

УДК 549.057

СИНТЕЗ МУЛЛИТА ИЗ РАСТВОРА В РАСПЛАВЕ

© 2019 г. В. А. Маслов¹, В. В. Воронов¹, Л. Д. Исакова², Е. Г. Яроцкая¹, П. П. Федоров¹, *

¹Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, ул. Вавилова, 38, Москва, 119991 Россия

²Научный центр волоконной оптики Российской академии наук, ул. Вавилова, 38, Москва, 119991 Россия

*e-mail: ppfedorov@yandex.ru

Поступила в редакцию 15.02.2019 г.

После доработки 16.04.2019 г.

Принята к публикации 20.04.2019 г.

Исследовано фазообразование муллита при перекристаллизации из раствора-расплава высокоглиноземистой керамики. Использование флюсов, содержащих щелочные металлы, приводит к кристаллизации соответствующих алюмосиликатов. Положительный результат получен при использовании в качестве растворителя расплава $PbO-V_2O_5$, причем муллит растворяется в нем инконгруэнтно.

Ключевые слова: муллит, раствор-расплав, кристаллизация, алюмосиликаты, кремнезем, ванадат свинца

DOI: 10.1134/S0002337X19100099

ВВЕДЕНИЕ

Муллит – аналог редкого природного минерала, высокотемпературная фаза переменного состава, образующаяся в системе из оксидов алюминия и кремния [1–7]. Химическая формула муллита может быть записана как $Al[Al_xSi_{2-x}O_{5.5-0.5x}]$, где $x = 0.17–0.59$. В ромбической структуре муллита имеет место чередование связанных вершинами тетраэдров SiO_4 и AlO_4 , а также присутствуют колонки из октаэдров AlO_6 , связанных ребрами.

Муллит – единственный алюмосиликат, устойчивый при высоких температурах, и важнейший технический материал. Муллит входит в состав огнеупорной и кислотостойкой керамики, используется в качестве покрытий и катализаторов. Нитевидные и игольчатые кристаллы муллита используются в различных композиционных материалах с участием стекол, фарфора, керамики, полимеров, а также металлокерамики.

Фазовая диаграмма системы $Al_2O_3-SiO_2$ изучалась многократно [8, 9]. Фаза муллита имеет ширину около 3 мол. %, причем ее равновесный состав смещается при понижении температуры в область меньших содержаний алюминия. Температурная область термодинамической устойчивости фазы муллита 1890–932°C. Низкотемпературная упорядоченная фаза – силлиманит Al_2SiO_5 – при 1200°C разлагается на высокотемпературный муллит и SiO_2 . Характер плавления муллита был предметом многочисленных дискуссий. Можно констатировать, что при нормальном давлении он является промежуточным между конгруэнтным и инконгруэнтным и соответствует окрест-

ности точки бифуркации фазовой диаграммы [10]. Практическая устойчивость муллитовой фазы выходит далеко за границы термодинамической устойчивости. Распад муллита чрезвычайно заторможен, и эта фаза практически устойчива при температурах ниже эвтектоидного равновесия (932°C).

При синтезе муллита большое значение имеют минерализаторы, которые обеспечивают появление жидкой фазы и оказывают значительное влияние на вязкость и структуру расплава, а также, соответственно, и на характеристики конечного продукта. Влияние минерализаторов на степень муллитизации в стехиометрических составах SiO_2-AlO_3 увеличивается в ряду: $TiO_2-NaCl-CaCO_3-MnO_2-LiCl-MgCO_3-LiF$. Добавка LiF при 1400°C приводит к синтезу 100% муллита. Габитус кристаллов муллита зависит от введенного в шихту минерализатора.

В основном получают керамику, поликристаллы, нитевидные кристаллы муллита. Выращивание объемных монокристаллов муллита из расплава затруднено высокой температурой плавления, высокой вязкостью и низкой теплопроводностью расплава [11]. Имеются единичные сообщения о синтезе муллита методами Вернейля [12], Чохральского [5] и холодного тигля (индукционный нагрев) [13].

