

Mullit syntezowany w fazie stałej w złożu proszkowym

MGR INŻ. PIOTR TAŻBIERSKI, DR HAB. CECYLIA DZIUBAK, DR INŻ. ARTUR OZIĘBŁO

INSTYTUT CERAMIKI I MATERIAŁÓW BUDOWLANYCH W WARSZAWIE

Mullit ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) – ze względu na właściwości fizyczne takie jak: niski współczynnik rozszerzalności cieplnej, niska przewodność cieplna (np. 6,07 W/mK w 100°C [1]), stabilność termiczna oraz wysoka odporność na pękanie – jest materiałem o dużym znaczeniu w ceramice tradycyjnej i zaawansowanej [1, 2]. Metoda wytwarzania mullitu związana jest z rodzajem oraz jakością surowców wyjściowych i zależy od sposobu przygotowania reagentów do syntezy termicznej.

Można wyróżnić następujące grupy surowców wyjściowych: substancje stałe (tlenki, wodorotlenki, sole i gliny), mieszaniny zoli, mieszaniny zoli i soli, mieszaniny alkoholów krzemu i soli glinu, mieszaniny alkoholów glinu i krzemu oraz inne kombinacje [1]. Wysoka homogeniczność (jednorodność) zestawów surowcowych i odpowiednio dobrane parametry procesu termicznego są warunkiem uzyskania produktu o zakładanych właściwościach. W zależności od sposobu przygotowania zestawu surowcowego, temperatury syntezy mullitu różnią się nawet o kilkaset stopni Celsjusza. Najbardziej znane są trzy metody wytwarzania mullitu: kosztowna, lecz dająca mullit o wysokiej czystości metoda chemiczna (m.in. metoda zol-żel) [1], metoda topienia oraz najczęściej stosowana metoda spiekania mullitu (z surowców takich jak glin, kaolin oraz tlenek glinu) [2, 3].

Najczęściej proszek mullitu powstaje z mieszaniny tlenków, wodorotlenków, soli i krzemianów poddanych działaniu wysokiej temperatury. Od rodzaju surowców wykorzystywanych do syntezy oraz ich reaktywności zależy temperatura spiekania, czas trwania obróbki cieplnej, skład chemiczny produktu oraz morfologia i wielkość jego ziaren. Wyjściowymi materiałami są zazwyczaj krzemionka – SiO_2 i tlenek glinu – Al_2O_3 o uziarnieniu mikrometrycznym, niestety uziarnienie nie jest wystarczająco małe, aby uzyskać pełną mullityzację przy stosunkowo niskich temperaturach wypalania i relatywnie krótkim czasie trwania procesu. Synteza mullitu z tych surowców wymaga wysokiej temperatury (1500-1600°C) i długotrwałej obróbki cieplnej, zużywającej dużo energii, co znacząco zwiększa koszt wytwarzania produktów. Na przykład zestaw złożony z kwarcu o uziarnieniu poniżej 2 μm i $\alpha-Al_2O_3$ o średniej wielkości cząstek 0,3-0,5 μm ulega mullityzacji w temperaturze powyżej 1400°C [1]. Zwykle jednak bardzo wysoka temperatura w przedziale 1600°C – 1700°C jest konieczna dla osiągnięcia dobrej efektywności syntezy mullitu [2]. Jedną z możliwości obniżenia temperatury mullityzacji jest zastosowanie składników Al_2O_3 i SiO_2 o jak najmniejszym rozmiarze cząstek, na przykład nanometrycznym.

SŁOWA KLUCZOWE

mullit, spiekanie w fazie stałej, skład fazowy

KEYWORDS

mullite, solid state reaction, phase composition

Piotr Taźbierski



W Zakładzie Technologii Ceramiki Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie zajmuje się pracą naukowo-badawczą dotyczącą ceramiki technicznej. Autor i współautor kilku publikacji naukowych oraz

prac badawczych związanych tematycznie z profilem zakładu. Na co dzień w swojej pracy zajmuje się tworzeniem nowych materiałów, ich badaniem oraz łączeniem nauki z przemysłem.

