

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ЩЕЛОЧНО-АЛЮМОСИЛИКАТНОЙ КЕРАМИКИ НА ЕЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Савчук В.А.<sup>1</sup>, Савчук Г.К.<sup>1</sup>, Отчик П.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси, г. Минск

<sup>2</sup>Институт керамических технологий и спеченных веществ, г. Дрезден (Германия)

Изучение свойств алюмосиликатных керамик издавна привлекает внимание ввиду возможности получения материалов с широким спектром физических свойств и практических применений. Так, материалы на основе муллита, силиката алюминия, соответствующего составу  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ , характеризуются высокой термостойкостью и механической прочностью, химической инертностью, обладают интересными оптическими и электрическими свойствами [1]. Использование алюмосиликатного сырья в сочетании с другими оксидными системами, например, полевым шпатом ( $\text{Na}[\text{K}]\text{AlSi}_3\text{O}_8$ ), приводит к получению фарфоровой керамики [2]. Наряду с давно известными традиционными областями применения (посуда, техническая керамика, стоматология) в последнее время обнаружился ряд уникальных свойств, открывающих новые перспективы научно-практического применения алюмосиликатных керамик. В частности, насыщенная щелочными металлами алюмосиликатная керамика может быть использована в газовой хроматографии в качестве активной среды для термоионного детектора [3]. Принцип действия термоионного детектора (ТИД) основан на использовании каталитической активности атомов щелочных металлов у границы раздела «газ – поверхность твердого тела» [4]. Эффективность работы такого детектора во многом определяется параметрами используемой в детекторе керамики.

Данная работа посвящена исследованию процессов фазообразования и каталитических свойств щелочно-алюмосиликатной керамики в зависимости от условий получения.

В качестве исходного сырья служила шихта, состоящая из смеси каолинита, кварца и полевого шпата и содержащая основные компоненты в соотношении:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - ~ 56 мас. %,  $\text{SiO}_2$  - ~ 40 мас. %,  $\text{K}[\text{Na}]_2\text{O} \leq \sim 4$  мас. %. Изменение структурных параметров и свойств керамики контролировалось путем рентгенофазового (XRD), дифференциально-термического (DTA) и элементного (EDX) анализов, а также с помощью растровой электронной микроскопии (REM).

Процесс получения керамики состава  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  исследовался с помощью дифференциально-термического анализа. На рис. 1 представлена термограмма (а), полученная при нагревании смеси исходных компонентов от комнатной температуры до  $1500^\circ\text{C}$ . Низкотемпературные тепловые эффекты на термограмме соответствуют высвобождению воды: свободной -  $\text{H}_2\text{O}$  - из образца (эндоэффект при  $T \sim 100^\circ\text{C}$ ) и связанной -  $\text{OH}$  - из каолинита ( $T \sim 450 \div 550^\circ\text{C}$ ). Высокотемпературный экзотермический тепловой эффект в области  $950^\circ\text{C}$  характерен для процесса образования из метакаолинита так называемого первичного (низкотемпературного) муллита ( $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ). Сравнение данных ДТА - анализа с данными рентгенофазового анализа показало, что в керамических образцах, полученных в области температур  $1000 - 1400^\circ\text{C}$ , основными кристаллическими фазами являются: кварц ( $\text{SiO}_2$ ), муллит ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), оксид алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Необходимо отметить, что во всех образцах, полученных при температурах ниже  $1200^\circ\text{C}$  регистрировалось присутствие компонентов исходной шихты. Для области температур  $1000 - 1400^\circ\text{C}$  характерно также наличие в образцах аморфной фазы. Исследования показали, что с ростом температуры увеличивается соотношение кристаллической фазы к аморфной.

