

УДК 549.613.4:661.1+ 546.34

## **ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ МУЛЛИТА И ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК $\text{Li}_2\text{O}$ НА СВОЙСТВА МУЛЛИТОВОЙ КЕРАМИКИ**

**А.К. Костанян**

*Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна НАН РА, г. Ереван, Армения*

Изучен процесс синтеза муллита из ксерогелей, полученных золь-гель методом. Показано, что изменение величины рН гелирования приводит к изменению механизма и температуры синтеза муллита. Гели, полученные из раствора поликремниевой кислоты и  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  при рН 6,1...7,0, образуют при обжиге муллит при 980 °С. Гели, полученные из раствора поликремниевой кислоты и золя оксидрата алюминия в интервале рН 6,1...9,4, образуют муллит при температуре около 1300 °С посредством образования промежуточной фазы  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Изучены свойства керамических материалов на основе муллита с добавками  $\text{Li}_2\text{O}$ . Показано, что увеличение количества  $\text{Li}_2\text{O}$  до 3,0 масс.% и более приводит к образованию корунда и  $\beta$ -сподумена. Определены спекаемость, коэффициент линейного термического расширения, удельное электрическое сопротивление и прочность полученных керамических материалов.

**Ключевые слова:** золь-гель, керамика, муллит, ксерогель, оксид лития.

**Введение.** Муллитовая керамика представляет значительный технологический интерес ввиду уникальной комбинации термических, электрических и механических свойств, что способствует его применению в качестве высокотемпературного конструкционного материала в теплообменниках, лопатках турбин, летательных аппаратах и др. [1]. Относительно низкий коэффициент линейного термического расширения ( $\alpha \approx 50 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$  в интервале 25...1000 °С) и, следовательно, высокое сопротивление термическому удару, а также низкая теплопроводность ( $k = 2,0 \text{ Вт} \cdot (\text{м} \cdot \text{К}^{-1})$ ) обусловили его применение в качестве распространенного огнеупорного материала [2]. Муллит является также отличным электроизоляционным материалом, т.к. обладает низкими электропроводностью и диэлектрической постоянной ( $\epsilon = 6,5$  при 1 МГц) [3]. Комбинация низкой диэлектрической постоянной и низкого термического расширения благоприятна для создания высокоэффективных электронных устройств: термическое расширение, близкое к таковому для кремния, минимизирует тепловой удар, возникающий между интегральной схемой и керамической подложкой, в то

время как низкая диэлектрическая постоянная позволяет обрабатывать сигналы, ограничивая потери мощности, что способствует его применению в компьютерных чипах [4, 5]. Получение такой керамики возможно только из керамических прекурсоров высокой степени чистоты, а полученный материал должен обладать требуемым значением температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР). Одним из эффективных путей снижения ТКЛР муллитовой керамики является синтез муллитовых композиций с добавками алюмосиликатов лития, которые обладают низким или отрицательным значением ТКЛР [5,6].

Несмотря на многочисленные традиционные способы синтеза муллита, в течение последних лет широко используются химически синтезированные активные прекурсоры высокой степени чистоты. Последние превращаются в муллит при относительно низких температурных интервалах – от 850 до 1350 °С, и этот тип муллита известен как “химический муллит”, причем золь-гель процесс является одним из основных методов синтеза химического муллита [7,8]. Для получения высококачественного муллита, спекающегося при низких температурах, применяются синтетические ультрадисперсные, гомогенные ксерогели, полученные различными вариантами золь-гель технологии. Свойства ксерогелей зависят от метода получения, природы исходных компонентов и микроструктуры гелей, из которых они получены. Различие в микроструктуре гелей объясняется условиями гидролиза и гелеобразования (величиной рН среды, температурой, количеством воды при гелеобразовании и др.) [9,10]. Отмечено [11,12], что в “коллоидных” или дифазных гелях взаимодействие между компонентами минимально, и при обжиге таких ксерогелей формирование орторомбического муллита происходит при температурах выше 1250 °С. При обжиге ксерогелей, полученных из “полимерных” или монофазных гелей в температурном интервале 980...1000 °С, может протекать кристаллизация орторомбического муллита, кристаллизация  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, алюмосиликатной шпинельной фазы или тетрагонального муллита. Главным критерием получения муллита при 980...1000 °С является высокая гомогенность смеси оксидов алюминия и кремния в геле.

