

СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИЗДЕЛИЯ

УДК 666.3-1

DOI: 10.31675/1607-1859-2022-24-4-130-138

В.В. ШЕХОВЦОВ, Н.К. СКРИПНИКОВА,

Р.Е. ГАФАРОВ, О.Г. ВОЛОКИТИН,

Томский государственный архитектурно-строительный университет

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА МУЛЛИТОВОЙ КЕРАМИКИ В СРЕДЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЛАЗМЫ*

Аннотация. Муллит обладает низким коэффициентом теплового расширения, теплопроводностью и отличной стойкостью к тепловому удару и поэтому играет важную роль при синтезе современных керамических материалов. В настоящей работе представлены результаты экспериментальных исследований по синтезу муллитовой керамики в среде термической плазмы. Получение образцов производилось из природного сырья бёмита $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ и кварцевого песка SiO_2 в стехиометрическом соотношении $N = \text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 1,86; 3; 5,67$.

Установлено, что оптимальным режимом работы электродугового плазматрона при синтезе муллитосодержащих образцов из шихты массой 8 г является: сила тока 80 А, напряжение 100 В и время воздействия плазменного потока 60 с. При таких технологических параметрах формируется продукт плавления в виде полусферы (диаметр 23 мм, толщина 11 мм), что указывает на факт полного перехода исходных компонентов в расплавленное состояние.

Синтезированные керамические образцы характеризуются кристаллической фазой муллита $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$. При этом для $N = 1,86$ присутствуют скрытокристаллические дифракционные максимумы в районе $2\theta = 53\text{--}54^\circ$ и $69\text{--}76^\circ$, что обусловлено повышенным содержанием SiO_2 . Проведенные морфологические исследования для $N = 3$, являющегося традиционным стехиометрическим соотношением получения муллитовой фазы, показали, что матрица синтезируемого образца представлена аморфной фазой, пронизанной нитевидными монокристаллами муллита со средней длиной волокон 3,3 мкм и толщиной 0,86 мкм. Результаты рентгенофазового анализа установлено, что переходный слой между данными фазами имеет стеклокристаллическую структуру.

Ключевые слова: керамика, муллит, термическая плазма, бёмит, кварцевый песок

Для цитирования: Шеховцов В.В., Скрипникова Н.К., Гафаров Р.Е., Волокитин О.Г. Оптимизация процесса синтеза муллитовой керамики в среде тер-

* Работа выполнена при поддержке государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ FEMN-2022-0001.

мической плазмы // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2022. Т. 24. № 4. С. 130–138.
DOI: 10.31675/1607-1859-2022-24-4-130-138

V.V. SHEKHOVTSOV, N.K. SKRIPNIKOVA,
R.E. GAFAROV, O.G. VOLOKITIN,
Tomsk State University of Architecture and Building

OPTIMIZED SYNTHESIS OF MULLITE CERAMICS IN THERMAL PLASMA

Abstract. Mullite has low thermal expansion coefficient, thermal conductivity and excellent resistance to thermal shock, and plays therefore an important role in the synthesis of modern ceramic materials. The paper presents the experimental results of mullite ceramics synthesis using thermal plasma. The ceramic samples are obtained from natural raw materials such as boehmite and silica sand in the stoichiometric $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ratio of 1.86, 3 and 5.67.

It is shown that the optimal operation mode of the arc plasma torch in the synthesis of mullite-containing samples from an 8 g charge weighing includes 80 A current, 100 V voltage, and 60 s exposure time. With such technological parameters, the melting product is a hemisphere with diameter 23 mm and thickness 11 mm, which indicates to a complete transition of the initial components to the molten state.

The synthesized ceramic samples are characterized by the crystalline phase of mullite $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. At the same time, at the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ratio of 1.86, cryptocrystalline diffraction maxima are observed at $2\theta = 53\text{--}54^\circ$ and $69\text{--}76^\circ$ due to the increased content of SiO_2 . According to morphological studies performed for the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ratio of 3, which is the traditional stoichiometric ratio for the mullite phase synthesis, the matrix of the synthesized sample is represented by the amorphous phase penetrated by filamentary single crystals of mullite with the average length of 3.3 μm and 0.86 μm thickness. It is found that the transition layer between these phases has a glass-ceramic structure, which is consistent with the results of the X-ray phase analysis.

