

PACS numbers: 07.20.Ny, 61.10.Nz, 61.46.+w, 61.72.Ff, 81.05.Ni, 81.07.-b, 82.33.Pt

## Взаимодействие наноструктурного оксида алюминия с силикатной матрицей $Al_2O_3-SiO_2-MgO$

Т. М. Ульянова, Н. П. Крутько, Ю. В. Матрунчик, О. Ю. Калмычкова

*Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси,  
ул. Сурганова, 9,  
220072 Минск, Беларусь*

Исследовано влияние добавок нанокристаллического волокнистого оксида алюминия на структуру и свойства керамического материала, синтезированного на основе высокодисперсных природных минералов: глины, талька и промышленного глинозема, которые при отжиге выше  $1200^\circ\text{C}$  образуют кордиерит. Исследование фазового состава показало, что в процессе термообработки между матрицей и поверхностью оксидных волокон протекали твердофазные реакции с образованием муллита и алюмомагниевого шпинели, что повышало прочность композита. Установлено, что введение нанокристаллической добавки  $Al_2O_3$  в композиционную смесь порошков природных минералов и глинозема изменяло свойства композита на основе кордиерита: повышалась пористость и термостойкость керамического материала, понижалась его теплопроводность, что позволило рекомендовать полученный материал для применения в качестве термостойкой теплоизоляции в печах индукционного нагрева.

Досліджено вплив домішок нанокристалічного волокноподібного оксиду алюмінію на структуру та властивості керамічного матеріалу, який було синтезовано на основі високодисперсних природних мінералів: глини, тальку і промислового глинозему, які при відпалюванні за  $1200^\circ\text{C}$  утворюють кордієрит. Дослідження фазового складу показало, що в процесі термообробки між матрицею і поверхнею оксидних волокон відбувалися твердофазні реакції з утворенням муллиту та алюмомагнійової шпінелі, що збільшувало міцність композиту. Встановлено, що введення нанокристалічної домішки  $Al_2O_3$  у композиційну суміш порошків природних мінералів і глинозему змінювало властивості композиту на основі кордієриту: підвищувалася пористість і термотривкість керамічного матеріалу, знижувалася його теплопровідність, що дозволило рекомендувати одержаний матеріал для використання в якості термотривкої теплоізоляції в печах індукційного нагріву.

The influence of nanocrystalline fibrous alumina additives on the structure and properties of ceramic material based on cordierite matrix is investigated. The

material is synthesized from highly-dispersed natural mineral powders, i.e., clay, talc and industrial alumina, which form cordierite matrix during an annealing at temperatures higher than 1200°C. Investigation of phase composition shows that, in process of composite heat treatment, the solid-phase reactions took place, and mullite and alumina–magnesia spinel are formed between oxide fibres and matrix that results in composite-strength increase. As established, the introduction of additives of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocrystalline fibres into composition mixture of powders of natural materials and alumina raises porosity and heat resistance of composite and lowers its heat conductivity. These properties permit the use of this ceramic composite for induction-furnace isolation.

**Ключевые слова:** нанокристаллический наполнитель Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, кордиеритовая матрица, твердофазные реакции.

*(Получено 30 сентября 2006 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Для создания проницаемых и прочных керамических теплоизоляционных материалов, как правило, используют порошки различной дисперсности, выгорающие или пенообразующие добавки, а также порошки тугоплавких соединений с различными армирующими наполнителями [1, 2]. Термостойкость пористых керамических изделий зависит от состава, пористой структуры и термического коэффициента линейного расширения (ТКЛР) керамики. Поэтому в качестве исходных компонентов выбирают порошки, из которых при спекании формируется материал с низким ТКЛР, а в качестве добавок вводят порообразующие вещества [3, 4]. В других случаях для получения пористых термостойких материалов используются крупнозернистые наполнители, например, корунд и смесь тонкодисперсных порошков оксидов или гидроксидов кремния, алюминия и магния, образующих при термообработке минерал кордиерит с низким ТКЛР ( $2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ), химический состав которого соответствует формуле  $2\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ . В процессе спекания за счет различных величин ТКЛР между крупнозернистым наполнителем Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и мелкодисперсными порошками образовывались щелевидные поры [5]. Предполагалось, что такая структура будет «релаксировать» при нагревании и охлаждении, однако этот метод не позволил получить высокопористый и прочный материал, трещины при нагружении проходили по границам макропор.

