

УДК 666.016.2

**ВЛИЯНИЕ CaO НА СИНТЕЗ И МИКРОСТРУКТУРУ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ БОРАТА АЛЮМИНИЯ**

З.Ю. Усова, В.М. Погребенков

Томский политехнический университет  
E-mail: zusova@gmail.com

Осуществлен синтез бората алюминия на основе природных сырьевых материалов, изучено влияние добавки CaO на структуру и свойства материала. Было выявлено, что введение CaO в состав исходной сырьевой смеси способствует формированию игольчатых кристаллов и увеличению выхода фазы бората алюминия, а также снижению плотности материала. Показано, что двухстадийный обжиг позволяет повысить прочность образцов с добавкой CaO с сохранением низкой плотности.

**Ключевые слова:**

Борат алюминия, муллитоподобная структура, микроструктура, синтез, CaO.

**Key words:**

Aluminum borate, mullite-type structure, microstructure, synthesis, CaO.

**Введение**

Керамика на основе бората алюминия ( $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ ) представляет особый промышленный интерес благодаря схожести своих свойств с муллитом [1]. Материал обладает высоким модулем упругости, пределом прочности на разрыв, высокой окислительной и коррозионной стойкостью. Известно, что борат алюминия образует игольчатые кристаллы в присутствии жидкой фазы. Соединение обладает плотностью  $2,9 \text{ г/см}^3$  и низким коэффициентом термического расширения [2]. Материал может быть использован для изготовления технической керамики, как легковесный огнеупор, изоляционный материал в конструкциях ядерных реакторов и как упрочняющая добавка для композитов и сплавов [3].

Синтез бората алюминия из исходных оксидов, так же как и синтез игольчатого силиката алюминия (муллита), протекает с увеличением объема, что является определенной технологической трудностью при получении прочной керамики из подобных материалов, если совмещать в одну стадию синтез материала и спекание изделия. На настоящий момент процессы синтеза бората алюминия из природных веществ и влияние спекающих добавок на формирование структуры и свойств керамики на его основе слабо изучены. Однако для потенциального промышленного применения снижение себестоимости производства данного материала представляется существенным. Согласно литературным данным известно, что в некоторых случаях возможно регулирование свойств материала на основе бората алюминия путем введения добавок, таких как CaO,  $\text{Na}_2\text{O}$ , NiO, MgO [4]. Целью данной работы было осуществление синтеза бората алюминия из природных веществ и получение керамики на их основе, а также изучение влияния добавки CaO на синтез и структуру материала.

**Методики эксперимента**

Для синтеза бората алюминия использовали природный боксит, химический состав которого приведен в табл. 1, и борную кислоту («ч.д.а.»).

Также в состав образцов в качестве синтезирующей добавки был введен борат кальция в виде датолитового концентрата (АО «Бор», г. Дальнегорск, Приморский край) в количестве, эквивалентном 1 и 2 мас. % CaO. Сырьевые компоненты измельчали и смешивали в шаровой мельнице. Образцы диаметром и высотой 16 мм прессовали (пресс ПГМ-100 МГ4) при удельном давлении 125 МПа. Были приготовлены образцы со следующими молярными соотношениями  $\text{Al}_2\text{O}_3$  к  $\text{B}_2\text{O}_3$ : стехиометрическое соотношение 9:2, с избытком борной кислоты в соотношении 9:3 и с недостатком борной кислоты в соотношении 9:1.

**Таблица 1.** Химический состав боксита (Yixing, China)

Оксид	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	MgO	CaO	$\text{TiO}_2$	FeO	$\text{H}_2\text{O}$
Массовое содержание, %	78,57	3,76	0,60	0,26	2,17	0,58	14,08

Образцы обжигали в электрической печи в воздушной среде со скоростью подъема температуры  $100 \text{ град/ч}$  и с выдержкой при конечной температуре  $1300 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 2 ч. Плотность и пористость образцов были измерены методом гидростатического взвешивания с предварительным вакуумированием. Микроструктура материала была исследована с помощью сканирующей электронной микроскопии (Hitachi TM3000), содержание основных фаз определяли методом рентгенофазового анализа (ДРОН-3М) с использованием  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$  излучения.

