

СИНТЕЗ ГРАФИТ-КОРУНДОВЫХ ОГНЕУПОРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ КОНТРОЛИРОВАННОГО ПИРОЛИЗА

Бабаханова З. А.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время огнеупорные материалы широко используются в химической, металлургической, машиностроительной, авиационной промышленности, космонавтике, нефтеперерабатывающей и других отраслях промышленности. В то же время уделяется особое внимание научным исследованиям по созданию наноструктурных новых составов и разработке новых технологий получения огнеупорных материалов, устойчивых к воздействию высоких температур, динамических сил, органических и неорганических растворителей, высокого давления.

Обзор в области технологий производства огнеупорных материалов и композитов показал, что научные исследования проводятся в ведущих научных центрах и высших образовательных учреждениях мира, в том числе в The Refractories Institute¹ (США), University of Padova (Италия)², University of Chemical Technology and Metallurgy (Болгария), Beijing University of Technology, Wuhan University of Science and Technology³, Xi'an University of Architecture and Technology (Китай), Graphite India Limited, Nippon Graphite

¹ The Refractories Institute. URL: <https://www.refractoriesinstitute.org/tri-pages/tri-whitepages.asp> (дата обращения: 19.11.2020).

² Dasan Arish, Elsayed Hamada, Kraxner Jozef, Galusek Dušan, Bernardo Enrico. Hierarchically Porous 3D-printed Akermanite Scaffolds from Silicones and Engineered Fillers. *Journal of the European Ceramic Society*. 2019. № 39. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.06.021.

³ Wang Heng, Li Yawei, Zhu Tianbin, Sang Shaobai, Wang Qinghu. Microstructures and mechanical properties of Al₂O₃-C refractories with addition of microcrystalline graphite. *Ceramics International*. 2014. № 40. P. 11139–11148. DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.03.139.

Industries Co. Ltd.⁴ (Индия), Seoul National University, Korea Polytechnic University (Корея), Riga Technical University, Institute of Silicate Materials (Латвия), Ural State Mining University, NITU MISiS, Российском химико-технологическом университете (Россия), Институте материаловедения «Физика-Солнце», Институте общей и неорганической химии АН РУз, Ташкентском химико-технологическом институте (Узбекистан).

Техническая керамика – сравнительно новый вид материалов, и поэтому масштабы ее производства как по объему, так и по стоимости продукции существенно уступают производству традиционных металлических и полимерных материалов. Вместе с тем темпы роста ее выпуска (от 15 до 25 % ежегодно) намного превышают соответствующие показатели для стали, алюминия и других металлов⁵.

Технические керамические компоненты находят все большее применение в самых различных отраслях, в частности, текущий ассортимент одной только европейской компании CeramTec включает более 10 000 различных продуктов, компонентов и деталей технической керамики, а также широкий спектр высококачественных керамических материалов и собственных разработок компаний⁶.

Особый класс технической керамики с высокими термическими характеристиками – огнеупоры. Огнеупоры способны выдерживать механические и физико-химические воздействия при высоких температурах, в связи с чем они широко применяются для кладки различных теплотехнических агрегатов. Наибольшее применение находят кремнеземистые, алюмосиликатные и магнезиальные огнеупоры.

Аналитический обзор специальной литературы показал, что разработке графитсодержащих огнеупорных материалов посвящено большое количество зарубежных исследований, однако в Узбекистане, несмотря на высокую потребность использования их в металлургической отрасли, отсутствуют работы в этом

⁴ Raja B.V.R. Recent Developments in Secondary Steel Making Processes. *IIM Metal News*. 2007. Vol. 10. No. 1. February. P. 19–26.

⁵ Матренин С.В., Слосман А.И. Техническая керамика. Томск : Изд-во ТПУ, 2004. 75 с.

⁶ Markets and Applications for CeramTec Products Are Nearly Everywhere. URL: <https://www.ceramtec.com> (дата обращения: 19.11.2020).

направлении. В настоящее время производство огнеупорных керамических материалов налажено на нескольких предприятиях Республики Узбекистан: ТПП «Огнеупор» является основным производителем огнеупорной продукции, цеха по производству огнеупорных керамических материалов имеются на предприятиях «Узбекский комбинат тугоплавких и жаропрочных металлов», «Бекобод огнеупор», «Узбекский металлургический комбинат» и другие. Основной продукцией являются шамотные и кислотоупорные изделия.

Разработка новых высокоэффективных составов является основным направлением развития мировой огнеупорной промышленности.

Использование огнеупоров с более длительным сроком службы приводит к снижению удельного расхода огнеупоров в расчете на тонну стали⁷: Северная Америка, Европа и Япония потребляют между 8 и 10 кг огнеупоров на тонну стали, в то время как в Китае – около 23 кг/т стали. Эти высокие уровни потребления существенно снизятся в течение следующих пяти лет.

1. Выбор составов и технологии получения огнеупорных композиционных материалов для металлургической отрасли

В современных производствах металлургической отрасли при разливке жидких металлов и футеровке печей и агрегатов, работающих в условиях высоких температур, для защиты их не огнеупорных частей и внешней среды от действия тепловой энергии и агрессивных реагентов-расплавов, горячих газов и другого используются огнеупорные керамические изделия⁸. Использование в качестве огнеупоров керамических материалов объясняется удачным сочетанием различных свойств: огнеупорности, термостойкости, износостойкости, шлако- и кислотоустойчивости, теплопроводности и другого.

Для нужд металлургической, химической и других отраслей выпускаются тигли, ковши и другие огнеупорные изделия на основе

⁷ China Continues to Dominate Refractories Despite a Slowing Steel Industry. URL: <http://www.refractories-worldforum.com/global-news/729-steel-industry-and-china.html> (дата обращения: 19.11.2020).

⁸ Lee W.E., Zhang S., Karakus M. Refractories: Controlled microstructure composites for extreme environments. *Journal of Materials Science*. 2004. No. 39. P. 6675–6685. URL: <https://doi.org/10.1023/B:JMSC.0000045599.84988.9e>.

таких материалов: оксида алюминия (корундовая, алундовая, высокоглиноземистая керамика); карбида кремния; периклаза; графита; графитосодержащих материалов⁹; графита с пироуглеродным покрытием; различных огнеупорных материалов (периклазовых, корундовых, корундо-периклазовых, муллитокорундовых, бадделейто-корундовых и тому подобных).

