

УДК 666.31:549.613.4

Н. М. БОБКОВА, Н. Ф. ПОПОВСКАЯ, И. В. КАВРУС, Е. В. РАДИОН

**СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ МУЛЛИТА,
ПОЛУЧАЕМОГО МЕТОДОМ СОВМЕСТНОГО ОСАЖДЕНИЯ**

В последние годы значительный интерес вызывает синтез высокочистого муллита нетрадиционными методами (гидротермальный синтез, термическое разложение при распылении, золь-гель метод, совместное осаждение из растворов, метод реакционного спекания и т. д. [1—12]). Это обусловлено необходимостью использования муллита в новых специфических областях применения. Из высокочистого муллита получены подложки для микроэлектроники, высокочистые огнеупоры для плавки оптических стекол, высокотемпературные конструкционные материалы, защитные покрытия, композиционные материалы и др. Наибольшее внимание в литературе уделено золь-гель методу. Но этот метод очень дорогостоящий, длительный и пригоден для синтеза в небольших масштабах. Более доступному методу — совместному осаждению из растворов — посвящены лишь единичные работы, а процессы формирования муллита из полученных таким методом осадков вообще не изучались.

В данной работе с помощью ИК спектроскопии изучали процессы формирования муллита, синтезированного методом гидроксидного осаждения при различных условиях проведения реакций осаждения и при различных температурах спекания полученных осадков.

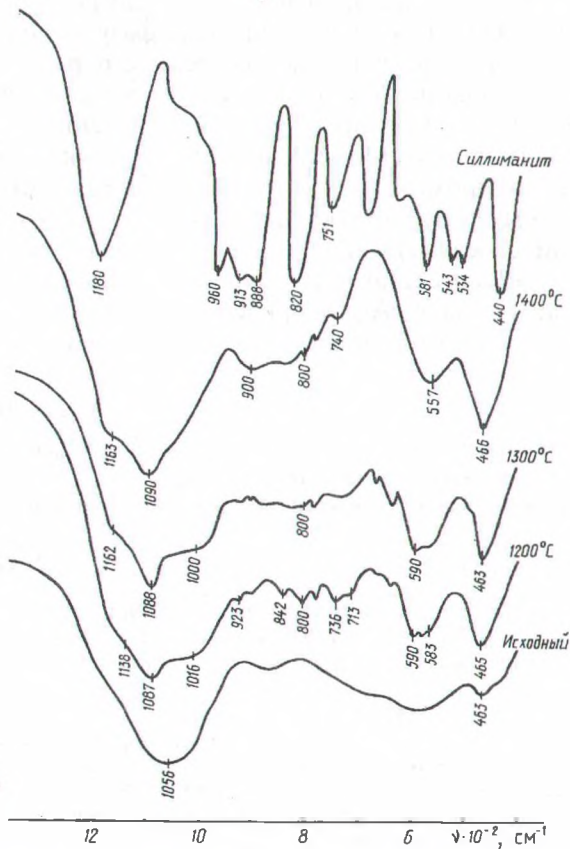
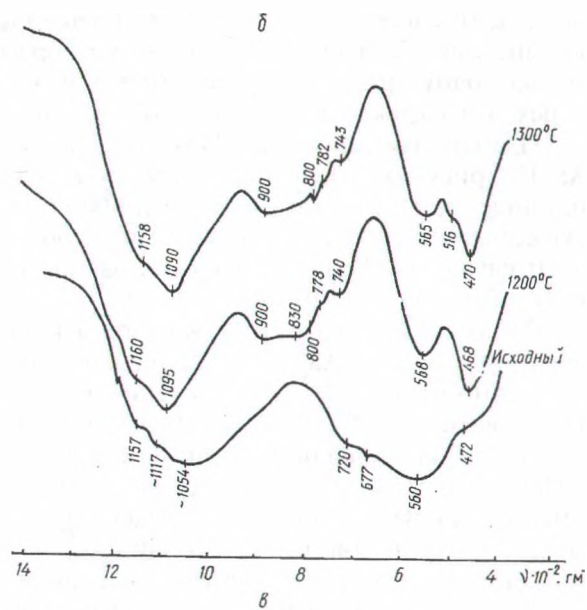
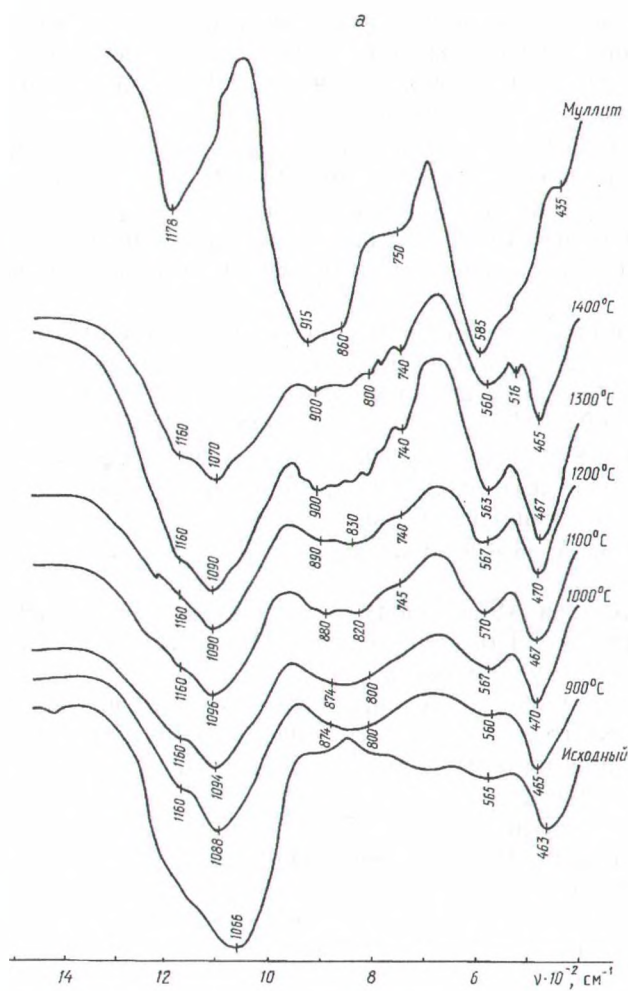
Исходными реагентами для синтеза кристаллической фазы муллита служили водные растворы солей $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ и $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ (концентрация 1 моль/л). В качестве осадителя выбран 25%-ный раствор аммиака. Количество реагентов рассчитывали таким образом, чтобы при условии полного осаждения из водного раствора получить осадки с соотношением $Al_2O_3 : SiO_2$, равным 3:2, соответствующим стехиометрическому составу муллита. Соотношение соль : осадитель задавали через определенные значения pH осаждения.