Данная работа посвящена изучению процесса образования муллита из ксерогелей, полученных из различных прекурсоров золь-гель методом, а также исследованию влияния добавок Li<sub>2</sub>O на синтез и свойства муллитовой керамики.

**Экспериментальная часть.** Исходными материалами для получения гелей в первой серии опытов служили раствор Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O (квалификации “ос.ч.”), раствор поликремниевой кислоты (ПКК) и золь оксигидрата алюминия.

Последний получали гидролизом изопророксида алюминия ((i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O)<sub>3</sub>Al), который синтезировали по методике [13]. Гидролиз проводили при мольном соотношении вода/алкоксид около 100, а полученный осадок пептизировали 2М раствором HNO<sub>3</sub> при мольном соотношении кислота/оксигидрат, равном 0,07. Раствор ПКК с концентрацией SiO<sub>2</sub> 3,6...4,2 масс.% получали обработкой разбавленного раствора силиката натрия с мольным отношением SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O, равным 2,5, на ионообменной колонке со смолой КУ-2. Такие растворы, согласно данным [14, с. 187-186], содержат преимущественно мономерные силикат-ионы и, кроме этого, имеют pH≈3, что позволяет избежать неконтролируемого гелеобразования при смешении его с растворами солей алюминия и золями гидроксида алюминия, имеющими близкое значение pH. Гели муллитового состава получали добавлением 10% раствора NH<sub>4</sub>OH к смеси растворов ПКК и Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O (опыты 1-4, табл.1), а также смеси растворов ПКК и золя оксигидрата алюминия (опыты 5-8, табл.1). Концентрацию кремния и алюминия в растворах и золях контролировали аналитически.

Таблица 1

Условия синтеза гелей муллитового состава

№ опыта	Температура, °С	Конечный pH	Концентрация раствора ПКК (SiO <sub>2</sub> ), г/дм <sup>3</sup>	Концентрация прекурсора алюминия (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), г/дм <sup>3</sup>	Продолжительность, 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

Эксперименты проводили в реакторе с мешалкой, полученные гели фильтровали, промывали и высушивали при 105 °С. Во второй серии опытов гели муллитового состава получали из раствора ТЭОС (тетраэтилоортосиликат - C<sub>8</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>Si, квалификация “ос.ч.”) и 1,5 М раствора Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O в безводном этаноле, в котором растворяли также соответствующее количество Li(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O (квалификация “х.ч.”). Расчетные количества растворов сливались в стеклянный реактор, снабженный обратным холодильником,

который термостатировался при температуре 60 °С. Гелеобразование в этих условиях заканчивалось в течение 10 суток, а полученные гели были бесцветными и абсолютно прозрачными. Гели такого типа в литературе относят к монофазным, в которых смешение прекурсоров происходит на молекулярном уровне, обеспечивая максимальную гомогенность образующегося геля. Ксерогели, полученные таким способом, при нагревании образуют муллит уже при 980 °С [8]. Полученные гели высушивали при 105 °С и далее прокаливали при 500 °С для окисления органики и разложения нитратов. Для получения керамики использовали гели именно этой серии опытов. Полученные ксерогели предварительно прокаливали при 1100 °С для завершения процесса образования муллита, размалывали в агатовой ступке до прохождения через сито № 005. Далее из полученного материала готовили пресс-порошок (8% водного раствора ПВС), и методом полусухого прессования под давлением 200 МПа получали штабики (5×5×50 мм) и диски (ø = 20, h = 2 мм) для последующего спекания и измерения механических и электрических свойств соответственно. Обжиг полученных ксерогелей и образцов керамики в воздушной среде проводили в печи “Nabertherm-LHT 08/17”, термический анализ - на дериватографе “Q-1500” со скоростью нагрева 15 °С/мин, рентгенофазовый анализ (РФА) - на приборе “URD-63” в CuKα-излучении. Удельное объемное электрическое сопротивление ( $\rho_v$ ) образцов измеряли с использованием терраомметра “Е6 – 13А” в температурном интервале 20...300 °С. Механические свойства измерялись на разрывной машине “ZD-10/90”.

