

Д. х. н. Д. Д. Гуламова (✉), к. х. н. Х. Н. Бахронов,
С. Х. Бобокулов, Ж. Ш. Турдиев

Институт материаловедения НПО «Физика–Солнце»
АН Республики Узбекистан, г. Ташкент, Республика Узбекистан

УДК 666.3:549.6]:523.9-7

КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ТИТАНАТА АЛЮМИНИЯ, СИНТЕЗИРОВАННОГО СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГИЕЙ

Показана перспектива использования солнечной энергии для разработки технологии синтеза в расплаве многокомпонентных керамических материалов. Представлены оптико-энергетические параметры Большой солнечной печи мощностью 1 МВт для синтеза материалов на основе титаната алюминия, их фазовый и зерновой составы в зависимости от скорости охлаждения расплава. Показана возможность получения двухфазного материала, содержащего титанитную фазу и шпинель. Установлено положительное влияние шпинельной фазы на свойства керамики из синтезированного солнечной энергией материала.

Ключевые слова: солнечная энергия, Большая солнечная печь (БСП), термостойкая керамика на основе титаната алюминия, шпинель.

Ограниченность природных углеводородов как источников энергии заставляет изыскивать альтернативные возобновляемые энергоресурсы и исследовать возможности их использования в различных областях жизнедеятельности человека. Достаточно полно исследованы и прогрессивно развиваются преобразователи солнечной энергии в электрическую и тепловую. Солнечные батареи интенсивно внедряются в бытовые и промышленные процессы, сельское хозяйство. Однако использование солнечной энергии в производстве керамических материалов очень ограничено. Традиционные технологические процессы получения керамики основаны на методе твердофазных реакций [1]. В промышленных «расплавных» технологиях производства керамических материалов используют электродуговой и индукционный нагрев, гораздо реже процессы плавления осуществляются с использованием плазмы, СВЧ- и радиационного нагрева [2–5]. Эти методы высокоэнергоемкие и требуют оснащения специальным дорогостоящим электротехническим оборудованием.

Альтернативой энергозатратным технологиям могут служить технологии с применением концентрированной солнечной энергии как возобновляемым энергетическим ресурсом. Такие технологии имеют ряд преимуществ: быстрый и

полный синтез в воздушной среде, обеспечивающий стехиометрию по кислороду за счет прохождения процесса при равновесном парциальном давлении кислорода; высокая чистота из-за отсутствия загрязнения со стороны технологического оборудования; контролируемый режим охлаждения-закалки расплава, позволяющий получать стеклообразное состояние, управлять фазовым составом, морфологией, размером зерна. При этом следует учесть влияние солнечного спектра как полихроматического спектра энергий, приводящего к резонансному возбуждению межатомных связей, стабилизации высоковалентных состояний и метастабильных фаз [6–8]. Повышенная внутренняя энергия метастабильного состояния положительно влияет на процессы спекания в результате перехода к равновесному состоянию [9, 10]. Таким образом, перспективно развитие процессов синтеза и термообработки керамических материалов с применением концентрированной солнечной энергии. Однако при очевидных преимуществах использования возобновляемых источников энергии определяющим фактором являются свойства целевого материала.

Для большинства материалов, синтезированных твердофазным методом, характерно образование гранулярной структуры, которая предпочтительна для получения керамики зернистого строения. Негативное влияние гранулярной структуры наиболее явно проявляется у керамики с особыми электрическими свойствами из-за образования промежуточных примесных фаз на межзеренных границах, высокого сопротивления в зонах точечных контактов зерен, малой их протяженности и т. д. Для получения



Д. Д. Гуламова
E-mail: gulamova@uzscience.net

материалов с ориентированной, пластинчатой, текстурированной структурой «расплавные» технологии могут быть использованы более успешно. Они также перспективны для осуществления быстрых реакций взаимодействия исходных компонентов, стабилизации аморфного состояния, протяженных контактов на межзеренных границах. Регулирование плотности лучистого потока, воздействующего на расплав, позволяет при медленном снижении плотности лучистого потока и тем самым сокращении зоны расплава получить крупнокристаллическую структуру целевого материала, и, наоборот, быстрый режим охлаждения приводит к формированию более мелкого зерна.