Свойства осадков гидроксидов зависят не только от pH среды, но и от порядка осаждения. Применяли как прямое, так и обратное осаждение. При прямом порядке осаждения в раствор солей вливали осадитель, при обратном — раствор солей вливали в раствор осадителя. Осаждение и старение осадков в течение 4 сут проводили при комнатной температуре. Однако при обратном осаждении выход муллита был значительно выше. Поэтому в настоящей статье приведены данные только для обратного осаждения. Различные варианты условий получения синтезированных осадков, на основе которых после термообработки высушенных порошков получены ИК спектры материалов, представлены в таблице.

Условия получения осадков

Индекс состава	pH смеси	Порядок осаждения
AS-9	6	Обратный
AS-10	7	То же
AS-11	8	»

После созревания осадки фильтровали и многократно промывали дистиллированной водой для удаления ионов Cl^- , Na^+ и NH_4^+ . Полученные осадки высушивали в сушильном шкафу при 200—210 °С до постоянной массы. Опытные порошки подвергали затем высокотемпературной обработке в электрической печи при 900—1400 °С с выдержкой при максимальной температуре в течение 1 ч. ИК спектры спеченных материалов снимали на спектрометре «Specord 75 IR».



ИК спектры поглощения: а — осадка AS-9; б — осадка AS-10; в — осадка AS-11

На рисунке, а показаны ИК спектры обожженных порошков для состава AS-9. Исходный необработанный порошок, очевидно, имеет аморфную структуру, поэтому спектр имеет вид кривой с очень плавными основными полосами поглощения (ПП) в области 1000—1200 и 450—500 см^{-1} с максимумами при 1066 и 465 см^{-1} . После термообработки порошков при 900, 1000 и 1100 $^{\circ}\text{C}$ основные ПП практически не сместились, но стали более узкими, что свидетельствует о прохождении процессов кристаллизации. Для сравнения на рисунке приведен спектр муллита.

Согласно этим данным, для муллита основные ПП находятся в областях 800—900 и 450—600 см^{-1} , кроме того, существует более слабая полоса — при 750 см^{-1} .

При дальнейшем повышении температуры обжига порошков усиливаются ПП в областях 500—600 и 800—900 см^{-1} , соответствующих мулиту. Но вместе с тем остается значительное

поглощение в областях 1060—1100 и 450—480 см⁻¹, не характерное для муллита, но присущее кремнезему. Рентгенофазовый анализ образцов, обожженных при 1200—1400 °С, фиксирует только одну фазу — муллит ($d = 3,3984; 2,5404 \text{ \AA}$). Очевидно, часть SiO₂ при обжиге переходит в стекловидную фазу, обеспечивая высокую прочность образцов.