**Результаты эксперимента и их обсуждение**

Методом рентгенофазового анализа было подтверждено наличие фазы  $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  во всех исследуемых образцах. Результаты сканирующей электронной микроскопии образцов, синтезированных при температуре  $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ , приведены на рис. 1.

Видно, что введение CaO в сырьевую смесь способствует формированию бората алюминия игольчатой формы. Эффект наиболее выражен

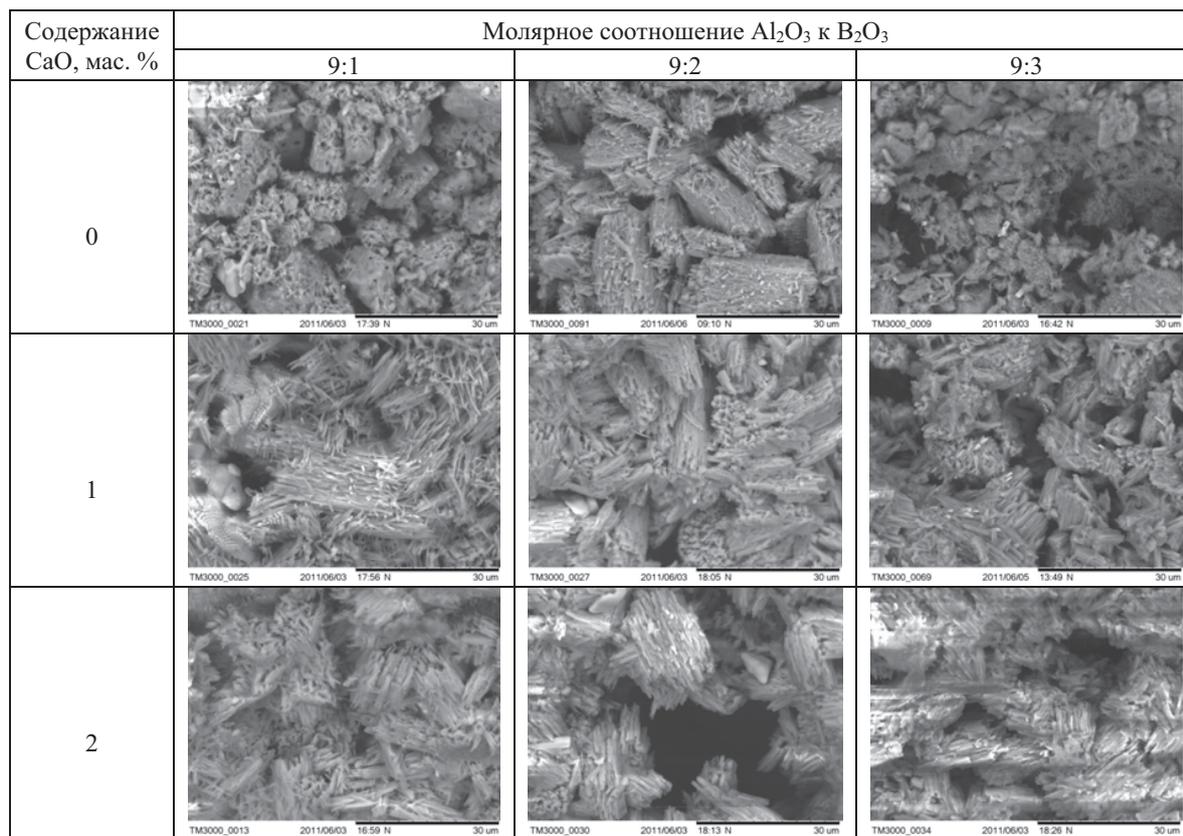
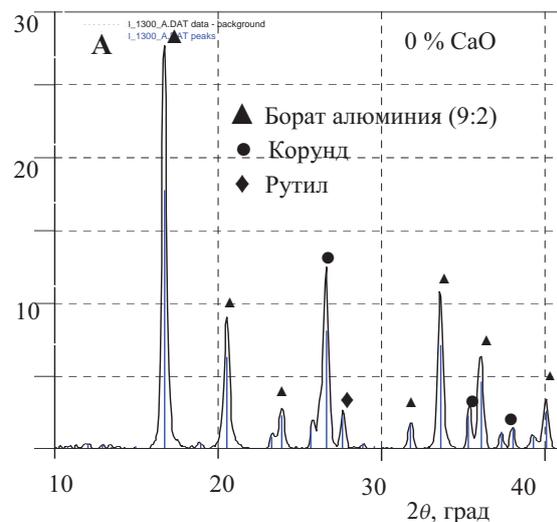


