

СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИЗДЕЛИЯ

CONSTRUCTION MATERIALS AND PRODUCTS

Вестник Томского государственного
архитектурно-строительного университета.
2025. Т. 27. № 6. С. 172–186.

ISSN 1607-1859 (для печатной версии)
ISSN 2310-0044 (для электронной версии)

Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo
arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta –
Journal of Construction and Architecture.
2025; 27 (6): 172–186.
Print ISSN 1607-1859
Online ISSN 2310-0044

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

УДК 666.3

DOI: 10.31675/1607-1859-2025-27-6-172-186

EDN: YVIVCY

ОПТИМИЗАЦИЯ СИНТЕЗА МУЛЛИТА В ПЛАЗМЕННО-ДУГОВОМ РАЗРЯДЕ И СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СПЕКАНИЯ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ И ЧИСТЫХ ОКСИДОВ

**Валентин Валерьевич Шеховцов, Марк Андреевич Семеновых,
Ахрорбек Боходиржон Улмасов, Дарья Сергеевна Дятчина,
Екатерина Алексеевна Анисимова**

*Томский государственный архитектурно-строительный университет,
г. Томск, Россия*

Аннотация. *Актуальность.* Развитие водородной металлургии и производства специальных сталей предъявляет повышенные требования к термомеханическим и химическим свойствам огнеупоров. Исследование посвящено решению актуальной научно-технической задачи, связанной с разработкой перспективных муллитсодержащих материалов для высокотемпературных применений в условиях экстремальных энергетических воздействий.

Материалы и методы. Экспериментально установлены оптимальные параметры плазменно-дугового синтеза муллита (сила тока 80–90 А, время воздействия 15–25 с), обеспечивающие формирование монолитных сферических продуктов с минимальной дефектностью. Методами рентгеновской дифракции и компьютерной томографии выявлен механизм изоморфного замещения в условиях плазменного воздействия, приводящий к образованию нестехиометричных твердых растворов на основе корунда.

Результаты. Проведен сравнительный анализ спекания материалов на основе природного сырья и чистых оксидов, установивший принципиальные различия в механизмах уплотнения. Показано, что керамика из чистых оксидов уплотняется за счет объемной диффузии с образованием равноосной структуры, размер зерна ($3,2 \pm 0,5$) мкм, в то время как природные материалы спекаются через жидкофазный механизм с формированием игольчатых кристаллов муллита. Определены температурные режимы спекания: для керамики из

чистых оксидов основной прирост плотности достигается при 1400–1500 °С, тогда как природные материалы требуют температур 1500–1550 °С для интенсивного уплотнения.

Результаты. В результате исследований плазменно-дугового синтеза муллито-содержащих материалов установлено, что экстремальные условия плазмы (5000–7000 °С) индуцируют сложные физико-химические процессы, а оптимальный режим при силе тока 80–90 А обеспечивает формирование монолитных сферических продуктов с минимальной дефектностью. Установлены параметры энергетического воздействия на структурно-фазовые характеристики и свойства конечного продукта. Полученные результаты имеют практическую значимость для создания энергоэффективных керамических материалов с заданными структурно-функциональными характеристиками.

Ключевые слова: муллит, спекание, структурно-фазовые превращения, изоморфное замещение

Финансирование: исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-29-20237 (<https://rscf.ru/project/25-29-20237/>) и гранта в форме субсидии, выделяемого Департаментом по научно-технологическому развитию и инновационной деятельности Томской области (Соглашение № 02/4/2025).

Для цитирования: Шеховцов В.В., Семеновых М.А., Улмасов А.Б., Дятчина Д.С., Анисимова Е.А. Оптимизация синтеза муллита в плазменно-дуговом разряде и сравнительный анализ спекания керамики на основе природного сырья и чистых оксидов // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2025. Т. 27. № 6. С. 172–186. DOI: 10.31675/1607-1859-2025-27-6-172-186. EDN: YVIVCY

ORIGINAL ARTICLE

OPTIMIZATION OF MULLITE SYNTHESIS IN ARC DISCHARGE PLASMA AND COMPARISON OF CERAMICS SINTERING BASED ON NATURAL RAW MATERIAL AND PURE OXIDE

Valentin V. Shekhovtsov, Mark A. Semenovych, Akhrorbek B. Ulmasov, Daria S. Dyatchina, Ekaterina A. Anisimova

Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk, Russia

Abstract. The development of hydrogen metallurgy and production of special steels place increased demands on thermomechanical and chemical properties of refractories. This work addresses a pressing scientific and technical challenge relating to the development of promising mullite-containing materials for high-temperature applications under extreme energy conditions.

Purpose: Arc synthesis plasma of mullite-containing materials.

Methodology/approach: The best parameters of mullite synthesis in arc discharge plasma at 80–90 A current and 15–25 s exposure, are detected empirically, ensuring the formation of monolithic spherical products with the lowest number of defects. X-ray diffraction and computed tomography are used to identify the isomorphic substitution mechanism, leading to the formation of non-stoichiometric corundum-based solid solutions. A comparative analysis of sintering ceramics based on natural raw materials and pure oxide shows fundamental differences in the compaction mechanism. It is shown that ceramics made of pure oxides compacts through the volume diffusion, forming the equiaxed structure (grain size: $3.2 \pm 0.5 \mu\text{m}$), while natural materials sinter through a liquid-phase mechanism, forming acicular mullite crystals. The sintering temperature is 1400 to 1500 °C for pure oxide ceramics. The main density increase is achieved in this temperature range, while natural materials require temperatures of 1500 to 1550 °C for an intensive compaction.

Research findings: Arc synthesis plasma of mullite-containing materials shows that extreme plasma conditions (5000–7000 °C) induce complex physicochemical processes, while the best current ranges between 80 and 90 A. It ensures the formation of monolithic spherical products with the lowest number of defects. Parameters are determined for the energy impact on the structure, phase composition and properties of the final product.

Practical implication: The obtained results have practical significance for the creation of energy-efficient ceramic materials with specified structural and functional properties.

Keywords: mullite, sintering, structure and phase transformation, isomorphic substitution

Funding: this research was financially supported by Grant No. 25-29-20237 from the Russian Science Foundation and Grant No. 02/4/2025 from the Department of Science and Technology Development and Innovative Activities of the Tomsk Region.

