

**FEATURES OF THERMAL DESTRUCTION OF COMPOSITIONS OF
SPODUMENE-EUCRYPTITE COMPOSITION OBTAINED BY
SOL-GEL TECHNOLOGY**

Assoc. Prof. Olena Khomenko, PhD

Department of Chemical Technology of Ceramics and Glass,
Ukrainian State University of Chemical Engineering, Ukraine
E-mail: elenahTKs@ukr.net

Assoc. Prof. Tsvetan Dimitrov, PhD

Branch Razgrad
University of Ruse "Angel Kanchev", Bulgaria
E-mail: tz_dimitrow@abv.bg

Student Oleksandra Makedonskaya

Department of Chemical Technology of Ceramics and Glass,
Ukrainian State University of Chemical Engineering, Ukraine
E-mail: jjqwertyqw@gmail.com

***Abstract:** The article is devoted to the study of glass-crystalline heat-resistant materials of the oxide system $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. These materials were obtained by the sol-gel method, which is an alternative to traditional methods of obtaining structural materials using ceramic and glass technology. In the course of research, strict parameters for obtaining these materials with a high degree of homogeneity of their structure have been worked out. However, it has been established that the stability of materials significantly depends on the conditions for their further heat treatment: despite the expected low-temperature decomposition of some components of the composition, the temperature of the irreversible transition of the material to a stable state shifts to the region of 780-800 °C. This aspect is very important for long-term storage of the intermediate product.*

***Keywords:** Sol-gel method, Heat-resistant glass ceramics, Spodumene, Eucryptite, Calcination*

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы важнейшим направлением исследований в области крупнотоннажных технологий является снижение энергозатрат на производство продукции. Керамическая отрасль занимает одно из первых мест по энергопотреблению, поскольку неотъемлемой частью любого керамического производства является высокотемпературный обжиг изделий. Поэтому вопрос интенсификации процессов спекания - один из наиболее актуальных, но, вместе с тем, - и самых сложных.

В традиционной технологии проблема интенсификации спекания керамики различного назначения решается путем введения в состав массы стеклообразующих компонентов. Такие спекающие добавки способствуют появлению жидкой фазы расплава при более низкой температуре. Они стимулируют спекание и плотно скрепляют зерна более тугоплавких компонентов. Однако большинство стеклосвязок работают при температурах свыше 1200°C, что при производстве плотноспеченных изделий все равно требует значительных энергозатрат. Кроме того, большинство стекловидных спекающих добавок способствуют повышению коэффициента температурного расширения материала и уменьшают его термостойкость. Это является недопустимым в керамике конструкционного назначения, которая эксплуатируется в жестких условиях смены температур.

Золь-гель метод получения материалов заданного состава нашел широкое применение в различных сферах химической технологии. Он обеспечивает высокую степень однородности продукта, требует относительно малых энергозатрат и прост в реализации (Semchenko G. (1997)).

Для получения стеклосвязок, потенциально применимых в составах масс конструкционной керамики, интерес представляет система $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Керамика на основе алюмосиликатов лития обладает низким коэффициентом термического расширения, что и обуславливает ее высокую термостойкость (Suzdal'tsev E.I., & Kharitonov D.V. (2004), Shabanova N.A., & Sarkisov P.D. (2004), Zaichuk A.V., Amelina A.A., Khomenko Y.S., Baskevich A.S., & Kalishenko Y.R. (2020)). К тому же, литийсодержащие стекла также являются относительно легкоплавкими. Указанное сочетание свойств делает данную систему весьма привлекательной для разработки спекающих добавок.

ИЗЛОЖЕНИЕ

С учетом указанных преимуществ стеклокерамики, получаемой в системе $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, именно данная система была выбрана в качестве объекта исследований для синтеза стекловидных композиций, пригодных в качестве спекающих добавок для конструкционной керамики.

Целью работы явилось отработать технологию производства, воспроизведения и хранения стекловидных материалов, получаемых в оксидной системе $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ золь-гель способом.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

- подобрать исходные сырьевые материалы, позволяющие осуществить усреднение оксидной композиции на молекулярном уровне;
- отработать основные параметры технологического процесса, позволяющие стабильно воспроизводить желаемый состав стеклосвязки;
- исследовать процессы деструкции при нагревании и хранении полученных стекловидных материалов с целью сохранения их свойств до введения в составы масс конструкционной керамики.