В частности, для футеровки наиболее изнашиваемых участков тепловых агрегатов черной и цветной металлургии А.М. Чулкаем и другими был предложен высокостойкий огнеупор шпинельно-периклазо-углеродистого состава¹⁰. В качестве основы огнеупора использован зернистый периклаз – 15–30 %; мелкозернистой алюмомагниевого шпинели – 20–30 %; дисперсной смеси периклаза с алюмомагниевого шпинелью – 4–18 %; углеродсодержащего материала – 4–8 %; органического связующего – 1–5% комбинированного антиоксиданта на основе порошка алюминия и алюмомагниевого сплава и порошка карбида кремния. Полученные огнеупоры отличались повышенной шлакоустойчивостью по отношению к шлакам низкоосновного характера – скорость растворения 0,2–0,3 мг/см² – с пониженной окисляемостью и повышенным показателем термостойкости¹¹. Однако предлагаемые составы содержат в качестве антиоксиданта активные металлы, работа с которыми в производственных условиях затруднительна в связи с их чрезвычайной химической активностью в кислородной среде. Также получение огнеупорного материала связано с предварительным синтезом и измельчением алюмосиликатной шпинели, что требует значительных дополнительных энергозатрат.

В работе В.П. Семянникова и других¹² предложен углеродсодержащий огнеупор для футеровок плавильных и металлоперерабатывающих агрегатов с содержанием (в масс. %):

⁹ Matrix for high-performance ceramic matrix composite : Pat. No.US 2001/0008865 A1. Tetsuo Nakayasu, Yamaguchi-Ken (JP) ; заявл. 25.02.99 ; опубл. 19.07.01.

¹⁰ Шпинельно-периклазо-углеродистый огнеупор : пат. 2167123 Российская Федерация : С04В35/035, С04В35/043, № 97118322/03 ; заявл. 30.10.97 ; опубл. 20.05.01. Бюл. № 14.

¹¹ Кашеев И.Д., Земляной К.Г. Особенности структуры и свойств тонких порошков шпинели и периклаза после различных видов помола. *Керамика и композиционные материалы* : тезисы докладов Всеросс.конф., г. Сыктывкар, 20–27 июня 2004 г. Сыктывкар, 2004. С. 184–185.

¹² Углеродсодержащий огнеупор : пат. 20768849 Российская Федерация : С04В35/043, С04В35/443, № 9696113624 ; заявл. 22.07.96 ; опубл. 10.04.97.

алюмомагниевого шпинели от 10 до 70, спеченного периклаза от 15 до 50, дисперсного периклаза от 10 до 25, графита от 5 до 15 и углеродистого связующего от 1 до 8 масс. % (сверх 100 %). Пустоты в материале заполнены углеродистой связкой, которая компенсирует объемные изменения при термоударах и препятствует проникновению внутрь огнеупора газов, металла и шлаков. Синтез материала требует значительных количеств предварительно синтезированной шпинели, что в производственных условиях приводит к излишним энергозатратам.

В работе W.S. Resende и других¹³ предложены огнеупорные графитсодержащие муллит-корундовые составы для чёрной и цветной металлургии. Коррозионная стойкость огнеупоров в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-C}$ была исследована на шлакоустойчивость при различных соотношениях CaO/SiO_2 в шлаке; установлено, что огнеупорность может быть увеличена путем увеличения коэффициента $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$. Выбраны составы с соотношением компонентов $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$: 12,9; 13,6 и 19,2, в качестве связки использована фенольная смола. Наличие графита в составе массы обеспечивало тугоплавкость, высокую теплопроводность, низкие значения теплового расширения и низкую смачиваемость шлаком. При этом оптимальное содержание графита составляло 6 масс. %, что достаточно высоко, чтобы дать хороший комбинированный эффект, и достаточно мало, чтобы не помешать диффузии ионов, ответственных за формирование муллита.

Минералогический состав полученных материалов представлен корундом, муллитом, периклазом и графитом. Наилучшие значения шлакоустойчивости показал состав с содержанием компонентов $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C} = 12,9$ с плотностью образцов $3,17 \text{ г/см}^3$ и кажущейся пористостью 4 %. Такой состав интересен для дальнейшего рассмотрения и изучения возможностей синтеза с другими типами связей.

Кроме классических методов получения новых типов технической керамики, в частности, огнеупоров и функциональной керамики, в настоящее время разрабатываются современные методы синтеза: золь-гель технологии, методы контролируемого пиролиза с использованием прекерамических соединений,

¹³ Resende W.S., Stoll R.M., Justus S.M., Andrade R.M. and oth. Key features of alumina/magnesia/graphite refractories for steel ladle lining. *Journal of the European Ceramic Society*. 2000. № 20. P. 1419–1427. DOI: 10.1016/S0955-2219(00)00004-2.

химического и физического осаждения из газовой фазы и другие. В основном эти методы являются трудноуправляемыми (золь-гель технологии) или требуют специального дорогостоящего оборудования (химическое и физическое осаждение из газовой фазы), в связи с чем разработки находятся на стадии лабораторных и экспериментальных исследований.

Технология синтеза методом контролируемого пиролиза с использованием активных наполнителей “Active-Filler-Controlled Pyrolysis” (AFCOP) была впервые предложена для получения функциональных керамических материалов и композитов в работе Greil¹⁴. Метод контролируемого пиролиза позволяет получать объемные керамические компоненты на основе тугоплавких систем Si-Me-C-N-O (Me = Ti, Cr, V, Mo, Si, B, CrSi₂, MoSi₂ и др.) благодаря использованию прекерамических кремнийорганических полимеров, таких как поликарбосиланы, полисилазаны, полисилоксаны и другие¹⁵.

Применение силиконов (полисилоксанов, поликарбосилоксанов, поликарбосиланов, полисилазанов, полиборосилазанов, полиборосилоксанов) в технологии керамики позволяет с относительной легкостью синтезировать технические материалы со связями Si-N-Si, Si-C-Si, Si-C-N-Si (силаны, силоксаны, силазаны и другие), твердофазовый синтез которых требует высоких температур обработки (выше 1 600°C)¹⁶. Основное преимущество использования силиконов в синтезе технических материалов – это возможность контроля состава синтезируемого материала, простота и управляемость синтеза (в отличие от методов золь-гель синтеза), возможность использования всех видов формовки (литьевого, пластического, полусухого, сухого прессования, экструзии и

¹⁴ Greil P. Active-filler-controlled pyrolysis of preceramic polymers. *Journal of Amer. Ceram. Soc.* 1995. № 78. P. 835–848. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1995.tb08404.x>.

¹⁵ Fedorova A., Michelsen L., Scheffler M. Polymer-derived ceramic tapes with small and negative thermal expansion coefficients. *Journal of the Europ. Ceram. Soc.* 2017. 08.034. № 38. 2. P. 719–725. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.08.034>.

¹⁶ O’Masta M.R., Stonkevitch E., Porter K.A., Bui P.P., Eckel Z.C., Schaedler T.A. Additive manufacturing of polymer-derived ceramic matrix composites. *Journal of Amer. Ceram. Soc.* 2020. № 103. P. 6712–6723. URL: <https://doi.org/10.1111/jace.17275>.

других). Благодаря этому силиконы имеют огромный потенциал для использования в качестве связки для керамических порошков.