Технологии с применением концентрированной солнечной энергии для получения керамических материалов используются относительно редко, что связано как с природными условиями различных регионов, так и с недостаточной изученностью результатов воздействия концентрированного солнечного излучения на вещество. Первые опыты по использованию солнечной энергии для получения оксидных материалов высшей огнеупорности были осуществлены японскими и французскими исследователями. Ими разработано специальное оборудование и исследованы технологические процессы термообработки и плавления оксидных систем на основе ZrO_2 , Al_2O_3 , HfO_2 , РЗЭ и других соединений под воздействием солнечного излучения высокой плотности, создающего в зоне нагре-

ва материалов температуры выше $2300\text{ }^\circ\text{C}$ [11]. Однако процессы получения керамики из материалов, синтезированных солнечной энергией, исследованы недостаточно, хотя разработка технологий практического применения гелиоматериалов представляется логичным завершением цикла от синтеза материалов заданного состава до изготовления целевого изделия.

В настоящей статье представлены результаты разработки технологии синтеза материалов с применением солнечной энергии и получения термостойких фильтров на основе стабилизированного β -титаната алюминия. Материалы синтезировали в Большой солнечной печи мощностью 1 МВт с зоной фокального пятна диаметром 90 см. Технологический процесс синтеза материалов с применением солнечной энергии непосредственно связан с обеспечением требуемой плотности лучистого потока в фокальной зоне обработки материала и настройкой оптической системы БСП в целом. Оптико-энергетическая система БСП представлена гелиостатным полем, концентратором и технологическим отделением, в котором проводятся термообработка и плавление материалов [12]. Эксплуатация всего гелиостатного поля обеспечивает термообработку и плавление наибольшего количества целевого материала, что определяется распределением плотности лучистого потока в фокальной зоне в соответствии с гауссовой зависимостью (рис. 1). При необходимости наиболее экономного режима эксплуатации оптической системы для синтеза ограниченного количества материала может быть использована технология, когда нагрев обеспечивается группами гелиостатов (рис. 1). На рис. 1 показана область отраженного от концентратора солнечного излучения, обеспечивающая процесс синтеза в расплаве материалов на основе титаната алюминия.

Предварительно до плавления анализируются свойства исходных и целевого материалов. Данные о температуре плавления, оптических свойствах, теплопроводности, степени черноты используют для корректировки плотности лучистого потока, необходимой для плавления материала. Плотность лучистого потока, воздействующего на материал, ниже из-за потерь, связанных с техническими параметрами зеркал и точностью юстировки, поэтому необходима экспериментальная корректировка плотности лучистого потока в фокальной зоне для каждого материала. Плотность лучистого потока, обеспечивающую температуру плавления материала на основе титаната алюминия, определяли по уравнению Стефана – Больцмана $Q = (a/\varepsilon)\sigma T^4$, где Q — мощность излучения; a и ε — соответственно коэффициенты поглощения и излучения; σ — постоянная Стефана – Больцмана; T — температура. При $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8}\text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К}^4)$, значения $a/\varepsilon \approx 1$, T не ниже $1880\text{ }^\circ\text{C}$