Монокристаллы муллита, легированные *d*-элементами (Cr, V, Mn и др.), представляют интерес в качестве материалов фотоники, поэтому исследование возможности кристаллизации муллита при низких температурах с использованием рас-

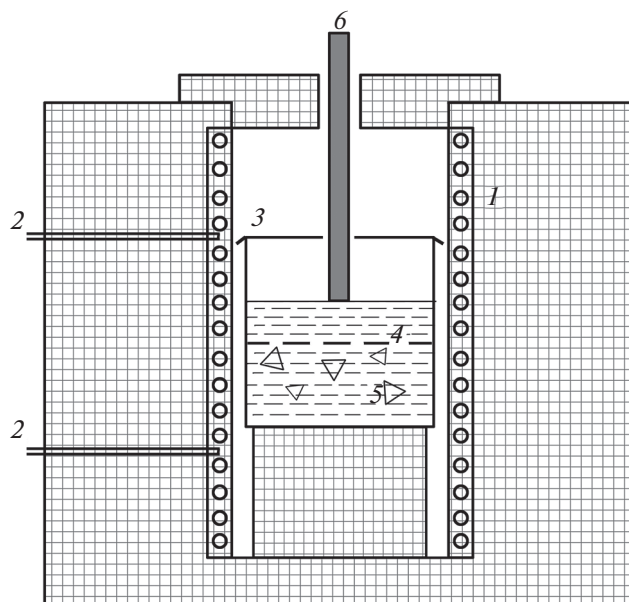


Рис. 1. Схема установки для перекристаллизации: 1 – нагреватели из фехрала диаметром 6 мм, 2 – термопары марки ТПР, 3 – стакан платиновый с крышкой диаметром 120 мм, наполненный флюсом, 4 – сетка платиновая с ячейками, 5 – исходная шихта, 6 – теплопровод платиновый.

твор-расплавного метода представляется весьма актуальной проблемой.

Целью настоящей работы является исследование фазообразования при взаимодействии муллита с различными расплавами, используемыми в качестве флюсов при раствор-расплавной кристаллизации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных компонентов, перекристаллизуемых в условиях градиента температуры, использовались стандартная муллитокремнеземистая (МКР) керамика (содержание Al_2O_3 около 60 мол. %) производства ООО Огнеупоры (г. Домодедово) и профилированный сапфир, полученный методом Степанова (г. Обнинск). В качестве растворителей использовали оксидные составы, применяемые при кристаллизации алюмосиликатов [14], а именно: LiVO_3 , $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, $\text{K}_2\text{W}_2\text{O}_7$, $\text{PbO-V}_2\text{O}_5$ (реактивы V_2O_5 квалификации “ос. ч.”, PbO “х. ч.”, MoO_3 и WO_3 “ч. д. а.”, K_2CO_3 “х. ч.” и Li_2CO_3 “ч. д. а.”).

Исследование растворимости керамики МКР и Al_2O_3 в растворах-расплавах проводилось в платиновом тигле объемом 50 мл. Керамика и сапфир вырезались в виде брусочков или стержней длиной 20–25 мм, которые могли опускаться в расплав высотой 10–12 мм и извлекаться в процессе растворения. Тигли с исходными реагента-

ми помещали в изотермические условия – в печь сопротивления, регулируемую с точностью 0.1°C , и выдерживали при температуре 970°C в течение 10–18 ч, после чего расплав сливался, а продукты кристаллизации отмывались в 25%-ной азотной кислоте (флюсы $\text{PbO-V}_2\text{O}_5$, LiVO_3) или воде (флюсы $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, $\text{K}_2\text{W}_2\text{O}_7$).

На рис. 1 приведена схема двухзонной печи сопротивления, которая была использована для изучения растворимости керамики МКР в растворах-расплавах и может быть применена для перекристаллизации муллита в условиях градиента температуры.

Использованная методика аналогична той, которая применялась для получения монокристаллов изумруда раствор-расплавным методом [15].

Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре BrukerD8 Advanced, излучение $\text{CuK}\alpha$. Рентгенограммы интерпретировали с использованием базы данных JCPDS.

