

## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 549.613.4:661.1 + 546.34

### ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК $\text{Li}_2\text{O}$ НА СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МУЛЛИТОВОЙ КЕРАМИКИ

А. К. КОСТЯНЯН, А. Г. МАНУКЯН, К. А. САРКИСЯН и В. П. ТОРОЯН

Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна  
НАН Республики Армения  
Армения, 0051, Ереван, ул.Аргутян, 2 пер., дом 10  
Факс: (374-10) 231275, e-mail:aram\_kostanyan@yahoo.com

Поступило 29 VII 2013

Методом золь-гель технологии синтезирован муллит с добавками  $\text{Li}_2\text{O}$  и изучены свойства керамических материалов, полученных на их основе. Дифференциально-термическим и рентгенофазовым анализами показано, что при небольших количествах добавки  $\text{Li}_2\text{O}$  (до 1.2 масс. %) в продуктах обжига присутствует только одна кристаллическая фаза – орторомбический муллит. Увеличение количества  $\text{Li}_2\text{O}$  до 3.0 масс. % приводит к образованию корунда и  $\beta$ -сподумена. Определены спекаемость, коэффициент линейного термического расширения, удельное электрическое сопротивление и прочность полученных керамических материалов.

Рис. 3, табл. 2, библиографических ссылок 10.

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 и летательных аппаратах [1]. Относительно низкий коэффициент линейного термического расширения ( $\alpha \approx 50 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$  в интервале 25-1000°C) и, следовательно, высокое сопротивление термическому удару, а также низкая теплопроводность ( $k = 2.0 \text{ Вт} \cdot (\text{м} \cdot \text{К})^{-1}$ ) обусловили ее применение в качестве распространенного огнеупорного материала [2]. Кроме применения в качестве теплоизолирующего материала, муллит является также отличным электроизоляционным материалом, т. к. обладает низкими электропроводностью и диэлектрической

постоянной ( $\varepsilon = 6.5$  при  $1 \text{ МГц}$ ) [3]. В тоже время 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 термического расширения (ТКЛР).

Несмотря на многочисленные традиционные способы синтеза муллита, в течение последних лет для его получения широко используются химически синтезированные активные прекурсоры высокой степени чистоты. Последние превращаются в муллит при относительно низких температурных интервалах — от  $850$  до  $1350^\circ\text{C}$ , и этот тип муллита известен как «химический муллит», причем золь-гель процесс является одним из основных методов синтеза химического муллита, а также муллита с определенными магнитными, электрическими, механическими и др. свойствами [6,7].

Одним из эффективных путей снижения коэффициента термического расширения муллитовой керамики является синтез муллитовых композиций с добавками алюмосиликатов лития, которые обладают низким или отрицательным значением ТКЛР [5,8].

Цель настоящей работы — исследование влияния добавок  $\text{Li}_2\text{O}$  на синтез муллита, полученного золь-гель методом, а также на спекаемость и основные свойства муллитовой керамики.

## Экспериментальная часть

Гели муллитового состава получали из раствора ТЭОС (тетраэтилортосиликат —  $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$ , квалификации «ос.ч.», ТУ 6-09-5230-85) и  $1.5\text{M}$  раствора  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (квалификации «ос.ч.», ТУ 6-09-3657-74) в безводном этаноле, в котором растворяли также соответствующее количество  $\text{Li}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (квалификации «х.ч.», ГОСТ 1052-76). Расчетные количества растворов сливались в стеклянный реактор, снабженный обратным холодильником, который термостатировался при температуре  $60^\circ\text{C}$ . Гелеобразование в этих условиях заканчивалось в течение  $10 \text{ сут}$ , 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 однородность образующегося геля. Ксерогели, полученные та-

ким способом, при нагревании образуют муллит уже при 980°C [8,9]. Полученные гели высушивали при 105°C и далее прокаливали при 500°C для окисления органики и разложения нитратов. Для получения керамики полученный ксерогель предварительно прокаливали при 1100°C 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 (5×5×50мм) и диски (Ø = 20, h = 2мм) 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°C/мин, рентгенофазовый анализ – 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°C. Механические свойства измерялись на разрывной машине «ZD-10/90».