При этом в методе контролируемого пиролиза возможно использование как инертных, так и активных наполнителей. Инертные наполнители представляют собой керамические порошки, которые не реагируют с керамическим остатком силиконовой матрицы, газами разложения или окружающей атмосферы¹⁷.

Активные наполнители – металлические или интерметаллические порошки – реагируют во время пиролиза с газами разложения, образующимися при нагревании, или атмосферой в печи, с керамическим остатком из силиконовой матрицы¹⁸. Используемые металлические наполнители имеют размеры в диапазоне нескольких микрон из-за соображений безопасности, так как очень мелкие металлические частицы проявляют повышенную химическую активность и огнеопасны в использовании¹⁹.

Таким образом, обзор научной и патентной литературы показал, что для производства высокоогнеупорных керамических материалов является перспективным изучение составов на основе корунда, оксида магния, кремнезема и графита²⁰; определенный интерес представляет разработка современных технологий синтеза технической керамики со специальными термическими и химическими свойствами методом контролируемого пиролиза, что и выбрано целью нашего исследования.

При получении огнеупорных керамических композиционных материалов в качестве термореактивной кремнийорганической связки был использован фенилметил полисилоксан H44 SILRES®. Al₂O₃ вводили через нанодисперсный порошок γ – модификации

¹⁷ Steinau M, Travitzky N, Gegner J, Hofmann J, Greil P. Polymer-Derived ceramics for advanced bearing applications. *Adv. Ceram. Mater.* 2008. № 10. P. 1141–1146. DOI: 10.1002/adem.200800194.

¹⁸ Kathy Lu, Donald Erb. Polymer derived silicon oxycarbide-based coatings. *International Materials Reviews.* 2018. № 63 (3). P. 139. DOI: 10.1080/09506608.2017.1322247.

¹⁹ Anggono J, Derby B. Intermediate phases in mullite synthesis via aluminum- and alumina-filled polymethylsiloxane. *Journal of Amer. Ceram. Soc.* 2005. № 88. P. 2085–2091. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2005.00416.x.

²⁰ Chen Zhe, Yan Wen, Schafföner Stefan, Dai Yajie, Wang Qiang, Li Guangqiang. A novel approach to lightweight alumina-carbon refractories for flow control of molten steel. *Journal of the Amer. Ceram. Soc.* 2020. DOI: 10.1111/jace.17137.

Al₂O₃ (Puralox); MgO – через Mg(OH)₂ (BITOSSI, Italy); графит вводился частично с силиконом H44, частично путём добавления графитового концентрата. При этом были использованы коммерческий концентрат графита (Cometox Srl) и графитовый концентрат местного производства GK-2, полученный путём обогащения графитизированного сланца проявления Захчахона (Узбекистан)²¹.

К преимуществам использования кремнийорганических соединений при синтезе керамических материалов и композитов относится их возможность при нагревании более 350–1000°C образовывать структуру аморфной керамики со связями Si–X²². Кремнийорганические соединения (силиконы) имеют химическую формулу [R_nSiX_(2-0,5n)]_m, где R – это H, CH₃, винил, фенил и другие группы; X – это O, N, C, Si и B²³.

Технология получения кремнийорганических соединений является широкодоступной, а сами силиконы – недорогими, нетоксичными и распространенными материалами, находящими применение в самых различных областях производства техники²⁴, бытовых продуктов, строительства и других²⁵.

2. Получение графит-корундовой керамики методом управляемого пиролиза

Нами была исследована возможность применения метода управляемого пиролиза для получения наноструктурных

²¹ Babakhanova Z., Aripova M., Khodjaev N., Khamidov R. The Study of The Mineralogical Composition and Flotation Parameters of Quartz-Graphitized Schist. *Chemistry & Chemical Technology*. Lviv, 2016. Vol. 10. No. 3. P. 343–348. DOI: 10.23939/chcht10.03.343.

²² Fiocco L., Babakhanova Z., Bernardo E. Facile obtainment of luminescent glass-ceramics by direct firing of a preceramic polymer and oxide fillers. *Ceramics International*. 2016. № 42. P. 6770–6774. URL: www.elsevier.com/locate/ceramint. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.01.052.

²³ Bernardo E., Fiocco L., Parciannello G., Storti E., Colombo P. Advanced ceramics from preceramic polymers modified at the nano-scale : A review. *Materials*. 2014. № 7. P. 1927–1956. DOI: 10.3390/ma7031927.

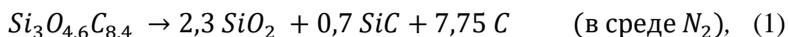
²⁴ Бабаханова З.А. Синтез композитов с люминесцентными свойствами на основе алумосиликатов редкоземельных элементов с использованием кремнийорганических соединений. *Композиционные материалы*. 2018. № 4. С. 9–15.

²⁵ Griggio F., Bernardo E., Colombo P., Messing G.L. Kinetic studies of mullite synthesis from alumina nanoparticles and a preceramic polymer. *Journal of the Amer. Ceram. Soc.* 2008. № 91. P. 2529–2533. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2008.02515.x.

огнеупорных композиционных материалов и технической керамики с функциональными свойствами. Оптимальные составы графитсодержащих керамических материалов были синтезированы с использованием кремнийорганических связей – силиконов.

Химический состав графит-керамической массы, в масс. % – SiO_2 – 3,5; Al_2O_3 – 83; MgO – 7; C – 6,5. Приготовлены 2 состава – состав С-1 с использованием коммерческого концентрата графита, состав С-2 с использованием графитового концентрата проявления Захчахона.

При нагревании более 500 °С силиконы способны образовывать структуру аморфной керамики со связями Si-O. При этом разрушение связей Si-CH₃ приводит к образованию атомов кремния с ненасыщенными валентностями. При температуре 600–1200°С силикон Н44 разлагается согласно реакции (1) с образованием 84 % керамического остатка:



Получение графит-корундовых керамических изделий методом контролируемого пиролиза с использованием активных наполнителей включало **такие стадии**²⁶:

– **подготовку шихты**, состоящей из смеси исходных компонентов. Предварительное растворение силикона Н44 в изопропанолу осуществлялось из расчёта 0,6 гр силикона в 10 мл растворителя. Для получения однородной и стабильной композиции смеси выдерживались в ультразвуковой ванне в течение 15–20 мин. Приготовленные суспензии (керамический наполнитель + силикон + растворитель) высушивались при 40 °С в течении 5–10 ч., затем измельчались в агатовой ступке;

– **изготовление образцов керамики** (операции компактирования и обжига образцов) осуществлялось методом горячего прессования под давлением. Приготовленный порошок был отпрессован при 180°С под давлением 20 МПа в виде таблеток диаметром 13 мм и толщиной 3–3,5 мм. Температура 180°С необходима для образования перекрестных связей в структуре полимера;

²⁶ Babakhanova Z., Aripova M., Bernardo E. The Synthesis Of Luminescent Glass-Ceramic Materials Activated With Europium Ions Using Silicon-Organic Compounds (Silicones). *Glass and Ceramics*. 2016. Vol. 73. No. 3–4. July. P. 124–127. DOI: 10.1007/s10717-016-9839-2.

