

УДК 666.762.7:666.1.031

ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОСТОЙКОСТИ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В СТЕКЛОВАРЕНИИ

Приведены результаты исследования фазового состава композитной керамики на основе титаната алюминия и добавок, синтезированных плавлением в солнечной печи. Улучшение механических свойств керамики на основе титаната алюминия достигнуто за счет снижения роста зерен исходного материала. Установлено положительное влияние добавок муллита, шпинели, эвтектики $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ на механические свойства керамики. Исследована устойчивость керамических охранных колец на основе титаната алюминия в стекловаренном процессе.

Ключевые слова: термостойкость, керамика на основе титаната алюминия, большая солнечная печь (БСП), стекловарение.

Анализ свойств различных композиций на основе высокотемпературных оксидов показал, что перспективной основой для создания термостойкой керамики с требуемыми механическими и специальными свойствами могут быть системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$. Образующиеся в этих системах титанат алюминия (Al_2TiO_5), муллит ($3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$), эвтектические составы в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ характеризуются низким температурным коэффициентом линейного расширения (ТКЛР), высокими температурами плавления, удовлетворительными термомеханическими характеристиками. Однако каждый из указанных материалов наряду с положительными свойствами обладает и определенными недостатками [1–4]. Их устраняют путем введения добавок, стабилизацией требуемой полиморфной модификации, созданием ультрадисперсной структуры, используя новые технологии. Привлекают внимание технологии, предусматривающие использование возобновляемых источников энергии в связи с проблемой энергодефицита. Синтез неорганических материалов с использованием солнечной энергии показал ряд преимуществ такой технологии, определяющей повышение комплекса физико-химических свойств материалов и керамики на их основе [3–7].

Одним из многообещающих из перечисленных выше материалов является титанат алюминия. Интерес к титанату алюминия, обладающему практически нулевым ТКЛР и достаточно высокой температурой плавления (1860°C), вызван перспективой его использования для деталей камер сгорания двигателей адиабатного типа как коррозионно-стойкого изолирующего и тигельного материала при контакте с расплавами активных металлов. Его используют также для термо-

стойкой керамики в металлургических процессах, для футеровки индукционных печей, специального оборудования в ядерной технике и др. [6, 8].

Решение проблемы получения керамики на основе титаната алюминия с улучшенными механическими свойствами включает несколько аспектов, связанных как с необходимостью изменения свойств титаната алюминия, так и с созданием многофазного керамического композита с требуемыми фазовым составом и морфологией определенного строения [4, 6, 7, 9].

Так как одной из проблем стекловаренного производства являлся износ металлических деталей мешалки, предполагалось их изолировать керамическим кожухом в виде кольца. Такая керамика должна иметь высокие коррозионную стойкость и термомеханические показатели. Наилучшим образом этим требованиям удовлетворяют титанат алюминия и композиционная керамика на его основе. Известно, что практическое применение титаната алюминия ограничено из-за его неустойчивости и низкой механической прочности. Устранить эти негативные факторы можно двумя путями. Первый предусматривает стабилизацию β -формы Al_2TiO_5 за счет введения добавок, второй — регулирование морфологии керамики и создание многофазной системы при введении фаз-добавок с низким ТКЛР, представленных аморфной либо ультрадисперсной структурой. Результаты [6] указывают на возможность стабилизации титаната алюминия путем «выравнивания» его кристаллической структуры за счет введения добавок с ионным радиусом, близким к Ti^{4+} , и с определенным электронным строением [10]. На стабилизацию титаната алюминия положи-



Рис. 1. Большая солнечная печь

тельно влияют добавки SiO_2 , MgO , MgTi_2O_5 , Fe_2O_3 , Fe_2TiO_5 , $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, MgAl_2O_4 , $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3) - \text{Al}_2\text{O}_3$ [9–12]. Выбор состава фаз-добавок был осуществлен на основе анализа их свойств. Были приняты во внимание данные о высоких механических параметрах керамики на основе шпинели и стабилизированного диоксида циркония, а также о сочетании высокой термостойкости и механической прочности керамики муллитового состава.

