

Н.П. КРУТЬКО, д-р хим. наук, проф.,

Т.М. УЛЬЯНОВА, канд. хим. наук, вед. науч. сотруд.,

Л.В. ОВСЕЕНКО, канд. хим. наук, зам. директора,

Л.В. ТИТОВА, науч. сотруд., **С.В. МЕДИЧЕНКО**, науч. сотруд.,

Л.В. КУЛЬБИЦКАЯ, науч. сотруд., ИОНХ НАН Беларуси, Минск

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОЙ КЕРАМИКИ С НАНОСТРУКТУРНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ

Исследован процесс формирования композиционной керамики на основе системы $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ с добавкой наноструктурных порошков γ - и α - Al_2O_3 при термообработке в диапазоне температур 1300 – 1500 °С. Установлено, что введение реакционно-активного наноструктурного порошка γ - Al_2O_3 стимулировало протекание твердофазной реакции между кремнеземом и глиноземом с образованием муллита, а добавка порошка α - Al_2O_3 способствовала образованию титаната алюминия. Эти процессы изменяли фазовый состав, пористую и кристаллическую структуру композитов и повышали их физико-механические и теплофизические свойства.

Введение. Одним из важнейших направлений материаловедения является разработка и исследование композиционных материалов, которые все чаще заменяют традиционные металлические, керамические, стеклянные и пластмассовые материалы. Разработки ведутся в направлении повышения технологичности компонентов при формовании, улучшения пластических свойств материалов, повышения их технических характеристик и обретения новых функциональных свойств, расширения областей применения композитов специального назначения. Производство композиционной керамики развивается, она широко применяется при изготовлении стекол для подвижного состава, летательных аппаратов, элементов тормозов, свечей зажигания, лопа в, газовых и температурных датчиков, в информатике, радиоэлектронике и связи, волокон для оптической связи, лазеров, в электрической промышленности и энергетике, в элементах солнечных батарей, в высокотемпературных теплоизоляторах, нагревателях, в ядерном синтезе, а также в медицинских диагностических, лечебных аппаратах и в качестве заменителей опорных органов [1]. Поэтому использование столь широкого спектра керамических материалов требует от них высокого качества, повышения термостойкости,

трещиностойкости, прочности и надежности в эксплуатации. В связи с вышесказанным, в настоящей работе были выполнены исследования в области получения композиционного материала на основе алюмосиликатной матрицы с добавлением наноструктурных наполнителей γ - и α - Al_2O_3 , изучены его термостойкость, физико-механические, теплофизические и электрофизические свойства.

Эксперимент. С целью приготовления композитов на основе системы $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ использовались глина, технический глинозем, оксид титана и волокнистый наноструктурный порошок γ - или α - Al_2O_3 . Оксид кремния вводился в виде глины, которая придавала шихтовой массе пластичность и служила связующим. Технический глинозем, минералогический состав которого представлен в основном фазой α - Al_2O_3 , вводился в исходную массу для повышения термостойкости и прочности изделия. Оксид титана, реактивно чистый, обладал кристаллической фазой рутила, его вводили с целью образования в процессе термообработки титаната алюминия, обладающего низким термическим коэффициентом линейного расширения. Наполнителем композита были волокнистые порошки оксида алюминия с повышенной реакционной способностью. Исходными материалами для получения нанокристаллических оксидных волокон служили гидратцеллюлозные (вискозные) нити, которые очищали от промышленных примесей и пропитывали водным раствором хлористого алюминия с последующей сушкой и термообработкой в диапазоне температур 650 – 1200 °С. Оксидные волокна измельчали в мельнице с фарфоровыми шарами и рассеивали с помощью калиброванных сит. Волокнистый порошок представлял собой белые игольчатые частицы, состоящие из кристаллитов двух типов: γ - и α - Al_2O_3 . Оксид алюминия γ -фазы обладал кубической структурой, размер кристаллитов был 7 – 10 нм, его насыпная плотность составляла 0,46 г/см³, пикнометрическая плотность – 2,94 г/см³, удельная поверхность изменялась от 120 до 200 м²/г в зависимости от условий термообработки. У порошка α - Al_2O_3 размер кристаллитов равнялся 45 – 55 нм, его насыпная плотность составляла 0,54 г/см³, а пикнометрическая – 3,75 г/см³, удельная поверхность равнялась 30 – 35 м²/г [2]. Содержание наполнителя в шихте изменялось от 5 до 20 масс. %.