Микрофотографии получали на сканирующем электронном микроскопе JSM-5910LV, JEOL, ускоряющее напряжение 20 кВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным РФА, фазовый состав керамики МКР – смесь муллита и сапфира (рис. 2). При растворении муллитовой керамики в выбранных растворах-расплавах поверхность растворяемых образцов в той части, что погружена в расплав, и особенно в приповерхностной области уже через 2–3 ч покрывается корочкой из кремнеземистых фаз (табл. 1). Образующаяся корочка блокирует поверхность и тормозит процесс растворения. Образующаяся на растворяемой керамике корочка из кристаллических фаз представляет собой смесь тридимита и кристобалита. Примечательно, что в первую очередь образуются не альфа-кварц, а тридимит и кристобалит (рис. 3). Замечено, что использованная температура кристаллизации соответствует термодинамической устойчивости тридимита, а кристобалит является метастабильной фазой [16]. Во всех щелочных растворах-расплавах растворяемая керамика покрывается корочкой, представляющей собой смесь щелочных алюмосиликатов – сподумена и альбита (полевого шпата) (рис. 4). Таким образом, установлено, что стандартная керамика МКР растворяется во всех исследуемых растворах-расплавах инконгруэнтно и для получения алюмосиликата необходимо обогащение растворов-расплавов оксидом алюминия. Подобное инконгруэнтное растворение наблюдается у многих сложных по составу алюмосиликатов, в частности у изумруда [15]. Для кристаллизации подобных алюмосиликатов необходимо использование составов флюсов, обогащенных алюминием.

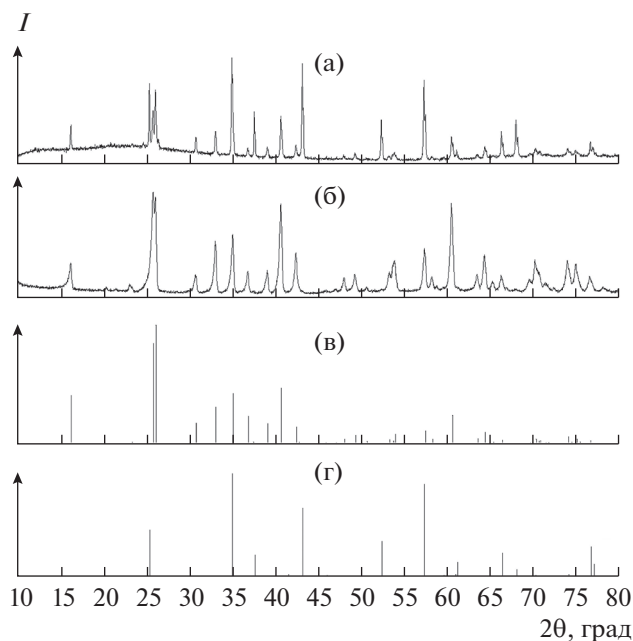


Рис. 2. Рентгенограммы: а – керамика МКР, б – муллит (образец 7), в – муллит (карточка JCPDS № 74-4144), г – корунд Al_2O_3 (карточка JCPDS № 46-1212).

Следующая серия экспериментов проводилась с использованием монокристаллического сапфира, который вводился в исследуемые растворы-расплавы одновременно с керамикой МКР. Объем сапфира составлял 20–30% от объема керамики. Установлено, что растворение сапфира во всех растворах-расплавах происходит конгруэнтно, без образования побочных кристаллических фаз. Уже через 8–10 ч при 970°C стержни из сапфира начинали покрываться гладкими гранями, происходила перекристаллизация сапфира. Перекристаллизованный в ванадатных растворах-расплавах сапфир имеет слегка розоватый оттенок, в молибдатном и вольфраматном – бесцветный. Растворимость монокристаллического сапфира при 18-часовой выдержке при 970°C составляет 0,6, 1,9, 1,4, 1,5 мас. % для растворителей