Для получения стеклосвязок был выбран этилсиликат ETC-40 ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$), который является одним из наиболее широко применимых в золь-гель синтезе (Semchenko, G. (1997)), по сравнению с другими материалами аналогичного назначения (Pat. 5320792 (1994), Pat. 105859272 (2016)).

Для введения оксидной составляющей системы были выбраны растворимые соли - $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Al}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Расчет количества компонентов осуществляли в соответствии со стехиометрическим соотношением оксидов, соответствующих составу эвкриптита $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$.

Процесс образования золя проводили при постоянном длительном перемешивании указанных компонентов в водной среде с добавлением 0,5 мас.% кислотного катализатора (10% HCl). Качество гелеобразования оценивали визуально - при нормальном ходе технологического процесса гель образовывался прозрачный и однородный. При твердении геля формировался прозрачный агломерат - будущая стеклосвязка.

Однако, данная стеклосвязка имела в своем составе высокое количество гидроксогрупп OH, что при дальнейшем введении ее в состав керамики, могло вызвать ее растрескивание или повышенную усадку вследствие дегидратации при нагревании. Поэтому перед дальнейшим применением стеклосвязки-модификатора ее необходимо было термически обработать.

Для определения характера деструкции при нагревании будущей стеклосвязки был выполнен дифференциально-термический анализ (рис.1а), а для исследования фазового состава прокаленного после 850°C стеклокомпозита – рентгенофазовый анализ (рис. 1б).

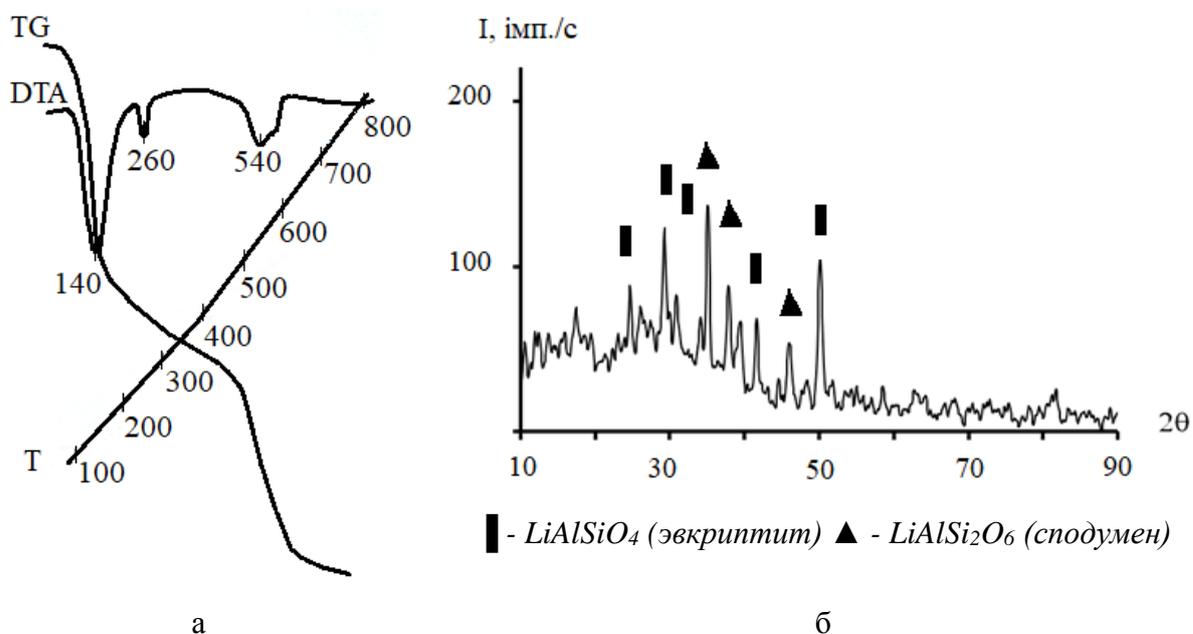


Рис. 1 Исследование стеклообразного композита:
а – термограмма, б - рентгенограмма

Из приведенной термограммы видно, что при температурах до 300°C на кривой DTA отмечается два эндоефекта, связанные с разрушением полимерных связей в составе композита, а также частичным разложением солей нитратов (выделением из них кристаллизационной воды). Еще один эндоефект обнаружен в интервале температур 490-610°C, который также сопровождается потерями массы. Возможно, именно при этих температурах удаляются нитраты из солей. И, хотя, температуры явно завышены по сравнению со справочными данными, мы объясняем это тем, что во время гелеобразования они оказались «связанными» в структуре, которую разрушить сложнее. Общие потери массы, по кривой TG, составили 67%.

