СИНТЕЗ МУЛЛИТА МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННОГО ПЛАВЛЕНИЯ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ ПОРОШКОВ

Р.Е. Гафаров, В.В. Шеховцов, О.Г. Волокитин, Г.Г. Волокитин
Томский государственный архитектурно-строительный университет,
пл. Соляная 2, Томск 634002, Россия, greexrayne@gmail.com, shehovcov2010@yandex.ru,
volokitin_oleg@mail.ru, vgg-tomsk@mail.ru

Методом плазменного плавления были получены муллитовые керамические образцы. В качестве материала для плавления была подготовлена шихта из бемита и кварцевого песка в стехиометрическом соотношении Al_2O_3:SiO_2, равным 3:2. Представлены результаты морфологического и фазового исследования полученных образцов с содержанием до 65% муллита. Выявлена переходная фаза кианита в области границ муллит-стекло.

Ключевые слова: муллит; плазма; плавление; алюмосиликаты.

SYNTHESIS OF MULLITE BY THE PLASMA MELTING METHOD OF ALUMINOSILICATE POWDERS

Ruslan Gafarov, Valentin Shekhovtsov, Oleg Volokitin, Gennady Volokitin
Tomsk State University of Architecture and Building,
2 Solyanaya Sq., Tomsk, Russia, greexrayne@gmail.com, shehovcov2010@yandex.ru,
volokitin_oleg@mail.ru, vgg-tomsk@mail.ru

Mullite ceramic samples were obtained by plasma melting. As a material for melting, a powder mixture of boehmite and quartz sand was prepared in a stoichiometric ratio of Al_2O_3:SiO_2 equal to 3:2. The results of a morphological and phase study of the obtained samples with a content of up to 65% mullite are presented. Transition phase of kyanite was revealed in the region of mullite-glass boundaries.

Keywords: mullite; plasma; melting; aluminosilicates.

Введение

Муллит широко используется в области современной керамики из-за его превосходных физико-химических свойств, таких как высокая механическая прочность, отличная термическая стабильность, хорошая химическая стабильность и диэлектрические свойства [1-3]. Однако в природе муллит встречается крайне редко, поэтому его получение зависит от искусственного синтеза. В настоящее время промышленное получение муллита осуществляется в основном путем продолжительного прокаливания природных алюмосиликатных минералов или смесей технического глинозема и кварца при высоких температурах (1300~1600°C), что приводит к большим энергозатратам [4-7]. В данной работе приведена данные исследования исходных алюмосиликатных материалов, предложен альтернативный традиционному метод синтеза муллита путем прямого плазменного плавления и изучена морфология полученных керамических образцов.

Материалы и методы исследования

Для синтеза кристаллической фазы муллита в данной работе использовались порошок бемита и кварцевый песок. В качестве связующего был выбран водный 10% раствор силиката натрия, так как данное соединение не влияет на процесс кристаллизации фазы муллита [8]. Количество компонентов рассчитывали таким образом, чтобы после полного плавления получить образец со стехиометрическим соотношением Al_2O_3:SiO_2, равным 3:2, что соответствует муллиту.

Грануляция полученной смеси производилась вручную с помощью лабораторных сит (Вибротехник, Россия) с размером ячеек 2.5 мм.

Для определения фазового состава материалов был использован метод рентгенодифракционного анализа (РФА). Дифрактограммы получены на установке XRD-7000F (Shimadzu, Япония) в CuKα излучении.

Для повышения достоверности расшифровки дифрактограмм поиск составляющих фаз проводили с учётом исследования результатов морфологии и химического состава образцов, полученных на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JSM-7500FA (JEOL, Япония) одновременно с энергодисперсионным элементным анализом (EDS) на приставке XFlash 6-60 (BRUKER, Германия).