For citation: Shekhovtsov V.V., Semenovych M.A., Ulmasov A.B., Dyatchina D.S., Anisimova E.A. Optimization of Mullite Synthesis in Arc Discharge Plasma and Comparison of Ceramics Sintering Based on Natural Raw Material and Pure Oxide. Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta – Journal of Construction and Architecture. 2025; 27 (6): 172–186. DOI: 10.31675/1607-1859-2025-27-6-172-186. EDN: YVIVCY

Введение

Современные высокотемпературные технологические процессы, такие как водородная металлургия, производство цемента и выплавка специальных сталей, предъявляют повышенные требования к термомеханическим и химическим свойствам огнеупорных материалов. В частности, акцент смещается в сторону разработки материалов, способных работать в агрессивных средах, обладающих пористой структурой для снижения теплопроводности и пригодных для аддитивных технологий. Муллит ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) и материалы на его основе являются одними из ключевых в данной области благодаря сочетанию высокой температурной стабильности, механической прочности и коррозионной стойкости.

Актуальным является исследование поведения муллитсодержащих огнеупоров в восстановительных атмосферах, в частности в водороде, для моделирования условий перспективных процессов безуглеродной металлургии. Показано [1], что воздействие 100 % H_2 при 1100 °C в течение 72 ч приводит к заметной деградации свойств материалов на основе муллита и андалузита. Другое перспективное направление – создание высокопористых теплоизоляционных материалов с улучшенными механическими характеристиками. Так, применение пенотехнологии с использованием добавок оксида иттрия (Y_2O_3) позволяет синтезировать пористый муллит, упрочненный диоксидом циркония (ZrO_2). Добавка 6 масс. % Y_2O_3 способствует фазовому переходу ZrO_2 из моноклинной в тетрагональную фазу, уменьшает средний размер пор до 119 мкм и обеспечивает высокие механические свойства: прочность на холодное сжатие 35,2 МПа и прочность на изгиб 13,0 МПа при низкой теплопроводности 0,248 Вт/(м·К) [2]. Альтернативный подход к формированию пористой структуры – использование метода одноосного прессования с последующим спеканием – позволил получить муллитовую керамику с прочностью на сжатие до 150 МПа и кажущейся пористостью 35 % [3].

Важнейшим аспектом является повышение химической стойкости огнеупоров, особенно в условиях воздействия щелочных паров в цементных печах.

Установлено [4], что введение хвостов кианита в низкосортное бокситовое сырье способствует формированию столбчатой или таблитчатой, а не игольчатой структуры муллита. Это позволяет лучше окружить муллитовые кристаллы богатой кремнеземом стеклофазой, что переводит процесс щелочной коррозии с газо-твердофазного на механизм растворение-осаждение. Образующаяся жидкая фаза уплотняет коррозионный слой, эффективно препятствуя дальнейшему проникновению щелочных паров и улучшая стойкость материала.

В контексте современных производственных технологий исследуются реологические свойства составов для 3D-печати огнеупоров. Показано, что суспензии на основе кварцевого стекла с кварцевым наполнителем демонстрируют нелинейное вязкопластическое течение, что делает их перспективными в качестве чернил для экструзии, в то время как составы с муллитовым, шпинелевым и корундовым наполнителями проявляют дилатантный характер течения, затрудняющий их использование [5].

Для литых огнеупоров ключевым фактором, определяющим их эксплуатационные свойства (коррозионную стойкость и склонность к образованию дефектов), является состав и количество стеклофазы. Снижение содержания стеклофазы и увеличение доли ZrO_2 в бадделеит-корундовых огнеупорах повышает их коррозионную стойкость, но усложняет режимы отжига. Свойства стеклофазы зависят от соотношения SiO_2/Na_2O , чистоты сырья и метода плавки шихты [6].

Общим трендом в разработке рабочих футеровок высокотемпературных печей является использование легких огнеупоров, основой для которых служат легкие заполнители. Активные исследования ведутся в области синтеза высокопрочных, термостабильных заполнителей на основе корунда, муллита, шпинели, кордиерита, гексаалюмината кальция и других соединений с низкой теплопроводностью и высокой шлакостойкостью [7].

Современные технологии синтеза высокотемпературных керамических материалов, в частности на основе системы $Al_2O_3-SiO_2$, все чаще сталкиваются с необходимостью обеспечения контролируемого неравновесного взаимодействия в условиях экстремальных энергетических нагрузок. Плазменно-дуговой разряд представляет собой один из наиболее перспективных методов, сочетающих высокую плотность энергии (до 10^6-10^8 Вт/м²), сверхвысокие температуры (5000–7000 °C) и высокую скорость нагрева, что позволяет реализовывать неравновесные фазовые превращения, недоступные в традиционных термических процессах [8]. Однако именно эти особенности обуславливают высокую динамичность и нестационарность процесса, проявляющиеся в интенсивных флуктуациях электрических параметров, резких гидродинамических перестройках расплава и сложных механизмах массо- и теплопереноса [9].

В условиях плазменно-дугового воздействия на муллит происходят сопряженные физико-химические процессы: термическое разложение исходной структуры с последующим плавлением; диффузионное перемешивание компонентов в расплаве при значительных градиентах температуры и вязкости; интенсивное газовыделение за счет дегазации и термической диссоциации примесей; формирование пересыщенного расплава, из которого при охлаждении кристаллизуются метастабильные или нестехиометричные фазы; изоморфное замещение в кристаллических решетках ($Si^{4+} \leftrightarrow Al^{3+}$), приводящее к искажению

элементарной ячейки и возникновению структурных дефектов. Эти процессы протекают в условиях сильной неравновесности, обусловленной как высокой скоростью нагрева/охлаждения, так и пространственной неоднородностью плазменного потока. В результате морфология, фазовый состав и микроструктура конечного продукта оказываются чрезвычайно чувствительными к таким параметрам, как сила тока, время воздействия и режим охлаждения.

Представленные в настоящей работе результаты направлены на установление причинно-следственных связей между режимами плазменно-дуговой обработки и структурно-фазовыми характеристиками синтезируемого муллита. Особое внимание уделено следующим аспектам: эволюции морфологии и плотности продуктов плавления в зависимости от энергетического режима; визуализации нестационарных гидродинамических явлений (кипение, конвекция Бенара); анализу фазовых превращений и изоморфного замещения по данным рентгеновской дифракции; оценке спекаемости порошковых материалов, полученных плазменным синтезом. Такой комплексный подход позволяет не только оптимизировать технологические параметры, но и детально изучить фундаментальные механизмы формирования функциональных керамических материалов в условиях экстремального энергетического воздействия.