**Обсуждение результатов.** Во всех опытах первой серии экспериментов при медленном добавлении раствора NH<sub>4</sub>OH гелеобразование завершается при рН 6,1...6,3, и дальнейшее добавление NH<sub>4</sub>OH только увеличивает значение рН. На кривых дифференциально-термического анализа (ДТА) образцов опытов № 1-4 (рис. 1) в области низких температур проявляются эндоэффекты при 180...190° и 465...480 °С. Первый эндоэффект связан с удалением связанной воды геля кремнезема, а второй – с удалением структурной воды гидратированных форм оксида алюминия.

Однако на кривой ДТА (оп. №1), в отличие от остальных, проявляется лишь один эндоэффект при 190 °С. Известно [14, с. 560-561], что в интервале рН ≈ 3...6,5 ионы алюминия, переходя в четырехкоординированное состояние, образуют алюминат-ионы Al(OH)<sub>4</sub><sup>-1</sup>, которые с геометрически подобными Si(OH)<sub>4</sub> ионами формируют гидратированные алюмосиликатные анионы с образованием Al – О – Si связей.

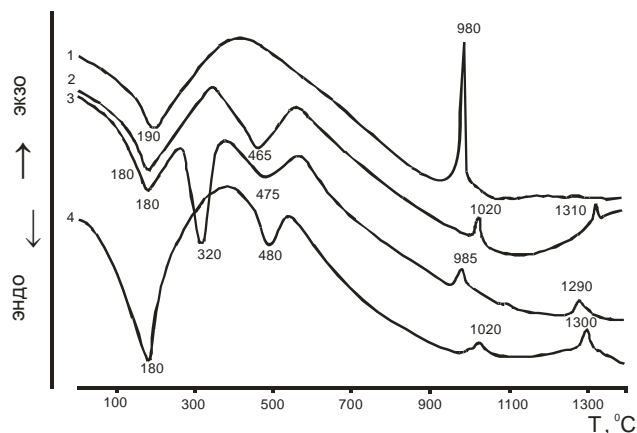


Рис. 1. Кривые ДТА опытов 1 – 4

Такие анионы устойчивы, если они стабилизированы катионами, в частности катионами  $\text{NH}_4^+$ , но теряют агрегативную устойчивость при высоких и низких значениях pH. Образец геля этого опыта, вероятно, содержит такие алюмосиликатные ионы, которые при  $190\text{ }^\circ\text{C}$  теряют связанную воду, но сохраняют свою структуру при дальнейшем нагревании. На кривой ДТА в высокотемпературной области проявляется ярко выраженный экзотермический эффект при  $980\text{ }^\circ\text{C}$ . РФА образца, обожженного при  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ , фиксирует наличие только одной фазы – орторомбического муллита. 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. 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 экзоэффекты при  $985\text{...}1020^\circ$  и  $1290\text{...}1310\text{ }^\circ\text{C}$ , а рентгенограммы этих образцов после обжига при  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  показывают наличие двух широких диффузных экстремумов в области углов  $2\theta = 44\text{...}48$  и  $65\text{...}69^\circ$  с максимумами при  $45,8$  и  $67,1^\circ$ , что свидетельствует о наличии в образцах аморфизированной фазы  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . После второго экзотермического эффекта на рентгенограммах всех образцов фиксируются рефлексы только орторомбического муллита.

Таким образом, в этих экспериментах образование муллита протекает через образование промежуточной фазы  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , которая при температуре около  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  взаимодействует с аморфным  $\text{SiO}_2$  и образует орторомбический муллит. На кривой ДТА (оп. № 3) наблюдается также третий эндотермический эффект

при 320 °С. Известно [15], что гидролиз прекурсоров алюминия при разных температурах способствует образованию различных форм гидратированного оксида алюминия. Гидролиз при температуре  $\geq 80$  °С приводит к образованию высокодисперсной формы оксигидрата  $\gamma$ -AlOOH бемита, а при комнатной температуре образуются фазы тригидроксида алюминия  $\text{-Al(OH)}_3$  с модификацией гиббсита и псевдобемита, дегидратация которого протекает в температурном интервале 425...530 °С (в данном случае при 475 °С). По нашему мнению, эндотермический эффект при 320 °С 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 °С, рентгеноаморфны. Это связано с тем, что кристаллизация высокодисперсных компонентов смеси затруднена, очевидно, ввиду стерического эффекта.