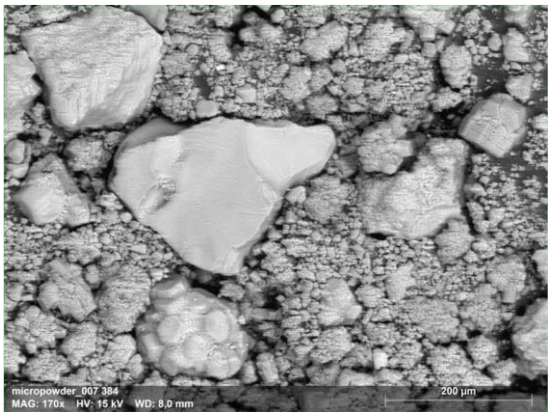
В качестве источника нагрева для плавления сырьевых материалов использовался электродуговой плазмотрон (ВПР-410, Россия), интегрированный в лабораторный стенд [9].

Результаты и их обсуждение

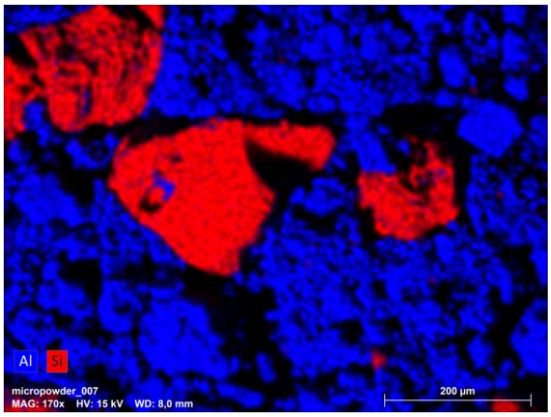
Микроскопические исследования порошкового материала, представленные на рисунке 1, *а* показали, что смесь представлена полидисперсным составом, встречаются агломераты с различной морфологией и широким разбросом по размерам. Крупные (более 100 мкм) частицы, в основном, относятся к оксиду кремния и имеют вид бесформенных осколков. Оксид алюминия присутствует в виде редких крупных (до 100 мкм) монокристаллов, а также пористых агломератов различных размеров, состоящих из субмикронных частиц-кристаллитов (рис. 1, *б*).

Образец, полученный плазменным плавлением подготовленных гранул, характеризуется достаточно однородной морфологией и наличием неравномерно распределённых по объёму пор микронных размеров.

Результаты расшифровки РФА, представленные на рисунке 2, показали наличие в материале образца 64.8 % ориентированного муллита ($Al_{4.83}Si_{1.193}O_{9.605}$) со средними размерами ОКР существенно больше 1 мкм, 28.9 % аморфной фазы – стекла, 5.5 % нанокристаллов кианита ($Al_2(SiO_4)O$) и менее 0.8 % субмикронного кристобалита.



(а)



(б)

Рис. 1. СЭМ-изображение (а) микропорошка с картой распределения основных элементов (б)

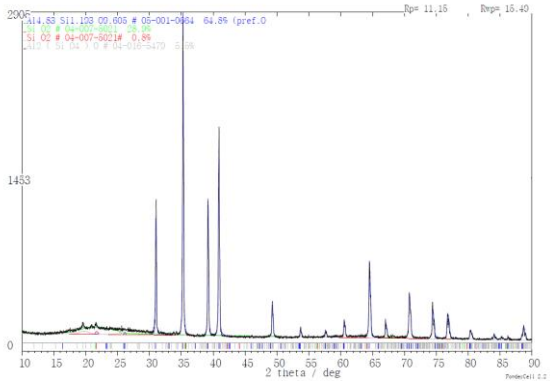


Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма продукта плавления

Микроскопические исследования продукта плавления показали, что материал образца имеет резко гетерогенную и ани-

зотропную микроструктуру, состоящую из стеклянной матрицы сложного химического состава (с растворённым в ней алюминием и элементами примесей) и преимущественно ориентированных кристаллов муллита с широким разбросом по размерам, которые локализуются группами и плавно меняют свои средние размеры вдоль линии исследования в любом направлении. Указанные фазы можно различить морфологически на СЭМ-изображении поверхности (рис. 3, *а*).