Рис. 1. Микрофотографии образцов керамики на основе бората алюминия

в составах с молярным соотношением  $Al_2O_3$  к  $B_2O_3$ , равным 9:1. Было обнаружено, что введение CaO приводит к увеличению выхода бората алюминия, что подтверждается увеличением интенсивности рефлекса бората алюминия на рентгенограммах (рис. 2, Б).

Введение CaO приводит к снижению плотности образцов с  $1,63 \pm 0,01$  г/см<sup>3</sup> (для образцов без добавления CaO) до  $1,42 \pm 0,01$  г/см<sup>3</sup>. Не выявлено существенного различия между образцами с добавкой CaO 1 и 2 мас. %. Пористость полученных образцов составляет  $50 \pm 5$  %.

Интенсивность  
 $I \cdot 10^{-2}$ , имп/с



Интенсивность  
 $I \cdot 10^{-2}$ , имп/с

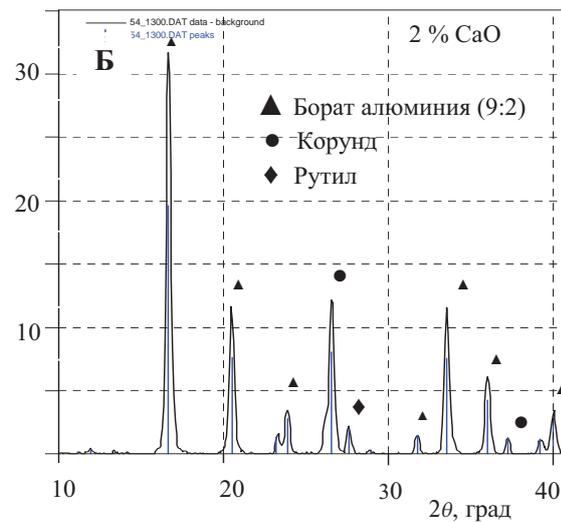


Рис. 2. Рентгенограммы составов с молярным соотношением  $Al_2O_3$  к  $B_2O_3$  9:2: А) без добавки CaO; Б) добавка CaO 2 мас. %