Идентичная закономерность изменения ИК спектров образцов наблюдается и у состава AS-10 (рисунок, б). При обжиге порошков в области температур 1200 и 1300 °С растет поглощение в областях 800—900 и 500—600 см⁻¹, характерных для муллита, но сохраняются существенные ПП в областях 1050—1100 и 460—470 см⁻¹, соответствующих кремнезему. В этом случае РФА фиксирует образование при обжиге кроме муллита кремнеземистой фазы кристобалита ($d = 4,073 \text{ \AA}$).

Резко отличается от предыдущих закономерностей изменение спектров, полученных на образцах состава AS-11 после обжига при 1200—1400 °С (рисунок, в). Спектр образца, обожженного при 1200 °С в течение 1 ч, больше соответствует спектру силлиманита (набор ПП в областях 880—960, 820, 700—800 и 500—600 см⁻¹) и значительно отличается от спектра муллита. Для сравнения на рисунке приведен ИК спектр силлиманита. Рентгенографически дифрактограммы муллита и силлиманита практически идентичны, поэтому их различают именно по ИК спектрам. Однако и рентгенографически можно судить о выделении силлиманита по диагностическому пику $d = 1,83 \text{ \AA}$. После обжига при 1300—1400 °С спектр выравнивается и приближается к спектру муллита.

Таким образом, в последнем случае для состава AS-11 образование муллита идет через промежуточную метастабильную фазу — силлиманит. Появлению силлиманита способствуют более высокое значение pH среды и обратный порядок сливания.

Сравнение механизмов формирования муллита из соосажденных шихт с последовательностью образования муллита, полученного при традиционном спекании технических или традиционных материалов [14, 15], выявляет значительные отличия. В керамических материалах промежуточная стадия формирования муллита состава 3:2 — появление несовершенного муллита, по составу более близкого к соотношению 2:1, т. е. более обогащенного Al₂O₃. При соосаждении, очевидно, возможно образование муллита, обогащенного SiO₂, соответствующего составу силлиманита (отношение Al₂O₃ : SiO₂ = 1:1). Очевидно, это обусловлено тем, что часть Al₂O₃ при соосаждении остается в растворе, т. е. не полностью переходит в осадок, и это приводит к обогащению соосажденной смеси кремнеземом.

Summary

Mullite formation processes by co-precipitation method under different conditions of precipitation and different temperatures of sintering have been studied by IR-spectroscopy. It has been established that under low pH values mullite is formed with conservation of some quantity of α -Al₂O₃ and SiO₂. With pH value increasing up to 8 mullite is formed through a metastable phase — silimanite.

Литература

1. Lewis C. F. // Mater. Eng. 1987. Vol. 104, N 4. P. 49—53.
2. Каванами Т. // Когэ дзайге, Eng. Mater. 1987. Vol. 35, N 16. P. 176—181.
3. Pask J. A., Zhang X. W., Tomsia A. P., Yoldas B. E. // J. Amer. Ceram. Soc. 1987. Vol. 70, N 10. P. 704—707.
4. Inoue M., Kominaami H., Inui T. // J. Amer. Ceram. Soc. 1996. Vol. 79, N 3. P. 793—795.
5. Получение сложной оксидной керамики: А. с. 251463 Японии: МКИ⁵ С 04 В 35/00.
6. Получение керамики на основе муллита и диоксида циркония с высокими прочностью и вязкостью разрушения: А. с. 274560 Японии: МКИ⁵ С 04 В 35/18.
7. Rahaman M. N., Jeng D.-Y. // Sinter. Adv. Ceram.: Proc. Int. Symp., Cincinnati, Ohio, May 2—5, 1988. Westerville. 1990. P. 753—766.
8. Gragl-Madsen L., Daugaard Ch., Engell J. et al. // Silicat. Ind. 1990. Vol. 55, N 9—10. P. 247—257.
9. Karuri N., Rai K. N., Upadhyay G. S. // Ceram. Ind. Int. 1995. Vol. 105, N 1114. P. 12—16.
10. Способ получения реакционноспеченной керамики на основе муллита (SIALOX-M): А. с. 2055046 Россия: МКИ⁶ С 04 В 35/185.
11. Гарбух А. М., Скородумова О. Б., Семченко Г. Д., Вернигора К. П. // Стекло и керамика. 1996. № 1—2. С. 27—29.
12. Способ получения реакционноспеченной керамики на основе муллита (OXSAISOX-M): А. с. 2055050 Россия: МКИ⁶ С 04 В 35/185.
13. Плюснина И. И. Инфракрасные спектры силикатов. М., 1967.
14. Павлов В. Ф., Митрохин В. С. // Тр. науч. исслед. ин-та строит. керамики. 1979. С. 30—52.
15. Грум - Гржимайло О. С. // Тр. НИИСтройкерамики. М., 1975. № 40—41. С. 79—116.