Keywords: ceramics; mullite; thermal plasma; boehmite; silica sand

For citation: Shekhovtsov V.V., Skripnikova N.K., Gafarov R.E., Volokitin O.G. Optimizatsiya protsessy sinteza mullitovoi keramiki v srede termicheskoi plazmy [Optimized synthesis of mullite ceramics in thermal plasma]. Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta – Journal of Construction and Architecture. 2022. V. 24. No. 4. Pp. 130–138.
DOI: 10.31675/1607-1859-2022-24-4-130-138

Муллит как материал обладает высоким сопротивлением ползучести, хорошей стойкостью к тепловому удару и малым ослаблением прочности при высоких температурах, что привлекает внимание ученых всего мира [1–3]. В последние годы, благодаря непрерывному развитию и совершенствованию промышленных технологий, муллитовые огнеупоры быстро развиваются и широко используются в нефтяной, металлургической, аэрокосмической, химической и других отраслях промышленности. Кроме того, муллитовая керамика также обладает превосходными электрохимическими и оптическими свойствами, такими как широкополосное инфракрасное излучение и радиопрозрачность, что позволяет использовать ее при производстве высокотехнологичного оборудования [4–6]. Однако получение столь полезного материала ослож-

няется высокой температурой начала синтеза муллита (>1100 °С, без учета добавок), достижение и поддержание которой является весьма энергозатратным процессом. В работах [7–9] показана возможность применения энергии термической плазмы при плавлении тугоплавкого алюмосиликатного сырья. Так на основе плавления каолиновых глин была получена керамика, которая представляет собой аморфную фазу, пронизанную нитевидными монокристаллами муллита [10]. Однако список публикаций, посвященных синтезу муллита плазменным методом, весьма ограничен. Более того, большинство из них не содержат данных о последовательности технологических процессов и сроках их выполнения. Таким образом, целью настоящей работы является оптимизация процесса синтеза муллитовой керамики из распространенного природного материала методом плазменной плавки шихты и последующего изучения полученного продукта плавления.

В качестве исходного сырья использовались следующие материалы природного происхождения: бёмит (месторождении бокситов, Северный Урал) и мелкозернистый кварцевый песок (песочный карьер, Самарская область). В табл. 1 представлен усредненный оксидный состав материалов, а также различное стехиометрическое соотношение шихты N , полученной на основе данного сырья.

Таблица 1

Усредненный оксидный состав, масс. %

Материалы	Оксид				$N = \text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$		
	SiO_2	Al_2O_3	X	$\Delta m_{\text{пр}}$	1,86	3,0	5,67
Кварцевый песок	96,88	0,93	0,43	1,76	35	25	15
Бёмит	0,03	88,45	0,35	11,2	65	75	85

X – примеси, $\Delta m_{\text{пр}}$ – потери при прокаливании

На рис. 1, а представлена фотография экспериментального стенда, включающего: модифицированный электродуговой плазмотрон для плазменной резки ВПР-410 с диаметром сопла 5 мм (катод), графитовый тигель объемом $55,9 \text{ см}^3$ (анод), источник питания CUT 160, а также расположение подготовленной шихты на стенде. На рис. 2, б представлены тренды изменения температуры при различной вкладываемой мощности ($P = 5\text{--}8$ кВт), установленные методом ИК-пирометрии (Мегеон 162200, Россия). Установлено, что за 30 с работы плазмотрона, в диапазоне вкладываемой мощности $5\text{--}8$ кВт, графитовый тигель прогревается до температур $1675\text{--}1912$ °С, что обеспечивает температурный диапазон синтеза муллита.

Для оптимизации процесса плавления и обработки технологических режимов проведена серия экспериментов с вариацией времени нагрева и мощности электроплазменного потока. Оценку потери массы от времени нагрева проводили для всей линейки рассматриваемых составов, а обработку энергетических затрат – при классическом стехиометрическом соотношении $N = 3$. Масса подготовленного гранулированного исходного сырья, погружаемого в графитовый тигель, составляла 8 г. На рис. 2 представлены результаты исследований по потере массы в зависимости от N (а) и устанавливаемой мощ-

ности на экспериментальном стенде (б). На рис. 2 также приведены вставки фотографий внешнего вида полученных образцов.