Материалы и методы исследования

В качестве исходного сырья использовались два типа композиций.

1. Природное сырье – кварцевая мука Туганского месторождения с содержанием $\text{SiO}_2 \geq 98,2\%$ (основные примеси: Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , CaO) и бёмит ($\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$) Северо-Уральского региона теоретическим содержанием Al_2O_3 84,97 %. Кварцевая мука характеризовалась средней плотностью 2900 кг/м³. Бёмит имел плотность 3060 кг/м³ и содержал примеси Fe_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , а также оксиды кальция, магния, щелочных металлов, галлия и скандия. Фракционный состав всех материалов соответствовал размеру частиц 0,08 мм.

2. Синтетическая смесь оксидов квалификации «химически чистый» (х.ч.) – Al_2O_3 по ГОСТ 3758–75 и SiO_2 по ГОСТ 9428–73.

Соотношение компонентов в обеих системах соответствовало стехиометрии муллита ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Для обеспечения заданного фазового состава расчет массовых долей оксидов проводили на основе молярных соотношений, что обеспечивало теоретическое содержание Al_2O_3 в стехиометрическом муллите, равное 71,8 масс. %, и SiO_2 – 28,2 масс. %.

Плавление и синтез муллита проводились методом электродугового плазменного плавления с использованием экспериментальной установки [10–14]. В качестве варьируемого параметра использовалась сила тока в диапазоне 60–100 А, что позволяло регулировать энергетическое воздействие на материал. Время обработки (5–30 с) изменялось для изучения кинетики плавления и кристаллизации. Визуализация динамики процессов осуществлялась с помощью монохромной цифровой камеры HT-SUA130GM-T со скоростью съемки 900 кадров в минуту.

Фазовый состав и структурные параметры определялись с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-7000 с $\text{CuK}\alpha$ -излучением ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Регистрация проводилась в интервалах углов $2\theta = 25\text{--}27^\circ$ и $34\text{--}36^\circ$ (шаг сканирования $0,02^\circ$ и время экспозиции в точке 1 с), что соответствует характерным

пикам муллита и корунда. Количественный фазовый анализ выполнен методом Ритвельда с использованием базы данных ICDD PDF-4+. Микроструктура и распределение пор анализировались методом рентгеновской микрокомпьютерной томографии на JIN GT со следующими параметрами сканирования: напряжение – 60 кВ, ток – 2,5 мА.

Для сравнительного анализа спекаемости порошкового материала, полученного на основе продуктов плазменного синтеза, использовали высокотемпературную печь в температурном диапазоне 1400–1550 °С. Следующий режим тепловой обработки – нагрев до 1200 °С со скоростью 100 °С/ч, далее до максимальной температуры 1550 °С – 50 °С/ч, выдержка при 1550 °С в течение 2 ч, охлаждение (естественное). Плотность, открытую пористость и водопоглощение спеченных образцов определяли методом гидростатического взвешивания в соответствии с ГОСТ 2409–2014. Перед измерениями образцы высушивали при 110 °С в течение 5 ч до постоянной массы, после чего насыщали водой в вакууме в течение 30 мин.

Зависимость морфологии и структурной однородности продуктов плавления муллита от параметров плазменно-дугового воздействия

В процессе работы были получены экспериментальные данные, иллюстрирующие зависимость времени полного плавления муллита от силы тока дугового разряда (рис. 1, а). При увеличении тока с 60 до 100 А наблюдается изменение морфологии синтезированных продуктов. Следует отметить, что в данный период происходит полный переход исходного материала в расплавленное состояние: непрореагировавшие исходные частицы не обнаруживаются.

При токах 60–70 А продукт состоит из агрегатов неправильной угловатой формы или каплевидных частиц с высокой степенью неоднородности (рис. 1, а). Данные томографии (рис. 1, б) подтверждают это: наблюдается высокая пористость, неоднородность плотности и газовые пузыри полимодального размера (от 10 мкм до 5 мм). Такая структура свидетельствует о недостаточной энергии плазмы для полного и равномерного перегрева расплава. Высокая вязкость расплава в этих условиях не только препятствует действию сил поверхностного натяжения, но и снижает интенсивность перемешивания, что затрудняет удаление газовых включений. Формирование монолитного сферического продукта наблюдается в оптимальном режиме и соответствует силе тока 80–90 А (рис. 1, а). В данном случае энергия плазмы обеспечивает полное плавление, снижая вязкость расплава до уровня, достаточного для доминирования сил поверхностного натяжения и эффективного удаления газовой фазы. Томографические срезы (рис. 1, б) демонстрируют, что продукт плавления, синтезированный в этом режиме, характеризуется высокой плотностью и монолитностью (отсутствует распределение больших пор по объему). При дальнейшем увеличении тока до 100 А происходит резкий перегрев расплава из-за избыточной энергии плазмы. Это вызывает интенсивное кипение, связанное с выделением газов из объема расплава, что разрушает сферичность продукта плавления и целостность его поверхности (рис. 1, а).

