огнеупоры и техническая керамика, 2013, №1-2, с. 8.
- [10] Geodakyan G.A., Cannon R W., Kostanyan A.K., Geodakyan K.G. / 29th International Cocoa Beach Conference & Expo on Advanced Ceramics & Composites, Ceramic Engineering and Science Proceedings, Cocoa Beach, USA, 2005, v. 20, Issue 3, p. 31.