– **обжиг образцов** осуществляли при 1 550 °С в течении 1 ч. в трубчатой печи в среде азота. Режим нагревания: 50–600°С – 10 °С/мин.; 600–1550 °С – 5° С/мин.; охлаждение образцов осуществляли со скоростью 10 °С/мин (рис. 1).

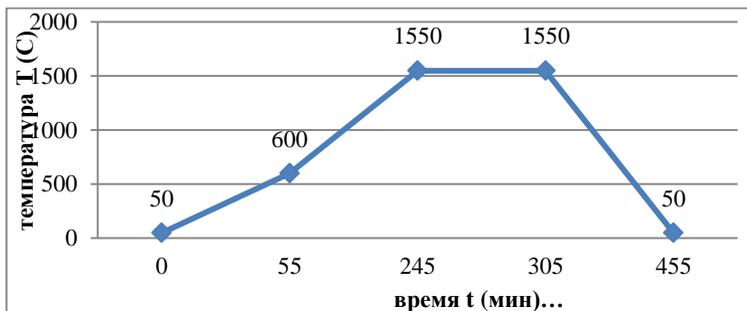


Рис. 1. Режим обжига графит-корундовых керамических материалов

3. Изучение структуры, физико-механических свойств и шлакоустойчивости синтезированных материалов

Для идентификации кристаллических фаз в синтезированных материалах использован дифрактометр Bruker AXS D8 Advance, Bruker, Germany. Условия съёмки – Cu-K α – катод, шаг – 0,05, скорость съёмки 2 сек. Для расшифровки рентгенограмм использована программа Match! program package (Crystal Impact GbR, Bonn, Germany). Строение и структура материалов изучалась с использованием сканирующего электронного микроскопа (Carl Zeiss, Германия) с энерго-дисперсионным элементным анализатором.

Обжиг в среде азота. Минералогический состав синтезированных при 1 550°С в среде азота материалов, установленный с помощью рентгенофазового анализа²⁷, в масс. %, приведен на рис. 2. В составе С-1 кристаллические фазы представлены оксинитридом алюминия Al_{2,85}O_{3,45}N_{0,55} – 52, корундом – 45, графитом – 3. Состав С-2 представлен Al_{2,85}O_{3,45}N_{0,55} – 34, корундом – 60, графитом – 6. Из-за низкого количества Si и Mg не

²⁷ Бабаханова З.А., Арипова М.Х. Синтез технических керамических материалов на основе кремнийорганических соединений. *Узб. хим. журн.* 2015. № 3. С. 16–21.

образуют кристаллических форм. Присутствие оксинитрида алюминия $Al_{2.85}O_{3.45}N_{0.55}$ (№ 00-080-2171 в МАТЧ!) со структурой типа кубической шпинели с параметрами решетки $a = 0,795$ нм, $V = 0,502$ нм³ в синтезированной высокоглиноземистой керамике улучшает механические и термические свойства материалов.

Необходимо отметить, что оксинитрид алюминия с общей формулой $(AlN)_x.(Al_2O_3)_{1-x}$ является уникальным соединением, обладающим повышенными механическими и термическими свойствами. При относительно малом удельном весе AlON является в 4 раза прочнее закаленного стекла, современные технологии производства позволяют получать на его основе прозрачную керамику, в частности, в США налажен промышленный выпуск AlON стекол для применения в броневи техники²⁸.

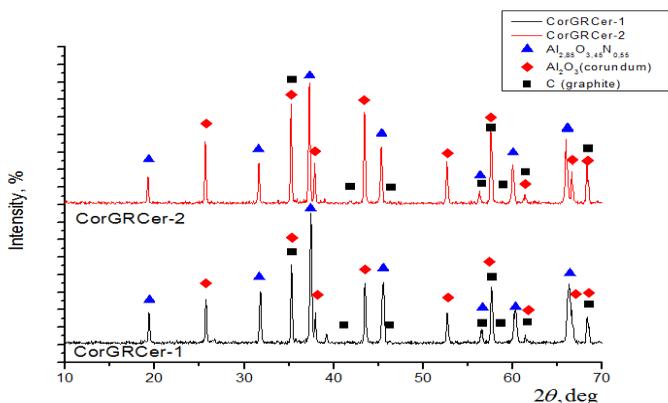


Рис. 2. Рентгенограммы синтезированных при 1 550°C в среде азота графит-корундовых материалов состава С-1 и С-2

Однако широкому использованию AlON препятствует дороговизна его изготовления, так как синтез требует высоких температур – 1950–1990°C, давления и специфического термического оборудования.

В связи с этим в настоящее время актуальными являются разработки по энергосберегающим технологиям синтеза AlON для

²⁸ ALON®Optical ceramics. URL: <http://www.surmet.com/technology/alon-optical-ceramics/index.php> (дата обращения: 19.11.2020).

обеспечения более высокого выхода²⁹, а также снижения себестоимости конечного продукта³⁰. К примеру, для получения однородных чистых порошков AlON Yingying Wang et al (2018 год) прокалили смесь γ -Al₂O₃/C с 5,8 масс.% углерода в течение 2 часов при 1750°C. Для уменьшения размера частиц методами сублимационной сушки, ультразвукового диспергирования использовалась шаровая мельница с жидким азотом³¹. Также в последнее время большой интерес вызывает оксинитрид алюминия как многообещающий люминофор для WLED и FED³². Изучение фазообразования в атмосфере азота при более высоких температурах для получения чистой кристаллической фазы AlON является предметом будущих исследований.

Обжиг в окислительной среде (на воздухе). Обжиг керамики состава С-1 на воздухе осуществляли в диапазоне от 1000 до 1400 °С. Результаты рентгенографического анализа для образца С-1, обожженного при различных температурах, приведены на рис. 3.

Минералогический состав синтезированных материалов приведен в таблице 1. Изучение процессов фазообразования при получении графит-корундовой керамики на воздухе показало, что при температурах 1000–1200°C в присутствии активной формы аморфного кремнезёма (продукт пиролиза силикона Н44) происходит образование ряда силикатов магнезия и алюминия: кианита Al₂SiO₅, клиноэнстатита MgSiO₃, пирропа Mg₃Al₂(SiO₄)₃. При температурах выше 1250–1300 °С клиноэнстатит и пироп не обнаруживаются в продуктах синтеза. Также наблюдается полное

²⁹ Способ получения шихты оксинитрида алюминия : пат. 2171793 Российской Федерация : С04В35/581, С01В21/072 ; заявл. 14.10.99 ; опубл. 10.08.01.