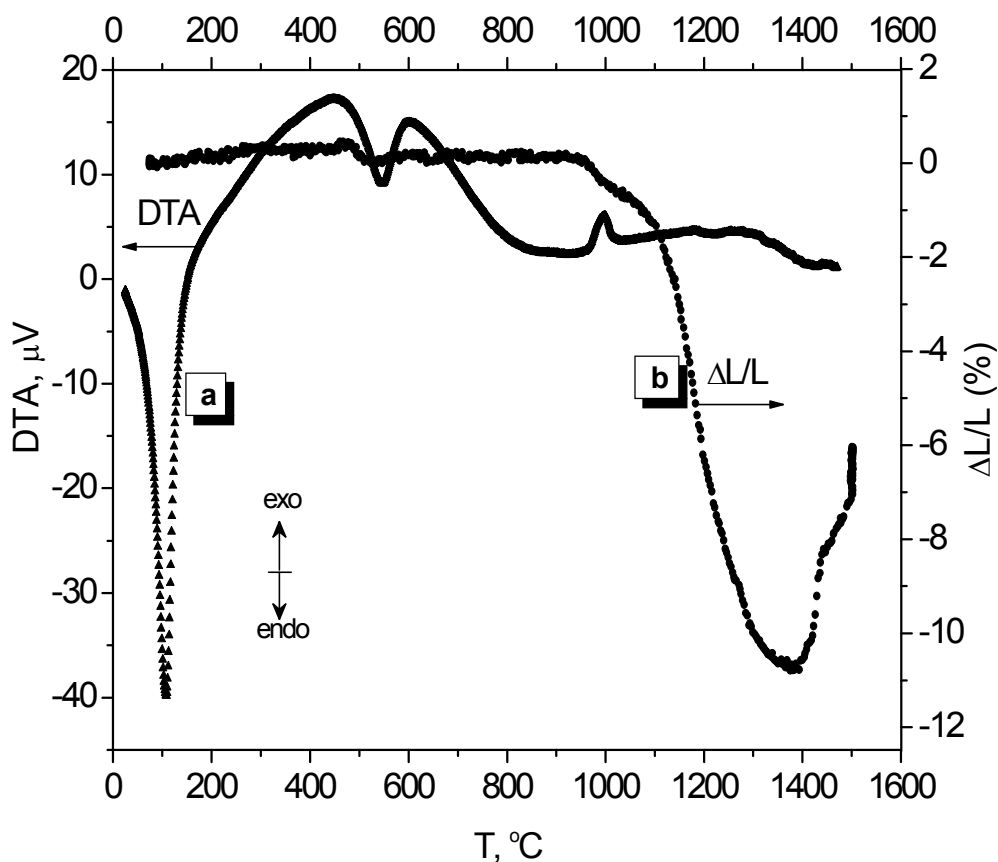


Рис. 1. Кривые DTA (a) и усадки (b), полученные при нагревании исходной шихты состава 56 мас.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 40 мас.%  $\text{SiO}_2$ , 4 мас.%  $\text{K}[\text{Na}]_2\text{O}$

Образцы, полученные при температурах свыше  $1450^\circ\text{C}$ , содержат только 2 фазы: муллит и оксид алюминия.

Процесс получения керамики был также визуализирован с помощью нагревательного микроскопа в интервале температур  $20 - 1500^\circ\text{C}$  (кривая (b) на рис. 1). По результатам нагревательной микроскопии была рассчитана объемная усадка материала в процессе его получения. По достижении температуры  $1400^\circ\text{C}$  максимальная усадка получаемых образцов составляла порядка 15%.

Как показали исследования, чувствительность термоионного детектора существенным образом зависит от температуры получения используемой в нем керамики. На рис. 2 приведена диаграмма сравнения относительной интенсивности сигнала термоионного детектора с использованием керамик, полученных при различных температурах.