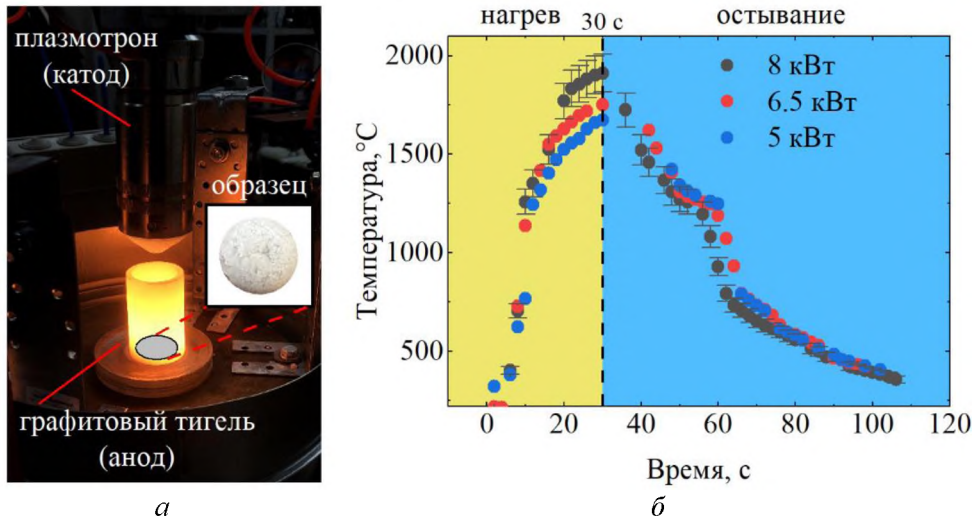


Рис. 1. Фотография процесса синтеза муллитовых образцов (а) и тренды изменения температуры внешней стенки графитового тигля при различной мощности (б)

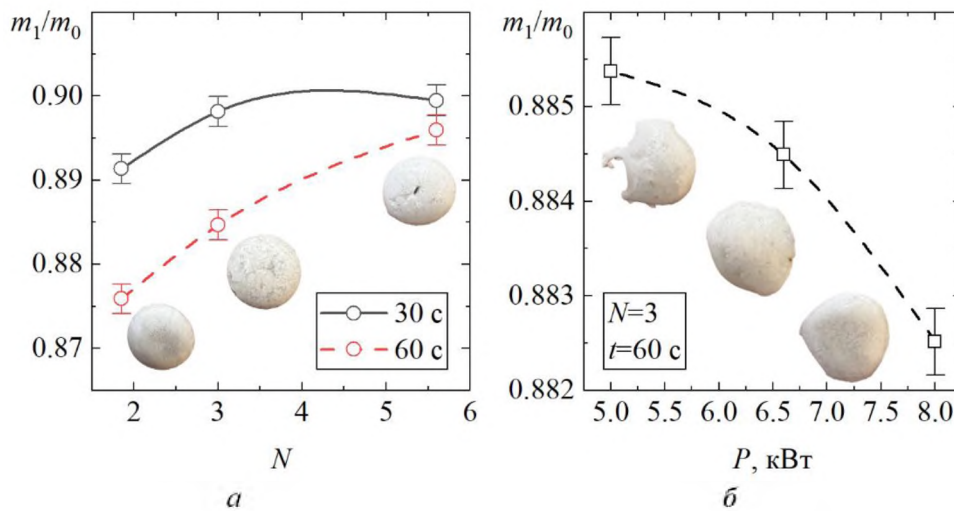


Рис. 2. Потеря массы конденсированной фазы при синтезе керамических образцов: а – зависимость потери массы от N ; б – зависимость потери массы от установленной мощности

Образцы, полученные при времени воздействия плазменной струи на подготовленную шихту в течение 30 с, имеют неправильную сферическую форму, что связано с недостаточным получением тепловой энергии в процессе синтеза (повышенная вязкость расплава). Образы, полученные в течение 60 с,

характеризуются полусферами (диаметр 23 мм, толщина 11 мм), отклонение от сферичности не превышает 5 % в рамках 10 экспериментов. Это указывает на факт полного перехода исходных компонентов в расплавленное состояние [11]. Таким образом, установлено, что оптимальным режимом плавления 8 г исходного материала является: сила тока 80 А, напряжение 100 В и время воздействия плазменного потока 60 с. При таких технических параметрах количество подводимой энергии составляет порядка 480 кДж.

Сравнивая внешний вид полученных продуктов плавления по коэффициенту N , можно явно увидеть существенную разницу в соотношении аморфной и кристаллической фазы, что напрямую определяется содержанием кремнезёма в составе исходной шихты и коррелирует с полученными рентгеновскими дифрактограммами, снятыми с данных образцов (рис. 3).