### Обсуждение результатов

Дериватографическое исследование ксерогелей показало, что для образцов с добавкой Li<sub>2</sub>O от 0.2 до 1.2 масс. % к массе муллита кривые ДТА идентичны и, несмотря на предварительный обжиг при 500°C, имеют эндотермический эффект в области температур 100-400°C, связанный с удалением адсорбированной влаги. В высокотемпературной области при 865-970°C проявляется интенсивный экзотермический эффект, связанный с кристаллизацией муллита, при этом температура эффекта снижается по мере увеличения количества введенного Li<sub>2</sub>O (рис. 1а,б).

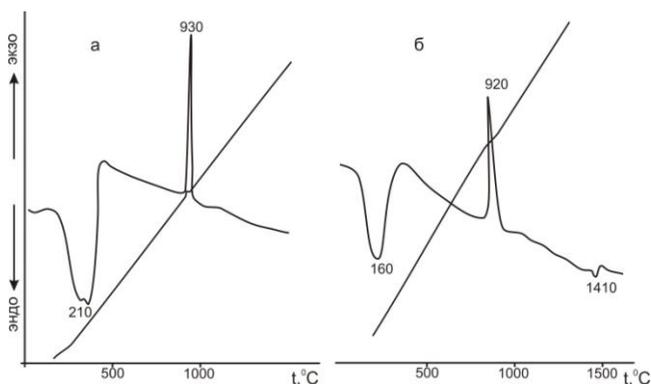


Рис. 1. Кривые ДТА образцов опытов № 2 (а) и 4 (б).

Далее до 1500°C других эффектов не наблюдается, за исключением образцов № 4 и 5 (табл. 1), где небольшая эндотермия при 1410°C, ве-

роятно, связана с плавлением стекла сподуменового состава (рис. 1,б). 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 образца №5 (рис. 2), снятого в режиме нагрев – охлаждение, температура экзотермического эффекта кристаллизации муллита снижается до  $865^\circ\text{C}$ , а экзотермический эффект при  $1130^\circ\text{C}$ , вероятно, связан с образованием  $\beta$ -эвкриптита ( $\beta\text{-Li}_{12}\text{O Al}_2\text{O}_3 2\text{SiO}_2$ ).

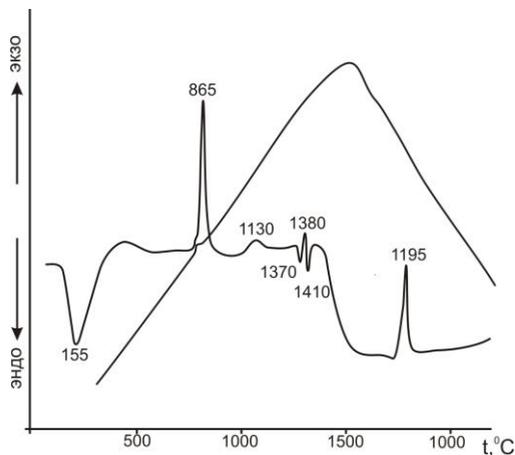


Рис. 2. Кривая ДТА образца опыта № 5.

Дальнейший ход кривой подтверждает это предположение, т.к. эндотермический эффект при  $1370^\circ\text{C}$  соответствует температуре плавления  $\beta$ -эвкриптита. Экзотермический эффект на кривой ДТА при  $1380^\circ\text{C}$  свидетельствует о взаимодействии расплава  $\beta$ -эвкриптита с муллитом с образованием  $\beta$ -сподумена ( $\beta\text{-Li}_{12}\text{O Al}_2\text{O}_3 4\text{SiO}_2$ ), который и плавится при  $1410^\circ\text{C}$ . Далее на кривой не наблюдается других эффектов до температуры  $1195^\circ\text{C}$ , при которой проявляется интенсивный экзотермический эффект, связанный с кристаллизацией стеклообразного  $\beta$ -сподумена.

