

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես 64, №4, 2011 Химический журнал Армении

УДК 549.613.4:661.1

**СИНТЕЗ МУЛЛИТА ИЗ КСЕРОГЕЛЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ
ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ**

А. К. КОСТАНЫАН, А. Г. МАНУКЯН, А. С. БАБАНОВА и В. П. ТОРОЯН

Институт общей и неорганической химии им. М. Г. Манвеляна
НАН Республики Армения
Армения, 0051, Ереван, ул. Аргутяна, II пер., дом 10
Факс: (374-10) 231275
E-mail: aram_kostanyan@yahoo.com

Поступило 10 VIII 2011

Методами дифференциально-термического и рентгенофазового анализов изучен процесс синтеза муллита из ксерогелей, полученных золь-гель методом. Гели, полученные из раствора поликремневой кислоты и $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ при pH 6.1- 6.3, при обжиге образуют муллит при 980°C. Гели, полученные из раствора ПКК и золя оксигидрата алюминия в интервале pH 6.1-9.4, образуют муллит при температуре около 1300°C через образование промежуточной фазы $\gamma-Al_2O_3$.

Рис. 4, табл. 1, библиографических ссылок 16.

Муллит является одним из востребованных материалов для конструкционной керамики благодаря ряду ценных свойств, таких, как высокое сопротивление ползучести, сравнительно низкие теплопроводность и плотность, а также высокие термостойкость и химическая стойкость. Для получения высококачественного муллита, спекающегося при низких температурах, применяются синтетические ультрадисперсные, гомогенные ксерогели, полученные различными вариантами золь-гель технологии. В качестве прекурсоров для синтеза гелей используются как неорганические, так и органические соединения алюминия (этилат, изопропилат, бутилат) и золи на их основе, а в качестве кремнийсодержащего компонента – тетраэтилортосиликат ($C_8H_{20}O_4Si$), силикат натрия, коллоидный кремнезем. Свойства ксерогелей зависят от метода получения, природы исходных компонентов и микроструктуры гелей, из которых они получены. В работах [1,2] различие в микроструктуре гелей объясняется условиями гидролиза и гелеобразования (величиной

pH среды, температурой, количеством воды при гелеобразовании и др.). В [3,4] отмечено, что в “коллоидных” или дифазных гелях взаимодействия между компонентами минимальны и при обжиге таких ксерогелей формирование орторомбического муллита происходит при температурах выше 1250°C. При обжиге ксерогелей, полученных из “полимерных” или монофазных гелей в температурном интервале 980-1000°C, может протекать кристаллизация орторомбического муллита, γ - Al_2O_3 , алюмосиликатной шпинельной фазы или тетрагонального муллита. Главным критерием получения муллита при 980-1000°C является высокая гомогенность смеси оксидов алюминия и кремния в геле. Наличие микро неоднородностей приводит к кристаллизации шпинельной фазы, обогащенной оксидом алюминия, который только при более высоких температурах, реагируя с остаточным аморфным SiO_2 , образует орторомбический муллит [4]. Для получения гомогенных гелей предлагается максимально нивелировать разницу в кинетике гидролиза прекурсоров алюминия и кремния, для чего, в частности, предлагается модифицировать органические прекурсоры алюминия хелатными соединениями [5]. В [6] сообщается о возможности кристаллизации орторомбического муллита при 700°C, но при соблюдении особых специфических условий.

Известно, что использование в качестве прекурсоров органических производных алюминия и кремния обеспечивает высокую чистоту получаемого муллита, однако некоторые авторы считают [7], что технологические трудности, связанные с регенерацией органической фазы и утилизацией выбросов, делают процесс синтеза из водных сред более предпочтительным. Кроме того, порошки ксерогелей, полученные из водорастворимых прекурсоров, имеют плотности существенно выше, чем полученные из органических производных, что немало важно для процесса спекания при получении керамических изделий [8].

Данная работа посвящена изучению процесса образования муллита из ксерогелей, полученных из различных прекурсоров алюминия и раствора поликремневой кислоты (ПКК).