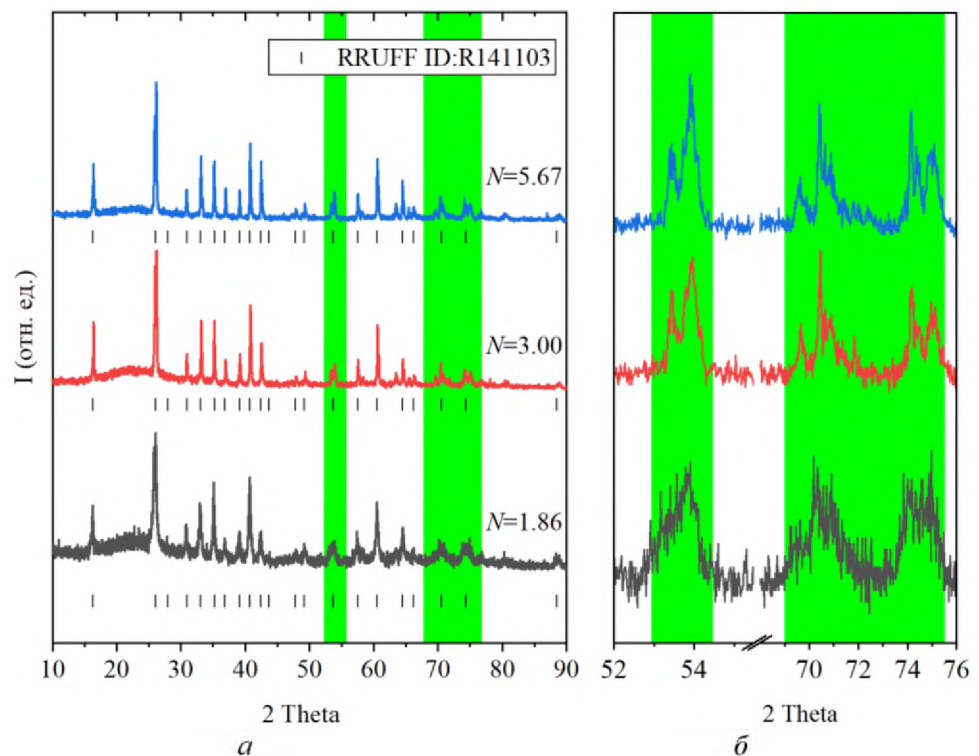


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы полученных продуктов плавления при разном стехиометрическом соотношении N :

a – общий вид, b – участок для $2\theta = 52\text{--}76^\circ$

Во всех случаях синтезированные керамические образцы характеризуются кристаллической фазой муллита $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$. Основные дифракционные максимумы для $2\theta = 16,3; 26,2; 30,9\text{--}42,5; 60,5^\circ$ согласуются с эталонной карточкой ID = R141101, полученной из интегрированной базы данных RRUFF, содержащей спектры рентгеновской дифракции и химических данных для минералов различных групп. Состав муллитовой фазы описывается формулой $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$,

параметры решетки соответствуют: $a = 0,752$; $b = 0,768$; $c = 0,289$ нм, орторомбическая сингония. При этом для $N = 1,86$ присутствуют скрытокристаллические дифракционные максимумы в районе $2\theta = 53-54^\circ$ и $69-76^\circ$, что обусловлено повышенным содержанием SiO_2 в шихте и способствует образованию нестехиометрического муллита.

На основе визуальной оценки и согласно диаграмме состояния $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ дальнейшие физико-химические исследования проведены для полученных образцов со стехиометрическим соотношением $N = 3$. На рис. 4 представлены результаты сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии синтезированного образца. Морфология представлена четким разделением нитевидных кристаллов муллита, расположенных в монолитном аморфном каркасе. Элементный состав, полученный со спектральной области 30×30 мкм, показал наличие следующих элементов: Al ~ 35, Si ~ 20 и O ~ 40 масс. %. Присутствие в составе углерода C ~ 5,6 масс. % обусловлено использованием графитового тигля в процессе проведения экспериментальных исследований, частицы которого могут оседать на поверхности образца.