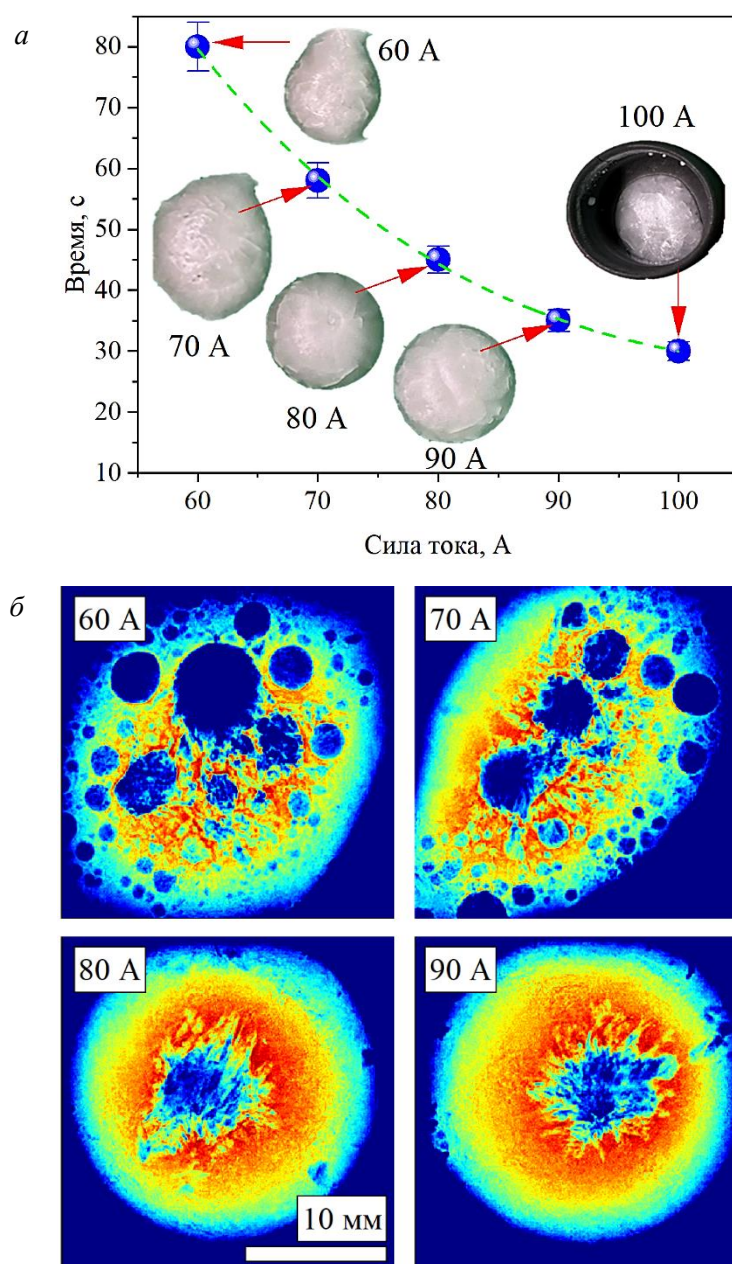


Рис. 1. Влияние силы тока плазменно-дугового разряда на характерное время полного плавления муллита (*а*); томографическая визуализация структуры продуктов плавления (*б*)

Fig. 1. The influence of discharge current on mullite complete melting time (*a*) and computed tomography of the structure of melting products (*b*)

Количественный анализ томографических данных выявил, что образцы, полученные при токах 80–90 А, характеризуются не только высокой общей плотностью, но и оптимальным распределением остаточной пористости, которая соби-

рается в центре продукта плавления. Объемная доля изолированных пор составляет $(92 \pm 3) \%$. Средний размер пор не превышает 15 мкм, при этом отсутствуют поры размером более 500 мкм, являющиеся концентраторами напряжений.

Визуализация нестационарных явлений в расплаве муллита под действием плазмы дугового разряда

Стоп-кадры высокоскоростной видеосъемки фиксируют кипение капли расплава при токе 100 А (рис. 2, а). На них видно, что, в то время как на периферии происходило активное кипение и выход газов, в центре капли расплав продолжает циркулировать. Обильное газовыделение приводит к захвату пузырей в объеме расплава. Нестационарный характер газовыделения в процессе кипения приводит к превышению давления растущих газовых пузырей над силой поверхностного натяжения, что вызывает фрагментацию капли, потерю массы и формирование высокодефектного продукта плавления.

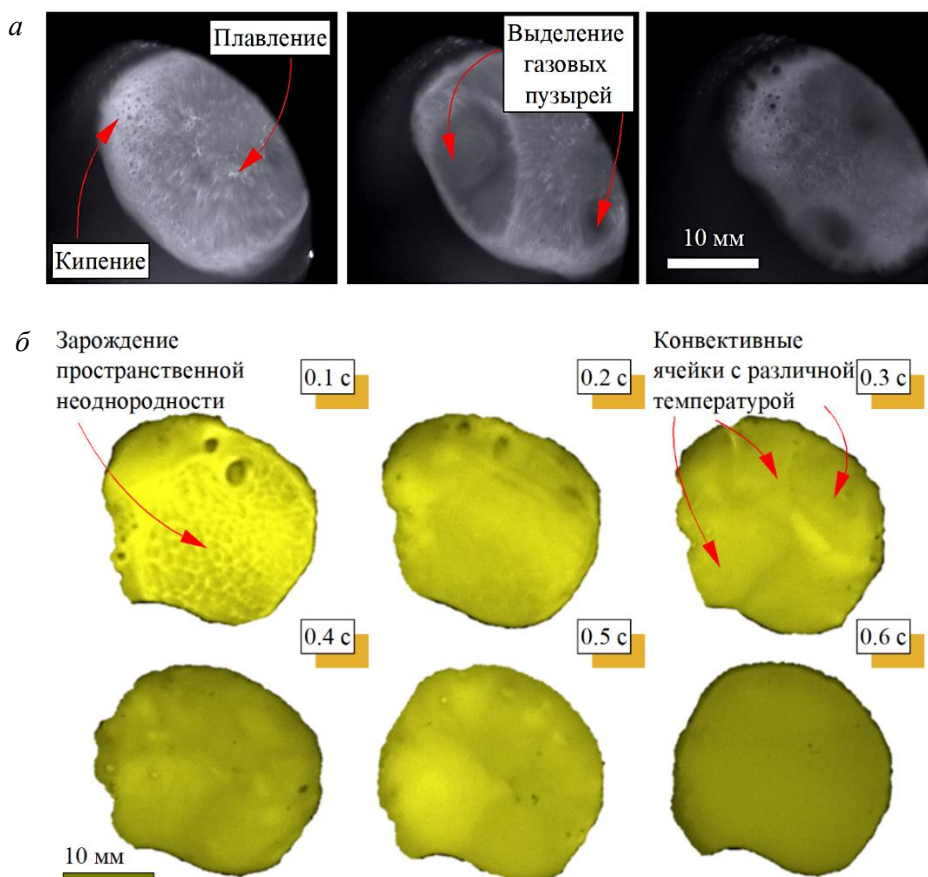


Рис. 2. Визуализация динамики поведения расплава при воздействии плазменного потока: а – стадии кипения капли (сила тока 100 А); б – процесс охлаждения и твердения (сила тока 80 А)

Fig. 2. Dynamics of the melt behavior in a plasma flow: а – droplet boiling at 100 А current; б – cooling and solidification at 80 А current

На стоп-кадрах процесса охлаждения расплава (рис. 2, б) зафиксирован переход от ламинарного к конвективному режиму остывания расплава после воздействия плазменного потока. Процесс начинается с быстрого зарождения мелкомасштабной пространственной неоднородности ($\sim 1\text{--}3\text{ мм}$), которая эволюционирует в четко выраженные конвективные ячейки Бенара размером до 10 мм [15]. Эти ячейки указывают на градиенты температуры: горячий расплав поднимается в их центре, а охлажденный опускается по границам. Процесс имеет динамичный характер: ячейки постоянно и динамически сливаются, что свидетельствует о сложном неравновесном тепло- и массопереносе.