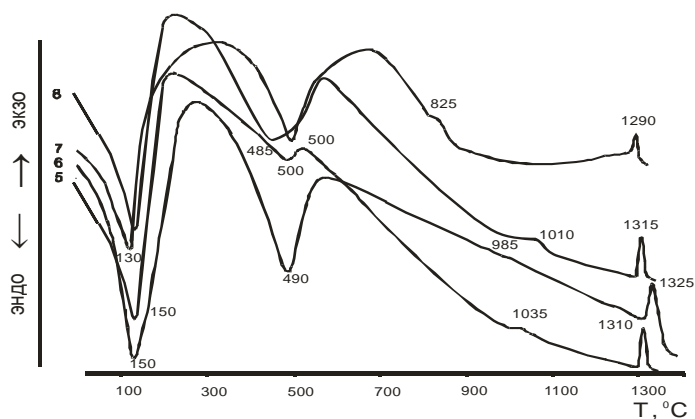


Рис. 2. Кривые ДТА опытов 5 – 8

Дериватографические исследования показывают, что механизм дегидратации гелей опытов №№ 5-8 (рис. 2) аналогичен опытам 1-4, с той лишь разницей, что наблюдаемое на кривых некоторое снижение температуры первого эндоэффекта и повышение температуры второго, вероятно, связаны с изменением природы одного из компонентов и микроструктуры полученных гелей. В этих экспериментах прекурсором алюминия служил готовый золь оксигидрата  $\gamma$ -AlOOH бемита. На кривых ДТА в области низких температур проявляются два эндоэффекта: первый – при 130...150 °С и второй – при 485...500 °С (рис. 3). Экзоэффекты при 825, 985, 1110 и 1035 °С связаны с формированием фазы  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. На рентгенограммах всех образцов этой серии после обжига при 1100 °С идентифицируется аморфизированная фаза  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Природа экзотермических эффектов в интервале 1290...1325 °С обусловлена

образованием кристаллической фазы орторомбического муллита, о чем подтверждают рентгенограммы этих образцов. Во всех образцах в исследованном диапазоне температур РФА не выявлено наличие кристаллических фаз  $\text{SiO}_2$ . Это говорит о том, что до образования муллита кремнезем находится в аморфном состоянии. Следовательно, в этой серии экспериментов независимо от pH гелеобразования синтез муллита протекает через взаимодействие аморфных фаз  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$ .

Таблица 2  
Данные по спекаемости муллитовой керамики, содержащей  $\text{Li}_2\text{O}$

№ образца	Кол-во $\text{Li}_2\text{O}$ сверх 100, масс. %	Условия обжига, °С, ч	Линейная усадка, %	Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>	Водопоглощение, %	Пикном. плотность, г/см <sup>3</sup>	Пористость, %	
							общая	откр.
1	0,2	1550, 6	3,4	1,99	15,4	3,15	36,8	30,65
2	0,4	1550, 6	4,7	2,08	9,8	3,14	34,0	20,38
3	0,8	1550, 6	7,6	2,09	10,2	3,12	33,8	21,32
4	1,2	1500, 6	8,9	2,11	8,9	3,02	33,0	18,78
5	3,0	1500, 4	11,0	2,16	0,8	2,94	29,5	1,73

Дериватографическое исследование ксерогелей опытов второй серии показало, что для образцов с добавкой  $\text{Li}_2\text{O}$  от 0,2 до 1,2 масс. % к массе муллита (табл. 2) кривые ДТА идентичны и, несмотря на предварительный обжиг при 500 °С, имеют эндотермический эффект в области температур 100...400 °С, связанный с удалением адсорбированной влаги. В высокотемпературной области при 865...970 °С проявляется интенсивный экзотермический эффект, связанный с кристаллизацией муллита, при этом температура эффекта снижается по мере увеличения количества введенного  $\text{Li}_2\text{O}$  (рис. 3 а, б).

Далее до 1500 °С других эффектов для образцов № 1-3 не наблюдается, за исключением образца № 4, где небольшая эндотермия при 1410 °С, вероятно, связана с плавлением стекла сподуменового состава (рис. 3б).