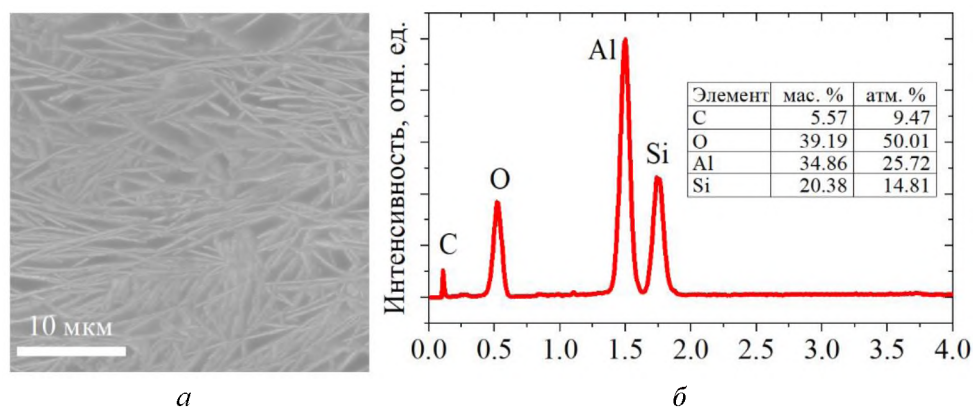


Рис. 4. Результаты сканирующей электронной микроскопии керамического образца $N = 3$: a – электронный снимок поверхности синтезируемого образца; b – энергодисперсионный рентгеновский спектр

На рис. 5, a представлено распределение длины нитевидных кристаллов в матрице керамического образца. Нитевидные кристаллы характеризуются средней длиной $3,326$ мкм и толщиной $0,86$ мкм. На рис. 5, b представлено типичное картированное СЭМ-изображение, которое показывает, что матрица синтезируемого образца состоит из кристаллических волокон (1), имеющих переходную границу в виде стеклокристаллической фазы (2), перетекающей в аморфную (3).

Данное морфологическое сочетание фаз позволяет армировать стеклофазу перколированными кристаллическими волокнами, а переходный слой между ними только улучшает адгезионные свойства керамической матрицы в целом.

Таким образом, проведенные экспериментальные исследования позволили установить оптимальный режим плавления, при котором формируется

плотная капля расплава, что является критерием достижения твердофазных частиц температуры плавления и формирования гомогенного расплава. Количество затраченной энергии в этом случае составляет 480 кДж.

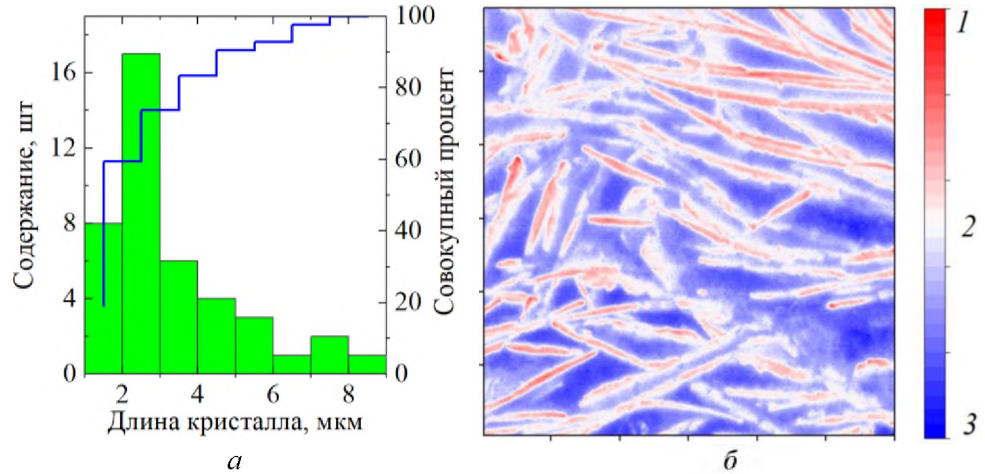


Рис. 5. Распределение длины кристаллов в керамической матрице (а) и картирование микроструктуры керамического образца (б):
1 – кристаллическая фаза; 2 – стеклокристаллическая фаза; 3 – аморфная фаза

Установлено, что при вариации стехиометрического соотношения $N = \text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ от 1,86 до 5,67 фазовый состав синтезируемых образцов представлен в основном фазой муллита, что подтверждено основными дифракционными максимумами при $2\theta = 16,3; 26,2; 30,9\text{--}42,5; 60,5^\circ$. При этом для $N = 1,86$ присутствуют скрытокристаллические дифракционные максимумы в районе $2\theta = 53\text{--}54^\circ$ и $69\text{--}76^\circ$, что обусловлено повышенным содержанием SiO_2 . Микроструктура у синтезированных образцов при $N = 3$ представлена четким разделением нитевидных кристаллов, расположенных в монолитном каркасе. Средняя длина кристалла составляет 3,3 мкм при толщине 0,86 мкм.