Максимальная интенсивность сигнала получена в образцах, в которых использована керамика с температурой синтеза  $\sim 1210^\circ\text{C}$ . В образцах, полученных при данной температуре, велика доля аморфной фазы. Именно с объемом аморфной фазы связывается зависимость чувствительности детектора. Как показали данные элементного анализа, наблюдается

неравномерность распределения атомов щелочных металлов в образце: их концентрация выше в «аморфной части» образца. Энергия связи атомов в аморфной фазе ниже, чем в упорядоченной кристаллической структуре, они более подвижны и легче вступают во взаимодействие с другими атомами. В результате каталитическая активность щелочного

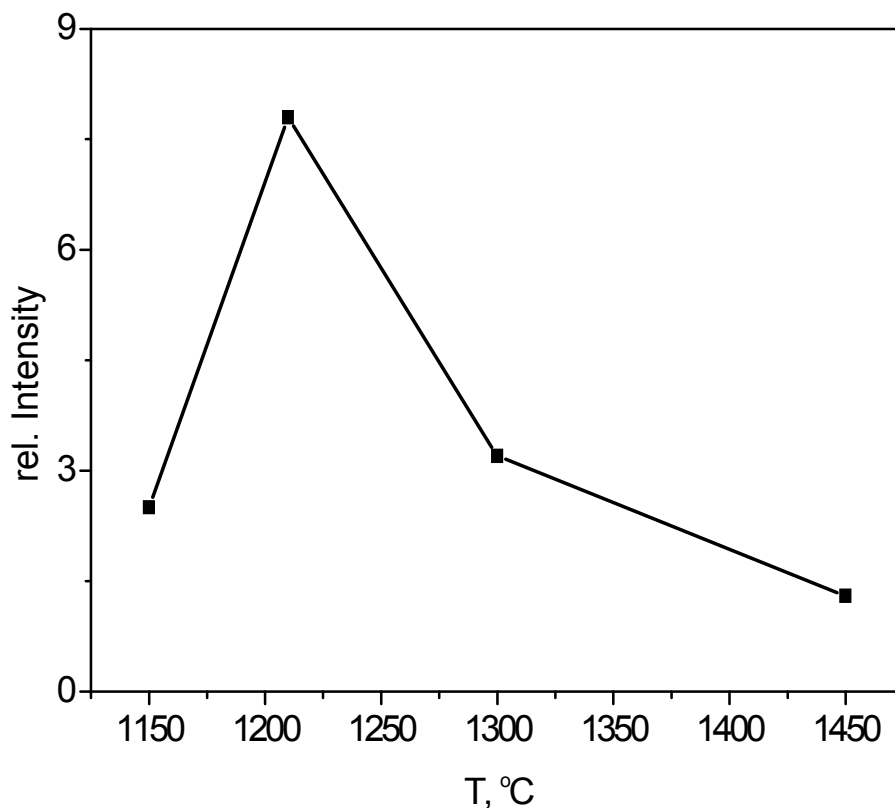


Рис. 2. Зависимость интенсивности сигнала ТИД от температуры получения керамики

металла в аморфной фазе выше. С увеличением степени кристалличности образца наличие каталитически активных атомов уменьшается за счет их жесткого связывания в кристаллической решетке. Кроме того, в образцах, синтезированных при более высокой температуре, снижается общая концентрация щелочных атомов за счет их частичного испарения ввиду повышения давления паров с ростом температуры.

Таким образом, оптимизация параметров получения щелочно-алюмосиликатной керамики позволяет значительно повысить чувствительность и расширить диапазон практического применения термоинного детектора.

#### Литература

1. M.I. Osendi, C. Baudin. *J. Europ. Ceram. Soc.* **16**, 2, 217 (1996).
2. W.E. Lee, Y. Iqbal. *J. Europ. Ceram. Soc.* **21**, 14, 2583 (2001).
3. G.A. Nilsson, O. Nilsson, I. Odenbrand, C. Wesen. *J. Chromatogr. A.* **912**, 1, 99 (2001).
4. K. Olah, A. Szoke, Zs. Vajta. *J. Chromatogr. Sc.* **17**, 9, 497 (1979).