p.tazbierski@icimb.pl

STRESZCZENIE

W pracy przedstawiono wyniki wytwarzania mullitu o składzie wyjściowym ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) syntezowanego z tlenku glinu o uziarnieniu nanometrycznym oraz amorficznego dwutlenku krzemu. Otrzymane wyniki porównano z efektami syntezy mullitu z surowców o uziarnieniu mikrometrycznym. Spieki mullitu, otrzymane w różnych temperaturach syntezy badano pod względem jakościowego i ilościowego składu fazowego (metoda dyfrakcji rentgenowskiej XRD), jak również zbadano mikrostrukturę z użyciem skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). W artykule dokonano interpretacji wyników i określono wpływ uziarnienia substratów na zastosowaną temperaturę syntezy.

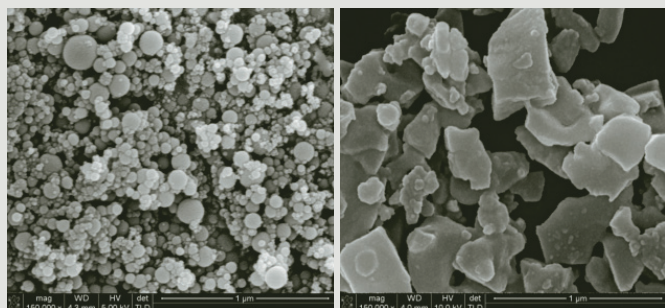
SUMMARY

Mullite powder synthesis by solid state reaction in powder bed

The paper presents interpretation of results mullite the base composition ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) which have been synthesized from nanometer size alumina and amorphous silicon dioxide. The results were compared to the effects of the mullite synthesis from micrometer size raw materials. Obtained at different temperatures of synthesis, sintered bodies have been analyzed under qualitative and quantitative phase composition (XRD) and microstructure (SEM). The paper presents interpretation results and determinates substrate's grain size of raw materials dependence on the synthesis temperature.

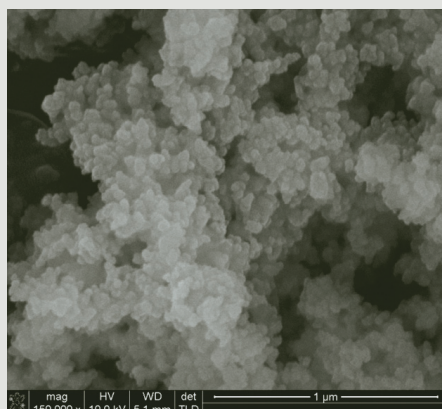
MATERIAŁ DO BADAŃ

Do badań zastosowano dwa rodzaje tlenku glinu o czystości 99,5% Al₂O₃: NanoDur (Nabaltec) o uziarnieniu nanometrycznym (powierzchnia właściwa BET 32 m²/g, rys. 1a) i mikrometryczny ALO-Ex33, produkcji MAL Hungarian Aluminium (d₅₀ = 1,73 μm, i powierzchni BET max. 6 m²/g, rys. 1b) oraz amorficzną krzemionkę o nazwie handlowej Arsil (zawartość SiO₂ min. 85%) produkcji Z. Ch. Rudniki (rys. 2).



Rys. 1. Obraz SEM tlenków glinu zastosowanych do badań: a) Nanodur, b) ALO-EX33

Fig. 1. SEM image of the aluminum oxide used for the tests: a) Nanodur, b) ALO-EX33



Rys.2 Obraz SEM krzemionki – SiO₂ Arsil

Fig.2. SEM image of silica – SiO₂ Arsil

METODYKA BADAWCZA

Zestawy surowcowe o składzie stechiometrycznym z mullitem (Al₂O₃:SiO₂=3:2) mieszano w atrytorze w alkoholu etylowym 96% i suszono w temperaturze pokojowej. Następnie otrzymane zestawy surowcowe, umieszczone w pojemnikach ogniotrwałych, wypalano w laboratoryjnym piecu elektrycznym sterowanym komputerowo w temperaturze z zakresu 1300°C÷1600°C, przy wzroście temperatury 5°C/minutę. Czas przetrzymania izotermicznego w temperaturze maksymalnej wynosił 1 godzinę. Seria próbek badawczych oznaczonych PM była wykonana z mikrometrycznym tlenkiem glinu. Seria spieków oznaczona PN została wykonana z tlenkiem glinu o uziarnieniu nanometrycznym. Dla otrzymanych spieków, po rozdrobnieniu do uziarnienia d₅₀ < 60 μm, wykonano ilościową i jakościową analizę rentgenograficzną metodą Rietvelda, a do interpretacji wyników wykorzystano literaturowe dane strukturalne odnoszące się do zidentyfikowanych faz krystalicznych.

