
По материалам доклада на Третьей Российской конференции с международным участием “Стекло: наука и практика” GlasSP2021, Санкт-Петербург, 13–17 сентября 2021 г.

СИНТЕЗ МУЛЛИТСОДЕРЖАЩЕЙ КЕРАМИКИ В СРЕДЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ

© 2022 г. В. В. Шеховцов¹, *, Н. К. Скрипникова¹, О. Г. Волокитин¹, Р. Е. Гафаров¹

¹*Томский государственный архитектурно-строительный университет,
пл. Соляная, 2, Томск, 634003 Россия
e-mail: shehovcov2010@yandex.ru

Поступила в редакцию 13.12.2021 г.

После доработки 05.03.2022 г.

Принята к публикации 07.06.2022 г.

В данной работе показана возможность синтеза муллитсодержащей керамики из алюмосиликатного расплава, полученного на основе бёмита ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и каолина ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) в условиях энергии термической плазмы. Методами рентгенофазового анализа, оптической и сканирующей электронной микроскопии изучена морфология, фазовый и химический состав полученной муллитсодержащей керамики. Установлено, что продукты плавления характеризуются нитевидно-игольчатой формой кристаллов муллита ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), при этом на поверхности при остывании расплава формируются центры рекристаллизации вторичного муллита, пронизывающие участки стеклофазной области, в которой связи Si–O в кремнекислородных тетраэдрах аморфной фазы аналогичны связям α - SiO_2 .

Ключевые слова: муллит, керамика, расплав, низкотемпературная плазма

DOI: 10.31857/S0132665121100619

ВВЕДЕНИЕ

Интенсивное развитие новых технологий получения керамических композиционных материалов [1, 2] связано с потребностью в продукте, обладающем высокой прочностью, износостойкостью и жаропрочностью, а также стабильными механическими и теплофизическими свойствами при резко меняющихся температурах. К одному из видов перспективной керамики, отвечающих всем заданным свойствам, относится муллитсодержащая керамика. Обширная сырьевая база для получения муллита предопределяет разнообразие способов его синтеза. Известны работы [3, 4], где исследуется возможность использования природного алюмосиликатного сырья (огнеупорные глины, каолины, силикаты и гидраты глинозема) и техногенных продуктов (технический глинозем, электрокорунд, микрокремнезем). Проведенные ранее исследования [5–7] показывают возможность использования муллита в качестве жаропрочного и фрикционного материала в подложках микросхем, защитных покрытиях и композиционных материалах на основе стекол, фарфора, керамики, полимеров, повышая их механическую прочность.

Основным условием для получения муллита является наличие высоких температур (1100–1300°C). В качестве альтернативного источника нагрева неметаллических тугоплавких материалов на сегодняшний день все больше применяют энергию низкотемпературной плазмы [8, 9]. Высокая концентрация тепловой энергии ($\geq 5000^\circ\text{C}$) позволяет получать на выходе гомогенные продукты плавления за короткий период времени. В связи с этим целью данной работы является установление экспериментальным путем возможности получения муллитсодержащих продуктов плавления в среде низкотемпературной плазмы, проведение оценки изменения фазового состава и формирования структуры кристаллов муллита в общей массе керамической матрицы.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве исследуемых материалов выбраны материалы природного происхождения, а именно бёмит ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и каолин ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Исследуемые материалы относятся к группе природных алюмосиликатов. В обоих случаях морфология частиц характеризуется высокоразвитой поверхностью, что отображается наличием группы (ОН) и кристаллической связанной воды в составе. Если классифицировать частицы по структурному признаку, то частицы бёмита представлены агломератами глинозема (до 50 мкм), а частицы каолина – слоистым силикатом (до 60 мкм). На основе исследуемых материалов изготавливалась шихта, где к бемиту добавлялся каолин в весовом соотношении 70/30 мас. %.

Для проведения экспериментальных исследований материалы проходили подготовку (гомогенизация, грануляция) с целью получения однородной компонентной шихты. На первом этапе материалы выделенной фракции 20–40 мкм смешивались по вышеприведенному соотношению и помещались в стальную емкость объемом 1 л, где с использованием верхнеприводной мешалки (Stegler MV-6, Китай) в течение 15 мин осуществлялась гомогенизация порошка при скорости вращения 800 об./мин. Для исключения разлета мелкодисперсных частиц от газодинамического напора плазменной струи, полученная компонентная шихта гранулировалась через лабораторное сито с размером ячейки 5 мм. В качестве связующего использовался 8% водный раствор жидкого стекла (ГОСТ 13078-81). Влажность порошковой смеси не превышала 10%.