Экспериментальная часть

Исходными материалами для получения гелей служили раствор $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, раствор ПКК и золь оксигидрата алюминия. Последний получали гидролизом изопророксида алюминия $((i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{Al})$, который синтезировали по методике [9]. Гидролиз проводили при мольном соотношении вода/алкоксид около 100, а полученный осадок пептизировали 2 М раствором HNO_3 при мольном соотношении кислота/оксигидрат, равном 0.07 [10]. Размеры частиц золя оксигидрата алюминия определяли турбидиметрическим методом [11]. Раствор ПКК с концентрацией SiO_2 3.6-4.2 масс.% получали обработкой разбавленного раствора сили-

ката натрия с мольным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, равным 2.5, на ионообменной колонке со смолой КУ-2. Такие растворы, согласно [12], содержат преимущественно мономерные силикат-ионы и, кроме этого, имеют $\text{pH} \approx 3$, что позволяет избежать неконтролируемое гелеобразование при смешении его с растворами солей алюминия и золями гидроксида алюминия, имеющими близкое значение pH . Гели муллитового состава получали гелированием смеси растворов ПКК и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (первая серия, опыты 1-4, табл.), а также смеси растворов ПКК и золя оксигидрата алюминия (вторая серия, опыты 5-8) добавлением 10% раствора NH_4OH . Концентрацию кремния и алюминия в растворах и золях контролировали аналитически, весовым методом [13]. Эксперименты проводили в реакторе с мешалкой, полученные гели фильтровали, промывали и высушивали при 105°C . Отметим, что, по терминологии [14], первые из вышеназванных гелей относятся к монофазным гелям, в то время как вторые можно отнести к так называемым гелям смешанного типа, когда один из компонентов геля вводится в виде готового золя. Обжиг ксерогелей при различных температурах для исследования фазового состава проводили в печи "Nabertherm-LHT 08/17" с выдержкой 1 ч, термический анализ – на дериватографе "Q-1500" со скоростью нагрева $15^\circ\text{C}/\text{мин}$. Рентгенофазовый анализ проводили на приборе "ДРОН-3" в $\text{CuK}\alpha$ излучении.

Таблица

Условия синтеза гелей муллитового состава

№ опыта	Температура опыта, $^\circ\text{C}$	Конечный pH опыта	Концентрация раствора ПКК, (SiO_2) , $\text{г}/\text{дм}^3$	Концентрация прекурсора алюминия, (Al_2O_3) , $\text{г}/\text{дм}^3$	Продолжительность опыта, ч
1	20	6.3	38.5	25.5	4.5
2	20	8.5	38.5	25.5	1.5
3	20	8.4	38.5	102.0	1.5
4	85	9.4	38.5	25.5	1.0
5	20	6.2	40.5	8.0	4.5
6	20	8.5	40.5	15.0	1.5
7	85	9.4	40.5	8.0	1.0
8	20	9.0	40.5	10.5	1.5

Обсуждение результатов

Полученные в результате экспериментов ксерогели были стекловидными, прозрачными с небольшой мутностью. Было установлено, что в обеих сериях экспериментов при медленном добавлении раствора NH_4OH гелеобразование завершается при pH 6.146.3 и дальнейшее добавление NH_4OH только увеличивает значение pH . На кривых ДТА образцов первой серии (опыты 1-4, рис 1) в области низких температур проявляются эндоэффекты при 180-190 и 465-480°C. Первый эндоэффект связан с удалением связанной воды геля кремнезема, а второй – структурной воды гидратированных форм оксида алюминия. Однако на кривой ДТА (оп. №1), в отличие от остальных кривых, проявляется лишь один эндоэффект при 190°C. Известно [12], что в интервале $\text{pH} \approx 3$ ч6,5 ионы алюминия, переходя в четырехкоординированное состояние, образуют алюминат-ионы $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, которые с геометрически подобными $\text{Si}(\text{OH})_4$ ионами формируют гидратированные алюмосиликатные анионы с образованием Al–O–Si связей. Такие анионы устойчивы, если они стабилизированы катионами, в частности катионами NH_4^+ , но теряют агрегативную устойчивость при высоких и низких значениях pH . Образец геля этого опыта, вероятно, содержит такие алюмосиликатные ионы, которые при 190°C теряют связанную воду, но сохраняют свою структуру при дальнейшем нагревании. На кривой ДТА в высокотемпературной области проявляется ярко выраженный экзотермический эффект при 980°C. Рентгенофазовый анализ образца, обожженного при 1100°C, фиксирует наличие только одной фазы – орторомбического муллита (рис. 2). Можно предположить, что уже в геле возникают фрагменты будущего оксида сложного состава, что сводит к минимуму диффузионные препятствия в твердофазном синтезе муллита и, естественно, снижает температуру синтеза, обеспечивая при этом однородное распределение компонентов на молекулярном уровне.