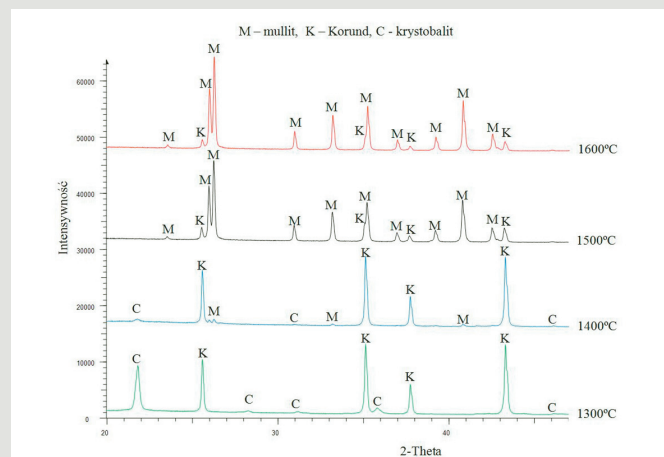
WYNIKI I DISKUSJA

Wyniki analizy rentgenowskiej spieków (PM), otrzymanych z surowców o uziarnieniu mikrometrycznym, przedstawiono w tabeli 1 i na rysunku 3.

Tabela 1. Wyniki jakościowo-ilościowej analizy rentgenowskiej spieków serii PM na bazie ALO-Ex33, wypalanych w temperaturze wybranej z zakresu 1300°C÷1600°C

Table 1. The results of qualitative and quantitative analysis of X-ray sintered bodies of PM series based on ALO-EX33 fired at a temperature from 1300°C to 1600°C

Faza krystaliczna	1300°C	1400°C	1500°C	1600°C
Mullit 3:2	—	5,33±0,07	84,37±0,07	90,13±0,07
α-Al ₂ O ₃ (korund)	82,94±0,19	92,79±0,11	15,63±0,07	9,87±0,07
Krystalalit - α	8,93±0,16	1,88±0,08	—	—
Krystalalit - β	8,13±0,14	—	—	—



Rys. 3. Dyfraktogramy spieków PM otrzymanych z zestawów o uziarnieniu mikrometrycznym syntezowanych w zakresie temperatur 1300°C÷1600°C

Fig. 3. The diffractograms of PM sintered bodies obtained from micrometer batches synthesized in the temperature range of 1300°C to 1600°C

Z analizy danych zestawionych w tabeli 1 wynika, że synteza mullitu rozpoczyna się od temperatury 1400°C. W temperaturze niższej (1300°C) identyfikowany jest korund oraz krystalalit (α, β) w łącznej ilości około 17%. Pozostała ilość SiO₂ występuje prawdopodobnie w bezpostaciowej szklistej formie. Wzrost temperatury do 1500°C powoduje przyrost fazy mullitowej w ilości około 80% (rys. 3). W temperaturze 1600°C synteza mullitu osiąga poziom 90%.

W badanym zakresie temperatur, parametry komórki elementarnej otrzymanego mullitu nieznacznie wzrastają (V₀ = 167,67 ± 167,86 · Å³). Widoczny jest również wzrost wielkości krystalitów z 140,0 nm do 163,4 nm ze wzrostem temperatury syntezy (tab. 2). Synteza zestawów PN o uziarnieniu nanometrycznym prowadzi do utworzenia mullitu w ilości 30% już w temperaturze 1300°C, a więc

Tabela 2. Wybrane właściwości fizyczne oraz parametry komórki elementarnej mullitu, otrzymanego z surowców mikrometrycznych (PM) syntezowanego w różnych temperaturach