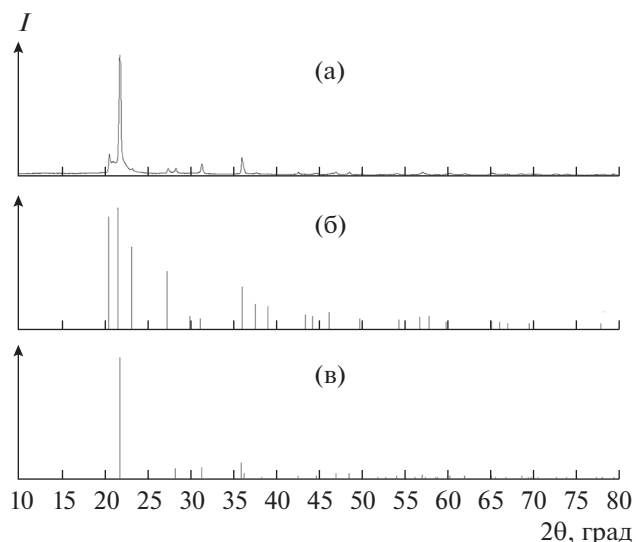


Рис. 3. Рентгенограммы: а – образец 6, б – тридимит SiO_2 (карточка JCPDS № 42-1401), в – кристобалит SiO_2 (карточка JCPDS № 39-1425).

$PbO-V_2O_5$, $LiVO_3$, $K_2Mo_2O_7$, $K_2W_2O_7$ соответственно.

При совместном с сапфиром растворении керамики МКР побочные кристаллические фазы практически отсутствуют. Единичные бесцветные кристаллики видны на керамике, растворяемой в молибдатном и вольфраматном растворах-расплавах. Все керамические образцы были раскристаллизованы и пропитаны расплавом, поэтому определить количество растворенного материала было невозможно. Данные проведенных экспериментов по перекристаллизации приведены в табл. 1, рентгенограммы выявленных фаз представлены на рис. 2–4, микрофотографии – на рис. 5.

Таким образом, можно констатировать, что при наличии щелочных катионов в расплаве в зоне кристаллизации происходит формирование многочисленных алюмосиликатов лития и калия,

Таблица 1. Результаты РФА

Образец	Растворитель	Загрузка	Фазовый состав
1	$PbO-V_2O_5$	МКР	SiO_2 (тридимит, кристобалит)
2	K_2MoO_7	МКР	$KAlSi_3O_8$ + ?
3	$LiVO_3$	МКР	$LiAlSi_3O_8$
4	$LiVO_3$	МКР	$LiAlSi_3O_8$ + Al_2O_3
5	K_2WO_7	МКР	$KAlSi_3O_8$ + ?
6	$PbO-V_2O_5$	МКР + Al_2O_3	SiO_2 (тридимит, кристобалит)
7	$PbO-V_2O_5$	МКР + Al_2O_3	Муллит

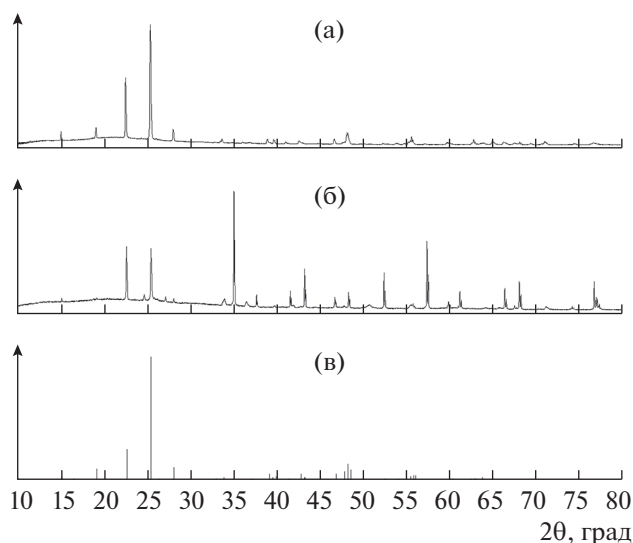


Рис. 4. Рентгенограммы: а – образец 3, б – образец 4, в – $\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$ (карточка JCPDS № 35-794).