Рентгенофазовое исследование образцов №1-4, обожженных при  $1100$  и  $1500^\circ\text{C}$ , показывает наличие только одной кристаллической фазы – орторомбического муллита. Отсутствие линий отражения алюмосиликатов лития объясняется тем, что из-за достаточно высокой скорости охлаждения образцов они не успевают кристаллизоваться. На рис.3 приведены рентгенограммы оп. №4 и 5 после обжига при  $1500^\circ\text{C}$ . Рентгенограмма образца №5 показывает наличие двух основных фаз – корунда и  $\beta$ -сподумена, а также слабые рефлексы муллита.

Таким образом, часть образовавшегося вначале муллита взаимодействует с  $\text{Li}_2\text{O}$ , что приводит к образованию  $\beta$ -эвкриптита, который при дальнейшем повышении температуры плавится и взаимодействует с оставшейся частью муллита с образованием  $\beta$ -сподумена и корунда.

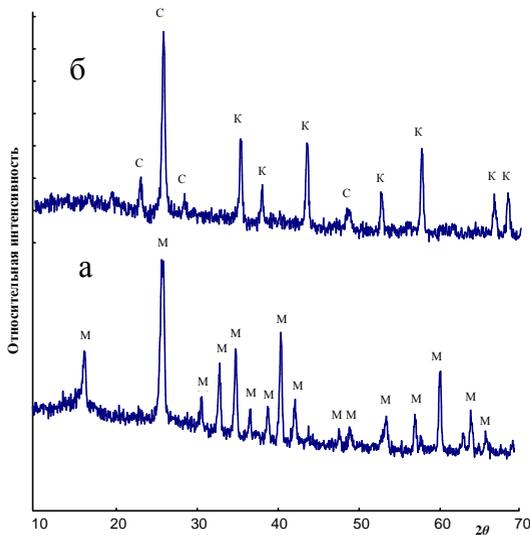


Рис. 3. Рентгенограммы образцов опытов № 4 (а) и 5 (б) после обжига при 1500°C.

Изучение образцов керамики (табл. 1) показало, что после обжига при 1550°C образцы характеризуются довольно высокой общей и открытой пористостью, кроме последнего, где открытая пористость резко уменьшается.

Таблица 1

**Данные по спекаемости муллитовой керамики, содержащей Li<sub>2</sub>O**

№ образца	Кол-во Li <sub>2</sub> 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

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 Li<sub>2</sub>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.

Как следует из табл. 2, увеличение количества вводимого  $\text{Li}_2\text{O}$  уменьшает ТКЛР образцов, что связано с увеличением количества образующегося  $\beta$ -сподумена.

Таблица 2

**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

Прочность образцов на изгиб сначала увеличивается до содержания ~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  $\text{Li}_2\text{O}$  приводит к образованию значительного количества стеклофазы (сподумена), которая обволакивает частицы муллита и образующегося корунда. Это приводит к тому, что припекание частиц происходит посредством стеклофазы, что приводит к уменьшению прочности керамического материала, достигая определенного значения, обусловленного прочностью самой стеклофазы. Отметим также, что полученные данные по логарифму объемного электрического сопротивления несколько выше, чем в работе [8], что объясняется высокой чистотой исходных материалов и наличием в составе образцов корунда.

Таким образом, установлено, что введение в состав муллита добавок  $\text{Li}_2\text{O}$  приводит при обжиге сначала к образованию муллита, температура

синтеза которого несколько снижается по сравнению с чистым муллитом. Дальнейшее повышение температуры приводит к взаимодействию  $\text{Li}_2\text{O}$  с частью образовавшегося муллита с образованием вначале  $\beta$ -эвкрипитита, после плавления которого происходит взаимодействие с остаточным муллитом с образованием  $\beta$ -сподумена и корунда.

Образцы муллитовой керамики с добавками  $\text{Li}_2\text{O}$  обладают достаточно высокой пористостью и в тоже время характеризуются достаточно высокими диэлектрическими свойствами и прочностью на изгиб.