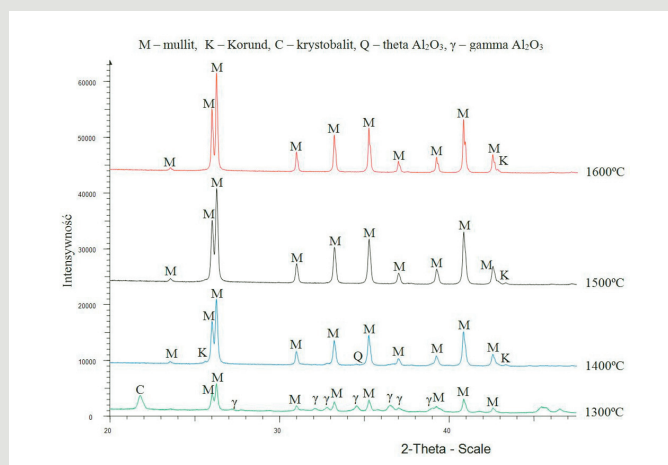
Table 2. Mullite physical properties and unit cell parameters obtained from micrometers raw materials (PM) synthesized at various temperatures

Temperatura [°C]	Gęstość krystalitów [g/cm ³]	Wielkość krystalitów [nm]	Parametry komórki elementarnej			
			[Å]			[Å ³]
			a ₀	b ₀	c ₀	V ₀
1400	3,15	140,0	7,5565	7,6908	2,8851	167,6732
1500	3,16	146,5	7,5598	7,6912	2,8852	167,7593
1600	3,16	163,4	7,5616	7,6924	2,8859	167,8640

Tabela 3. Wyniki rentgenowskiej analizy fazowej produktów syntezy PN otrzymanych w temperaturach 1300°C÷1600°C

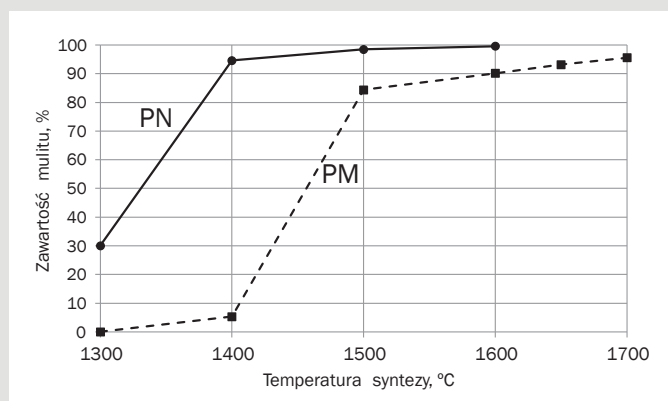
Table 3. X-ray phase analysis results of PN synthesis products obtained at temperatures of 1300°C to 1600°C

Faza krystaliczna	1300°C*	1400°C	1500°C	1600°C
Mullit 3:2	30±0,00	94,60±0,16	98,45±0,06	99,58±0,05
α -Al ₂ O ₃	—	2,45±0,07	1,54±0,06	0,42±0,05
θ -Al ₂ O ₃	—	2,95±0,14	—	—
γ' -Al ₂ O ₃	54±0,00*)	—	—	—
η -Al ₂ O ₃	11±0,00	—	—	—
SiO ₂ – krystalalit	5±0,00	—	—	—



Rys. 4. Dyfraktogramy spieków PN syntezowanych w zakresie temperatur 1300°C-1600°C

Fig. 4. Diffractograms of PN sintered bodies synthesized in the temperature range of 1300°C-1600°C



Rys. 5. Wykres efektywności syntezy mullitu w zależności od jakości zestawu surowcowego (mikrometryczny – PM, nanometryczny – PN)

Fig. 5. The efficiency of mullite synthesis in regard to quality of batch (micrometer size – PM, nanometer size – PN)

o 100°C niższej, niż w przypadku surowców mikrometrycznych (tab. 3).