Приготовление образцов матрицы состава $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ и композитов с наполнителем осуществлялось по традиционной керамической технологии методом полусухого прессования из увлажненной шликерной массы порошков. Образцы сушили при 120 °С и нагревали в электрической печи до

900 – 1100 °С, а затем проводили изотермические отжиги при фиксированных температурах от 1300 до 1400 °С в течение 2-х часов.

Исследование кристаллической структуры композиционных керамических материалов, определение их фазового состава выполняли на рентгеновских установках ДРОН-2 и ДРОН-3. Микроструктуру поверхности волокнистых материалов и керамики изучали с помощью растрового электронного микроскопа Leo 1420 с увеличением 500 – 10000 крат. Плотность, пористость, влагопоглощение, линейную усадку определяли в соответствии со стандартными методиками.

Прочность керамических образцов при сжатии и изгибе определяли по ГОСТ 473.8-81 с помощью универсальной испытательной машины Instron – 1195 М с точностью измерений максимальной нагрузки разрушения материала 1 %. Измерение линейного расширения образцов композитов (ТКЛР) выполняли на кварцевом dilatометре в диапазоне температур 50 – 400 °С по ГОСТ 3226-93. Коэффициент теплопроводности образцов определяли в соответствии с ГОСТ 7076-99 при стационарном тепловом потоке и температурах нагрева на горячей поверхности испытуемого плоского образца от 20 до 250 °С с помощью прибора ИТ-λ-400. Термостойкость оценивали количеством теплосмен при перепаде температур 800 °С / + 10 °С по ГОСТ 7875-94. Этот метод заключается в определении числа теплосмен после нагревания при 800 °С в течение 30 минут и последующего охлаждения образцов, после чего на образцах композитов визуально и с помощью оптического микроскопа изучают появление трещин. Электропроводность образцов измеряли в диапазоне температур 100 – 900 °С четырехзондовым методом с источником постоянного тока с помощью специальной конструкции, представляющей собой керамическую четырехканальную корундовую трубку с встроенными в нее платиновыми токоподводами [3].

Результаты и обсуждение. При нагревании сформованных образцов до 900 – 1100 °С удалялась адсорбированная вода, а также межслоевая вода из связующего. Потеря массы образцов матрицы и композитов с добавкой $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в среднем составляла 6 – 8 %, а с при введении $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ она изменялась от 7 до 9,5 %, поскольку удельная поверхность последнего больше, а, следовательно, больше поглощается воды. Увеличение содержания наполнителя $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ от 5 до 20 масс. % в композитах практически не сказывалось на величине потери массы образцов при этой термообработке. С повышением температуры отжига до 1300 – 1400 °С усадка по длине, ширине и высоте об-

разцов керамических композитов изменялась немонотонно. Она уменьшалась у образцов матрицы от 11 – 12,5 до 5 %, увеличивалась у композитов с содержанием 15 и 20 масс. % наполнителя и имела параболический характер у композитов с наполнением 5 и 10 масс. %. Эта особенность изменения линейных параметров образцов связана с плавлением силикатных масс при температурах термообработки выше 1300°C. Расплавленная стекломасса заполняла поровое пространство, и усадка образцов матрицы и композитов с низким наполнением волокнистым порошком уменьшалась. При 1400 °С стекломасса взаимодействовала с компонентами матрицы и волокнистым наполнителем, образовывались макропоры в керамике, и усадка последних возрастала до 11 – 12 % [4].