Для плавления приготовленных составов использовалась электроплазменная установка для получения силикатных расплавов. Накопленный опыт [8] показывает, что оптимальные условия реализации среды низкотемпературной плазмы достигаются при следующих параметрах: сила тока 210 А, напряжение 110 В, расход плазмообразующего газа (воздух) 0.7 г/с. Расчетная среднemasовая температура плазменной струи при таких условиях составляет $\sim 5400^\circ\text{C}$, что позволяет производить эффективное плавление 100 г материала за 3 мин.

Для изучения фазового состава и структуры кристаллов полученного продукта плавления было использовано следующее оборудование: рентгеновский дифрактометр Shimadzu XRD 6000 (Япония); система с электронными и сфокусированными пучками Quanta 200 3D (США); стереоскопический микроскоп МБС-100Т Биолаб с цифровой камерой Levenhuk V1400 Plus (Россия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

После экспериментальных исследований полученный продукт плавления проходил визуальную оценку. Было обнаружено, что на поверхности продуктов плавления образуются радиально-лучистые сферолиты, очевидно выступающие центрами рекристаллизации вторичного муллита. На рис. 1а показаны оптические изображения поверхности и поперечного шлифа продукта плавления в точке генерации центров рекристаллизации муллита, формируемых при скорости остывания $2.5^\circ\text{C}/\text{с}$. Как можно наблюдать, охлаждение приводит к двухзонному формированию структуры с яркими

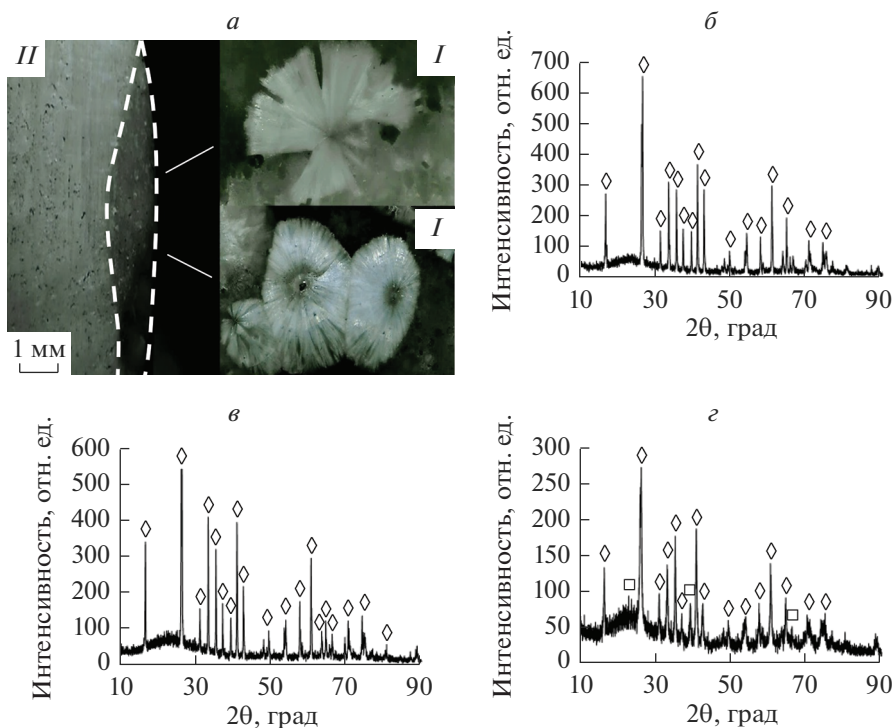


Рис. 1. Фазовый состав: оптические фотографии центров зарождения рекристаллизации муллита (*I*) и поперечного шлифа продукта плавления (*II*) с указанием границы раздела фазы (*a*); дифрактограммы с различных участков продукта плавления: \diamond , $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, \square , α -кристоболит (*б–з*).

границами раздела фаз. В частности, образуются дополнительные центры рекристаллизации муллита (диаметр ≤ 100 мкм), из которых выходят нитевидно-игльчатые кристаллы муллита, пронизывающие участки стеклофазной области. В процессе плавления (при температурах расплава ~ 1450 – $1500^\circ C$) образуются области, соответствующие группам AlO_6 , AlO_4 и SiO_2 , являющимся зародышами вторичного муллита, обладающего большой стабильностью [9]. Поперечный шлиф показал, что в характерных областях формируются каплевидно-волокнистые структуры, проникающие вглубь продукта плавления. Диаметр и глубина таких областей достигают не более 4 и 1 мм соответственно.