Фазовая перестройка и изоморфное замещение в продуктах плазменного синтеза муллита при варьировании времени обработки

Полученные экспериментальные рентгеновские дифрактограммы в интервалах $2\theta = 25\text{--}27^\circ$ и $34\text{--}36^\circ$ (рис. 3, а), а также количественное содержание кристаллических фаз (рис. 3, б) в зависимости от времени воздействия плазменного потока при силе тока 80 А позволяют проследить фазовые превращения.

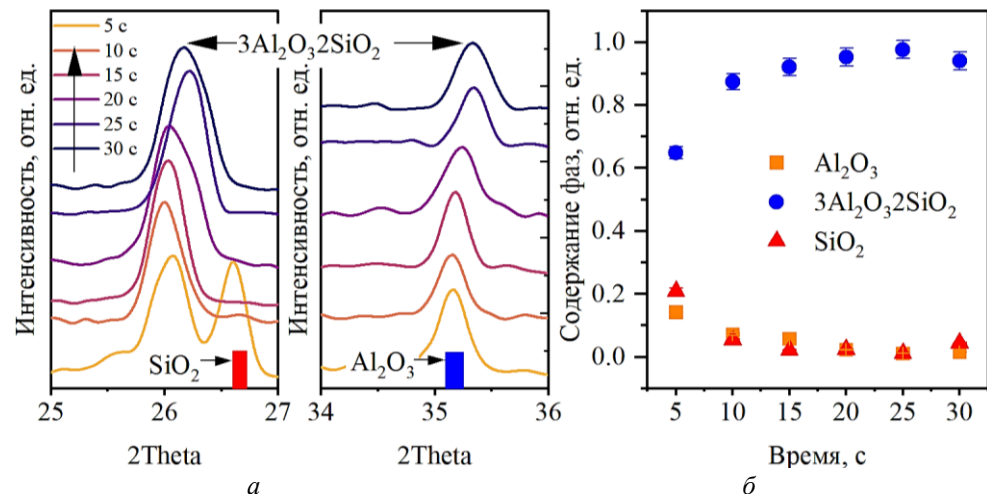


Рис. 3. Влияние времени плазменного воздействия на фазовый состав продуктов синтеза (ток 80 А):

а – фрагменты рентгеновских дифрактограмм в интервалах $2\theta = 25\text{--}27^\circ$ и $34\text{--}36^\circ$;
б – результаты количественного фазового анализа

Fig. 3. Dependences between the exposure time and phase composition of synthesis products at 80 А discharge current:

а – XRD patterns at $2\theta = 25\text{--}27^\circ$ degrees and $34\text{--}36^\circ$ degrees; б – quantitative phase analysis

В ходе плазменной обработки муллита реализуется эволюционный переход от твердофазного спекания к плавлению, зависящий от времени воздействия. При кратковременном облучении доминирует твердофазный механизм, сопровождающийся диффузионными перестройками и частичной аморфизацией структуры. По мере увеличения продолжительности воздействия достигаются температуры, достаточные для полного плавления исходного материала

с формированием аморфного расплава. При последующем охлаждении из пересыщенного расплава кристаллизуется муллит – термодинамически устойчивая фаза в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ при данных условиях.

Кристаллические решетки муллита и корунда допускают изоморфное замещение катионов, что проявляется при внедрении ионов различного размера – например, Si^{4+} в октаэдрические позиции решетки корунда или Al^{3+} в тетраэдрические/октаэдрические позиции муллита. Учитывая, что ионный радиус Si^{4+} в тетраэдрической координации составляет 0,040 нм, а ионный радиус Al^{3+} в октаэдрической координации – 0,0535 нм, замещение Al^{3+} на более мелкий Si^{4+} приводит к сжатию кристаллической решетки, тогда как обратное внедрение – к ее расширению [16]. В соответствии с законом Брэгга, сжатие решетки вызывает смещение дифракционных пиков в область больших углов 2θ , а расширение – в область меньших углов. Для количественной оценки степени изоморфного замещения был проведен расчет параметров элементарной ячейки по методу Нельсона – Райли [17]. Установлено, что при времени плазменного воздействия 20 с параметр элементарной ячейки корунда уменьшается с 0,4761 до 0,4758 нм, что соответствует замещению приблизительно 2,3 % катионов Al^{3+} на Si^{4+} .

Анализ рентгенограмм образцов, подвергнутых плавлению в течение различного времени, выявил систематическое смещение дифракционных пиков корунда в диапазонах $2\theta = 25\text{--}27^\circ$ (отражение (113)) и $2\theta = 34\text{--}36^\circ$ (отражение (116)). При увеличении продолжительности плавления наблюдается сдвиг пиков в сторону больших углов 2θ , что свидетельствует о сжатии элементарной ячейки корунда. Данное сжатие объясняется внедрением в его решетку катионов Si^{4+} , имеющих меньший ионный радиус по сравнению с Al^{3+} . Таким образом, смещение дифракционных максимумов служит чувствительным индикатором формирования нестехиометричных твердых растворов на основе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, а также возникновения структурных дефектов, обусловленных интенсивным межкатионным взаимодействием Al^{3+} и Si^{4+} в условиях неравновесности, создаваемых плазменным воздействием.