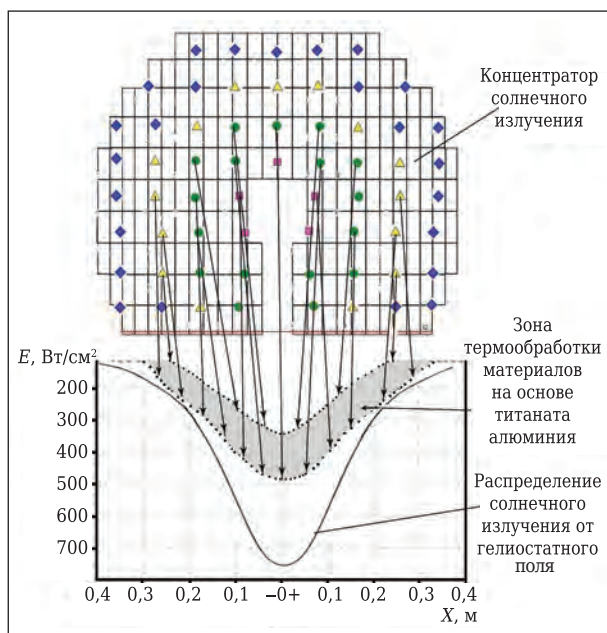


Рис. 1. Распределение плотности солнечного излучения в фокальной зоне плавления материалов на основе титаната алюминия и геометрия области расположения материалов в зоне термообработки и плавления: ■, Δ, ●, ◆ — маркировка фасет концентратора, соответствующих гелиостатам

плотность солнечного излучения должна составлять 100–480 Вт/см². Параметры солнечного потока и свойства Al₂O₃, TiO₂, MgO и титаната алюминия, учитываемые для оценки возможности плавления в солнечной печи, приведены в табл. 1. Важное значение для проведения синтеза материала имеет геометрия его расположения в зоне плавления, соответствующая параметрам области распределения лучистого потока для минимизации потерь излучения, отраженного от ванны расплава. Для плавления материалов на основе титаната алюминия геометрия полости расположения исходной шихты, скоррелированная с распределением плотности лучистого потока в фокальной зоне, схематично показана на рис. 1.

Ранее проведенные исследования, направленные на получение с помощью солнечной энергии титаната алюминия, стабилизированного добавками MgO и SiO₂, показали образование двух фаз: стабилизированного титаната алюминия и шпинели [15]. Преимущественное образование фазы на основе титаната алюминия ($T_{пл} = 1860$ °C) и примесное содержание шпинели ($T_{пл} = 2105$ °C) в количестве 3–4 % (отн.) зависели от разницы температур плавления и энергии образования соединений, а также градиентных условий синтеза в солнечной печи, когда расплав с одной стороны подвергается воздействию концентрированного солнечного излучения, а с противоположной стороны находится на водоохлаждаемой подложке. В результате перегрева расплава и кристаллизации при закалке вначале происходило образование шпинели, а затем титаната алюминия. Из-за недостаточного содержания в исходном составе MgO (5 мас. %) в целевом материале было получено примерно 3 отн. % шпинельной фазы.

Для получения керамики с наилучшими термомеханическими свойствами предполагалось синтезировать двухфазный материал, в котором титанат алюминия выполняет функцию термостойкой основы, а шпинель в количестве не менее 15 отн. % является фазой, повышающей не только термостойкость, но и прочность, как это осуществляли ранее путем создания композита из смеси титаната алюминия, муллита и шпинели, синтезированных индивидуально [16]. Для увеличения количества шпинели

ли сверх стехиометрического состава титаната алюминия и количества MgO, необходимого для его стабилизации, изменяли состав исходной шихты, повышая содержание MgO и Al₂O₃ таким образом, чтобы в целевом материале получить избыток шпинели в количестве не менее 15 отн. %. Введение дополнительного количества предварительно синтезированной шпинели считали нецелесообразным из-за трудоемкости процесса. Кроме того, материал с одновременно синтезированными двумя фазами имеет лучшие характеристики из-за проявления эффекта формирования сопряженных межзеренных границ разных фаз, что трудно достигнуть в композите, полученном механическим смешиванием отдельно синтезированных компонентов. В таком материале росту зерен фазы на основе титаната алюминия препятствует шпинельная фаза. Таким образом, устраняется негативное влияние концентрации напряжений на межзеренных границах тиалитной фазы, приводящее к ее распаду. Сконструированный двухфазный материал стабилен как за счет «выравнивания» элементарных полиэдров в структуре тиалита заменой Al³⁺ на Mg²⁺, так и за счет влияния шпинельной фазы. Кроме того, мелкозернистая структура способствует повышению прочности, что необходимо и для керамики на основе титаната алюминия.