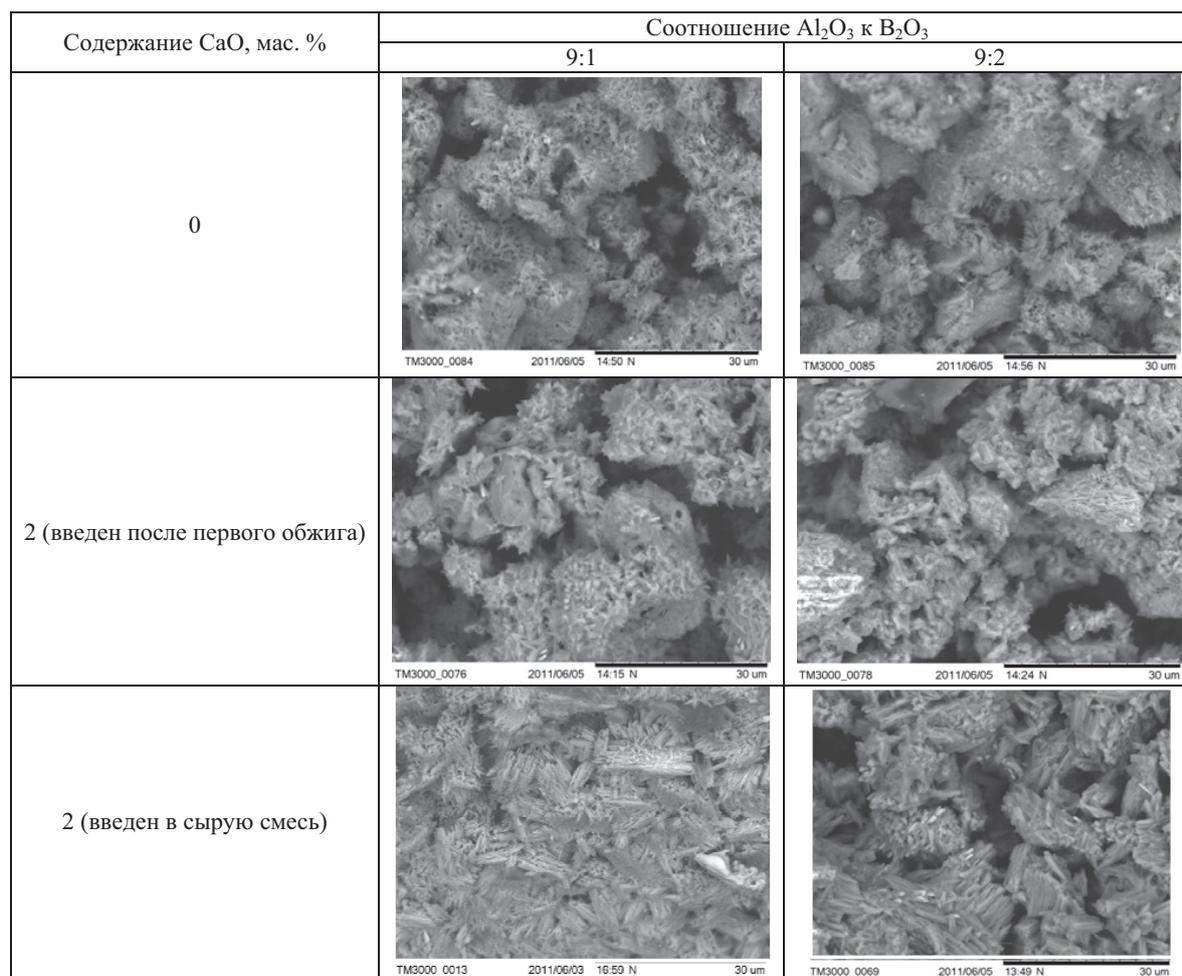


Рис. 3. Микроструктура керамики на основе бората алюминия с двухстадийным обжигом при 1100 и 1300 °С

В связи с высокой пористостью и недостаточной прочностью образцов в результате разрыхления структуры при синтезе в однократном обжиге был опробован технологический прием разнесения стадий синтеза бората алюминия и окончательного обжига изделий. Образцы после первого обжига снова измельчались, в некоторые составы вводилась спекающая добавка. Температура первого обжига была 1100 °С, температура второго – 1300 °С. Были изучены составы с CaO, введенным как в состав сырых масс, так и в спеки.

Было установлено, что введение CaO в спеки не оказывает существенного влияния на синтез бората алюминия (рис. 3), структура и свойства спеков с добавкой и без нее не имеют существенных отличий.

Показано, что введение CaO в состав сырых масс с последующим двухстадийным обжигом (с промежуточным измельчением) приводит к формированию мелкокристаллической игольчатой структуры с плотностью 1,44±0,01 г/см<sup>3</sup> и пористостью 50±5 %.

Разнесение стадий синтеза и последующего спекания образцов после промежуточного измель-

чения спеков значительно улучшило свойства керамики. Образцы с добавкой CaO, синтезированные двухстадийным обжигом, имеют прочность на 20...45 % выше, чем образцы, синтезированные и спеченные по одностадийной схеме, табл. 2.

Исходя из технологии производства изделий из керамики на основе бората алюминия, двухстадийный обжиг является предпочтительным, т. к. позволяет сформировать равномерную структуру бората алюминия на первом этапе обжига с возможностью дальнейшего получения изделия с четкой геометрией и размерами после спекания.