Duży przyrost ilości fazy mullitowej występuje w temperaturze 1400°C, a w temperaturze 1600°C stopień przereagowania wynosi powyżej 99%, czego nie osiąga się dla zestawów z mikrometrycznym tlenkiem glinu w temp. nawet o 100°C wyższej (rys.4 oraz 5). Przesunięcie do niższych temperatur syntezy zestawów serii PN jest związane ze zwiększeniem reaktywności tlenku glinu, którą interpretuje się jego nanometrycznym uziarnieniem oraz obecnością różnych odmian polimorficznych (α , θ , γ' , η).

Na podstawie analizy rentgenowskiej określono parametry komórki elementarnej poszczególnych struktur, występujących w badanych proszkach (PN), a także wielkości i gęstości krystalitów mullitu, co ilustruje tabela 4.

Tabela 4. Właściwości fizyczne proszków mullitowych PN w zależności od temperatury syntezy

Table 4. Physical properties of mullite powders (PN) in regard to the synthesis temperature

Temperatura [°C]	Gęstość krystalitów [g/cm ³]	Wielkość krystalitów [nm]	Parametry komórki elementarnej			
			[Å]	[Å ³]	[Å]	[Å ³]
			a ₀	b ₀	c ₀	V ₀
1300	3,16	59,7	7,5590	7,6843	2,8836	167,5000
1400	3,16	109,1	7,5609	7,6902	2,8849	167,7448
1500	3,16	120,0	7,5626	7,6891	2,8854	167,7891
1600	3,16	171,4	7,5620	7,6919	2,8856	167,8475

Z analizy danych z tabeli 2 i 4 wynika, że jakość surowców nie ma wpływu na rozmiary komórki elementarnej mullitu otrzymanego w tej samej temperaturze. Natomiast od uziarnienia surowców znacząco zależy wielkość krystalitów mullitu.

PODSUMOWANIE

Przeprowadzono syntezę dwóch typów zestawów surowcowych w zakresie temperatur 1300°C÷1600°C. Z przeprowadzonych badań wynika, że efektywność reakcji zależy od zastosowanego uziarnienia surowców wyjściowych. Nie ma to wpływu na właściwości struktury krystalograficznej – parametry komórki elementarnej. Ze wzrostem temperatury syntezy następuje wzrost wielkości krystalitów mullitu w obu rodzajach produktów. W przypadku produktów serii PN (uziarnienie nanometryczne), widoczny jest większy wpływ temperatury na rozmiary krystalitów mullitu. Przyjmuje się interpretację, że nanometryczne uziarnienie i różnorodność odmian polimorficznych Al₂O₃ decydują o podwyższonej reaktywności surowca, co ujawnia się tworzeniem mullitu w temperaturze niższej (o 100°C) niż synteza minerału z surowców mikrometrycznych.

Praca wykonana została ze środków FBW Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie.

LITERATURA

- [1] Anggono J., Mullite Ceramics: *Its Properties, Structure, and Synthesis*, „Jurnal Teknik Mesin” Vol 7, No 1 (2005), 1-10
- [2] Osendi M. I., Baudin C.: *Mechanical Properties of Mullite Materials*, „J. Eur. Ceram. Soc.” 16 (1996), 217–224
- [3] Tkalcec E., Nass R., Krajewski T., Rein R., Schmidt H.: *Microstructure and Mechanical Properties of Slip Cast Sol-Gel Derived Mullite Ceramic*
- [4] Potoczek M., Oleksy M.: *Otrzymywanie mullitu metodą zol-żel*, „Szkoła i Ceramika” 52 (2001), 30-33
- [5] Chen C.Y., Lan G.S., Tuan W.H.: *Preparation of mullite by the reaction sintering of kaolinite and alumina*, „J. Eur. Ceram. Soc.” 20 (2000), 2519–2525
- [6] Hamano K., Sato T. and Nakagawa Z.: *Properties of Mullite Prepared by Co-Precipitation and Microstructure of Fired Bodies*, „J. Ceram. Soc. Jpn.”, 94, 1986, pp. 818-822
- [7] Sacks, M. D. and Pask, J. A.: *Sintering of Mullite-Containing Materials: I, Effect of Composition*, „J. Am. Ceram. Soc.”, 65 [2], 1982a, pp. 65-70.