Цель работы — создание пористого термостойкого композита из дисперсных порошков природных минералов, образующих при спекании кордиеритовую матрицу, и наполнителя из волокнистого наноструктурного порошка оксида алюминия, обладающего высокой пористостью и реакционной активностью. Для повышения механической прочности композита вводились волокнистые иглопо-

добные частицы наполнителя, обладающие наноструктурой, и выполняющие одновременно функцию порообразователя и центров, препятствующих развитию трещины.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения кордиеритовой матрицы приготавливали шихту из дисперсных порошков: глины Веселовского месторождения «Гранитик-Веско», талька Онотского месторождения и технического глинозема в соотношениях компонентов, соответствующих составу кордиерита. Содержание наноструктурного наполнителя в композите изменялось от 5 до 20 масс. %.

Измельченные и просеянные через сито нанокристаллические волокна  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  представляли собой порошок белого цвета с размером частиц длиной порядка 10 мкм и диаметром 1–2 мкм. Частицы порошка состояли из нанозерен оксида алюминия 40–45 нм. Насыпная плотность порошка составляла 510 кг/м<sup>3</sup>, пикнометрическая плотность — 3750 кг/м<sup>3</sup>, удельная поверхность 45–50 м<sup>2</sup>/г. Волокна получали методом пропитки гидратцеллюлозных нитей или тканей раствором хлорида алюминия с последующей сушкой и термообработкой, выполняемой по специальному режиму. Полученные оксидные волокна подвергали размолу в барабане с фарфоровыми шарами и рассеvu по фракциям [6].

Дисперсные порошки природных минералов и технического глинозема дополнительно измельчались в шаровой мельнице и перемешивались с добавленным волокнистым порошком  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Теплоизоляционный материал получали по традиционной керамической технологии, образцы формовали методом полусухого прессования из порошкообразной массы смесей, сушили и отжигали при заданной температуре в диапазоне 1250–1400°C с интервалом 50°C.

Кристаллическая и пористая структура полученных после спекания образцов исследовалась рентгенофазовым и электронно-микроскопическим методами анализа. Физико-механические и термические свойства матрицы и керамического материала: плотность, пористость, прочность при изгибе и сжатии, теплопроводность, ТКЛР и термостойкость определяли по стандартным методикам. При исследовании наноструктурного наполнителя применяли методы рентгеноструктурного анализа, а также сканирующую и просвечивающую электронную микроскопию высокого разрешения.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Технология получения керамических композиционных материалов технического назначения основана на твердофазных процессах и

фазовых превращениях, протекающих при термической обработке. Поэтому в процессе изотермического отжига образцов кордиеритовой матрицы и керамических композиционных материалов с нанокристаллическим наполнителем можно было ожидать кристаллографических превращений и образования химических соединений.

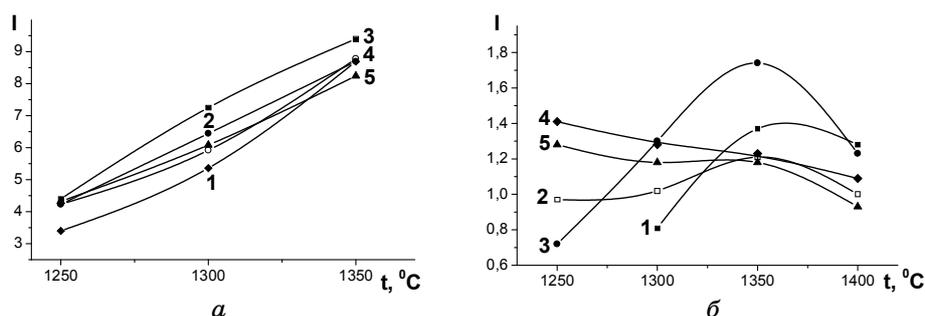
Исходный порошок глины кроме каолинита содержал также кварц и примеси щелочных и щелочноземельных оксидов в количестве 2,5–3,0%. Эти примеси не оказывали существенного влияния при температурах отжига до 1200°C. Но с повышением температуры термообработки до 1250°C образовывались легкоплавкие силикаты примесей, которые вызывали оплавление материала.