## **$\text{Li}_2\text{O}$ -ի ԱՉԴԵՅՈՒԹՅՈՒՆԸ ՄՈՒԼԻՏԻ ՄԻՆԹԵԶԻ ԵՎ ՄՈՒԼԻՏԱՅԻՆ ԽԵՅՆԵՐԵՆԻ ՆԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՎՐԱ**

**Ա. Կ. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ, Ա. Գ. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ, Կ. Ա. ՍԱՐԳՍՅԱՆ և Վ. Պ. ԹՈՐՈՅԱՆ**

*Զուլ-ժել մեթոդով սինթեզվել է մուլիտ  $\text{Li}_2\text{O}$ -ի հավելույթներով: Ուսումնասիրվել է նրանցից ստացված կերամիկական նյութերի հատկությունները: Դիֆերենցիալ-ջերմային և ռենտգենաֆազային անալիզի մեթոդներով թրծված նյութերում  $\text{Li}_2\text{O}$ -ի փոքր հավելույթների դեպքում (մինչև 1.2 զանգ. %) հայտնաբերվել է միայն մեկ բյուրեղական ֆազ՝ օրթոռոմբիկ մուլիտ: Ցույց է տրվել, որ  $\text{Li}_2\text{O}$ -ի քանակությունը ավելացնելով մինչև 3,0 զանգ.%, առաջանում է կորունդ և  $\beta$ -սպոդումեն: Որոշվել են ստացված կերամիկական նյութերի եռակալումը, դժային ընդարձակման գործակիցը, տեսակարար էլեկտրական դիմադրողականությունը և ամրությունը:*

## **IMPACT OF $\text{Li}_2\text{O}$ ADDITIVE ON THE SYNTHESIS AND PROPERTIES OF MULLITE CERAMICS**

**A. K. KOSTANYAN, A. G. MANUKYAN, K. A. SARGSYAN and V. P. TOROYAN**

M.G. Manvelyan Institute of General und Inorganic Chemistry NAS RA  
Bld. 10, II lanes, Argutyun Str., Yerevan, 0051, Armenia  
E-mail: aram\_kostanyan@yahoo.com

By the method of sol-gel technique mullite has been synthesized with  $\text{Li}_2\text{O}$  additives and the properties of ceramic materials on their basis have been studied. Introduction of  $\text{Li}_2\text{O}$  additives into mullite leads to a reduction of synthesis temperature compared with pure mullite.

DTA and X-ray diffraction analysis showed that the addition of small quantities of  $\text{Li}_2\text{O}$  (up to 1.2% wt.) resulted in the presence of only one crystalline phase in the products of firing – orthorhombic mullite. By increasing the quantities of  $\text{Li}_2\text{O}$  to 3.0 wt%  $\beta$ -spodumene and corundum have been obtained. Sintering behavior, coefficient of thermal expansion, electrical resistivity and flexural strength of obtained ceramic materials have been measured.

Samples of mullite ceramics with  $\text{Li}_2\text{O}$  additives have high porosity and, at the same time they are characterized by rather high dielectric and mechanical properties.

## **ЛИТЕРАТУРА**

- [1] Schneider H., Eberhard E. // J. Am. Ceram. Soc., 1990, №73, p.2073.
- [2] Kanka B., Schneider H. // J. Mater. Sci., 1994, №29, p.1239.

- [3] *Bernardo E., Colombo P., Pippel E, Woltersdorf J.* // J. Am. Ceram. Soc., 2006, v. 89 [5], p. 1577.
- [4] *Sarikaya M., Aksay I.A.* // J. Am. Ceram. Soc., 1987, №70, p.837.
- [5] US Pat. 4526876, 1985.
- [6] *Roy J., Bandyopadhyay N., Das S., Maitra S.* // Journal of Engineering Science and Technology Review, 2010, №3 (1), p. 136.
- [7] *Hao Wang, Tohru Sekino, Koichi Niihara, Zhengyi Fu* // J. Mater. Sci., 2009, v. 44, p. 2489.
- [8] *Геодакян Д.А., Петросян Б.В., Израелян Р.В., Геодакян К.Д.* // Огнеупоры и техническая керамика, 2010, №4-5, с. 37.
- [9] *Костанян А.К., Манукян А.Г., Бабанова А.С., Тороян В.П.* // Хим. ж. Армении, 2011, т. 64, №4, с. 494
- [10] *Бакунов В.С., Лукин Е.С.* // Стекло и керамика, 2008, №12, с. 22.