Проведенное картирование матрицы синтезируемого образца показало наличие переходных участков в области границ нитевидных кристаллов. Переходная граница состоит из стеклокристаллической фазы, что согласуется с результатами рентгенофазового анализа.

Полученные результаты представляют интерес для специалистов производства огнеупорных материалов. Данные исследования являются основой получения муллитовой керамики литейным методом с использованием энергии плазмы, что позволит улучшить производительность существующих огнеупорных предприятий за счет выбора сырья, его подготовки, конструкции установки и способа охлаждения расплава.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Costa Oliveira F.A., Livramento V., Delmas F. Novel mullite-based ceramics manufactured from inorganic wastes: I. Densification behaviour //J. Mater. Process. Technol. 2008. V. 196. № 1–3. P. 101–108.

2. Zhou Y.D.J., Lin B., Wang Y., et al. Reaction-sintered porous mineral-based mullite ceramic membrane supports made from recycled materials // *J. Hazard. Mater.* 2009. V. 172. № 1. P. 180–186.
3. Bagchi B., Das S., Bhattacharya A., et al. Nanocrystalline mullite synthesis at a low temperature // *J. Am. Ceram. Soc.* 2009. V. 92. № 3. P. 748–751.
4. Kim H.S., Nicholson P.S. Use of mixed-rare-earth oxide in the preparation of reaction-bonded mullite at temperature < 1700 °C // *J. Amer. Chem. Soc.* 2002. V. 85. № 7. P. 1730–1734.
5. Aryal S., Rulis P., Ching W.Y. Mechanical properties and electronic structure of mullite phases using first-principles modeling // *J. Am. Ceram. Soc.* 2012. V. 95. P. 2075–2088.
6. Liu M.Z., Zhu Z.W., Zhang Z., Chu Y.C., Yuan B., Wei Z.L. Development of highly porous mullite whisker ceramic membranes for oil-in-water separation and resource utilization of coal gangue // *Sep. Purif. Technol.* 2020. V. 237. P. 1–10.
7. Волокитин Г.Г., Скрипникова Н.К., Волокитин О.Г., Шеховцов В.В., Хайсундинов А.И. Электродуговые и электроплазменные устройства для переработки силикатсодержащих отходов // *Известия высших учебных заведений. Физика.* 2014. Т. 57. № 3–3. С. 109–113.
8. Патент № 2664287 Российской Федерации. Устройство для получения микросфер и микрошариков из оксидных материалов : опубл. 16.08.2018 / Шеховцов В.В., Волокитин Г.Г., Скрипникова Н.К., Волокитин О.Г., Чибирков В.К. Бюл. № 23.
9. Волокитин О.Г., Шеховцов В.В. Процессы получения силикатных расплавов и материалов на их основе в низкотемпературной плазме // *Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета.* 2017. № 1 (60). С. 144–148.
10. Гафаров, Р.Е., Шеховцов В.В. Получение муллита из каолиновой глины с помощью энергии плазмы // *Перспективы развития фундаментальных наук : сб. научных трудов XVIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых.* 2021. С. 71–73.
11. Волокитин О.Г., Верецагин В.И., Волокитин Г.Г., Скрипникова Н.К., Шеховцов В.В. Получение силикатных расплавов с высоким силикатным модулем из кварц-полевшпатового сырья по плазменной технологии // *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология.* 2014. Т. 57. № 1. С. 73–77.