Влияние температуры обжига на структурную эволюцию керамики на основе природного сырья и чистых оксидов

В ходе исследования были получены экспериментальные данные изменения плотности, открытой пористости и водопоглощения керамических образцов в зависимости от температуры обжига в диапазоне от 1400 до 1550 °С (рис. 4). Образцы представлены двумя типами керамики: на основе природного сырья 1 и на основе чистых оксидов 2. Наблюдается закономерный рост плотности образцов с повышением температуры обжига для обоих типов керамики, однако динамика процесса и конечные результаты существенно различаются.

Плотность керамики на основе природного сырья увеличивается наиболее значительно: с $\sim 2,0$ г/см³ при 1400 °С до $\sim 2,5$ г/см³ при 1550 °С. Такой резкий прирост плотности свидетельствует об активном протекании процессов спекания в данном температурном интервале, вероятно, с участием жидкой фазы, образованной примесными компонентами сырья. Плотность также возрастает с температурой, но абсолютный прирост менее выражен: с $\sim 2,2$ г/см³ при 1400 °С до $\sim 2,4$ г/см³ при 1550 °С. Важно отметить, что, несмотря на мень-

шую динамику прироста, образец 2 на всех этапах обжига демонстрирует более высокие абсолютные значения плотности по сравнению с образцом 1. Это указывает на то, что керамика на основе чистых оксидов начинает активно уплотняться при более низких температурах и достигает высоких значений плотности на ранних стадиях спекания. Менее значительный прирост в высокотемпературной области объясняется приближением плотности к теоретическому пределу для данной фазы.

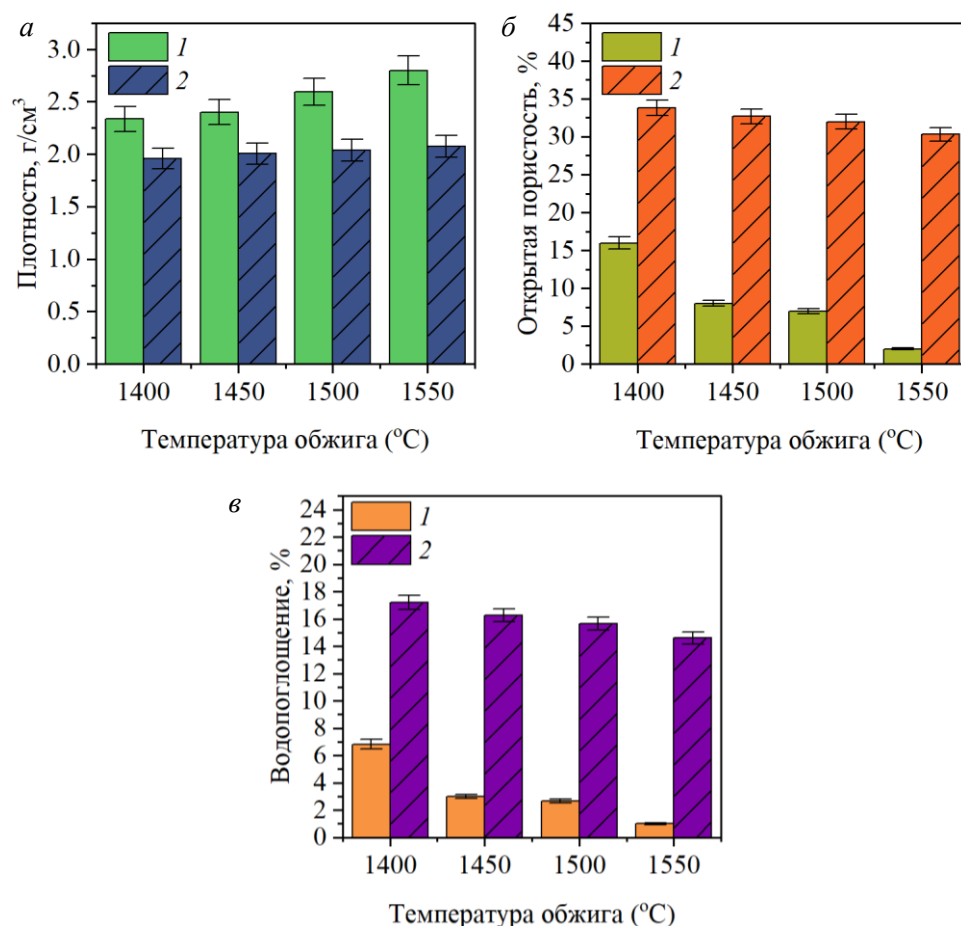


Рис. 4. Изменение характеристик керамических образцов (плотность, открытая пористость и водопоглощение) от температуры обжига 1400–1550 °C:

1 – керамика на основе природного материала; 2 – керамика на основе чистых оксидов

Fig. 4. Block diagram of ceramics properties (density, open porosity, water absorption) and burning at 1400–1550 °C:

1 – natural material based ceramics; 2 – pure oxide based ceramics

Зависимость открытой пористости и водопоглощения от температуры обжига для исследованных образцов демонстрирует общий тренд на уплотнение структуры. Однако динамика этих изменений имеет принципиальные различия.

Для керамики на основе природного материала 1 наблюдается интенсивное снижение открытой пористости с 15,9 % при 1400 °С до 2 % при 1550 °С и, соответственно, резкое падение водопоглощения с 6,8 до ≥ 1 %. В то же время керамика на основе чистых оксидов 2 характеризуется менее значительным уменьшением открытой пористости (с 30 до 30,1 %) и водопоглощения (с 17,2 до 14,6 %) в том же температурном интервале.

Сравнительный анализ микроструктуры спеченных образцов выявил принципиальные различия в механизмах уплотнения. В керамике на основе чистых оксидов преобладает объемная диффузия с образованием изометрического каркаса (средний размер зерна $(3,2 \pm 0,5)$ мкм), а в материале из природного сырья наблюдается жидкофазное спекание с формированием вытянутых игольчатых зерен муллита длиной до 25 мкм. Стоит отметить, что формируемая микроструктура в керамике на основе природных материалов, несмотря на более высокую конечную плотность, может характеризоваться анизотропией механических свойств и повышенной склонностью к хрупкому разрушению вдоль границ зерен.

