

Н.Ф. Косенко, Н.В. Филатова, Ю.В. Пимков

КИНЕТИКА ТВЕРДОФАЗНОГО СИНТЕЗА МУЛЛИТА
ИЗ АКТИВИРОВАННЫХ ПРЕКУРСОРОВ(Ивановский государственный химико-технологический университет)
e-mail: zyanata@mail.ru

Изучена кинетика твердофазного синтеза муллита $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ из гидроксида алюминия и метакремниевой кислоты. Гидратированные оксиды, полученные в активной форме в результате механической активации или совместного осаждения (прекурсоры), подвергали высокотемпературной обработке. Скорость реакции описана кинетическим уравнением первого порядка. Определены величины эффективных констант скорости и энергии активации. Подтверждено положительное влияние ввода затравочных кристаллов муллита на процесс накопления продукта.

Ключевые слова: муллит, твердофазный синтез, кинетика, прекурсоры, механоактивация, совместное осаждение, затравки кристаллов

ВВЕДЕНИЕ

Муллит $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ является неорганическим веществом, имеющим огромное значение в технологии высокотемпературных и химически стойких материалов [1, 2]. Для ускорения процесса муллитообразования и снижения его энергоемкости предложены различные способы: механическая активация [3-6], золь-гель синтез [7, 8], совместное осаждение [9, 10], допирование [11-15] и др. Имеется значительное число работ, посвященных исследованию кинетики и механизма реакции образования муллита [7, 8, 12, 14, 16-25]. Однако, учитывая большие различия в методах синтеза, сопоставление приведенных кинетических характеристик практически невозможно. Муллит получали из геля [7, 8]; из дифазного прекурсора, состоящего из кремнийорганического полимера, наполненного промышленными наночастицами $\gamma-Al_2O_3$ [18]; исходя из каолина [16, 17]; в присутствии добавок топаза [12]; с минерализаторами (B_2O_3 и AlF_3) и с добавкой каолинита [14]; из промышленных отходов [23]; в наноразмерных пленочных структурах на поверхности $\gamma-Al_2O_3$, полученных методом молекулярного наслаивания [24, 25]. Вследствие этого полученные кинетические параметры варьируются в широких пределах. Так, энергия активации кристаллизации муллита в работе [23] определена равной 431 кДж/моль [23], а в исследовании [18] – (677±60) кДж/моль.

Сунг [20], изучавший муллитообразование в условиях высоких температур (от 1600 до 1800 °С) использовал модель диффузии ионов Al^{3+} и Si^{4+} и получил константу скорости реакции образования муллита как функцию среднего коэффициента диффузии ионов Si^{4+} . Значение энергии активации

диффузии ионов Si^{4+} была установлена в пределах от 730 до 780 кДж/моль.

В настоящей работе предпринята попытка получить и сопоставить кинетические параметры процесса муллитообразования из активированных прекурсоров, исходя из гидроксида алюминия и метакремниевой кислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали гидроксид алюминия $Al(OH)_3$ «ч.д.а.», имеющий состав, мас. %: $Al(OH)_3$ 99,0-99,5; SiO_2 0,25-0,1; Na_2O 0,5-0,3; прочие оксиды (TiO_2 , Fe_2O_3 , CaO) 0,1-0,05; метакремниевую кислоту H_2SiO_3 «ч.д.а.».

Механическую активацию (МА) смеси $Al(OH)_3$ и H_2SiO_3 осуществляли в планетарной мельнице типа АГО-2 с водяным охлаждением в течение 10 мин. Шары и вещество загружали в барабан в соотношении 8:1. Компоненты предварительно смешивали, исходя из соотношения $Al_2O_3:SiO_2 = 3:2$ (как в муллите).

В качестве затравки кристаллизации использовали муллит белый спеченный фирмы Cermatco (UK) состава, мас. %: SiO_2 23,50; Al_2O_3 76,0; TiO_2 0,05; CaO 0,05; Fe_2O_3 0,05; MgO 0,03; K_2O 0,10; Na_2O 0,16; фракция до 0,125 мм.

Муллитобразующую суспензию (МОС) получали совместным осаждением гидратных форм оксидов алюминия и кремния из раствора хлорида алюминия $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ и метасиликата натрия $Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$ карбамидом $CO(NH_2)_2$. Растворы солей смешивали в такой пропорции, чтобы обеспечить соотношение $Al_2O_3:SiO_2 = 3:2$. Осадок отделяли центрифугированием и высушивали.