REFERENCES

1. Costa Oliveira F.A., Livramento V., Delmas F. Novel mullite-based ceramics manufactured from inorganic wastes: I. Densification behaviour. *Journal of Mechanical Working Technology.* 2008. V. 196. No. 1–3. Pp. 101–108.
2. Zhou Y.D.J., Lin B., Wang Y. et al. Reaction-sintered porous mineral-based mullite ceramic membrane supports made from recycled materials. *Journal of Hazardous Materials.* 2009. V. 172. No. 1. Pp. 180–186.
3. Bagchi B., Das S., Bhattacharya A., et al. Nanocrystalline mullite synthesis at a low temperature. *Journal of the American Ceramic Society.* 2009. V. 92. No. 3. Pp. 748–751.
4. Kim, H.S. Nicholson P.S. Use of mixed-rare-earth oxide in the preparation of reaction-bonded mullite at temperature < 1700 °C. *Journal of the American Ceramic Society.* 2002. V. 85. No. 7. Pp. 1730–1734.
5. Aryal S., Rulis P., Ching W.Y. Mechanical properties and electronic structure of mullite phases using first-principles modeling. *Journal of the American Ceramic Society.* 2012, V. 95. Pp. 2075–2088.
6. Liu M.Z., Zhu Z.W., Zhang Z., Chu Y.C., Yuan B., Wei Z.L. Development of highly porous mullite whisker ceramic membranes for oil-in-water separation and resource utilization of coal gangue. *Separation and Purification Technology.* 2020. V. 237. Pp. 1–10.
7. Volokitin G.G., Skripnikova N.K., Volokitin O.G., Shekhovtsov V.V., Khaysundinov A.I. Elektrodugovyye i elektroplazmennyye ustroystva dlya pererabotki silikatsoderzhashchikh ot-khodov [Electric arc and plasma devices for recycling silicate-containing waste]. *Izvestiya vys-shikh uchebnykh zavedeniy. Fizika.* 2014. V. 57. No. 3–3. Pp. 109–113. (rus)
8. Shekhovtsov V.V., Volokitin G.G., Skripnikova N.K., Volokitin O.G., Chibirkov V.K. Ustroystvo dlya polucheniya mikrosfer i mikrosharikov iz oksidnykh materialov [Device for producing microspheres from oxide materials]. *Invention Patent Russ. Fed. N 2664287.* 2018. (rus)

9. *Volokitin O.G., Shekhovtsov V.V.* Protsessy polucheniya silikatnykh rasplavov i materialov na ikh osnove v nizektemperaturnoy plazme [Silicate melts and materials produced therefrom using low-temperature plasma]. *Vestnik of Tomsk State University of Architecture and Building*. 2017. No. 1 (60). Pp. 144–148. (rus)
10. *Gafarov, R.Ye., Shekhovtsov V.V.* Polucheniye mullita iz kaolinovoy gliny s pomoshch'yu energii plazmy [Mullite sunthesis from kaolin clay using plasma energy]. In: *Perspektivy razvitiya fundamental'nykh nauk: Sbornik nauchnykh trudov XVIII Mezhdunarodnoy konferentsii studentov, aspirantov i molodykh uchenykh (Proc. 18th Int. Sci. Conf. of Students and Young Scientists 'Prospects of Fundamental Sciences Development')*. 2021. Pp. 71–73. (rus)
11. *Volokitin O.G., Vereshchagin V.I., Volokitin G.G., Skripnikova N.K., Shekhovtsov V.V.* Polucheniye silikatnykh rasplavov s vysokim silikatnym modulem iz kvartspolevoshpatsoderzhashchego syr'ya po plazmennoy tekhnologii [Production of silicate melts with high silicate modulus from quartz-feldspar-containing raw materials using plasma treatment]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Seriya: Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*. 2014. V. 57. No. 1. Pp. 73–77. (rus)

Сведения об авторах

Шеховцов Валентин Валерьевич, канд. техн. наук, Томский государственный архитектурно-строительный университет, 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2, shehovcov2010@yandex.ru

Скрипникова Нелли Карповна, докт. техн. наук, профессор, Томский государственный архитектурно-строительный университет, 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2, nks2003@mail.ru

Гафаров Руслан Евгеньевич, аспирант, Томский государственный архитектурно-строительный университет, 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2, GreexRayne@gmail.com

Волокитин Олег Геннадьевич, докт. техн. наук, доцент, Томский государственный архитектурно-строительный университет, 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2, volokitin_oleg@mail.ru

Authors Details

Valentin V. Shekhovtsov, PhD, Assistant Lecturer, Tomsk State University of Architecture and Building, 2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia, shehovcov2010@yandex.ru

Nelli K. Skripnikova, DSc, Professor, Tomsk State University of Architecture and Building, 2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia, nks2003@mail.ru

Ruslan E. Gafarov, Research Assistant, Tomsk State University of Architecture and Building, 2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia, GreexRayne@gmail.com

Oleg G. Volokitin, DSc, A/Professor, Tomsk State University of Architecture and Building, 2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia, volokitin_oleg@mail.ru