С повышением температуры термообработки до 1350 °С в матрице и композитах протекали твердофазные реакции с образованием силиката алюминия (муллита) и титаната алюминия при 1400 °С. Эти процессы были подтверждены рентгенофазовым анализом спеченных образцов. Исследование зависимости интенсивности рефлексов исходных и образующихся фаз в композитах в зависимости от количества введенной активной добавки показало, что вначале при нагревании до 1300 – 1350 °С наноструктурный оксид алюминия взаимодействовал с кварцем, и образовывался муллит. При 1300 °С реакции $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с оксидом титана не происходило, интенсивность рефлексов TiO_2 (рутила) была высокая, рефлексы алюмината титана на дифрактограммах отсутствовали (рис. 1б), но появлялись рефлексы муллита. Причем, при 1350 °С интенсивность рефлексов муллита увеличивалась пропорционально повышению содержания активного наполнителя, что подтверждает приоритетность реакции его образования в керамической матрице (рис. 1в). С повышением температуры термообработки до 1400 °С в матрице развивалась реакция образования титаната алюминия (рис. 1а, 3), интенсивность линии рутила резко уменьшалась (рис. 1б, 3), что подтверждало его участие в этой твердофазной реакции, а процесс образования муллита замедлялся, и его содержание в матрице понижалось (рис. 1в, 3).

Следует отметить особенность поведения γ - и α -фаз Al_2O_3 в матрице: при 1300 °С оксид алюминия кубической структуры не образовывал титана алюминия, а волокнистый α -корунд участвовал в этой твердофазной реакции.

С повышением температуры до 1350 °С γ -фаза Al_2O_3 более активно участвовала в образовании муллита, чем наноструктурный α -корунд. В целом, активные наполнители снижали температуру реакции образования титана

алюминия, который обычно образуется при 1450 – 1500 °С, и обладает низким коэффициентом термического линейного расширения (ТКЛР), что способствует повышению термостойкости огнеупорного керамического материала.