³⁰ Галахов А.В., Зеленский В.А., Коваленко Л.В., Забелин С.Ф., Алымов М.И. Жидкофазный синтез оксинитрида алюминия. *Ученые записки Забайкальского государственного университета*. 2013. <https://cyberleninka.ru/article/n/zhidkofaznyy-sintez-oksinitrída-alyuminiya>.

³¹ Wang Yingying, Li Qinggang, Huang Shifeng, Cheng Xin, Hou Pengkun, Wang Yongchen, Chen Guanliang, Yi Shanling. Preparation and properties of AlON powders. *Ceramics International*. 2018. Vol: 44. Issue: 1. P. 471–476. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.09.200.

³² Ding Jianyan, Wei Yan, Liu Weiqing, Li Yanyan, Wu Quansheng, Zhou Jiangcong. Highly efficient and thermally stable narrow-band cyan-emitting aluminum oxynitride phosphor for WLEDs and FEDs. *Chemical Engineering Journal*. Vol. 403. 1 January 2021. 126382 (in press). URL: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126382>.

связывание периклаза в составе шпинели с формированием стехиометрической структуры $MgAl_2O_4$.

Al_2SiO_5 имеет несколько полиморфных модификаций, при низких температурах обжига керамики он присутствует в виде кианита (триклинная сингония), при температуре выше $1350^\circ C$ – в виде силлиманита (орторомбическая сингония). Несмотря на близость параметров кристаллической решетки (для кианита $a=0,714$ нм, $b=0,787$ нм, $c=0,560$ нм; для силлиманита $a=0,750$ нм, $b=0,774$ нм, $c=0,580$ нм), превращения между этими модификациями затруднительны вследствие того, что при переходе из одной структуры в другую происходит разрыв связей Si-O, Al-O и приводит к реконструктивной перестройке структуры.

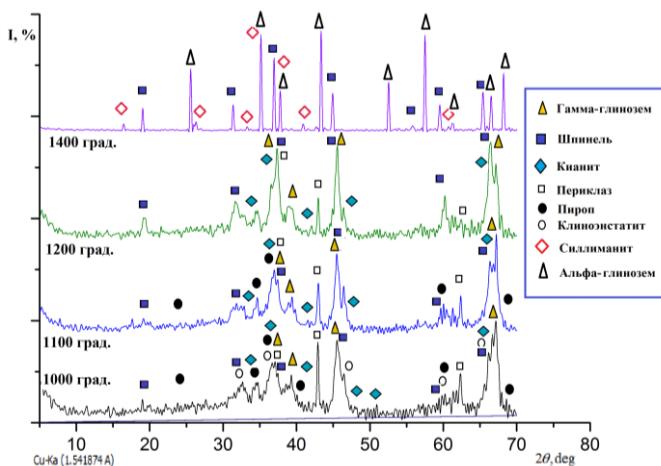


Рис. 3. Рентгенограммы образца С-1, обжиг на воздухе при 1000–1400 $^\circ C$

Глинозем также имеет несколько модификаций, в частности, при низкотемпературном обжиге (1000 – $1200^\circ C$) он присутствует в продуктах обжига в виде γ -глинозёма (кубическая сингония), при $1400^\circ C$ – в виде α -глинозёма корунда (ромбоэдрическая сингония). Превращение гамма-модификации в альфа-форму сопровождается уменьшением объема на $14,8\%$, что может привести к нежелательной усадке изделий. При этом плотность синтезированных керамик зависит от воздействия двух факторов: усадки при спекании корунда и расширения, которым сопровождается процесс шпинелеобразования.

Образование новых шпинельных фаз приводит к частичной компенсации усадки изделий. Также, согласно И.Д. Кашееву (2017 год), использование γ -глинозёма позволяет снизить температуру начала синтеза шпинели на 220°C при взаимодействии MgO и Al_2O_3 ³³, так как взаимодействие γ -глинозёма с MgO начинается при 700°C , в то время как α -глинозёма – при 920°C . В связи с этим для более полного синтеза шпинели при пониженной температуре обжига был использован γ -глинозём.

Таблица 1

Минералогический состав обожженных на воздухе при $1000\text{--}1400^{\circ}\text{C}$ керамических образцов состава С-1

Кристаллическая фаза (№ эталона в программе Match!)	Содержание кристаллической фазы в материале, масс. %			
	Обжиг при 1000°C	Обжиг при 1100°C	Обжиг при 1200°C	Обжиг при 1400°C
α -глинозём (корунд) (№ 00-075-1862)	-	-	-	66,9
Шпинель MgAl_2O_4 (№ 00-073-1959)	-	-	-	27,7
Твердый раствор со структурой шпинели $(\text{Mg}_{0,4}\text{Al}_{0,6})\text{Al}_{1,8}\text{O}_4$ (№ 00-087-0340)	3,8	8,8	14,8	-
Периклаз MgO (№ 00-075-1525)	7,4	4,7	4,2	-
Клиноэнстатит MgSiO_3 (№ 00-085-2494)	12,4	16,4	8,4	-
Пироп $\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ (№ 00-076-0851)	6,5	5,8	-	-
Кианит Al_2SiO_5 (№ 00-083-1569)	11,7	11,9	15,2	-
Силлиманит Al_2SiO_5 (№ 00-083-1566)	-	-	-	5,4
γ -глинозём (№ 00-074-2206)	58,2	52,4	57,4	-

³³ Кашеев И.Д., Земляной К.Г. Производство шпинели. *Новые огнеупоры*. Москва, 2017. № 3. С. 127–133.

Образующийся при разложении гидроксида магния MgO активно взаимодействует с γ -глинозёмом с образованием твёрдого раствора со структурой шпинели $(Mg_{0,4}Al_{0,6})Al_{1,8}O_4$ кубической сингонии с параметрами решётки $a=0,798$ нм. В связи с избыточным содержанием в массах Al_2O_3 и его хорошей растворимостью в шпинели происходит образование твердого раствора с избыточным содержанием Al_2O_3 . В твердом растворе состава $(Mg_{0,4}Al_{0,6})Al_{1,8}O_4$ ионы алюминия (III) располагаются не только в октаэдрической позиции, но и в тетраэдрической.

Количество твёрдого раствора со структурой шпинели закономерно возрастает с ростом температуры обжига: 1000–1100–1200°C соответственно 3,8–8,8–14,8 масс. %. В составах, обожженных при 1 400°C, наблюдается формирование кубической шпинели $MgAl_2O_4$ с параметрами решётки $a=0,805$ нм в количестве 27,7 масс. %.

Таким образом, для получения огнеупорных материалов методом пиролиза при обжиге на воздухе оптимальная температура обжига составляет 1 400°C. При этом основными кристаллическими фазами керамики состава С-1 являются корунд $\alpha-Al_2O_3$ – 66,9 % и шпинель $MgAl_2O_4$ – 27,7 %, с небольшим содержанием силлиманита Al_2SiO_5 – 5,4 %.