Для получения в целевом плавленом материале размера зерна в широком диапазоне, особенно мелких фракций (≤ 40 мкм), и снижения трудоемкости операции помола до фракции мельче 20 мкм осуществляли процесс закалки расплава двумя способами. Первый способ предусматривал слив расплава в холодную воду. При таком способе скорость закалки невелика и составляет ориентировочно около 10³ град/с. Основная масса синтезированного материала (~ 80 %) была представлена сферолитами диаметром 2–4 мм, и лишь 15 отн. % составляли сферолиты диаметром менее 2 мм [17] (рис. 2, а). Размер зерен в зависимости от размера сферолитов, по данным микроструктурного анализа, составлял 120–180 мкм, содержание зерен размерами менее 40 мкм 3–8 отн. %. Второй способ заключался в сверхбыстром охлаждении расплава путем диспергирования [18]. Материал, полученный таким способом, представлял со-

Таблица 1. Свойства материалов, определяющие возможность синтеза плавлением в солнечной печи [13, 14]

Оксид	$T_{пл}$, °C	Коэффициент излучения	Теплопроводность, Вт/(м·К), при температуре, °C				Теплоемкость, кДж/(кг·°C)	Энтальпия образования, кДж/моль
			700	1100	1500	2000		
Al ₂ O ₃	2319,7±8	0,18	13	7	5	7	79101	1675 (298,15 K)
MgO	3073±13	0,28	16	8	6	9	37820,2	601,8
TiO ₂	2128	0,43–0,71 (800–1500 K)	5	3	3	–	55140,4	943,9 (298,15 K)
Al ₂ TiO ₅	1860	–	–	–	–	–	–	2604,5 (298,15 K)

бой частицы-чешуйки неправильной формы и состоял из зерен размерами 8–120 мкм (рис. 2, б). После помола чешуек и отсева на фракции порошок имел следующий зерновой состав, %:

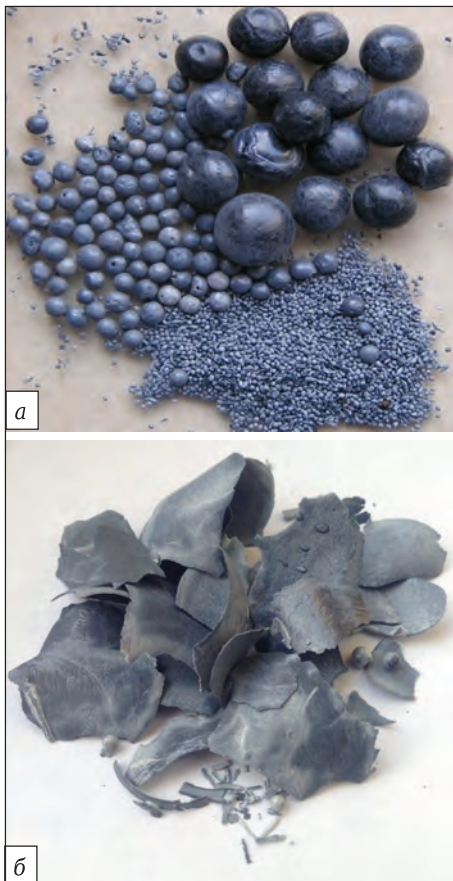


Рис. 2. Материалы на основе титаната алюминия, синтезированные в солнечной печи с охлаждением расплава: а — сливом в воду; б — диспергированием

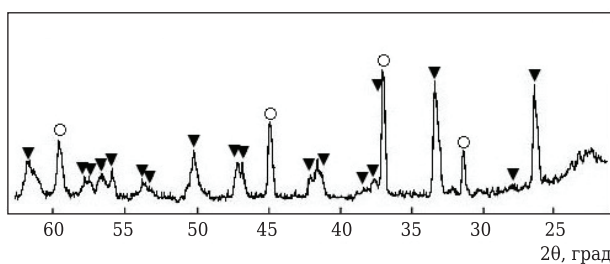


Рис. 3. Фазовый состав материала, синтезированного в солнечной печи, на основе титаната алюминия и шпинели: ▼ — $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$; ○ — MgAl_2O_4