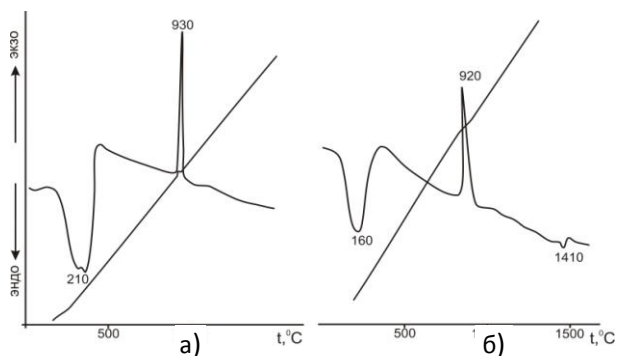


Рис. 3. Кривые ДТА образцов, содержащих 0,4 (а) и 1,2 (б) масс.%  $\text{Li}_2\text{O}$

Увеличение добавки  $\text{Li}_2\text{O}$  до 3,0 масс.% приводит к заметному изменению вида кривой ДТА и фазового состава обожженного образца. На кривой ДТА этого образца (рис. 4), снятого в режиме нагрев–охлаждение, температура экзотермического эффекта кристаллизации муллита снижается до 865 °С, а экзотермический эффект при 1130 °С, вероятно, связан с образованием  $\beta$ -эвкриптита ( $\beta\text{-Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ ). Дальнейший ход кривой подтверждает это предположение, т.к. эндотермический эффект при 1370 °С соответствует температуре плавления  $\beta$ -эвкриптита. Экзотермический эффект на кривой ДТА при 1380 °С свидетельствует о взаимодействии расплава  $\beta$ -эвкриптита с муллитом с образованием  $\beta$ -сподумена ( $\beta\text{-Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2$ ), который и плавится при 1410 °С. Далее на кривой не наблюдается других эффектов до температуры 1195 °С, при которой проявляется интенсивный экзотермический эффект, связанный с кристаллизацией стеклообразного  $\beta$ -сподумена. РФА этого образца после ДТА показывает наличие двух основных фаз – корунда и  $\beta$ -сподумена, а также слабые рефлексии муллита.

Образцы керамики после обжига при 1550 °С (табл. 2) характеризуются довольно высокой общей и открытой пористостью, кроме последнего, где открытая пористость резко уменьшается. Это объясняется тем, что образовавшаяся стеклофаза (расплав сподумена) уменьшает водопоглощение, закрывая наружные поры, однако общая пористость остается высокой, т.к. из-за высокой вязкости стеклофазы газовая фаза не удаляется. Увеличение количества вводимого  $\text{Li}_2\text{O}$  приводит к увеличению кажущейся плотности и уменьшению водопоглощения, за исключением образца № 3, что, вероятно, связано с возможным образованием перепрессовочных трещин при подготовке образца. При обжиге образца № 5 наблюдались частичное “вытекание” стеклофазы и прилипание образца к подложке (корунд). Увеличение количества  $\text{Li}_2\text{O}$



приводит также к некоторому увеличению линейной усадки в образцах 4 и 5 и позволяет уменьшить температуру и продолжительность обжига.

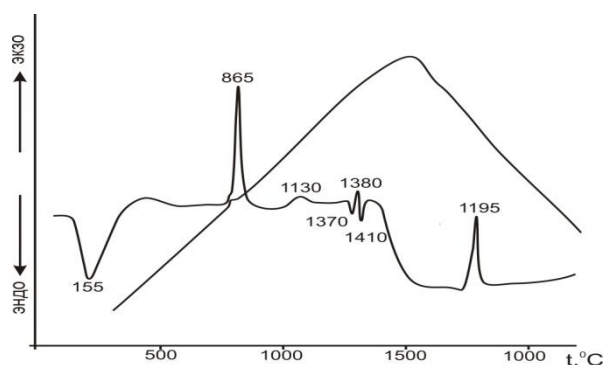


Рис. 4. Кривая ДТА образца, содержащего 3 масс.%  $\text{Li}_2\text{O}$

Таблица 3

Свойства муллитовой керамики, содержащей  $\text{Li}_2\text{O}$

№ образца	Предел прочности на изгиб, МПа	ТКЛР, $10^{-7} \text{K}^{-1}$ в интервале 20...600 °C	Логарифм объемного электрического сопротивления при 100 °C, Ом·см
1	41,4	46,4	11,6
2	88,3	44,9	11,0
3	77,3	42,3	10,4
4	64,5	39,7	10,5
5	55,9	37,5	10,1