Материалы на основе титаната алюминия и фазы-добавки (шпинель, муллит, $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3) - \text{Al}_2\text{O}_3$) синтезировали плавлением с последующей закалкой под воздействием солнечного излучения в большой солнечной печи (БСП) мощностью 1000 кВт (рис. 1) [13]. Составы материалов, которые были использованы для получения керамики, и их обозначения представлены в табл. 1. Композитную керамику, составы которой приведены в табл. 2, получали по стандартной керамической технологии. Прессование керамических охранных колец представляло более сложный процесс, чем прессование керамических образцов прямоугольной формы. Принцип приложения давления — одноосное нагружение. Следует отметить, что при прессовании процесс уплотнения плавляемых порошков отличается от уплотнения обычных материалов. При прессовании плавляемых материалов отсутствует «перемещение — перетекание» частиц, из-за чего трудно достигнуть равномерного распределения порошка в объеме пресс-формы при приложении нагрузки. Поэтому для устранения локальных нарушений плотности заготовки порошок в пресс-форме, повторяющей форму кольца, распределяли как можно более равномерно. Давление прессования составляло 200 МПа. Выпрессовку производили выталкива-

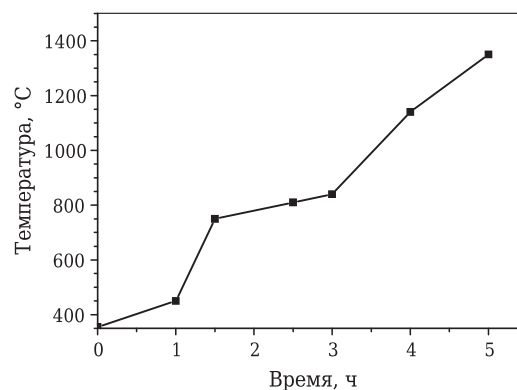


Рис. 2. График температурно-временной зависимости процесса спекания керамики на основе титаната алюминия

нием кольца из неразъемной оснастки. Во избежание деформаций колец при обжиге их сушили при 80–100 °C в течение 12 ч.

Был принят во внимание фактор возможного негативного влияния на спекание слабо развитой активной поверхности плавляемых материалов (по сравнению с поверхностью материалов, полученных твердофазным методом). С другой стороны, вклад в энергию спекания исходного метастабильного состояния, определяемого сверхбыстрой закалкой расплава, и возможное изменение

Таблица 1. Обозначения и составы исходных оксидов

Обозначение материала	Содержание, мас. %						
	Al_2O_3	TiO_2	MgO	ZrO_2	Y_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3
ТА3	56,08	43,92	5,0	—	—	10,0	—
ТА6	56,08	43,92	5,0	—	—	5,00	5,0
D3	47,5	—	—	47,5	5,0	—	—
D5	71,83	—	—	—	—	28,17	—

Таблица 2. Составы керамических композитов

Обозначение керамики	Титанат алюминия, 90 мас. %		Добавка, 10 мас. %	
	ТА3	ТА6	D3	D5
U3	+		+	
O5		+		+

Таблица 3. Характеристика керамики на основе титаната алюминия

Обозначение керамики	Фазовый состав	$\sigma_{\text{изг}}$, МПа (средний)	ТКЛР, $10^{-6} \text{ град}^{-1}$ (средний)	Открытая пористость, %	Термостойкость (20–1300 °C), теплосмены
U3	$\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5 + \text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13} + \text{ZrO}_2(\text{T})$	54,65	–0,68	5,3	Не менее 90
O5	$\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5 + \text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13} + \text{MgAl}_2\text{O}_4(\text{следы})$	61,71	1,73	4,6	Не менее 90



Рис. 3. Термостойкие керамические охранные кольца на основе титаната алюминия

дефектной структуры могли нивелировать негативный эффект малой площади поверхности частиц и способствовать спеканию керамики. График температурно-временной зависимости процесса спекания колец на основе титаната алюминия показан на рис. 2. Исходя из результатов разработки лабораторного процесса получения керамики, опытно-промышленный процесс спекания осуще-

ствлялся по следующему режиму: загрузка изделий в предварительно нагретую до 350 °С печь, подъем температуры со скоростью 60 °С/ч до 850 °С, дальнейший подъем температуры со скоростью 300 °С/ч до 1350 °С, выдержка 2 ч, охлаждение в печи со скоростью отвода тепла 300 °С/ч до 800 °С, продолжение охлаждения до комнатной температуры со скоростью 150–100 °С/ч. Характеристика керамики представлена в табл. 3.