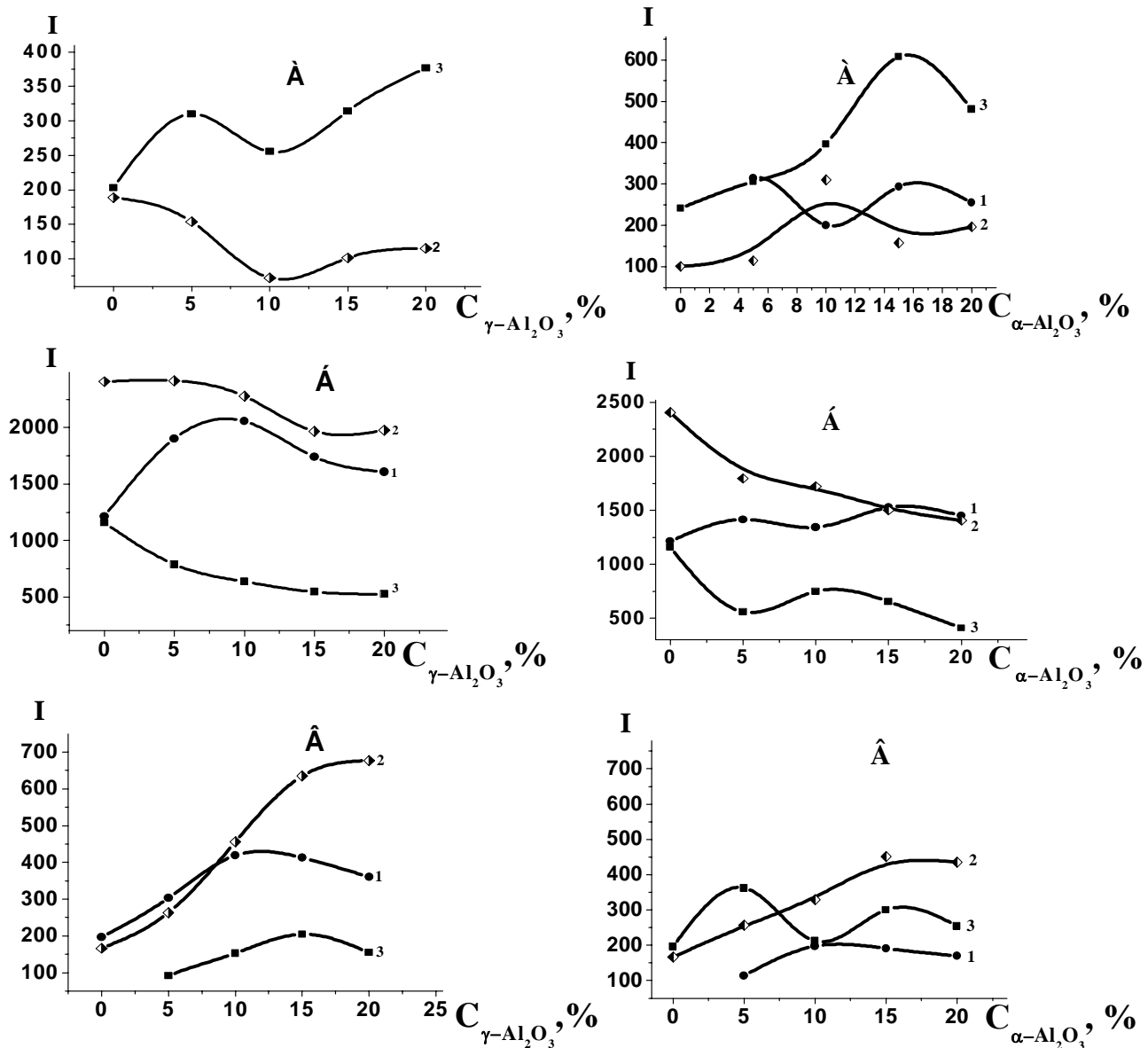


Рис. 1 – Изменения интегральных интенсивностей рефлексов: А – Al_2TiO_5 , Б – TiO_2 (рутила) [110], В – $3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ (муллита) образцов композитов, спеченных при температурах: 1 – 1300, 2 – 1350, 3 – 1400 °С при введении наноструктурного наполнителя: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (левая колонка) и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (правая колонка).

Изменение кристаллической и пористой структуры оказывало влияние на физико-механические и теплофизические свойства материалов. Изменения плотности, пористости и влагопоглощения образцов матрицы и композита с 20 масс. % наполнителя представлены в таблице.

Таблица – Физико-химические свойства матрицы и композита

Состав	Температура отжига, °С	Свойства		
		ρ , г/см ³	$P_{от}$, %	W, %
Матрица	1300	2,72	0,9	0,3
М + 20 % α -Al ₂ O ₃	1300	2,58	13,8	5,3
Матрица	1350	2,44	0,3	0,2
М + 20 % α -Al ₂ O ₃	1350	2,47	14,4	5,9
Матрица	1400	2,18	0,8	0,1
М + 20 % α -Al ₂ O ₃	1400	2,47	12,5	5,1

С ростом температуры плотность материалов падала, однако, у матрицы открытая пористость и влагопоглощение изменялись незначительно в связи с расплавлением силикатных масс и заполнением порового пространства. У композита эти же характеристики изменялись в меньшей степени, поскольку введенный волокнистый наполнитель образовывал при спекании жесткий каркас с матрицей, а макропоры частично заполнялись расплавом силикатных масс (рис. 2).

Изучение прочностных характеристик образцов матрицы и композитов с добавкой α -Al₂O₃ показало, что введение наполнителя повышало прочность образцов композитов при сжатии по сравнению с матрицей в 3 – 5 раз в зависимости от температуры спекания. При изгибе введенные жесткие поликристаллические волокнистые частицы α -корунда, зафиксированные в матрице застывшим расплавом силикатных стекол, не могли придать большей пластичности образцам, поэтому прочность материалов при изгибе изменялась незначительно.