Сравнения минералогического состава керамики С-1, синтезированной методом пиролиза силиконов и сравнительных составов № 76–77, полученных на основе сырьевых материалов – электрокорунда (Казогнеупор), талько-магнезита Зинельбулакского месторождения (Узбекистан) и графитового концентрата Захчахона (Узбекистан)³⁴, показали, что наличие небольших количеств оксидов-плавней во втором случае аналогично низкотемпературному обжигу в первом случае способствует образованию твёрдых растворов со структурой шпинели. В отсутствие примесей структурообразование в системе при температурах выше 1 350°C сопровождается образованием шпинели и силлиманита.

Физико-механические свойства синтезированных в среде азота материалов приведены в таблице 2.

³⁴ Babakhanova Z., Aripova, M. Highly Refractory Alumina-Periclase-Carbon Ceramic Materials Based on a Spinel Binder. *Refractories and Industrial Ceramics*. 2019. № 59. DOI: 10.1007/s11148-019-00253-w.

Таблица 2

Физико-механические свойства графит-корундовых материалов

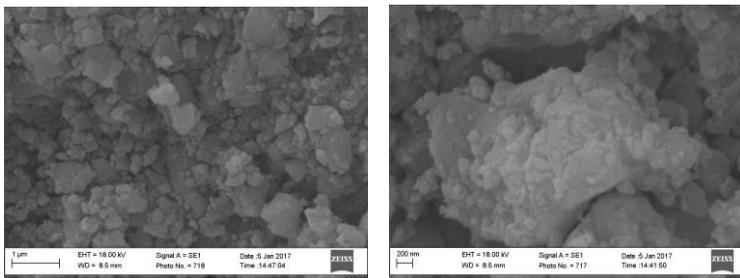
Номер образца	Кажущаяся пористость, %	Водопоглощение, %	Кажущийся удельный вес	Объёмная плотность, кг/м ³
С-1	39,017	17,779	3,599	2 195
С-2	27,374	10,489	3,593	2 610

Синтезированные керамические материалы имеют относительно высокие показатели кажущейся пористости и водопоглощения, однако это не влияет отрицательно на шлакоустойчивость образцов в связи с их высокой огнеупорностью и отсутствием жидкой фазы даже при очень высоких температурах (1 800°С).

Размеры кристаллов в графит-корундовой керамике оптимального состава С-2 при обжиге в среде азота определены на основе СЭМ-анализа (рис. 4) и составляют: для корунда – 0,6–0,8 мк; для оксинитрида алюминия – 100–200 нм. Это свидетельствует о формировании в материале наноструктурной матрицы.

Оптимальные результаты установлены для состава С-2, полученного на основе обогащенного графитового концентрата проявления Захчахона (Узбекистан), кремнийорганической связи Н44 и наноразмерного наполнителя – оксида алюминия.

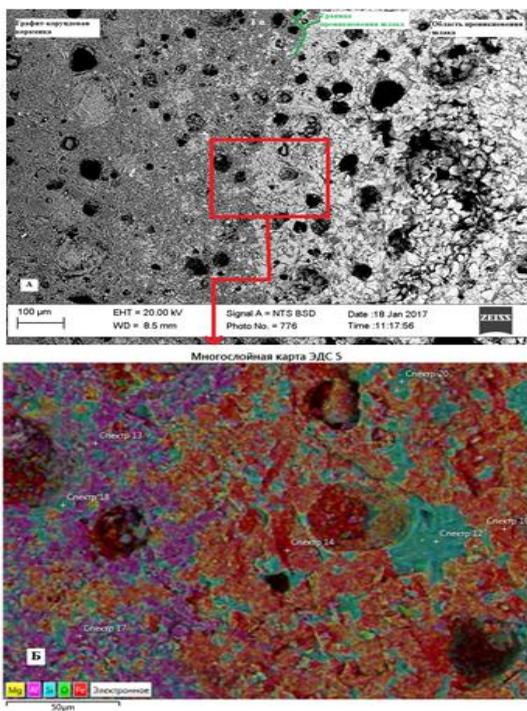
Изучение минералогического состава и устойчивости синтезированного материала С-2 по отношению к металлургическому шлаку Алмалыкского горно-металлургического комбината (Узбекистан) осуществлялось статическим методом при 1 550°С в течение 2 ч, образцы после воздействия шлака изучались с помощью электронно-микроскопического анализа, результаты которого приведены на рис. 5. На рис. 5 четко видна граница разделения фаз керамического материала (слева) и фазы, богатой железом (справа), а также глубина проникновения металлургического шлака.



А

Б

Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки графит-корундовой керамики оптимального состава CGC-2 (обжиг в среде азота)



А – общий вид, Б – кристаллы оксинитрида алюминия (В-спектр 2)

Рис. 5. Электронно-микроскопические снимки оптимального состава С-2 (А) и распределение элементов на срезе образца (Б) после проверки на шлакоустойчивость

Результаты спектрального анализа показали, что образец слева представлен минералами корунда (спектр 13 и 17) и силлиманита (спектр 18). Область проникновения шлака (на рис. 6 – справа) представлена кристаллами силлиманита (спектр 12,20) и железосодержащей фазой с включениями корунда (спектр 14,19).

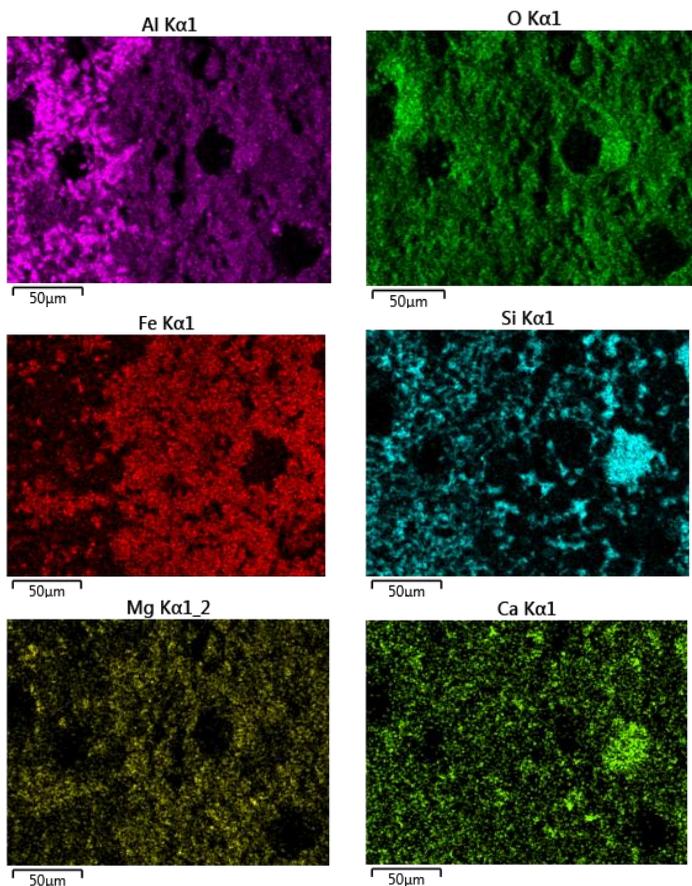


Рис. 6. Распределение элементов в графит-корундовом керамическом образце CGC-2, подвергнутом воздействию металлургического шлака АГМК