Если рассматривать систему массопереноса в системе “жидкость–кристалл”, то рост кристаллов осуществляется в локальных областях, где температурный градиент в расплаве составляет ~ 400 – $500^\circ C$. В данном случае рост кристаллов обусловлен температурными флуктуациями вблизи границ раздела фаз, особенно где концентрация SiO_2 преобладает. Вектор роста волокнистых кристаллов муллита будет направлен от сердцевины в сторону формирования радиально-лучистых сферолитов.

Фазовый состав исходных материалов, использованных для приготовления составных шихт, представлен: бемитом – скрытокристаллической модификацией $\gamma-Al_2O_3$; каолином – кристаллическими фазами кварца $\beta-SiO_2$, каолинитом $Al_4(OH)_8$ и гематитом $Fe(OH)$. Из особенностей плавления материалов в среде низкотемпературной плазмы стоит отметить, что образование первичного эвтектического расплава и рас-

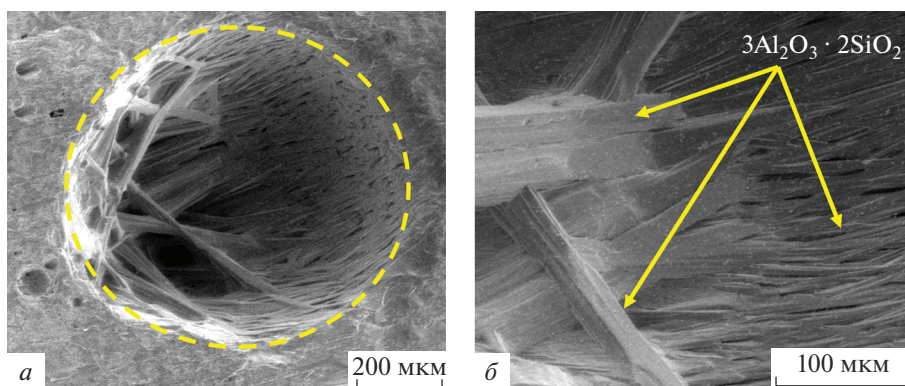


Рис. 2. Микрофотографии поперечного шлифа, полученного муллитсодержащего продукта: микропора в продукте плавления (*a*); нитевидно-игольчатые кристаллы муллита (*b*).

творение оксидов в нем протекает одновременно. Это достигается высокой концентрацией энергии в плазменной струе, что позволяет образовать гомогенный расплав за счет понижения вязкости. Таким образом, фазообразование при рассматриваемом процессе плавления будет одностадийным; в сравнении с традиционным технологическим процессом получения муллита будут отсутствовать первичные и вторичные ступени образования муллитообразующих фаз, за счет одновременного двустороннего диффундирования Al^{3+} и SiO_4 через жидкую фазу при образовании первичного расплава. На рис. 1б–г представлены результаты рентгенофазового анализа с различных участков продуктов плавления (*I–II*). Первый участок относится к радиально-лучистым сферолитам, второй – к основной массе продукта плавления. Для верификации результатов рентгенофазового анализа для участка *II* проводились два измерения для двух участков вдали друг от друга.

Проведенный качественный рентгенофазовый анализ показывает, что полученный продукт плавления, независимо от участка исследования, характеризуется высоким содержанием муллитовой фазы ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), в частности, выделены области 31.3° – 42.7° и 53.1° – 75.3° , относящиеся к средней интенсивности $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Основная интенсивность муллитовой фазы описывается дифракционными максимумами, соответствующими углам 16.4° и 26.2° , что согласуется с результатами работ [10–12]. Из особенностей можно отметить, что в области формирования центров рекристаллизации вторичного муллита (рис. 1з) присутствуют аморфизированный кварц и α -кристобалит, данные результаты согласуются с работой [13].

В результате углубленного изучения структуры основного кристаллического каркаса керамической матрицы материала было установлено, что он состоит из нитевидно-игольчатых волокон $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, формирующих сетчатый каркас (рис. 2). Относительный диаметр нитевидно-игольчатых кристаллов варьируется от 2 до 37 мкм. Также отметим, что присутствуют закрытые поры внутри каркаса в количестве $4.3 \pm 0.4\%$. Проведенный EDX анализ с поверхности продукта плавления свидетельствует о содержании $\text{Al} \sim 35.3 \pm 0.75$, $\text{Si} \sim 20.6 \pm 2.41$, $\text{O} \sim 39.1 \pm 1.56$ мас. %. Данные результаты констатируют выполнение соотношения $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 3 : 2 \pm 0.23\%$, что согласуется с результатами рентгенофазового анализа (рис. 1).