Керамические кольца были установлены на мешалку в стекловаренной печи производства хрусталика ОАО «ОНИКС». Для изоляции всей поверхности металлической штанги-мешалки была необходима сборка из 28 колец (рис. 3). Рабочая температура процесса плавки стекломассы поддерживалась в пределах 1250–1300 °С в течение 40–45 сут. После службы на поверхности колец каких-либо следов коррозии и механических повреждений в виде трещин и сколов не обнаружено. Испытания охранных колец на основе титаната алюминия в процессе стекловарения показали их удовлетворительную термо- и коррозионную стойкость. Кроме того, кольца из титаната алюминия лучше предохраняют водоохлаждаемую штангу стекловаренной печи от интенсивной поверхностной коррозии и образования накипи, чем изоляция из кварца.

Библиографический список

1. Тарасовский, В. П. Керамика из титаната алюминия с добавками карбида кремния и окиси магния / В. П. Тарасовский, Е. С. Лукин // Огнеупоры. — 1994. — № 12. — С. 13–15.
2. Писаренко, Г. С. Прочность материалов при высоких температурах / Г. С. Писаренко, В. П. Руденко, Г. Н. Третьяченко. — Киев: Наукова думка, 1966. — 791 с.
3. Gulamova, D. D. Investigation of the Crystal Structure Yttria-stabilized Tetragonal Zirconia by Plasticity Deformation. European Congress on Advanced Materials and Processes / D. D. Gulamova, M. Zufarov, J. Turdiev // EURO-MAT 2005. Prague, Czech Republic, 2005, 5–8 September. — P. 743–747.
4. Суворов, С. А. Фазовый состав, микроструктура и технические свойства композиций $MgAl_2O_4-Al_2TiO_5$ / С. А. Суворов, В. Н. Макаров, Н. М. Филатова [и др.] // Огнеупоры. — 1987. — № 12. — С. 14–18.
5. Дабижжа, А. А. Термическое старение керамики на основе композиций $Al_2O_3-TiO_2$, $Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$ / А. А. Дабижжа, В. С. Якушкина, Н. А. Дабижжа [и др.] // Огнеупоры. — 1990. — № 1. — С. 21–23.
6. Kim, I. J. Formation, Decomposition and Thermal Stability of Al_2TiO_5 Ceramics / I. J. Kim, L. G. Gauckler // J. Ceram. Sci. Technol. — 2012. — Vol. 3, № 2. — P. 49–60.
7. Гуламова, Д. Д. Термостойкая керамика с повышенной механической прочностью на основе титаната алюминия, полученного под воздействием концентрированного солнечного излучения / Д. Д. Гуламова, Д. Ускенбаев, Д. Турдиев [и др.] // Гелиотехника. — 2010. — № 1. — С. 53–56.
8. Гуламова, Д. Д. Исследование керамики на основе титаната алюминия и добавок, полученных в солнечной печи, методом твердофазных реакций и индукционным методом / Д. Д. Гуламова, Д. Ускенбаев, Д. Турдиев [и др.] // Гелиотехника. — 2010. — № 2. — С. 47–51.
9. Гуламова, Д. Д. Влияние добавок и метода синтеза на свойства керамики из титаната алюминия / Д. Д. Гуламова, М. Х. Саркисова // Огнеупоры. — 1993. — № 7. — С. 18–21.
10. Norberg, Stefan T. Redetermination of $\beta-Al_2TiO_5$ obtained by melt casting / Stefan T. Norberg, N. Ishizawa, S. Hoffmann, M. Yoshimura // Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online. — 2005. — E61 (8). — P. i160–i162.
11. Goldberg, D. Des system formes par l'alumine avec quelque oxides de metaux trivalents et tetravalents en particulier l'oxides de titane / D. Goldberg // Rev. Int. Hautes Temper. Refract. — 1968. — Vol. 5, № 3. — P. 181.
12. Oikonomou, P. Stabilized tialite-mullite composites with low thermal expansion and high strength for catalytic converters / P. Oikonomou, Ch. Dedeloudis, C. J. Stourmaras, Ch. Ftikos // J. Eur. Ceram. Soc. — 2007. — Vol. 27, Issue 12. — P. 3475–3482.
13. Азимов, С. А. Научно-производственный комплекс «Солнце» бизеркальная полигелиостатная солнечная печь тепловой мощностью 1000 кВт / С. А. Азимов // Гелиотехника. — 1987. — № 6. — С. 3–9. ■

Получено 10.12.12
© Д. Ш. Турдиев, 2013 г.