Заключение

В результате комплексного исследования процессов плазменно-дугового синтеза и последующего спекания муллитсодержащих материалов установлены закономерности, связывающие параметры энергетического воздействия со структурно-фазовыми характеристиками и функциональными свойствами конечных продуктов. Показано, что экстремальные условия плазменного воздействия (сверхвысокие температуры 5000–7000 °С, высокие градиенты нагрева/охлаждения) индуцируют сложные физико-химические процессы, включающие термическое разложение, плавление, изоморфное замещение и неравновесную кристаллизацию. Установлено, что морфология и структура продуктов плавления критически зависят от энергетических параметров плазменного разряда, при этом оптимальный режим (80–90 А) обеспечивает формирование монолитных сферических продуктов с минимальной дефектностью. Перечислим и конкретизируем результаты работы.

1. Оптимальные параметры плазменно-дугового синтеза муллита: сила тока 80–90 А и время воздействия 15–25 с обеспечивают получение монолитных сферических частиц с объемной долей изолированных пор (92 ± 3) % и средним размером пор менее 15 мкм.

2. Выявлен механизм изоморфного замещения в условиях плазменного воздействия: при времени обработки 20 с параметр элементарной ячейки корунда уменьшается с 0,4761 до 0,4758 нм, что соответствует замещению $\sim 2,3$ % катионов Al^{3+} на Si^{4+} и свидетельствует об образовании нестехиометричных твердых растворов.

3. Различия в механизмах спекания: керамика на основе чистых оксидов уплотняется за счет объемной диффузии с образованием равноосной структуры (размер зерна $(3,2 \pm 0,5)$ мкм), в то время как природные материалы спекаются через жидкофазный механизм с формированием игольчатых кристаллов муллита длиной до 25 мкм.

4. Температурные режимы спекания: для керамики из чистых оксидов основной прирост плотности достигается при 1400–1500 °С, тогда как природные материалы требуют температур 1500–1550 °С для интенсивного уплотнения, что связано с необходимостью образования жидкой фазы.

Результаты работы имеют важное практическое значение для разработки перспективных огнеупорных материалов с заданными свойствами, оптимизации технологических параметров плазменного синтеза и создания энергоэффективных керамических материалов для высокотемпературных применений.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Вандрай С.Н., Зайчук Т.В., Устинова Ю.С., Орлов А.А., Лемешев Д.О. Кордиеритовая стеклокерамика для изделий радиотехнического назначения // *Стекло и керамика*. 2019. № 9. С. 17–23.
2. Лесников А.К., Лесников, П.А. Тюрнина З.Г. Стеклокерамика на основе диоксида кремния, как перспективный материал для использования в атомной энергетике // *Физика и химия стекла*. 2022. Т. 48. № 4. С. 428–450. DOI: 10.31857/S0132665122040096. EDN: BRSPQS
3. Каблов Е.Н., Гращенков Д.В., Щеголева Н.Е., Орлова Л.А., Суздальцев Е.И. Радиопрозрачная стеклокерамика на основе стронцийалюмосиликатного стекла // *Огнеупоры и техническая керамика*. 2016. № 6. С. 31–37.
4. Бурдаев П.А., Асеев В.А., Колобкова Е.В., Никонов Н.В., Трофимов А.О. Наноструктурированная стеклокерамика на основе фторофосфатных стекол с квантовыми точками PbSe // *Физика и химия стекла*. 2015. Т. 41. № 1. С. 173–177.
5. Han D., Zhang J., Liu P., Li G., An L., Wang S. Preparation of high-quality transparent Al-rich spinel ceramics by reactive sintering // *Ceram. Int.* 2018. № 44 (3). P. 3189–3194. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.11.089 (дата обращения: 10.10.2025).
6. Waetzig K., Krell A. The effect of composition on the optical properties and hardness of transparent Al-rich $\text{MgO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ spinel ceramics // *J. Am. Ceram. Soc.* 2016. № 99 (3). P. 946–953. DOI: 10.1111/jace.14032
7. Хомидов Ф.Г., Кадырова З.Р., Усманов Х.Л., Ниязова Ш.М., Сабиров Б.Т. Особенности синтеза алюмомагнезиевой шпинели золь-гель методом // *Стекло и керамика*. 2021. Т. 94. № 6. С. 48–52.
8. Nečina V., Pabst W. Comparison of the effect of different alkali halides on the preparation of transparent MgAl_2O_4 spinel ceramics via spark plasma sintering (SPS) // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2020. № 40 (15). P. 6043–6052. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2020.06.056
9. Pappas J.M., Thakur A.R., Kinzel E.C., Dong X. Direct 3D printing of transparent magnesium aluminate spinel ceramics // *J. Laser Appl.* 2020. № 33 (1). URL: https://www.mdpi.com/1996-1944/13/21/4810?utm_source=researchgate.net&medium=article (дата обращения: 10.10.2025).
10. Абзаев Ю.А., Волокитин Г.Г., Скрипникова Н.К., Волокитин О.Г., Шеховцов В.В. Исследование процессов плавления кварцевого песка с помощью энергии низкотемпературной плазмы // *Стекло и керамика*. 2015. Т. 88. № 6. С. 44–46.
11. Шеховцов В.В., Абзаев Ю.А., Волокитин О.Г., Скрипникова Н.К., Клопотов А.А. Особенности структурно-фазового состояния природного магнезита MgCO_3 в диапазоне температур 1173–6500 К // *Известия вузов. Физика*. 2022. Т. 65. № 7 (776). С. 73–78.
12. Шеховцов В.В., Скрипникова Н.К., Волокитин О.Г., Гафаров Р.Е. Синтез муллитсодержащей керамики в среде низкотемпературной плазмы // *Физика и химия стекла*. 2022. Т. 48. № 5. С. 630–634. DOI: 10.31857/S0132665121100619
13. Шеховцов В.В., Скрипникова Н.К., Улмасов А.Б. Синтез алюмомагнезиевой керамики MgAl_2O_3 в среде термической плазмы // *Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета*. 2022. Т. 24. № 3. С. 138–146. DOI: 10.31675/1607-1859-2022-24-3-138-146
14. Шеховцов В.В., Волокитин О.Г., Уиков В.А., Зорин Д.А. Получение стеклокерамики системы $\text{MgO}-\text{SiO}_2$ методом плазменной плавки // *Письма в Журнал технической физики*. 2022. Т. 48. № 24. С. 15–18. DOI: 10.21883/PJTF.2022.24.54017.19278