Полученные результаты в рамках технологических основ высокотемпературного синтеза муллитсодержащих продуктов с развитой структурной матрицей позволяют сделать следующие заключения: синтезируемые продукты плавления на основе беми-

та и каолина в среде термической плазмы со среднемассовой температурой $\sim 5400^\circ\text{C}$ характеризуются нитевидно-игольчатой формой кристаллов муллита $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. При этом геометрия пространственного распределения кристаллов основывается на плотной сетчатой структуре, проникающей по всему объему полученного продукта плавления; при остывании расплава (скорость $2.5^\circ\text{C}/\text{c}$) на поверхности продукта плавления формируются радиально-лучистые сферолиты, которые являются центрами рекристаллизации вторичного муллита. Данные объекты формируются в обогащенных участках аморфизированным кварцем и α -кristобалитом; высокая температура газовой среды (плазма) позволяет реализовать процесс одновременного двустороннего диффундирования Al^{3+} и SiO_4^4 через жидкую фазу, рост нитевидных кристаллов протекает за счет перегретой жидкой фазы на этапе нестационарного теплопереноса в конденсированной фазе.

Работа выполнена при поддержке государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ FEMN-2020-0001 и гранта Президента РФ МК-66.2022.4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cui K., Zhang Y., Fu T., Wang J., Zhang X. Toughening mechanism of mullite matrix composites: a review // *Coatings*. 2020. V. 10. № 7. P. 672.
2. Кайракбаев А.К., Абдрахимов В.З., Абдрахимова Е.С. Синтез композиционного теплоизоляционного материала на основе жидкого стекла и солевых отходов производства алюминия // *Стекло и керамика*. 2018. № 3. С. 30–33.
3. Abdullayev A., Zemke F., Gurlo A., Bekheet M.F. Low-temperature fluoride-assisted synthesis of mullite whiskers // *RSC Advances*. 2020. V. 10. № 52. P. 31 180–31 186.
4. Руми М.Х., Ирматова Ш.К., Файзиев Ш.А., Зуфаров М.А., Мансурова Э.П., Уразаева Э.М., Арушанов Г.М. Исследование процессов муллитизации в плавленых материалах на основе каолининовой глины и отходов производства // *Стекло и керамика*. 2020. № 7. С. 8–12.
5. Halder K., Paul B.K., Roy D., Bhattacharya A., Das S. High-K tungsten-mullite composite for electronic industrial application: Synthesis and study of its microstructure, phase behavior and electrical properties // *J. Materials Science: Materials in Electronics*. 2015. V. 26. № 2. P. 1172–1180.
6. Fournier V., Quet A., Meillot E., Ageorges H. Plasma spraying of mullite and pore formers for thermal insulating applications // *Surf. Coat. Technol.* 2021. V. 406. P. 126744.
7. Дембовска Л., Пундиене И., Баяре Д., Буманис Г. Влияние отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ на структуру, свойства и термическую стойкость геополимерных огнеупорных материалов // *Стекло и керамика*. 2018. № 3. С. 34–40.
8. Абзаев Ю.А., Волокитин Г.Г., Скрипникова Н.К., Волокитин О.Г., Шеховцов В.В. Исследование процессов плавления кварцевого песка с помощью энергии низкотемпературной плазмы // *Стекло и керамика*. 2015. № 6. С. 44–46.
9. Косенко Н.Ф., Филатова Н.В., Пимков Ю.В. Кинетика твердофазного синтеза муллита из активированных прекурсоров // *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология*. 2016. Т. 59. № 1. С. 36–38.
10. Матвеев В.А., Майоров Д.В., Кондратенко Т.В. Синтез муллита на основе алюмо- и кремнекислородного продуктов сернокислотной переработки нефелина // *Стекло и керамика*. 2019. № 12. С. 31–36.
11. Морено А.К., Ломбарди М.Б., Сиан А.Н. Получение и квантификация муллита высокой степени чистоты при 1600°C из каолининовой глины и кальцинированного глинозема // *Новые огнеупоры*. 2015. Т. 1. № 8. С. 24–30.
12. Яроцкая Е.Г., Федоров П.П. Муллит и его изоморфные замещения обзор // *Конденсированные среды и межфазные границы*. Т. 20. № 4. С. 537–544.
13. Морозова Л.В. Условия получения нанопористой керамики на основе муллита // *Физ. и хим. стекла*. 2021. Т. 47. № 2. С. 201–208.