Из полученной рентгенограммы видно, что фазовый состав прокаленной при 850°C стеклокомпозиции представлен стеклообразным веществом, а также хорошо идентифицируются кристаллические фазы LiAlSiO₄ (эвкрипит) и LiAlSi₂O₆ (сподумен).

Однако, применение полученного при 850°C стеклокомпозиции, имеющего в своем составе уже достаточно ярко выраженные кристаллические фазы, как стеклосвязки-интенсификатора спекания будет менее эффективным. Данные кристаллические фазы уже не будут выступать активаторами спекания, а лишь повысят прочность и термостойкость керамического материала, в который будут введены (по сути, станут не активатором спекания, а наполнителем, хотя и достаточно выгодным). Тем не менее, попытки задействовать ресурс данной стеклосвязки, как спекающей добавки, были продолжены.

Итак, явилось очевидной необходимостью термообработки геля необходимо для удаления кислотных остатков солей и ОН-групп, наличие которых может в дальнейшем привести к разрыхлению структуры керамики. Но неясной оставалась оптимальная температура данной операции, поскольку ставилась задача не только обеспечить формирование максимального количества стеклообразной фазы в составе будущей стеклосвязки, но и обеспечить ее стабильность.

Из термограммы следует, что наибольшее количество воды удаляется при температурах до 200°C. Кроме того, температуры разложения использованных солей для получения геля заданного состава стеклосвязки составили, °C: LiNO₃·3H₂O – 70 и Al₂(NO₃)₃·9H₂O – 150. Данные аргументы свидетельствовали о возможности получения стекловидного связующего материала при температурах ~ 200°C.

Однако, термообработка гелей (рис. 2а) при 180°C к получению пригодного для дальнейшего использования порошка не привела – порошок после суток нахождения на

воздухе набирал влагу, превращаясь в расслоенную жидкую массу (рис. 2b), непригодную для дальнейшей работы. И лишь термообработка при 800°C привела к стабилизации агрегатного состояния порошка (рис. 2c).

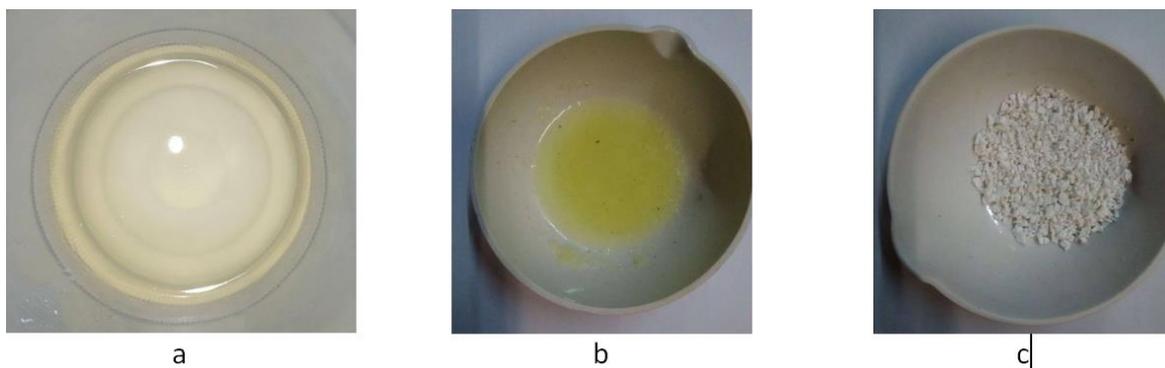


Рис. 2 Исследуемая стеклосвязка в гелеобразном состоянии (а), а также после термообработки при 180°C (b) и 800°C (c) после суток выстаивания на воздухе.

С целью изучения поведения стеклосвязки-модификатора при термической обработке и установления оптимальной температуры ее прокаливания во избежание обратимого изменения агрегатного состояния, был проведен ряд обжигов при температурах 200-800°C. Для оценки степени поглощения воды после термообработки использовали весовой метод.

Из приведенных (рис. 3) данных видно, что прирост массы менее 1% наблюдается после термообработки при 780°C, а при 800°C процесс получения стеклосвязки-модификатора в стабильном твердом агрегатном состоянии становится необратим. Кроме того, исследования подтвердили преобладание аморфной фазы в материале.