Таблица 2. Параметры решетки фазы на основе титаната алюминия в зависимости от скорости охлаждения расплава

Параметр решетки, нм, при скорости охлаждения расплава			
$\sim 10^2$ град/с		$\sim 10^5$ град/с	
$\text{Al}_{2-n}\text{Mg}_n\text{TiO}_5$	MgAl_2O_4	$\text{Al}_{2-n}\text{Mg}_n\text{TiO}_5$	MgAl_2O_4
$a = 0,3603$	$a = 0,8142$	$a = 0,3529$	$a = 0,8046$
$b = 0,9429$		$b = 0,9432$	
$c = 0,9623$		$c = 0,9641$	

фракции 100–160 мкм 27, 63–100 мкм 18, 40–63 мкм 23, 10–23 мкм 15, мельче 10 мкм — остальное. Фракцию мельче 40 мкм отделяли седиментацией. Помол резко закаленных плавящихся материалов осуществляется значительно быстрее, чем полученных твердофазным спеканием, из-за того, что быстрая закалка обеспечивает образование множества центров кристаллизации, на которых растет зерно. Количество центров кристаллизации зародышей обратно пропорционально размеру зерна. Вследствие ограниченного времени кристаллизации не успевают пройти диффузионные процессы между зернами и возникнуть межзеренные контакты. Поэтому помол резко закаленных из расплава материалов осуществляется достаточно быстро, что целесообразно для экономии времени и уменьшения износа помольного оборудования.

Анализ фазового состава синтезированного материала показал образование двух фаз на основе титаната алюминия и шпинели (рис. 3). Параметры элементарной ячейки фаз меньше у быстро закаленного материала (табл. 2). Эффект уменьшения параметров решетки проявлялся у всех материалов, полученных сверхбыстрой закалкой под воздействием концентрированного солнечного излучения, что связано с усилением поляризации межатомных связей и их резонансным возбуждением под воздействием концентрированного солнечного излучения. По данным микроструктурного анализа, фаза на основе титаната алюминия имела характерную для анизотропных материалов вытянутую ориентированную форму зерен. Усиление анизотропии термического расширения фазы на основе титаната алюминия определялось градиентными условиями, в которых находится расплав. При закалке расплава усиливается градиент, что способствует стабилизации направленно закристаллизованной структуры. Шпинель распределялась в виде включений на межзеренных границах титаната алюминия. Этот материал был использован для изготовления керамики. Порошки из сферолитов диаметром 2–4 мм использовали для изготовления фильер прессованием при одноосном давлении 86 МПа. Тонкодисперсный порошок из быстро закаленного материала, состоящий из фракции мельче 8 мкм, применяли для формования фильер методом шликерного литья. Шликер довели до рН = 4,2. Отжиг изделий осуществляли в печи с нагревателями из хромита лантана с выдержкой при 1500 °С в течение 2 ч. Свойства фильер, полученных прессованием и шликерным литьем, приведены в табл. 3. На рис. 4 показан образец керамической фильеры, предполагаемой для использования в производстве базальтового волокна.

Прочность целевой керамики свидетельствует о хорошей спекаемости плавящихся по-



Рис. 4. Керамическая фильера из материала на основе титаната алюминия, полученного с применением солнечной энергии