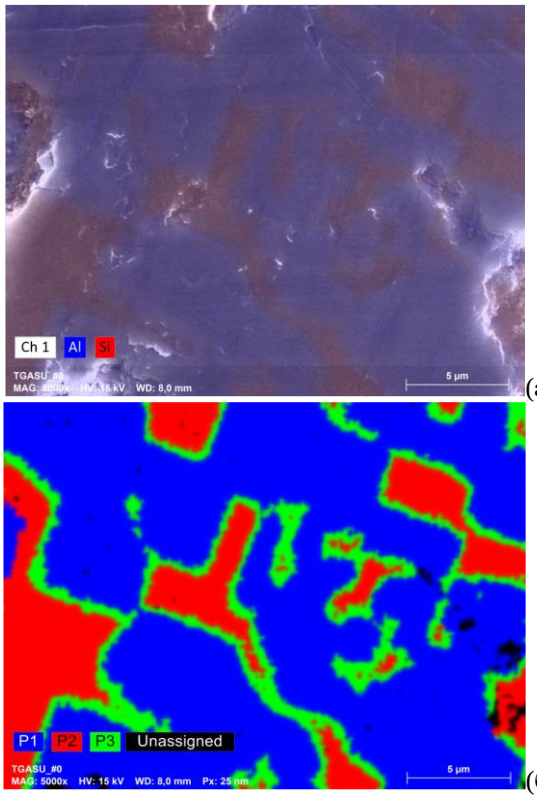


Рис. 3. СЭМ-изображение (а) и карта распределения фаз соединений на поверхности полученного образца (б) при высоком разрешении с расшифровкой содержания элементов по выявленным фазам: P1 – муллит; P2 – стеклофаза; P3 – кианит

Микроскопические исследования по карте распределения фаз соединений также позволили выявить фазу кианита, которая формируется как переходная на границах раздела между кристаллами муллита и фазой стекла (рис. 3, *б*). Фаза кристобалита химически неотличима от аморфного оксида кремния и не может быть обнаружена в объёме стекла методами EDS.

Заключение

Плавление смеси алюмосиликатных порошков плазменным методом позволяет получать керамические материалы с неоднородным распределением фазы муллита по площади образца.

Проведенное картирование матрицы синтезируемого образца показало наличие переходных участков в области границ муллит – стекло. Переходная граница состоит из кианита, что согласуется с результатами рентгенофазового анализа.

Исследование выполнено при поддержке государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ FEMN-2022-0001 и гранта Президента РФ МК-66.2022.4).

Библиографические ссылки

1. Chakraborty K.A. Mullite Formations: Analysis and Applications. *Jenny Stanford Publishing*; 2021: 902 p.
2. Sandoval M.L., Camerucci M.A. Foaming performance of aqueous albumin and mullite-albumin systems used in cellular ceramic processing. *Ceramics International* 2014; (40): 1675-1686.
3. Schneider H., Schreuer J., Hildmann B. Structure and properties of mullite — a review. *Journal of the European Ceramic Society* 2008; 28(2): 329-344.
4. Wang S., Shen X.Q., Yao H.C., Li Z.J. Synthesis and sintering of pre-mullite powders obtained via carbonate precipitation. *Ceramics International* 2010; (36): 761-766.
5. Huang Z., Shen Z., Lin L., Nygren M., Jiang D. Spark-plasma-sintering consolidation of sic-whisker-reinforced mullite composites. *Journal of the American Ceramic Society* 2004; (81): 42-46.
6. Rajaei H., Mobasherpour I., Farvizi M., Zakeri M. Effect of mullite synthesis methods on the spark plasma sintering behaviour and mechanical properties. *Micro Nano Lett* 2016; (11): 465-468.
7. Ripin A, Mohamed F, Aman A. Synthesis of mullite (3Al2O32SiO2) from local kaolin for radiation shielding. *AIP Conference Proceedings* 2018; 1940(1): 020008.
8. Шеховцов В.В., Скрипникова Н.К., Волокитин О.Г., Гафаров Р.Е. Синтез муллитсодержащей керамики в среде низкотемпературной плазмы. *Физика и химия стекла* 2022; 48(5): 630-634.
9. Волокитин О.Г., Шеховцов В.В., Гафаров Р.Е. Электроплазменная установка для получения микросфер на основе оксидных соединений. *Наука. Технологии. Инновации: Сборник научных трудов* 2019; (5): 27-30.