что должно существенно сужать область образования муллита, если таковую удастся найти. При использовании растворителя $\text{PbO}-\text{V}_2\text{O}_5$ формирование фазы муллита представляется более реальной задачей исходя из большей раскristаллизованности керамических образцов. Судя по величине растворимости оксида алюминия в свинцово-ванадатном флюсе, состав флюса для конгруэнтного растворения стандартной керамики МКР представляет собой $\text{PbV}_2\text{O}_6 \cdot 0.012\text{Al}_2\text{O}_3$.

В экспериментах по растворимости МКР вместе с сапфиром на приповерхностной части керамических образцов и на стенке платинового тигля в более холодной его части обнаружены микрокристаллы муллита, имеющие игольчатый габитус (рис. 5в), характерный для этой фазы [3].

Необходимо отметить также, что флюс $\text{PbO}-\text{V}_2\text{O}_5$ эффективно растворяет платину, которая кристаллизуется в холодной зоне (рис. 3б). Изогнутый габитус микрокристаллов платины свидетельствует о том, что при температуре кристаллизации монокристаллы Pt отличаются высокой пластичностью. Встречаются и гексагональные пластинчатые кристаллики платины среди кристаллизуемых фаз. Весь процесс кристаллизации можно интерпретировать как химическую транспортную реакцию, протекающую в растворе-расплаве.

Несмотря на инконгруэнтный характер растворимости МКР и низкую растворимость оксидов алюминия и кремния в свинцово-ванадатном флюсе (менее 2 мас. %), успешная кристаллизация муллита возможна в условиях перекристаллизации при наличии градиента температуры, как это применялось при выращивании кристал-

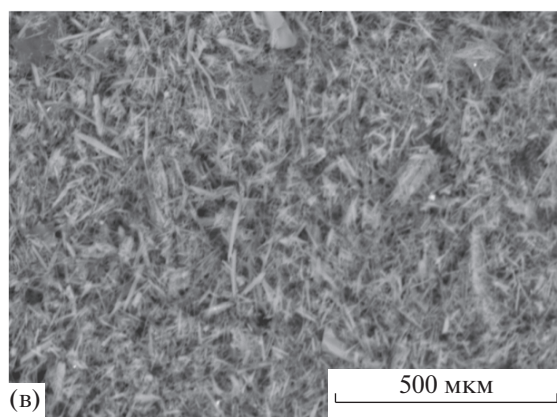
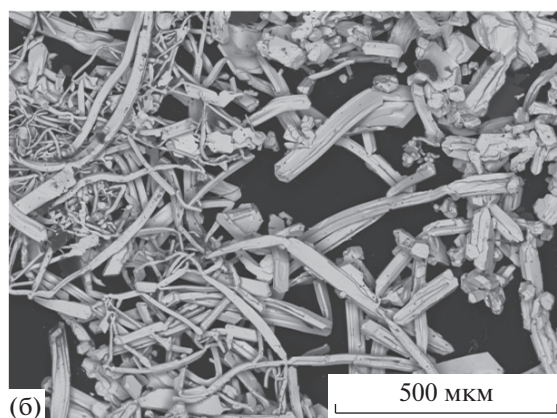
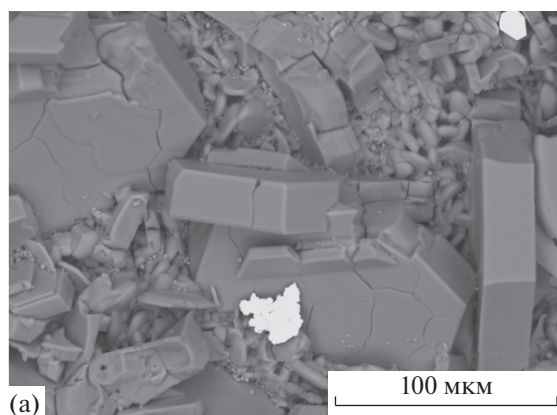


Рис. 5. Микрофотографии образующихся фаз: а – кристобалит + тридимит, блестящие участки – платина (образец 6, Z-контраст), б – платина (образец 7), в – муллит (образец 7).