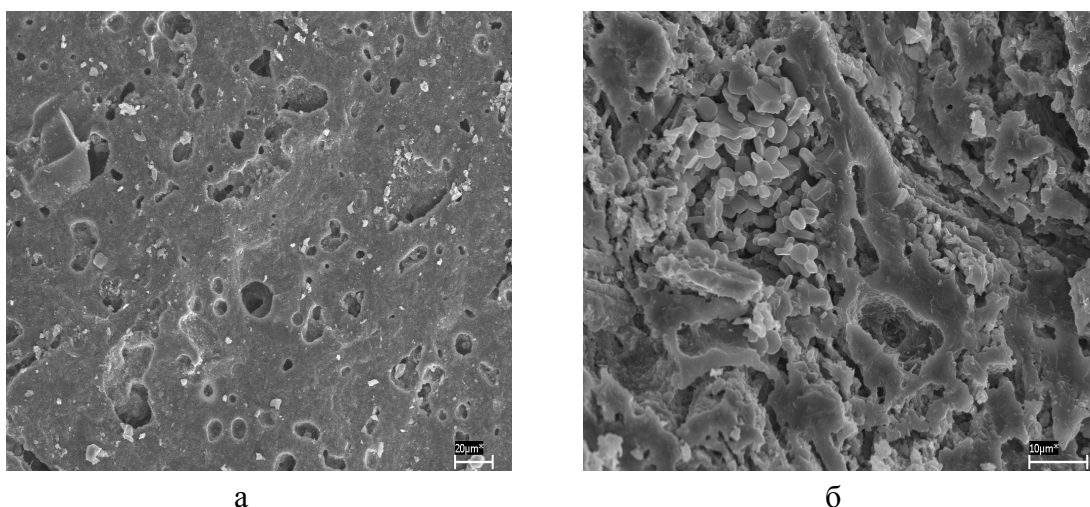


Рис. 2 – Микроструктура образцов матрицы (а) и композита с 20 масс. % наполнителя (б), спеченных при 1350 °С.

Для высокотемпературных материалов, используемых в нагревательных устройствах, большое значение имеет его электропроводность. Оксидная тугоплавкая керамика на основе тройной системы $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ при температуре 20 °С обладает высоким электрическим сопротивлением, но при нагревании образующиеся химические соединения и твердые растворы, могут оказывать заметное влияние на электропроводность материалов. Экспериментальное определение электросопротивления матрицы, отожженной в диапазоне температур 1300 – 1400 °С, показало, что у образцов с температурой термообработки 1300 и 1350 °С электрическое сопротивление составляло более 20 Мом. После отжига при 1400 °С их сопротивление при 900 °С понижалось до 5Мом, что обусловлено частичной проводимостью силикатов щелочных и щелочно-земельных примесей, присутствующих в глинистой матрице. Образцы композитов, отожженные при 1300 и 1350 °С, показали полное отсутствие электропроводности при их нагревании в диапазоне температур 100 – 900 °С. В целом, композиты указанного состава не электропроводны и могут использоваться как высокотемпературные изоляторы и, в частности, применяться в качестве индукторов для закалочных печей.

Основной проблемой, связанной с применением керамики в теплозащитных устройствах, является обеспечение способности выдержать термоудар и значительные термические напряжения. Применяемые с этой целью меры связаны как с модификацией макро- и микроструктуры материала, так и с конструктивным оформлением теплозащитных деталей. Значительное улучшение термомеханических свойств материалов достигается путем упорядоченного или хаотичного армирования волокнами и нитевидными кристаллами, создания микротрещиноватой структуры, введением в матрицу чешуек, пластинчатых кристаллов и других дискретных включений, блокирующих развитие трещины [5]. Этим направлениям уделяется большое внимание, как в научных исследованиях, так и в производственных технологических процессах [6]. В настоящей работе были изучены термические и теплофизические свойства полученных образцов силикатной матрицы и композитов с наноструктурными наполнителями. Известно, что ТКЛР композитов зависит от фазового состава, соотношения компонентов и структуры. Величины ТКЛР образцов с содержанием наноструктурного наполнителя 5 и 10 масс. % после отжига при 1300 °С, несколько превышали значения ТКЛР матрицы, но с увеличением содержания наполнителя их значения выравнивались и были ниже, чем у матрицы. Более заметно влияние наполни-

теля на термическое расширение образцов проявлялось при повышении температуры термообработки материалов (рис. 3, а). Образцы композитов, отожженные при 1350 и 1400 °С, обладали ТКЛР ниже, чем матрица, что обусловлено образованием фазы титаната алюминия, обладающей низким термическим коэффициентом линейного расширения.