Визуальное наблюдение показало, что шлак растекся по поверхности образца, микроскопическим анализом была

установлена глубина проникновения шлака внутрь образца – на 0,1–0,06 мм (в 10 раз меньше, чем у графитшамотных огнеупоров). Изучение картины распределения Fe (рис. 6) показывает путь проникновения шлака по порам внутри образца. Механические свойства образца С-2 определялись методом неразрушающего динамического резонанса на 5 образцах, прочность на изгиб варьировалась от 60,95 до 75,12 МПа, модуль Юнга составлял от 88,7 до 106,6 ГПа.

Разработанная технологическая схема получения графит-корундовой керамики методом направленного пиролиза с использованием в качестве термореактивной связки силиконов приведена на рисунке 7.

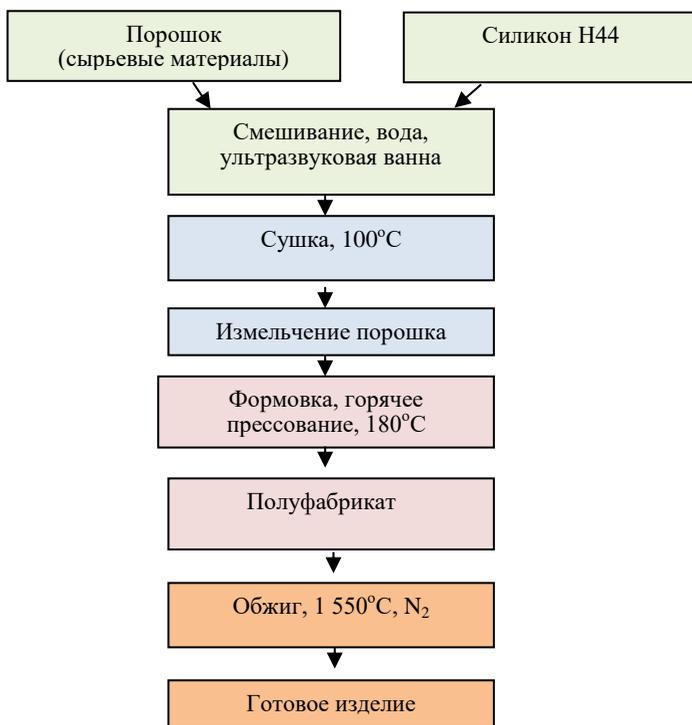


Рис. 7. Упрощенная технологическая схема получения графит-корундовой керамики

По заключению предприятия «Огнеупор» (город Ташкент), синтезированные материалы относятся к высокоогнеупорным и характеризуются температурой плавления более $1\ 800^{\circ}\text{C}$; температурой начала деформации под нагрузкой ($0,02\ \text{кН/см}$) – более $1\ 700^{\circ}\text{C}$; термостойкостью – 10 теплосмен и пористостью – 22 %. Полученный графит-корундовый материал с содержанием шпинели отличается повышенной шлакоустойчивостью и механической прочностью, может быть рекомендован для использования в ответственных частях металлургического производства.

ВЫВОДЫ

Методом контролируемого пиролиза (AFCOP) получены графитсодержащие шпинельнокорундовые керамические материалы, установлена зависимость состав – свойство для синтезированных материалов, высокоогнеупорные и шлакоустойчивые материалы с огнеупорностью более $1\ 800^{\circ}\text{C}$ рекомендованы для использования в наиболее ответственных переделах металлургической, химической и машиностроительной отраслей производства.

Установлено влияние среды на процессы фазообразования шпинель-корундовых керамических масс при направленном пиролизе с использованием кремнийорганических соединений и определено образование наряду с корундом в нейтральной среде оксинитридов алюминия переменного состава $(\text{AlN})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$, в окислительной среде шпинели MgAl_2O_4 и силлиманита Al_2SiO_5 , обеспечивающих их высокие термические свойства.

АННОТАЦИЯ

Исследована возможность получения методом контролируемого пиролиза графитсодержащих шпинельнокорундовых керамических материалов, установлена зависимость состав – свойство для синтезированных материалов. При направленном пиролизе с использованием кремнийорганических соединений наряду с корундом кристаллическая фаза огнеупорных материалов представлена в нейтральной среде – оксинитридом алюминия переменного состава $(\text{AlN})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$, в окислительной среде шпинелью MgAl_2O_4 и силлиманитом Al_2SiO_5 , обеспечивающих их высокие термические свойства.

ЛИТЕРАТУРА

1. The Refractories Institute. URL: <https://www.refractoriesinstitute.org/tri-pages/tri-whitepages.asp> (дата обращения: 19.11.2020).
2. Dasan Arish, Elsayed Hamada, Kraxner Jozef, Galusek Dušan, Bernardo Enrico. Hierarchically Porous 3D-printed Akermanite Scaffolds from Silicones and Engineered Fillers. *Journal of the European Ceramic Society*. 2019. № 39. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.06.021.
3. Wang Heng, Li Yawei, Zhu Tianbin, Sang Shaobai, Wang Qinghu. Microstructures and mechanical properties of Al_2O_3 -C refractories with addition of microcrystalline graphite. *Ceramics International*. 2014. № 40. P. 11139–11148. DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.03.139.
4. Raja B.V.R. Recent Developments in Secondary Steel Making Processes. *IIM Metal News*. 2007. Vol. 10. No. 1. February. P. 19–26.
5. Матренин С.В., Слосман А.И. Техническая керамика. Томск : Изд-во ТПУ, 2004. 75 с.
6. Markets and Applications for CeramTec Products Are Nearly Everywhere. URL: <https://www.ceramtec.com> (дата обращения: 19.11.2020).
7. China Continues to Dominate Refractories Despite a Slowing Steel Industry. URL: <http://www.refractories-worldforum.com/global-news/729-steel-industry-and-china.html> (дата обращения: 19.11.2020).
8. Lee W.E., Zhang S., Karakus M. Refractories: Controlled microstructure composites for extreme environments. *Journal of Materials Science*. 2004. No. 39. P. 6675–6685. URL: <https://doi.org/10.1023/B:JMSC.0000045599.84988.9e>.
9. Matrix for high-performance ceramic matrix composite : Pat. No.US 2001/0008865 A1. Tetsuo Nakayasu, Yamaguchi-Ken (JP) ; заявл. 25.02.99 ; опубл. 19.07.01.
10. Шпинельно-периклазо-углеродистый огнеупор : пат. 2167123 Российская Федерация : С04В35/035, С04В35/043, № 97118322/03 ; заявл. 30.10.97 ; опубл. 20.05.01. Бюл. № 14.
11. Кашеев И.Д., Земляной К.Г. Особенности структуры и свойств тонких порошков шпинели и периклаза после различных видов помола. *Керамика и композиционные материалы* : тезисы докладов Всеросс.конф., г. Сыктывкар, 20–27 июня 2004 г. Сыктывкар, 2004. С. 184–185.