Неактивированную и механически обработанную смесь, а также высушенную МОС затем

подвергали высокотемпературному обжигу (800-1400 °С) в течение 10-240 мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетика твердофазного синтеза (ТФС) из $\text{Al}(\text{OH})_3$ и H_2SiO_3 была изучена в следующих условиях:

- без предварительной МА;
- после МА в планетарной мельнице (ПМ) в течение 10 мин;
- то же с вводом 0,1% муллита в качестве затравки.

Для сравнения были получены кинетические параметры по образованию муллита из МОС.

Данные по накоплению муллита были обработаны по уравнению первого порядка, что было предложено для этой реакции еще Августиником [26]:

$$K_T = \frac{1}{\tau} \ln \frac{a}{a-x}, \quad (1)$$

где K_T – эффективная константа скорости, с^{-1} ; τ – время, с; a – начальное содержание Al_2O_3 в смеси, %; x – количество Al_2O_3 , вступившее в реакцию, %.

Содержание оксида алюминия в исходной смеси составляет:

$$a = 3M(\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot 100 / 6M(\text{Al}(\text{OH})_3) = 49,00\%. \quad (2)$$

Теоретически возможное количество муллита, которое может образоваться в смеси, равно:

$$m_{\text{м, теор}} = a \cdot M(3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) / 3M(\text{Al}_2\text{O}_3) = 68,25\%. \quad (3)$$

За выход муллита ($m_{\text{м}}$) был принят остаток, не растворимый в 20% плавиковой кислоте.

Содержание Al_2O_3 в образовавшемся муллите (x) рассчитывали как:

$$x = m_{\text{м}} \cdot m_{\text{м, теор}} \cdot 3M(\text{Al}_2\text{O}_3) / 100 \cdot M(3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2). \quad (4)$$

Обработка экспериментальных данных показала возможность применения указанной кинетической модели.

Рассчитанные величины констант скорости и энергии активации сведены в таблице. Величины E_a определяли графически в координатах уравнения Аррениуса (рисунок).

Полученные результаты свидетельствуют о большой зависимости скорости изучаемого процесса от условий его проведения.

Величина энергии активации для твердофазного синтеза без МА (350 ± 40 кДж/моль) близка к аналогичному значению для спекания корундового порошка на алюмоборфосфатном связующем – 410 ± 20 кДж/моль [27, 28]. В связи с этим можно предположить, что скорость реакции муллитообразования также определяется диффузией ионов Al^{3+} . В работе [20] установлено, что взаим-

ная диффузия Al^{3+} и Si^{4+} возможна в условиях более высоких температур (1600-1800 °С), причем энергия активации диффузии ионов кремния существенно выше значения, определенного нами, – 730-780 кДж/моль.

Таблица

Кинетические параметры реакции муллитообразования

Table. Kinetics parameters of reaction of mullite-forming

Условия проведения реакции	t, °С	Эффективная константа скорости K_T , $\text{с}^{-1} \cdot 10^5$	Энергия активации E_a , кДж/моль
ТФС без МА	1100	$0,23 \pm 0,00$	350 ± 40
	1200	$0,81 \pm 0,02$	
	1300	$8,2 \pm 0,2$	
	1400	50 ± 6	
ТФС после МА в ПМ	1000	$0,086 \pm 0,002$	280 ± 10
	1100	$0,65 \pm 0,03$	
	1200	$4,1 \pm 0,6$	
	1300	13 ± 0	
ТФС после МА в ПМ с вводом 0,1% затравки	900	$0,44 \pm 0,01$	150 ± 10
	1000	$1,3 \pm 0,1$	
	1100	$3,2 \pm 0,1$	
	1200	$7,2 \pm 0,2$	
ТФС из высушенной МОС	800	$0,74 \pm 0,02$	110 ± 10
	900	$0,85 \pm 0,04$	
	1000	$5,7 \pm 0,1$	
	1100	11 ± 1	
	1200	20 ± 1	
	1300	32 ± 4	