Изучение фазового состава исходной матрицы без наполнителя, отожженной при 1100°C, показало, что в ней образуется энстатит, силикат алюминия и алюмомагниева шпинель. Оксид кремния присутствовал в виде  $\alpha$ -кварца и  $\beta$ -кристобалита, глинозем сохранял свою исходную структуру  $\alpha$ -корунда. При введении в матрицу нанокристаллического наполнителя оксида алюминия в гексагональной форме ( $\alpha$ -фаза) в процессе нагревания композитов до 1200–1250°C происходило его взаимодействие с энстатитом, в результате содержание последнего уменьшалось, и возрастало количество алюмомагниева шпинели. Кроме того, реакционно-активный волокнистый порошок  $Al_2O_3$  взаимодействовал с избыточным количеством оксида кремния, образуя дополнительно фазу муллита. Повышение температуры термообработки керамической матрицы до 1250°C сопровождалось образованием кордиерита, в качестве примесей присутствовали  $\alpha$ -корунд, алюмомагниева шпинель, муллит,  $\alpha$ -кварц и  $\beta$ -кристобалит.

С увеличением содержания нанокристаллического наполнителя в композите до 20 масс.% возрастала доля алюмомагниева шпинели за счет твердофазной реакции, протекающей между введенными оксидными волокнами и оксидом магния. С повышением температуры термообработки до 1400°C шпинель взаимодействовала со свободным кремнеземом, образуя кордиерит. Поэтому введение нанокристаллического наполнителя увеличивало также содержание основной фазы керамического материала — кордиерита.

На рисунке 1 представлены изменения интегральных интенсивностей основных рефлексов, характеризующих содержание фаз в материале: кордиерита и алюмомагниева шпинели.

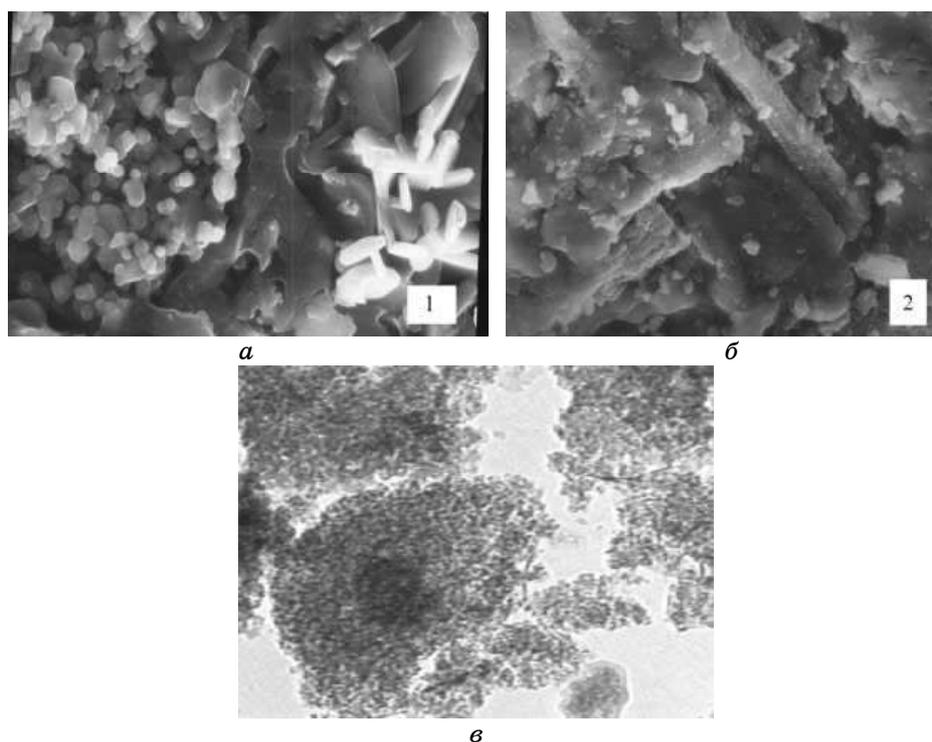
Исследование образцов матрицы и композитов методом электронной позволило установить микроструктуру матрицы и образовавшегося материала. На микроснимках видно, что кордиеритовая керамика состояла из крупных спеченных блоков с большим количеством пор размером 4–10 мкм и включениями мелких округлых частиц, а также продолговатых объектов в форме параллелепипедов, сконцентрированных в углублениях и макропорах керамики.



**Рис. 1.** Изменение интегральных интенсивностей рефлексов кристаллических фаз: кордиерита (а) и алюмомагниевого шпинели (б) в поликомпонентной керамической матрице (1) и композитах с наполнителем  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 2 — 5 масс.%, 3 — 10 масс.%, 4 — 15 масс.% и 5 — 20 масс.%.