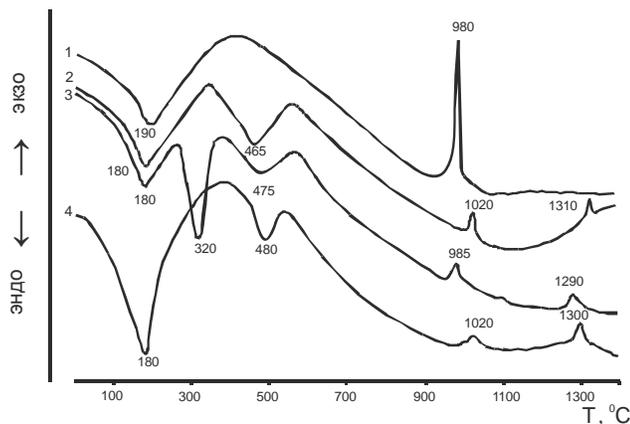


Рис. 1. Кривые ДТА опытов 1-4.

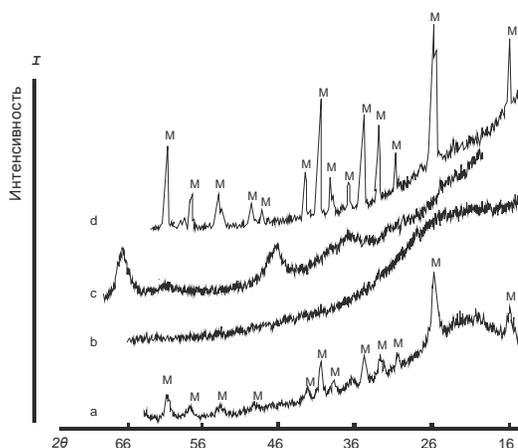


Рис. 2. Рентгенограммы опытов 1-4: а – опыт 1, обжиг при 1100°C; б* – опыты 2-4, обжиг при 900°C; с* – опыты 2-4, обжиг при 1100°C; д* – опыты 2-4, обжиг при 1400°C. * Рентгенограммы для опытов 2-4 идентичны.

В отличие от этого наличие нескольких эндоэффектов на кривых ДТА (оп. № 2, 3 и 4) свидетельствует о том, что компоненты гелей в них сегрегированы. На кривых ДТА в высокотемпературной области проявляются экзотермы при 985-1020 и 1290-1310°C, а рентгенограммы этих образцов после обжига при 1100°C показывают наличие двух широких диффузных экстремумов в области углов $2\theta = 44-48$ и $65-69^\circ$ с максимумами при 45.8 и 67.1°, что свидетельствует о наличии в образцах аморфизированной фазы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. После второго экзотермического эффекта во всех образцах рентгенограмм фиксируются рефлексы только орторомбического муллита (рис. 2). Таким образом в этих экспериментах образование муллита протекает через образование промежуточной фазы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, которая при температуре около 1300°C взаимодействует с аморфным SiO_2 и образует орторомбический муллит. На кривой ДТА (оп. №3) наблюдается также третий эндотермический эффект при 320°C. Известно [15], что гидролиз прекурсоров алюминия при разных температурах приводит к образованию различных форм гидратированного оксида алюминия. Гидролиз при температуре $\geq 80^\circ\text{C}$ приводит к образованию высокодисперсной формы оксигидрата $\gamma\text{-AlOOH}$ бемита, а при комнатной температуре образуются фазы тригидроксида алюминия -Al(OH)_3 с модификацией гиббсита и псевдобемита, дегидратация которого протекает в температурном интервале 425-530°C (в данном случае при 475°C). По нашему мнению, эндотермический эффект при 320°C на кривой (оп. №3) связан с обезвоживанием гиббсита, образовавшегося при гидролизе концентрированного раствора $\text{Al(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Однако ксерогели всех образцов, обожженные при 600 и 900°C, рентгеноаморфны. Это связано с тем, что кристаллизация высокодисперсных

компонентов смеси затруднена, очевидно, ввиду стерических затруднений, препятствующих непосредственному контакту между отдельными частицами каждой фазы.