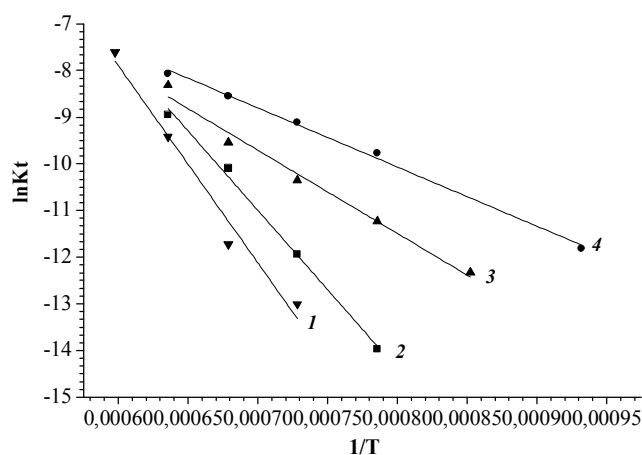


Рис. Зависимости в координатах уравнения Аррениуса для реакции муллитообразования в условиях обжига: смеси без МА (1); смеси после МА в ПМ (2); смеси после МА в ПМ в присутствии затравки (3); высушенной МОС (4)

Fig. Dependences in Arrhenius equation coordinates for mullite-forming reaction at burning conditions: mixture with no mechanical activation (1); mixture after the mechanical activation in the planetary mill (2); mixture after the mechanical activation in the planetary mill in the presence of mullite seed crystals (3); dried mullite-forming suspension (4)

МА, как и ожидалось, значительно ускоряет взаимодействие оксидных компонентов за счет интенсификации диффузионных процессов в результате накопления дефектов в кристаллической решетке. Еще к большему снижению энергетических затрат приводит МА с вводом затравки. Следовательно, присутствие частиц муллита в качестве затравок кристаллизации не только повышает выход образовавшегося продукта, как это было отмечено ранее [29, 30], но и способствует ускоренному образованию новой фазы.

Наибольшая скорость образования муллита наблюдается в высушенной муллитообразующей суспензии. Это объясняется, по-видимому, тем, что реагенты в смеси тонкодисперсных гидратированных частиц оксидов алюминия и кремния, осажденных совместно, присутствуют в основном в аморфном состоянии, а значит, имеют максимальную реакционную способность.