лов изумруда модифицированным методом Чохральского из раствора в расплаве $\text{PbO}-\text{V}_2\text{O}_5$ [15]. В качестве перекристаллизуемого вещества желательнее использовать керамику муллитового состава.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Растворитель $\text{PbO}-\text{V}_2\text{O}_5$ перспективен для дальнейших экспериментов с целью разработки

методики получения муллита путем перекристаллизации высокоглиноземистой керамики раствор-расплавным методом. В связи с низкой растворимостью и инконгруэнтным характером растворения для получения муллита в условиях градиента температуры необходим избыток глинозема в зоне кристаллизации.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках плановой темы ИОФРАН.

В работе использовано оборудование центров коллективного пользования ИОФРАН и НЦВО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Грошева В.М., Карпинос Д.М., Панасевич И.М.* Синтетический муллит и материалы на его основе. Киев: Техника, 1971. 375 с.
2. *Aksay I.A., Dabbs D.M., Sarikaya M.* Mullite for Structural, Electronic, and Optical Applications // *J. Am. Ceram. Soc.* 1991. V. 74. P. 2345–2357.
3. *Яроцкая Е.Г., Полянский Е.В., Яроцкий В.Г., Голенко В.П.* Муллит // *Синтез минералов.* Александров: ВНИИСИМС, 2000. Т. 2. С. 142–178.
4. *Sneider H., Komarneri S.* Mullite. Weinheim: WILEY-VCH, 2005. 487 p.
5. *Sneider H., Fischer R.X., Screuer J.* Mullite: Crystal Structure and Related Properties // *J. Am. Ceram. Soc.* 2015. V. 98. P. 2948–2967.
6. *Яроцкая Е.Г., Федоров П.П.* Муллит и его изоморфные замещения // *Конденсированные среды и межфазные границы.* 2018. Т. 20. № 4. С. 537–544.
7. *Dong X., Liu J., Li X. et al.* Electrospun Mullite Nanofibres from Diphasicmullite sol // *J. Am. Ceram. Soc.* 2018. V. 101. P. 3425–3433.
8. *Lambotte G., Chartrand P.* Thermodynamic Evaluation and Optimization of the $Al_2O_3-SiO_2-AlF_3-SiF_4$ Reciprocal System Using the Modified Quasichemical Model // *J. Am. Ceram. Soc.* 2011. V. 94. P. 4000–4008.
9. *Igami Y., Ohi S., Miyake A.* Sillimanite-Mullite Transformation Observed in Synchrotron X-ray Diffraction Experiments // *J. Am. Ceram. Soc.* 2017. V. 100. P. 4928–4937.
10. *Федоров П.П.* Трансформации фазовых Т-х диаграмм конденсированного состояния бинарных систем. II. Равновесие фаз с дополнительно наложенными условиями // *Журн. физ. химии.* 1999. Т. 73. № 9. С. 1551–1556.
11. *Kriven W.N.* Solid Solution Range and Microstructures of Melt-Grown Mullite // *J. Am. Ceram. Soc.* 1983. V. 66. № 9. P. 649–654.
12. *Вильке К.-Т.* Выращивание кристаллов. Л.: Недра, 1977. 600 с.
13. *Кузьминов Ю.С., Ломонова Е.Е., Осико В.В.* Тугоплавкие материалы из холодного тигля. М.: Наука, 2004. 372 с.
14. *Тимофеева В.А.* Рост кристаллов из растворов-расплавов. М.: Наука, 1978. 268 с.
15. *Maslov V.A.* Emerald Crystal Growth from Fluxes by Czochralsky Technique. The Eleventh International Conference on Crystal Growth (ICCG-11). The Hague (The Netherland). June 18–23 1995, Abstract O303.06.
16. *Эйтель В.* Физическая химия силикатов. М.: Иностран. лит., 1962. 1056 с.