15. Plawsky J. Flow visualization glass-ceramic: Preliminary experimental and modelling results // J. Mater. Sci. 1992. № 27. P. 2501–2514. DOI: 10.1007/BF01105063
16. Shannon R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // Acta Cryst. 1976. A 32. P. 751–767. DOI: 10.1107/S0567739476001551
17. Dippong T., Levei E.A., Deac I.G., Lazar M.D., Cadar O. Influence of SiO₂ Embedding on the Structure, Morphology, Thermal, and Magnetic Properties of Co_{0.4}Zn_{0.4}Ni_{0.2}Fe₂O₄ Particles // Nanomaterials. 2023. № 13. P. 527. DOI: 10.3390/nano13030527

REFERENCES

1. Vandrai S.N., Zaichuk T.V., Ustinova Yu.S., et al. Cordierite Glass Ceramics for Radio Engineering Applications. *Steklo i keramika*. 2019; 9: 17–23. (In Russian)
2. Lesnikov A.K., Lesnikov, P.A. Tyurnina Z.G. Glass Ceramics Based on Silicon Dioxide as a Promising Material for Use in Nuclear Power Engineering. *Glass Physics and Chemistry*. 2022; 48 (4): 285–302.
3. Kablov E.N., Grashchenkov D.V., Shchegoleva N.E., et al. Radio-Transparent Glass Ceramics Based on Strontium Alumino-silicate Glass. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika*. 2016; 6: 31–37. (In Russian)
4. Burdaev P.A., Kolobkova E.V., Aseev V.A., Nikonorov N.V., Trofimov A.O. Nanostructured Glass Ceramics Based on Fluoro-phosphate Glass with a High Content of Rare-Earth Ions. *Glass Physics and Chemistry*. 2015; 41 (1): 132–136.
5. Han D., Zhang J., Liu P., Li G., An L., Wang S. Preparation of High-Quality Transparent Al-Rich Spinel Ce-ramics by Reactive Sintering. *Ceramics International*. 2018; 44 (3): 3189–3194. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.11.089
6. Waetzig K., Krell A. The effect of Composition on the Optical Properties and Hardness of Transparent Al-Rich MgO·nAl₂O₃ Spinel Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*. 2016; 99 (3): 946–953.
7. Khomidov F.G., Kadyrova Z.R., Usmanov K.L., et al. Peculiarities of Sol-Gel Synthesis of Aluminum-Magnesium Spinel. *Glass and Ceramics*. 2021; 78: 251–254.
8. Nečina V., Pabst W. Comparison of the Effect of Different Alkali Halides on the Preparation of Transparent MgAl₂O₄ Spinel Ceramics via Spark Plasma Sintering (SPS). *Journal of the European Ceramic Society*. 2020; 40 (15): 6043–6052.
9. Pappas J.M., Thakur A.R., Kinzel E.C., Dong X. Direct 3D Printing of Transparent Magnesium Aluminate Spinel Ceramics. *Journal of Laser Applications*. 2020; 33 (1): 012018.
10. Abzaev Yu.A., Volokitin G.G., Skripnikova N.K., et al. Investigation of the Melting of Quartz Sand by Low-Temperature Plasma. *Glass and Ceramics*. 2015; 72 (5–6): 225–227.
11. Shekhovtsov V.V., Abzaev Yu.A., Volokitin O.G., et al. Structure and Phase Composition of Natural Magnesite in 1173–6500 K Temperature Range. *Russian Physics Journal*. 2022; 65 (7): 1142–1148.
12. Shekhovtsov V.V., Skripnikova N.K., Volokitin O.G., Gafarov R.E. Synthesis of mullite-containing ceramics in a low-temperature plasma medium. *Glass Physics and Chemistry*. 2022; 48 (5): 630–634.
13. Shekhovtsov V.V., Skripnikova N.K., Ulmasov A.B. Synthesis of Aluminum-Magnesian Ceramics MgAl₂O₃ in Thermal Plas-ma Environment. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta – Journal of Construction and Architecture*. 2022; 24 (3): 138–146. (In Russian)
14. Shekhovtsov V.V., Volokitin O.G., Ushkov V.A., Zorin D.A. MgO-SiO₂ Glass Ceramics Synthesis by Plasma Melting. *Pis'ma v Zhurnal tekhnicheskoy fiziki*. 2022; 48 (24) 15–18. DOI: 10.21883/PJTf.2022.24.54017.19278 (In Russian)
15. Plawsky J. Flow Visualization Glass-Ceramic: Preliminary Experimental and Modelling Results. *Journal of Materials Science*. 1992; (27): 2501–2514. DOI: 10.1007/BF01105063
16. Shannon R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallographica A*. 1976; 32 (5): 751–767. DOI: 10.1107/s0567739476001551
17. Dippong T., Levei E.A., Deac I.G., Lazar M.D., Cadar O. Influence of SiO₂ Embedding on the Structure, Morphology, Thermal, and Magnetic Properties of Co_{0.4}Zn_{0.4}Ni_{0.2}Fe₂O₄ Particles. *Nanomaterials*. 2023; (13): 527. DOI: 10.3390/nano13030527

Сведения об авторах

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

Семеновых Марк Андреевич, канд. техн. наук, Томский государственный архитектурно-строительный университет, 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2, markik90@gmail.com

Улмасов Ахрорбек Боходиржон, аспирант, Томский государственный архитектурно-строительный университет, 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2, i@aulmasov.ru

Дятчина Дарья Сергеевна, студентка, Томский государственный архитектурно-строительный университет, 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2, dyatchina06@bk.ru

Анисимова Екатерина Алексеевна, студентка, Томский государственный архитектурно-строительный университет, 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2, donisimo20062006@gmail.com

Authors Details

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

Mark A. Semenovych, PhD, Tomsk State University of Architecture and Building, 2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia, markik90@gmail.com

Akhrorbek B. Ulmasov, Research Assistant, Tomsk State University of Architecture and Building, 2, Sol-yanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia, i@aulmasov.ru

Darya S. Dyatchina, Student, Tomsk State University of Architecture and Building, 2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia, dyatchina06@bk.ru

Yekaterina A. Anisimova, Student, Tomsk State University of Architecture and Building, 2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia, donisimo200620062006@gmail.com

Вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.
Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Authors contributions

The authors contributed equally to this article.
The authors declare no conflicts of interests.