В соответствии с дериватографическими исследованиями, механизм дегидратации гелей во второй серии экспериментов аналогичен опытам 2-4 первой серии, с той лишь разницей, что наблюдаемое на кривых некоторое снижение температуры первого эндоэффекта и повышение температуры второго, вероятно, связано с изменением природы одного из компонентов и микроструктуры полученных гелей. В этой серии экспериментов прекурсором алюминия служил готовый золь оксигидрата γ -AlOOH бемита с размерами частиц 14 ± 1 нм (опыты 5-8). На кривых ДТА в области низких температур проявляются два эндоэффекта: первый – при 130-150 и второй – при 485-500°C (рис. 3). Экзоэффекты при 825, 985, 1110 и 1035 °C связаны с формированием фазы γ -Al₂O₃. На рентгенограммах всех образцов этой серии после обжига при 1100°C идентифицируется аморфизированная фаза γ -Al₂O₃. Природа экзотермических эффектов в интервале 1290-1325°C обусловлена образованием кристаллической фазы орторомбического муллита, что подтверждают рентгенограммы этих образцов (рис. 4). Во всех образцах в исследованном диапазоне температур рентгенофазовым анализом не выявлено наличия кристаллических фаз SiO₂. Это говорит о том, что до образования муллита кремнезем находится в аморфном состоянии. Следовательно, в этой серии экспериментов, независимо от pH гелеобразования, синтез муллита из ксерогелей протекает через взаимодействие аморфизированной фазы γ -Al₂O₃ и аморфного SiO₂. Необходимо отметить, что при синтезе муллита стехиометрического состава методом двухфазного золя [16] процесс также протекает в две стадии, но через образование промежуточной фазы тетрагонального муллита. Однако в этом случае орторомбический муллит синтезируется при температурах 1500-1600°C.

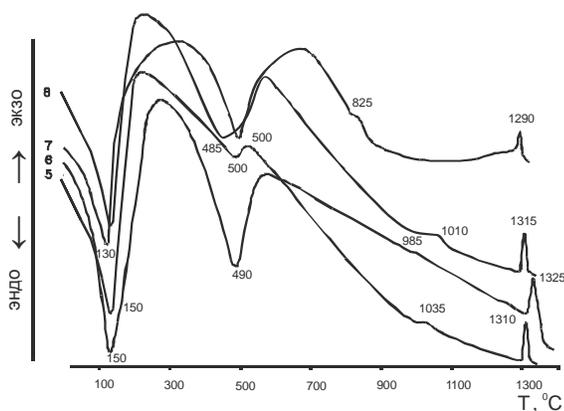


Рис. 3. Кривые ДТА опытов 5-8.

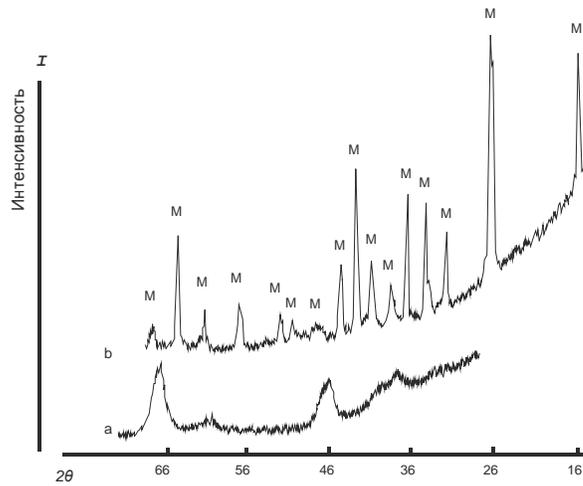


Рис. 4. Рентгенограммы опытов 5-8: а* – опыты 5-8, обжиг при 1100°C; б* – опыты 5-8, обжиг при 1400°C. * Рентгенограммы для опытов 5-8 идентичны.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что гель на основе растворов нитрата алюминия и ПКК, полученный при pH 6.1- 6.3, при обжиге образует орторомбический муллит при температуре 980°C. Гели, полученные из тех же прекурсоров при величине pH ≥ 8, образуют орторомбический муллит при температуре 1300-1310°C через образование промежуточной аморфизированной фазы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и дальнейшее ее взаимодействие с аморфным SiO_2 . Синтез муллита из гелей на основе ПКК и золя оксигидрата алюминия, полученных в интервале pH 6.1-9,4, также протекает через образование аморфизированной фазы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Дальнейшее ее взаимодействие с аморфным SiO_2 и образование орторомбического муллита происходит при температуре около 1300°C.