ЛИТЕРАТУРА

- Sarkar S., Sen A., Datta P., Maitra S., Bandyopadhyay N. // *Interceram* N. 3. 2006. V. 55. P. 162, 164, 166, 168, 170, 172.
- Schneider H., Okada K., Pask J. *Mullite and Mullite Ceramics*. Chichester: J. Wiley & Sons Ltd. 1994. 241 p.
- Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий / Ред. Е.Г. Аввакумов. Новосибирск: Изд-во СО РАН. 2009. 343 с.;
The basic foundations of a mechanical activation, a mechanical synthesis and mechanochemical technologies / Ed. E.G. Avvakumov. Novosibirsk: Izd-vo SO RAN. 2009. 343 p.
- Temuujin J., MacKenzie K.J.D., Schmucker M., Schneider H., McManus J., Wimperis S. // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2000. V. 20. N 4. P. 413-421.
- Карagedов Г.Р., Любушко Г.И. // *Химия в интересах устойчив. развития*. 1998. Т. 6. № 2-3. С.161-163;
Karagedov G.R., Lyubushko G.I. // *Khimiya v interesakh ustoyich. razvitiya*. 1998. V. 6. N 2-3. P. 161-163 (in Russian).
- Kong L.B., Zhang T.S., Chen Y.Z., Ma J., Boey F., Huang H. // *Report 3 Asian Meeting on Electroceramics*. Singapore. 7-11 Dec. 2003. *Ceram. Int.* 2004. V. 30. N 7. P.1313-1317.
- Li D.X., Thomson W.J. // *J. Mater. Res.* 1990. V. 5. N 9. P. 1963-1969.
- Li D.X., Thomson W.J. // *J. Am. Ceram. Soc.* 1990. V. 73. N 4. P. 964-969.
- Bagchi B., Das S., Bhattacharya A. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2009. V. 92. N 3. P. 748-751.
- Косенко Н.Ф., Пимков Ю.В., Филатова Н.Ф. // *Изв. вузов. Химия и хим. технол.* 2015. Т. 58. Вып. 12. С. 32-34;
Kosenko N.F., Pimkov Yu.V., Filatova N.V. // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2015. T. 58. N 12. P. 32-34 (in Russian)
- Bagchi B., Das S., Bhattacharya A., Basu R., Nandy P. // *J. Amer. Ceram. Soc.* 2009. V. 92. N 3. P. 748-751.
- Вакалова Т.В., Иванченков А.В., Погребенков В.М. // *Новые огнеупоры*. 2004. № 10. С. 83-90;
Vakalova T.V., Ivanchenkov A.V., Pogrebenkov V.M. // *Novye ognеupory*. 2004. N 10. P. 83-90 (in Russian).
- Вакалова Т.В., Иванченков А.В., Алексеев Е.В., Погребенков В.М. // *Новые огнеупоры*. 2004. № 9. С. 41-47;
Vakalova T.V., Ivanchenkov A.V., Alekseev E.V., Pogrebenkov V.M. // *Novye ognеupory*. 2004. N 9. P. 41-47 (in Russian).
- Гончаров Ю.И. // *Стекло и керамика*. 2001. № 12. С. 23-26, 43;
Goncharov Yu.I. // *Steklo i keramika*. 2001. N 12. P. 23-26, 43 (in Russian).
- Kim H.S., Nicholson P.S. // *J. Amer. Chem. Soc.* 2002. V. 85. N 7. P. 1730-1734.
- Chen Y.-F., Wang M.-Ch., Hon M.-H. // *Scr. mater.* 2004. V. 51. N 3. P.231-235.
- Oyamada R. // *Denki kagaku*. 1981. V. 49. N 5. P. 286-292.
- Griggio F., Bernardo E., Colombo P., Messing G.L. // *J. Amer. Ceram. Soc.* 2008. V. 91. N 8. P. 2529-2533.
- Holm J.L. // *J. Mat. Sci. Lett.* 2002. V. 21. P. 1551-1553.
- Sung Y.-M. // *Acta Mater.* 2000. V. 48. N 9. P. 2157-2162.
- Балашов Д.В. // *Сб. науч. тр. Ставроп. гос. техн. ун-та. Сер. физ.-хим.* 2001. № 5. С. 33-39;
Balashov D.V. // *Sb. nauch. tr. Stavrop. gos. tekhn. un-ta. Ser. fiz.-khim.* 2001. N 5. P. 33-39 (in Russian).
- Игнатова Т.С. // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*. 1981. Т. 17. № 7. С. 1263-1266;
Ignatova T.S. // *Izv. AN SSSR. Neorgan. materialy*. 1981. T. 17. N 7. P. 1263-1266 (in Russian).
- Vieira S.C., Ramos A.S., Vieira M.T. // *Ceram. Int.* 2007. V. 33. N 1. P. 59-66.
- Смирнова Ж.Н. // *ЖОХ*. 1995. Т. 65. Вып. 2. С. 199-204;
Smirnova Zh.N. // *Zhurn. Obshcheiy khimii*. 1995. V. 65. N 2. P. 199-204 (in Russian).
- Гусаров В.В. // *Докл. АН СССР*. 1997. Т. 357. № 2. С. 203-205;
Gusarov V.V. // *Dokl. AN USSR*. 1997. V. 357. N 2. P. 203-205 (in Russian).
- Дегтярева Э.В. // *Науч. труды УкрНИИ огнеупоров*. 1968. Вып. 9. С. 62-81;
Degtyaryova E.V. // *Nauch. Trudy UkrNII ognеuporov*. 1968. N 9. P. 62-81 (in Russian).
- Косенко Н.Ф., Филатова Н.В., Денисова О.П. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2004. Т. 47. Вып. 7. С. 113-116;
Kosenko N.F., Filatova N.V., Denisova O.P. // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2004. V. 47. N 7. P. 113-116 (in Russian).
- Косенко Н.Ф., Филатова Н.В., Грехнев А.Ю. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2006. Т. 49. Вып. 4. С. 56-58;
Kosenko N.F., Filatova N.V., Grekhnev A.Yu. // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2006. T. 49. N 4. P. 56-58 (in Russian).
- Kim D.H., Shim K.B., Kim I.S. // *101st Annual Meeting and Exposition "Setting the Pace for the Next Century"*. Indianapolis. Indiana. Apr. 25-28. 1999. P. 379.
- Sacks M.D., Lin Y.-J., Scheiffele G.W., Wang K., Bozkurt N. // *J Am. Ceram. Soc.* 1995. 78(11). P. 2897-2906.