Определение коэффициента теплопроводности образцов матрицы и композитов показало, что с повышением температуры термообработки от 1300 до 1400 °С теплопроводность матрицы понижалась от 0,37 Вт/м·К до 0,24 Вт/м·К. У образцов, отожженных при 1300 °С, значения коэффициента теплопроводности были близкими и ниже, чем у матрицы в 1,5 раза, поскольку введение волокон вызывало образование дополнительной пористости в объеме композита. С повышением температуры нагревания до 1350 °С коэффициент теплопроводности составлял от 0,15 до 0,23 Вт/м·К в зависимости от содержания наполнителя. Дальнейшее повышение температуры отжига образцов приводило к некоторому повышению значений теплопроводности от 0,25 до 0,29 Вт/м·К, что связано с закрытием мелких пор расплавившимися стеклообразными компонентами (рис. 3, б).

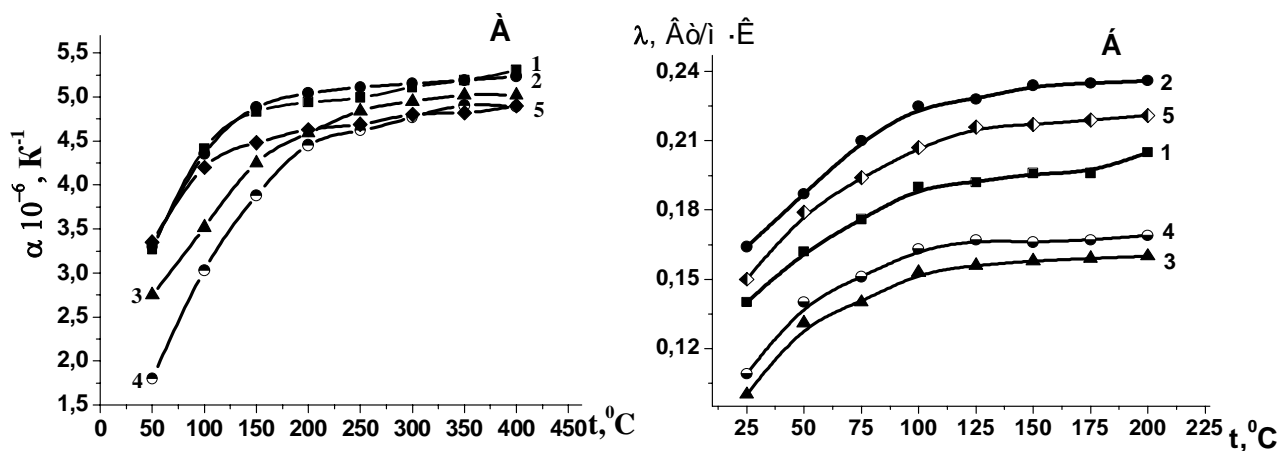


Рис. 3 – Изменения ТКЛР (А) и коэффициента теплопроводности (Б) при нагревании образцов матрицы (1) и композитов с наполнителем $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: 2 – 5, 3 – 10, 4 – 15, 5 – 20 мас. %, отожженных при 1350 °С.

Термостойкость керамических материалов в значительной степени определяется изменением их упругопластических свойств в зависимости от температуры.

В начальном интервале температур термостойкость обычно понижается с повышением температуры, достигая минимума при 1100 – 1300 °С, вслед-

ствие разупрочнения и увеличения ТКЛР, релаксация термических напряжений здесь отсутствует.

При дальнейшем повышении температуры, к концу температурного интервала (до 1800 – 2300 °С), термостойкость значительно возрастает в результате проявления термопластичности и релаксации термических напряжений, зависящей от ползучести материала. Эти температурные интервалы соответствуют хрупкой, хрупко-пластической и пластической областям температур [7].

Термостойкость полученных композиционных материалов обеспечивалась армирующим влиянием введенного наполнителя, а также твердофазными процессами образования при термообработке муллита ($3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$), повышающего прочность матрицы и ее контактов с волокнистым наполнителем.

В области температур 1350 – 1400 °С происходило образование титаната алюминия как между частицами глинозема и оксидом титана в матрице, так и между последним и наполнителем $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, что понижало термический коэффициент линейного расширения материала и повышало его термостойкость. Образцы композитов прошли испытание при 100-кратной смене температур 800/10 °С без разрушения.

Выводы.

Установлено, что взаимодействие активного наполнителя с минеральной матрицей состава $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ при термообработке в области температур 1300 – 1400 °С происходит на границе фаз: наполнитель – матрица, которое активизирует образование муллита и тиалита.