Введенный порошок реакционно-активного оксида алюминия понижал гетерогенность материала, занимая пустоты и заполняя макропоры в кордиеритовой матрице. Мелкие частицы располагались между волокнами и на их поверхности. Благодаря особенностям наноструктуры наполнителя и его повышенной реакционной способности, при его контакте с матрицей происходили твердофазные реакции. На поверхности волокон образовывались химические соединения, что способствовало упрочнению контактов на границе матрица–наполнитель и повышению термостойкости материала при одновременном увеличении его пористости (рис. 2). На микрофотографии (рис. 2, в) показана наноструктура фрагмента волокна оксида алюминия, полученная с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения.

Изменение микроструктуры и фазового состава композиционного материала с ростом содержания наполнителя и температуры термообработки оказывали существенное влияние на физико-механические и теплофизические свойства композитов. Определение плотности и пористости материала показало, что с увеличением содержания волокнистого наполнителя от 5 до 20 масс.% происходило увеличение открытой пористости до 30–35%. Образцы, содержащие волокнистый наполнитель, обладали проницаемыми сообщающимися капиллярами. Плотность полученных композитов с увеличением содержания наполнителя уменьшалась в меньшей степени, от  $2,3 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup> у кордиеритовой матрицы до  $1,9 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup> у композита с 20 масс.% оксидных волокон. Это явление связано с тем, что, несмотря на образовавшуюся пористость, пикнометрическая плотность введенной добавки была в 1,5 раза выше, чем у матрицы. Кроме того, с повышением температуры отжига происходило плавление примесей щелочных силикатов и заполнение вязкотекучей массой мелких пор в материале.



**Рис. 2.** Микроструктура кордиеритовой матрицы (*а*) и композита с волокнистым наполнителем (*б*), отожженных при 1200°C, ув. 5000; (*в*) — фрагмент волокна, состоящий из нанозерен оксида алюминия, ув. 100000.

Изучение прочности образцов матрицы и композитов, отожженных в области температур 1250–1400°C, показали сложный ход зависимостей механических характеристик от содержания наполнителя в образцах композитов и от температуры термообработки. Максимальные значения прочности материалов достигались при температуре отжига 1350°C и наполнении матрицы 15–20 масс.%. Следует отметить, что с повышением температуры до 1400°C образцы кордиеритовой керамики без наполнителя оплавливались и теряли форму. При введении в матрицу нанокристаллического оксида алюминия активно протекали процессы взаимодействия волокон оксида алюминия с матрицей, в местах контактов образовывались муллит и шпинель, что повышало прочность и огнеупорность материала, образцы выдерживали нагревание до 1450°C.

Термостойкость композиционной керамики изучали по ГОСТ 7875-98, образцы нагревали в электропечи до 800°C, выдерживали в течение 1 часа и быстро опускали в сосуд с проточной водой при 10°C. Проведенный эксперимент подтвердил высокую стойкость

керамических композитов с нанокристаллическим наполнителем термическому удару. Образцы выдерживали без образования трещин и разрушения более 100 циклов.

#### 4. ВЫВОДЫ

Использование высокодисперсных порошков природных минералов и нанокристаллического наполнителя  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при создании композита на основе кордиеритовой матрицы способствует повышению прочности и огнеупорности материала. При введении наноструктурного наполнителя формируется сложная микроструктура, повышающая открытую пористость, термостойкость и улучшающая теплоизоляционные свойства композита. Полученная керамика выдерживает многократные смены температур, имеет величину ТКЛР  $3,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , коэффициент теплопроводности  $0,4 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$  и может быть использована в качестве футеровки печей сопротивления, а также для изоляторов индукционных печей.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Власов, Б. И. Поляк, С. А. Постников и др., *Стекло и керамика*, № 3: 15 (1999).
2. Brezny Rasto, W. R. Crace and Co., *Porous Ceramic Beads* (Пат. 532282 /США, МКИ<sup>5</sup> С 04 В 38 /00. — Conn. — № 110607. Заявл. 23.08.93. НКИ 501/80).
3. Е. М. Дятлова, Н. М. Бобкова, В. Н. Самуйлова, А. М. Гришанович и др., *Стекло и керамика*, № 12:20 (1988).
4. И. М. Бердичевский, *Стекло и керамика*, № 2: 20 (1989).
5. Е. Б. Бендовский, И. Я. Гузман, *Стекло и керамика*, № 11: 11 (2004).
6. Т. М. Ульянова, Н. П. Крутько, Л. В. Титова, *Доклады НАН Беларуси*, 46, № 4: 59 (2002).