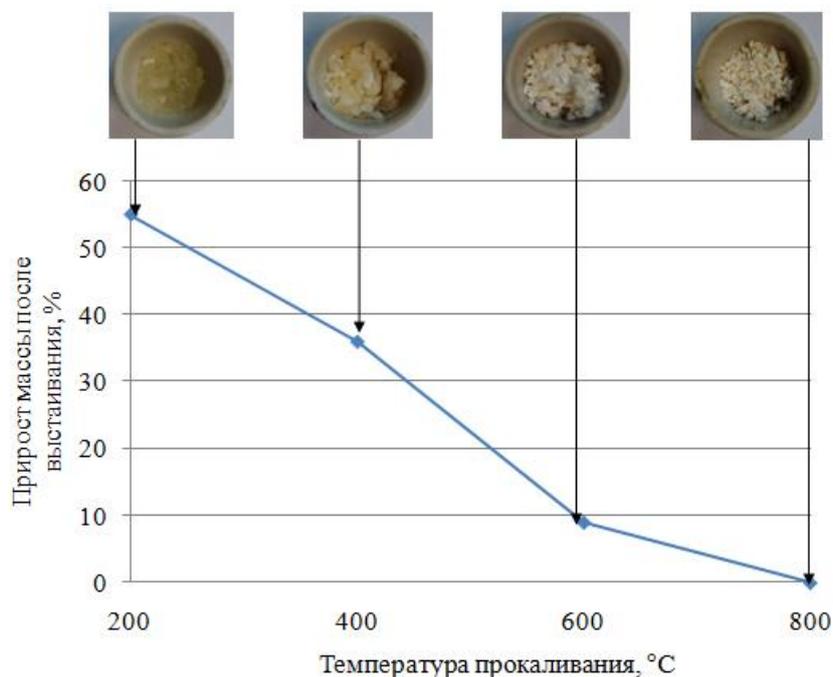


Рис. 3 Влияние температуры прокаливания на способность стеклосвязки поглощать влагу из воздуха

В прокаленном состоянии стеклосвязка-модификатор не требует специальных условий хранения в течение длительного времени. В дальнейшем она может использоваться в составах масс для изготовления различных видов керамических изделий, в том числе - и конструкционного назначения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведенных исследований отработана технология получения, воспроизведения и хранения стекловидных материалов золь-гель способом в оксидной системе $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$.

Были подобраны исходные сырьевые материалы, позволяющие осуществить усреднение оксидной композиции на молекулярном уровне. Ими являются этилсиликат ЭТС-40 как основа гелеобразования, а также растворимые соли $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Al}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Отработаны основные параметры технологического процесса, позволяющие стабильно воспроизводить желаемый состав стеклосвязки в лабораторных условиях.

Исследованы процессы деструкции при нагревании и хранении полученных стекловидных материалов с целью сохранения их свойств до введения в составы керамических масс. Установлено, что в прокаленном при температурах 780-800°C состоянии, стеклосвязка-модификатор не требует специальных условий хранения в течение длительного времени. В дальнейшем такой стекловидный материал может быть использован в составах масс для интенсификации спекания различных видов керамических изделий, в том числе и конструкционного назначения.

REFERENCES

Semchenko, G.D. (1997) *Sol-gel process in ceramic technology*. Kiev: Naukova dumka, 197 (**Оригинально заглавие:** Семченко Г.Д. Золь-гель процесс в керамической технологии. Киев: Наукова думка, 1997. 197с.)

Suzdal'tsev, E.I., & Kharitonov, D.V. (2004) *Intensified Sintering of Lithium Aluminosilicate Ceramics. Refractories and Industrial Ceramics*, 45, 2, 88-90.

Shabanova N.A., & Sarkisov P.D. (2004) *Fundamentals of Sol-Gel Technology of Nanodispersed Silica. Moskow: Akademkniga*, 208. (**Оригинально заглавие:** Шабанова Н.А., Саркисов П.Д. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема. М.: Академкнига, 2004. 208 с.)

Zaichuk, A.V., Amelina, A.A., Khomenko, Y.S., Baskevich, A.S., & Kalishenko, Y.R. (2020) *Heat-resistant ceramics of β -eucryptite composition: Peculiarities of production, microstructure and properties. Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2, 52-59.

Pat. 5320792 USA C04B 35/1 Process for the preparation of LAS ceramic sintered bodes. № 62908; st. 11.05.1993; publ.14.06.1994.

Pat. 105859272 China: C04B 35/19 (2006.01) Method for producing nanoceramics with negative expansion of LiAlSiO_4 by low temperature sintering. № CN201610309597.7A; st. 11.05.2016; publ.17.08.2016.