Как следует из табл. 3, увеличение количества вводимого  $\text{Li}_2\text{O}$  уменьшает ТКЛР образцов, что связано с увеличением количества образующегося  $\beta$ -сподумена. Прочность образцов на изгиб сначала увеличивается до содержания  $\sim 0,5$  масс.%  $\text{Li}_2\text{O}$ , но в дальнейшем падает и остается примерно постоянной. Известно [10], что введение небольших количеств гетеровалентных примесей, входящих в решетку матричной фазы в виде твердого раствора, увеличивает количество вакансий, что способствует массопереносу и активизирует диффузионный механизм припекания частиц. Этому способствует также образование твердых растворов на граничных поверхностях контактирующих частиц. Данные процессы способствуют улучшению спекаемости материала и, следовательно, увеличению его прочностных

характеристик. Однако дальнейшее увеличение количества вводимой  $\text{Li}_2\text{O}$  вызывает образование значительного количества стеклофазы (сподумена), которая обволакивает частицы муллита и образующегося корунда. Это приводит к тому, что припекание частиц происходит посредством стеклофазы, что способствует уменьшению прочности керамического материала, достигая определенного значения, обусловленного прочностью самой стеклофазы.

**Заключение.** Таким образом, установлено, что введение в состав муллита добавок  $\text{Li}_2\text{O}$  приводит к некоторому снижению температуры синтеза муллита по сравнению с чистым муллитом. Повышение температуры приводит к взаимодействию  $\text{Li}_2\text{O}$  с частью образовавшегося муллита с образованием вначале  $\beta$ -эвкриптита, после плавления которого происходит взаимодействие с остаточным муллитом с образованием  $\beta$ -сподумена и корунда. Образцы муллитовой керамики с добавками  $\text{Li}_2\text{O}$ , полученными по золь-гель технологии, обладают достаточно высокой пористостью и в то же время характеризуются достаточно высокими диэлектрическими свойствами и прочностью на изгиб.

### Литература

1. **Schneider H., Eberhard E.** Thermal expansion of mullite // J. Am. Ceram. Soc.- 1990.- 73.- P. 2073-2076.
2. **Kanka B., Schneider H.** Micro structural development of co precipitated mullite // J. Mater. Sci.- 1994.- 29.- P. 1239-1249.
3. **Bernardo E., Colombo P, Pippel E, Woltersdorf J.** Novel mullite synthesis based on alumina nanoparticles and a preceramic polymer // J. Am. Ceram. Soc.- 2006.- 89. - P. 1577-1583.
4. **Sarikaya M., Aksay I. A.** Microdesgning of ceramic-metal in kaoline to mullite reaction series // J. Am. Ceram. Soc.- 1987.- 70.- P. 837-842.
5. US Pat. 4526876, Mullite-beta spodumene composite ceramic. - 1985.
6. **Геодакян Д.А., Петросян Б.В., Израелян Р.В., Геодакян К.Д.** Термостойкие муллитовые композиции // Огнеупоры и техническая керамика.- 2010.- № 4-5.- С. 37-40.
7. **Roy J., Bandyopadhyay N., Das S., Maitra S.** Effect of CoO on the formation of mullite ceramics from diphasic  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  gel // Journal of Engineering Science and Technology Review.- 2010.- 3 (1). - P. 136-145.
8. **Hao Wang, Tohru Sekino, Koichi Niihara, Zhengyi Fu.** Preparation of iron magnetic nanocomposite powders by reduction of solid solution // J. Mater. Sci.- 2009.- 44.- P. 2489-2496.
9. **Okada K., Otsuka N.** Characterization of the spinel phase from  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  xerogels and the formation process of mullite // J. Am. Ceram. Soc.- 1986.- 69.- P. 652-656.
10. **Chakravorty A.K., Grosh D.K.** Sinthesis and 980-degrees C phase development of some mullite gels // J. Am. Ceram. Soc.- 1988.- 7.- P. 978-987.