Таблица 2. Прочность керамических образцов на основе бората алюминия с добавкой 2 мас. % CaO, МПа

Соотношение Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> к B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Обжиг	
	Одностадийный	Двухстадийный
9:1	18,6	22,3
9:2	20,1	38,2
9:3	22,9	21,5

**Выводы**

Путем использования в составе исходной шихты природных сырьевых материалов осуществлен синтез муллитоподобной фазы игольчатой структуры в системе  $Al_2O_3$ - $B_2O_3$ . Установлено, что введение  $CaO$  в исходную шихту увеличивает выход количества бората алюминия, способствует формированию кристаллов игольчатой формы. Большая степень протекания синтеза подтверждается снижением плотности образцов с добавкой  $CaO$ .

Выявлено, что введение  $CaO$  в уже сформированную на этапе предварительного обжига структуру бората алюминия не оказывает положительного влияния на формирование игольчатой структуры. Модификация структуры добавками целесообразна на первой стадии процесса производства изделий.

Двухстадийный обжиг керамики на основе бората алюминия с добавкой  $CaO$  в состав сырьевой смеси позволяет повысить прочность образцов с сохранением пониженной плотности и игольчатой структуры.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Mazza D., Vallino M. Mullite-Type structures in the System  $Al_2O_3$ - $Me_2O$  ( $Me=Na, K$ ) and  $Al_2O_3$ - $B_2O_3$  // J. Amer. Ceramic Soc. – 1992. – V. 75. – № 7. – P. 1929–1934.
2. Gunenli E.I. Chemical Preparation of Aluminum Borate Wiskers // Powder diffraction. – 2000. – № 15. – P. 104–107.
3. Fisher M., Armbruster T. Crystal-chemistry of mullite type aluminoborates  $Al_{18}B_4O_{33}$  and  $Al_5BO_5$ : A stoichiometry puzzle // J. Solid State Chemistry. – 2011. – V. 184. – P. 70–80.
4. Siba P.R. Preparation and characterization of aluminum borate // J. Amer. Ceramic Soc. – 1992. – V. 75. – № 9. – P. 2605–2609.

Поступила 01.06.2011 г.

УДК 544.774.2

## СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ И ДИСПЕРСНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СИЛИКОФОСФАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Л.П. Борило, Т.С. Петровская\*, Е.С. Лютова, Л.Н. Спивакова

Томский государственный университет

\*Томский политехнический университет

E-mail: borilo@mail.ru

*Золь-гель методом из пленкообразующих растворов синтезированы силикофосфатные пленки и дисперсные материалы на основе системы  $SiO_2$ - $P_2O_5$ - $CaO$ . Изучены основные физико-химические процессы, протекающие в пленкообразующих растворах, а также процессы, протекающие при формировании оксидных пленок после нанесения пленкообразующих растворов на подложки и воздействия температуры. Определен фазовый состав и физико-химические свойства полученных материалов.*

**Ключевые слова:**

*Золь-гель метод, пленкообразующий раствор, тонкая пленка, силикофосфатные материалы.*

**Key words:**

*Sol-gel method, film-forming solution, thin film, silicophosphate materials.*

В настоящее время ведутся активные исследования в области синтеза функциональных керамических материалов. Это обусловлено увеличением потребностей современного рынка наукоемких разработок в новых материалах, с одной стороны, и широким спектром физико-химических и целевых свойств керамических материалов, с другой [1, 2]. В связи с этим особую актуальность приобретает золь-гель метод синтеза, т. к. обеспечивает химическую чистоту исходных компонентов, высокую степень гомогенизации продуктов на всех стадиях синтеза и позволяет снизить энергозатраты при получении материалов различных классов [3, 4].

Большинство публикаций, посвященных применению и развитию золь-гель технологии, относятся к композициям на основе кремнезема, со-

став которых постоянно расширяется. Однако физико-химические процессы, лежащие в основе каждой стадии технологии, а также свойства полученных материалов в зависимости от условий синтеза изучены не достаточно подробно, что ограничивает сферы их применения. В связи с этим цель настоящей работы заключалась в получении тонкопленочных и дисперсных материалов на основе системы  $SiO_2$ - $P_2O_5$ - $CaO$ , изучении физико-химических процессов, лежащих в основе их получения, и физико-химических свойств полученных материалов.

Для получения тонкопленочных и дисперсных оксидных материалов заданного состава использовали пленкообразующие растворы (ПОР), которые готовили на основе 96 % этилового спирта, тетроз-