ՄՈՒԼԻՏԻ ՄԻՆԹԵԶԸ ԶՈՒ-ԺԵԼ ԵՂԱՆԱԿՈՎ ՍՏՅՎԱԾ ՔՍԵՐՈՇԵԼԵՐԻՑ

Ա. Վ. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ, Հ. Գ. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ, Ա. Ս. ԲԱԲԱՆՈՎԱ և Վ. Պ. ԹՈՐՈՅԱՆ

Դիֆերենցիալ ջերմային և ռենտգենաֆազային անալիզների միջոցով ուսումնասիրվել է մուլիտի սինթեզի պրոցեսը զոլ-ժել եղանակով ստացված քսերոժելերից: Միջավայրի pH-ի 6.1-6.3 տիրույթում պոլիսիլիկատային թթվի և $\text{Al}(\text{NO}_3)_3(9\text{H}_2\text{O})$ լուծույթներից ստացված ժելերը թրծման ժամանակ մուլիտ են առաջացնում 980°C-ում: pH-ի 6.1-9.4 տիրույթում պոլիսիլիկատային թթվի և այլումինի օքսիհիդրօքսիդի զոլերից ստացված ժելերը մուլիտ են առաջացնում մոտ 1300°C-ում միջանկյալ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ֆազի առաջացմամբ:

SYNTHESIS OF MULLITE FROM XEROGELS OBTAINED BY SOL-GEL METHOD

A. K. KOSTANYAN, A. G. MANUKYAN, A. S. BABANOVA and V. P. TOROYAN

M.G. Manvelyan Institute of General and Inorganic Chemistry NAS RA
Bld. 10, II lane, Argutyun Str., Yerevan, 0051, Armenia
E-mail: aram_kostanyan@yahoo.com

Differential-thermal and X-ray phase analyses were used to study mullite synthesis from xerogels obtained by sol-gel method.

Gel obtained on the basis of solutions of aluminum nitrate and polysilicon acid at pH=6.1-6.3 forms at sintering an orthorhombic mullite at 980°C. DTA curve of this gel only reveals one endothermic effect at 190°C that is related to the formation of hydrated aluminosilicate ions, which maintain their structure after dehydration and form mullite after further heating. Gels obtained from the same precursors at pH≥8 form orthorhombic mullite at 1300-1310°C through the formation of intermediate amorphized γ -Al₂O₃ phase and its further interaction with amorphous SiO₂. Mullite synthesis from the gels on the basis of solution of polysilicon acid and aluminum oxhydroxide sol (boehmite) obtained at pH within 6.1-9.4, also takes place through the formation of amorphized spinel γ -Al₂O₃ phase. Its further interaction with amorphous SiO₂ and the formation of orthorhombic mullite takes place at approximately 1300°C.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Okada K., Otsuka N. // J. Am. Ceram. Soc., 1986, v. 69, issue 9, p. 652.
- [2] Chakravorty A.K., Grosh D.K. // J. Am. Ceram. Soc., 1988, v. 71, issue 11, p. 978.
- [3] Huling J.S., Messing G.L. // J. Am. Ceram. Soc., 1991, v. 7, issue 10, p. 2374.
- [4] Wen-Cheng Wei, Halloran J.W. // J. Am. Ceram. Soc., 1988, v. 71, issue 3, p. 166.
- [5] Yun Fa Chen, Vilminot S. // Materials Research Bulletin, 1995, v. 30, №3, p. 291.
- [6] Huling J.S., Messing G.L. // J. Non-Cryst. Solids, 1992, №147 and 148, p. 213.
- [7] Бобкова Н.М., Каврус И.В., Радион Е.В., Поповская Н.Ф. // Стекло и керамика, 1998, №6, с. 18.
- [8] Bhattacharya A.K., Hartridge A., Mallick K.K. // J. Mater Sci., 1996, №31, p. 5551.
- [9] Вейганд К. Методы эксперимента в органической химии. ч. II, М., ИЛ, 1952, с. 45.
- [10] Назаров В.В., Павлова-Веревкина О.Б. // Коллоидный журнал, 1998, т. 60, №6, с. 797.
- [11] Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / под ред. Ю.Г.Фролова и А.С. Гродского, М., Химия, 1986, с. 113.
- [12] Айлер Р. Химия кремнезема. М., Мир, 1982.
- [13] Шарло Г. Методы аналитической химии. М.-Л., Химия, 1965.
- [14] Partlow D.P., Yoldas B.E. // J. Non-Cryst. Solids, 1981, v. 46, №2, p. 153.
- [15] Захарченя Р.И., Василевская Т.Н. // ЖПХ, 1992, вып.12, т. 65, с. 2707.
- [16] Дудкин Б.Н., Бугаева А.Ю., Мельничук С.В., Сталюгин В.В., Швейкин Г.П. // Огнеупоры и техническая керамика, 2005, №4, с. 12.