11. **Huling J.S., Messing G.L.** Epitactic nucleation of spinel in aluminosilicate gels and its effect on mullite cristalization // J. Am. Ceram. Soc.- 1991.- 7.- P. 2374-2381.
12. **Wen-Cheng Wei, Halloran J.W.** Phase transformation of diphasic aluminosilicate gels // J. Am. Ceram. Soc.- 1988.- 71.- P. 166-172.
13. **Вейганд К.** Методы эксперимента в органической химии. Ч. II.- М.: ИЛ, 1952.- 45 с.
14. **Айлер Р.** Химия кремнезема. - М.: Мир, 1982.- 712 с.
15. **Захарченя Р.И., Василевская Т.Н.** Влияние температуры на фазовый состав и свойства продуктов гидролиза алкоксидов алюминия // ЖПХ.- 1992.- Вып.12, т. 65.- С. 2707-2715.

*Поступила в редакцию 10.10.2014.  
Принята к опубликованию 18.12.2014.*

### **ԶՈՒԼ-ԺԵԼ ՄԵԹՈՂՈՎ ՄՈՒԼԻՏԻ ՄԻՆԹԵԶԸ ԵՎ Li<sub>2</sub>O-ի ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՄՈՒԼԻՏԱՅԻՆ ԽԵՑԵՂԵՆԻ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՎՐԱ**

**Ա.Կ. Կոստանյան**

Զոլ-ժել մեթոդով հետազոտվել է մուլիտի սինթեզը, և ցույց է տրվել, որ ժելացման պրոցեսի pH մեծության փոփոխությունը հանգեցնում է մուլիտի սինթեզի ջերմաստիճանի և մեխանիզմի փոփոխությանը: Միջավայրի pH-ի 6,1...7,0 տիրույթում պոլիսիլիկատային թթվի և Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O լուծույթներից ստացված ժելերը թրծման ժամանակ մուլիտ են առաջացնում 980 °C -ում: pH-ի 6.1- 9.4 տիրույթում պոլիսիլիկատային թթվի և ալյումինի օքսիհիդրօքսիդի զոլերից ստացված ժելերը մուլիտ են առաջացնում մոտ 1300 °C-ում միջանկյալ γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ֆազի առաջացմամբ: Ուսումնասիրվել են Li<sub>2</sub>O-ի հավելումներով մուլիտային խեցեղենային նյութերի հատկությունները: Պարզվել է, որ Li<sub>2</sub>O-ի քանակի ավելացումը մինչև 3,0 կշ.% և ավելի հանգեցնում է կորունդի և β-սպորդանենի առաջացմանը: Որոշվել են ստացված խեցեղենային նյութերի թրծելիությունը, ջերմային գծային ընդարձակման գործակիցը, տեսակարար էլեկտրական դիմադրողականությունը և ամրությունը:

**Առանցքային բառեր.** զոլ-ժել, խեցեղեն, մուլիտ, քսերոժել, լիթումի օքսիդ:

### **SOL-GEL MULLITE SYNTHESIS AND THE IMPACT OF Li<sub>2</sub>O ADDITIVES ON THE MULLITE CERAMICS PROPERTIES.**

**A.K. Kostanyan**

The process of mullite synthesis from xerogels obtained by sol-gel method is investigated. It is shown that the change in the gelling pH value leads to the change in the mechanism and temperature of mullite synthesis. Gels obtained from the and Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O at pH 6,1-7,0

form mullite by heating at 980 °C. Gels obtained from the polysilicon acid solution and alumina hydroxy sols within the pH range of 6,1-9,4 form mullite at approximately 1300°C through an intermediate  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase. The properties of mullite ceramic materials with Li<sub>2</sub>O additives are studied. It is revealed that the increase in the Li<sub>2</sub>O amount up to 3.0 % mass. and more leads to the formation of corundum and  $\beta$ -spodumene. The sintering behavior, the thermal expansion coefficient, the specific resistance, and the strength of the obtained ceramic materials are determined.

**Keywords:** sol-gel, ceramics, mullite, xerogel, lithium oxide.