12. Углеродсодержащий огнеупор : пат. 20768849 Российская Федерация : C04B35/043, C04B35/443, № 9696113624 ; заявл. 22.07.96 ; опубл. 10.04.97.

13. Resende W.S., Stoll R.M., Justus S.M., Andrade R.M. and oth. Key features of alumina/magnesia/graphite refractories for steel ladle lining. *Journal of the European Ceramic Society*. 2000. № 20. P. 1419–1427. DOI: 10.1016/S0955-2219(00)00004-2.

14. Greil P. Active-filler-controlled pyrolysis of preceramic polymers. *Journal of Amer. Ceram. Soc.* 1995. № 78. P. 835–848. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1995.tb08404.x>.

15. Fedorova A., Michelsen L., Scheffler M. Polymer-derived ceramic tapes with small and negative thermal expansion coefficients. *Journal of the Europ. Ceram. Soc.* 2017. 08.034. № 38. 2. P. 719–725. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.08.034>.

16. O'Masta M.R., Stonkevitch E., Porter K.A., Bui P.P., Eckel Z.C., Schaedler T.A. Additive manufacturing of polymer-derived ceramic matrix composites. *Journal of Amer. Ceram. Soc.* 2020. № 103. P. 6712–6723. URL: <https://doi.org/10.1111/jace.17275>.

17. Steinau M. Travitzky N. Gegner J. Hofmann J. Greil P. Polymer-Derived ceramics for advanced bearing applications. *Adv. Ceram. Mater.* 2008. № 10. P. 1141–1146. DOI: 10.1002/adem.200800194.

18. Kathy Lu, Donald Erb. Polymer derived silicon oxycarbide-based coatings. *International Materials Reviews*. 2018. № 63 (3). P. 139. DOI: 10.1080/09506608.2017.1322247.

19. Anggono J. Derby B. Intermediate phases in mullite synthesis via aluminum- and alumina-filled polymethylsiloxane. *Journal of Amer. Ceram. Soc.* 2005. № 88. P. 2085–2091. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2005.00416.x.

20. Chen Zhe, Yan Wen, Schafföner Stefan, Dai Yajie, Wang Qiang, Li Guangqiang. A novel approach to lightweight alumina-carbon refractories for flow control of molten steel. *Journal of the Amer. Ceram. Soc.* 2020. DOI: 10.1111/jace.17137.

21. Babakanova Z., Aripova M., Khodjaev N., Khamidov R. The Study of The Mineralogical Composition and Flotation Parameters of Quartz-Graphitized Schist. *Chemistry & Chemical Technology*. Lviv, 2016. Vol. 10. No. 3. P. 343–348. DOI: 10.23939/chcht10.03.343.

22. Bernardo E., Fiocco L., Parcianello G., Storti E., Colombo P. Advanced ceramics from preceramic polymers modified at the nano-scale : A review. *Materials*. 2014. № 7. P. 1927–1956. DOI: 10.3390/ma7031927.

23. Fiocco L., Babakhanova Z., Bernardo E. Facile obtainment of luminescent glass-ceramics by direct firing of a preceramic polymer and oxide fillers. *Ceramics International*. 2016. № 42. P. 6770–6774. URL: www.elsevier.com/locate/ceramint. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.01.052.

24. Бабаханова З.А. Синтез композитов с люминесцентными свойствами на основе алюмосиликатов редкоземельных элементов с использованием кремнийорганических соединений. *Композиционные материалы*. 2018. № 4. С. 9–15.

25. Griggio F., Bernardo E., Colombo P., Messing G.L. Kinetic studies of mullite synthesis from alumina nanoparticles and a preceramic polymer. *Journal of the Amer. Ceram. Soc.* 2008. № 91. P. 2529–2533. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2008.02515.x.

26. Babakhanova Z., Aripova M., Bernardo E. The Synthesis Of Luminescent Glass-Ceramic Materials Activated With Europium Ions Using Silicon-Organic Compounds (Silicones). *Glass and Ceramics*. 2016. Vol. 73. No. 3–4. July. P. 124–127. DOI: 10.1007/s10717-016-9839-2.

27. Бабаханова З.А., Арипова М.Х. Синтез технических керамических материалов на основе кремнийорганических соединений. *Узб. хим. журн.* 2015. № 3. С. 16–21.

28. ALON®Optical ceramics. URL: <http://www.surmet.com/technology/alon-optical-ceramics/index.php> (дата обращения: 19.11.2020).

29. Способ получения шихты оксинитрида алюминия : пат. 2171793 Российская Федерация : С04В35/581, С01В21/072 ; заявл. 14.10.99 ; опубл. 10.08.01.

30. Галахов А.В., Зеленский В.А., Коваленко Л.В., Забелин С.Ф., Алымов М.И. Жидкофазный синтез оксинитрида алюминия. *Ученые записки Забайкальского государственного университета*. 2013. <https://cyberleninka.ru/article/n/zhidkofaznyy-sintez-oksnitrida-alyuminiya>.

31. Wang Yingying, Li Qinggang, Huang Shifeng, Cheng Xin, Hou Pengkun, Wang Yongchen, Chen Guanliang, Yi Shanling. Preparation and properties of AlON powders. *Ceramics International*. 2018. Vol: 44. Issue: 1. P. 471–476. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.09.200.

32. Ding Jianyan, Wei Yan, Liu Weiqing, Li Yanyan, Wu Quansheng, Zhou Jiangcong. Highly efficient and thermally stable narrow-band cyan-emitting aluminum oxynitride phosphor for WLEDs and FEDs. *Chemical Engineering Journal*. Vol. 403. 1 January 2021. 126382 (in press). URL: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126382>.

33. Кашеев И.Д., Земляной К.Г. Производство шпинели. *Новые огнеупоры*. Москва, 2017. № 3. С. 127–133.

34. Babakhanova Z., Aripova, M. Highly Refractory Alumina-Periclase-Carbon Ceramic Materials Based on a Spinel Binder. *Refractories and Industrial Ceramics*. 2019. № 59. DOI: 10.1007/s11148-019-00253-w.

Information about author:

Babakhanova Z. A.,

DSc in Technical Sciences,

Associate Professor at the Department of Technology of Silicate

Materials and Rare Noble Metals

Tashkent Chemical-Technological Institute

32, Navoi str., Tashkent, 100011, Uzbekistan