В результате в композите формируется жесткий каркас из тугоплавких волокон, покрытых расплавом стекломассы и упрочняющей фазы муллита и гомогенно распределенного титаната алюминия, понижающего ТКЛР композиционной керамики.

Показано, что многофакторное влияние наноструктурных наполнителей γ - и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ на физико-химические, термические и механические свойства композитов дает возможность осознанного выбора: соотношения компонентов, содержания добавок наполнителя и температуры обработки материалов с целью получения оптимальных характеристик композитов.

Разработанные композиционные материалы могут применяться в высокотемпературных электроизоляционных устройствах, в качестве индукторов

печей для закалки деталей и инструментов, а также фильтров и носителей катализаторов, работающих в условиях высоких механических и тепловых нагрузок.

Список литературы: 1. Кулик О.П. Конструкционные керамические материалы. Получение, свойства, применение / О.П. Кулик, Э.Т. Денисенко. – К.: «АН УК СССР», 1990. – 48 с. 2. Ульянова Т.М. Наноструктурные порошки и керамика тугоплавких оксидов / Т.М. Ульянова, А.А. Шевченко, Л.В. Титова // Сб. докладов нанотехнологической ассамблеи. – 2008. – Т. 2. – С. 101 – 105. 3. Гнесин Г.Г. Спеченные материалы для электротехники и электроники / [Г.Г. Гнесин, В.А. Дубок, Г.Н. Братерская и др.]. – М.: Металлургия, 1981. – 344 с. 4. Ульянова Т.М. Твердофазные процессы в керамической матрице системы $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ с добавкой волокнистого наноструктурного оксида алюминия / [Т.М. Ульянова, Н.П. Крутько, Е.М. Дятлова и др.] // Стекло и керамика. – 2012. – № 2. – С. 13 – 17. 5. Кац С.М. Высокотемпературные теплоизоляционные материалы / С.М. Кац. – М.: Металлургия, 1981. – 232 с. 6. Затуловский А.С. Получение и промышленное применение литых композиционных материалов с повышенным ресурсом работы для высоконагруженных узлов трения металлургического, горнодобывающего и другого оборудования / А.С. Затуловский // Композиционные материалы в промышленности: 26 Межд. конф. и выставка, 29 мая – 2 июня 2006 г.: сборник тез. – Ялта, 2006. – С. 67 – 69. 7. Кингери У.Д. Введение в керамику / У.Д. Кингери. – М.: ИЛ, 1962. – 584 с.

Поступила в редколлегию 20.08.12

УДК 666.65.2:678.

Исследование физико-химических процессов получения композиционной керамики с наноструктурными наполнителями / Н.П. КРУТЬКО, Т.М. УЛЬЯНОВА, Л.В. ОВСЕЕНКО, Л.В. ТИТОВА, С.В. МЕДИЧЕНКО, Л.В. КУЛЬБИЦКАЯ // Вісник НТУ «ХП». – 2012. – № 59 (965). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 54 – 63. – Бібліогр.: 7 назв.

Досліджено процес формування композиційної кераміки на основі системи $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ з добавкою наноструктурних порошків γ - та α - Al_2O_3 при термообробці в діапазоні температур 1300 – 1500 °С. Встановлено, що введення реакційно-активного наноструктурного порошку γ - Al_2O_3 стимулює протікання твердо фазної реакції між кремнеземом та глиноземом з утворенням муліту, а добавка порошку α - Al_2O_3 – утворенню титану алюмінію. Ці процеси змінювали фазовий склад, порувату та кристалічну структуру композитів і підвищує їх фізико-механічні та теплофізичні властивості.

Process of formation of composite ceramics based on $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ system with an additives of nanostructured γ -and α - Al_2O_3 powders was investigated at heat treatment in a range of temperatures 1300 – 1400 °C. It was established that introduction of a reactionary and active nanostructured γ - Al_2O_3 powder stimulated a course of solid solution reaction between silica and alumina with the mullite formation, and α - Al_2O_3 powder additive promoted the aluminium titanate synthesis. These processes changed phase structure, porous and crystal structure of composites and increased their physical-mechanical and thermal properties.