Библиографический список

1. **Гаврилова, Л. Я.** Методы синтеза и исследование перспективных материалов / Л. Я. Гаврилова. — Екатеринбург : УРГУ, 2008. — С. 28–40.
2. **Ворожцов, А. Б.** Синтез мелкодисперсных металлооксидных материалов / А. Б. Ворожцов, А. С. Жуков, Т. Д. Малиновская, В. И. Сачков. — Томск : НТЛ, 2014. — С. 143–160.
3. **Trombe, F.** The production of cold by means of solarradiation / F. Trombe, M. Foex // Solar Energy. — 1957. — Vol. 1, № 1. — P. 51, 52.
4. **Литваковский, А. А.** Плавленные литые огнеупоры / А. А. Литваковский. — М. : Госстройиздат, 1959. — 308 с.
5. **Ганз, С. Н.** Плазма в химической технологии / С. Н. Ганз, А. П. Мельник, В. Н. Пархоменко. — Киев : Техника, 1969. — 176 с.
6. **Tyson, K.** Bond resonance in superconducting rapid cooled alloys: $(\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+6})_2$, $n = 1$ to 9 detected by novel local atomic enhanced XRD / K. Tyson, J. Kniec, J. V. Acrivos [et al.] // National ACS Meeting, San Diego, CA, March 2012 (poster).
7. **Гуламова, Д. Д.** Полиморфизм диоксидов циркония и гафния / Д. Д. Гуламова // Журнал неорганической химии. — 1991. — Т. 36, № 5. — С. 1127–1130.
8. **Гуламова, Д. Д.** Фазовые соотношения в тройной системе $\text{ZrO}_2\text{--MgO--Gd}_2\text{O}_3$ в зависимости от метода синтеза / Д. Д. Гуламова // Журнал неорганической химии. — 1992. — Т. 37, № 9. — С. 2099–2105.
9. **Рискиев, Т. Т.** Свойства оксидных материалов, синтезированных в солнечной печи / Т. Т. Рискиев, Д. Д. Гуламова // ДАН. — 2014. — № 2. — С. 14–19.
10. **Гуламова, Д. Д.** Использование Большой солнечной печи для термообработки расплавов высокотем-

пературных оксидов / Д. Д. Гуламова // Гелиотехника. — 1996. — № 6. — С. 12–15.

11. Солнечные высокотемпературные печи : сб. ; под ред. А. Баума. — М. : ИЛ, 1960. — 470 с.

12. **Акбаров, Р. Ю.** Характерные особенности энергетических характеристик Большой солнечной печи мощностью 1000 кВт / Р. Ю. Акбаров, М. С. Пайзуллаханов // Гелиотехника. — 2017. — № 3. — С. 17–23.

13. **Шейндлин, А. Е.** Излучательные свойства твердых материалов : справочник / А. Е. Шейндлин. — М. : Энергия, 1974. — 474 с.

14. <http://ido.tsu.ru/schools/chem/data/res/neorg/uchpos/text/simple7.html>.

15. **Азимов, С. А.** Исследование титаната алюминия, полученного в солнечной печи / С. А. Азимов, М. М. Мельник, Д. Д. Гуламова, М. Х. Саркисова // Неорганические материалы. — 1981. — Т. 20, № 3. — С. 469–471.

16. **Турдиев, Ж. Ш.** Изучение термостойкости керамических изделий для использования в стекловарении / Ж. Ш. Турдиев // Новые огнеупоры. — 2013. — № 3. — С. 157–159.

Turdiev, D. Sh. Study of the heat resistance of ceramic products for use in glassmaking / D. Sh. Turdiev // Refractories and Industrial Ceramics. — 2013. — Vol. 54, № 2. — P. 132–134.

17. **А. с. 241036 СССР, МКИ⁴ С 04 В 35/10** / С. А. Азимов, Д. Д. Гуламова, М. Х. Саркисова ; опубл. 1987.

18. **А. с. 275678 СССР, МКИ⁴ С 04 В 35/10** / Т. Т. Рискиев, Д. Д. Гуламова, М. Х. Саркисова [и др.] ; опубл. 1987. ■

Получено 12.02.18

© Д. Д. Гуламова, Х. Н. Бахронов, С. Х. Бобокулов, Ж. Ш. Турдиев, 2018 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

18th EUROPEAN CONFERENCE ON COMPOSITE MATERIALS
ECCM18
 European conference on composite materials
 24-28 June 2018
ATHENS, GREECE
 MEGARON ATHENS INTERNATIONAL CONFERENCE CENTER
www.eccm18.org
ECCM18 — 18-я Европейская конференция по композиционным материалам
 24–28 июня 2018 г.
 г. Афины, Греция