

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ КОРУНДОВЫХ ИЗДЕЛИЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ МУЛЛИТООБРАЗУЮЩЕЙ СВЯЗКИ**Филатова Н. В., Баданов М.А., Пимков Ю.В., Косенко Н.Ф.**

Филатова Наталья Владимировна (ORCID 0000-0001-7552-3496), Баданов Максим Анатольевич, Пимков Юрий Владимирович, Косенко Надежда Федоровна (ORCID 0000-0001-8806-7530) Ивановский государственный химико-технологический университет, г. Иваново, Россия. 153000, Ивановская область, г. Иваново, пр. Шереметевский, д. 7.
E-mail: zyanata@mail.ru, m.badanov90@gmail.com, pimkov@mail.ru, nfkosenko@gmail.com

Охарактеризована муллитообразующая связка (МОС) в виде микрогетерогенной суспензии, полученная соосаждением гидратированных глинозема и кремнезема карбамидом из смеси растворов метасиликата натрия Na_2SiO_3 и нитрата/хлорида алюминия. Описана методика приготовления МОС. Установлено, что по фильтруемости оптимальным источником Al_2O_3 является $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Преимущественный размер частиц суспензии укладывался в диапазон 10–100 нм. Термическим анализом установлены эндотермические эффекты, относящиеся к удалению остаточной влаги и разложению гидроксида алюминия до бёмита и далее до $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Экзоэффекты при 916 оС и ~1200 оС отнесены к образованию Al-Si шпинельной фазы типа $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и ее последующему переходу в муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Дифрактограмма МОС свидетельствовала о формировании практически монофазного муллита после обжига (1200 °С). Показано, что на основе МОС возможно изготовление корундовых композиционных материалов и изделий огнеупорного назначения по керамической технологии. Выбор МОС в качестве связки представлял интерес для получения высокотемпературных композиционных материалов, содержащих муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ в результате термообработки. При этом муллит присутствовал в виде равномерно распределенной тонкодисперсной фазы, объединяющей зерна заполнителя в прочный монолит. Зерна на основе Al_2O_3 – плавленый корунд (КП), керамический глинозем (ГК) – являются неактивными, поэтому формировались композиты невысокой прочности. Для улучшения характеристик образцов была использована механоактивация наполнителя. В результате были получены композиты с высокими прочностными характеристиками в широких пределах содержания суспензии. Минимальная пористость материалов соответствовала количеству МОС в пределах 25–35 %. Композиты на основе КП имели более высокую прочность по сравнению с ГК. Очевидно, зерна оксида алюминия, полученного с применением плавления (КП), имели более плотную структуру; при механической обработке дефекты накапливались в приповерхностных слоях, в то время как основной объем сохранял упорядоченное состояние. Зерна ГК, по-видимому, накапливали дефекты не только вблизи поверхности, но и на значительной глубине, о чем свидетельствовали сниженные механические характеристики. С помощью дифференциальной дилатометрии показано, что основной процесс спекания, сопровождающийся усадкой, протекал в диапазоне температур 900–1400°С, причем максимальная скорость достигалась при ~1375°С. Термостойкость образцов составила не менее 8 термоциклов.

Ключевые слова: муллитообразующая связка, муллитообразующая суспензия, корундовые композиты, керамический глинозем, прочность при сжатии, пористость, термостойкость

PRODUCTION OF HIGH-TEMPERATURE CORUNDUM PRODUCTS USING MULLITE-FORMING BOND**Filatova N.V., Badanov M.A., Pimkov Yu.V., Kosenko N.F.**

Filatova Natalia Vladimirovna (ORCID 0000-0001-7552-3496), Badanov Maxim Anatolyevich, Pimkov Yuri Vladimirovich, Kosenko Nadezhda Fedorovna (ORCID 0000-0001-8806-7530) Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia. 153000, Ivanovo region, Ivanovo, Sheremetevsky Ave., 7.

A mullite-forming binder (MFB) in the form of a microheterogeneous suspension obtained by co-precipitation hydrated alumina and silica with urea from a mixture of solutions of sodium metasilicate Na_2SiO_3 and aluminum nitrate/chloride is characterized. The method of preparation of MFB is described. It was found that in terms of filterability, the optimal source of Al_2O_3 is $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. The predominant particle size of the suspension was in the range of 10–100 nm. Thermal analysis has established endothermic effects related to the removal of residual moisture and the decomposition of aluminum hydroxide to boehmite and further to $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Exoeffects at 916 °C and ~1200 °C were attributed to the formation of the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ type Al-Si spinel phase and its subsequent transition to the mullite $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. The diffractogram of the MFB testified to the formation of an almost monophasic mullite after burning (1200 °C). It is shown that it is possible to obtain MFB-based corundum composite materials for refractory purposes using ceramic technology. The choice of MFB as a binder was of interest for the production of high-temperature composites containing mullite $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ as a result of heat treatment. At the same time, mullite was present in the form of an evenly distributed finely dispersed phase that united the aggregate grains into a strong monolith. Grains based on Al_2O_3 – fused corundum (FC), ceramic alumina (CA) – are inactive, so low-strength composites were formed. To improve the characteristics of the samples, mechanical activation of the filler was used. As a result, composites with high strength characteristics within a wide range of suspension content were obtained. The minimum porosity of materials corresponded to the amount of MFB in the range of 25–35 %. Composites based on FC had a higher strength compared to CA. Obviously, the grains of aluminum oxide produced by melting (FC) had a denser structure; during machining, defects accumulated in the near-surface layers, while the main volume retained an ordered state. The CA grains apparently accumulated defects not only near the surface, but also at a considerable depth, as evidenced by reduced mechanical characteristics. Differential dilatometry showed that the main sintering process, accompanied by a shrinkage, took place in the temperature range of 900–1400 °C and the maximum speed was achieved at ~1375 °C. The heat resistance of the samples was at least 8 thermal cycles.

Keywords: mullite-forming binder, mullite-forming suspension, corundum composites, ceramic alumina, compressive strength, porosity, heat resistance

ВВЕДЕНИЕ

Неорганические фазы, принадлежащие к бинарной системе Al_2O_3 – SiO_2 , демонстрируют множество отличных свойств при высоких температурах, что делает их подходящими для применения в огнеупорных и керамических материалах и изделиях. Алумосиликатные огнеупоры являются одними из старейших и наиболее широко используемых в мире. Огнеупоры алумосиликатного состава могут быть спроектированы так, чтобы получить оптимальный набор высокотемпературных свойств за счет изменения соотношения Al_2O_3 : SiO_2 . Их температурные свойства во многом зависят от содержания глинозема в системе. Использование материалов и изделий с низким содержанием Al_2O_3 резко сократилось из-за строгих требований обрабатывающей промышленности, что привело к повышению спроса на высокоглиноземистые огнеупоры [1-5]. Огнеупорность последних напрямую зависит от содержания в них глинозема: домуллитовые изделия (45–60 % Al_2O_3) имеют огнеупорность 1750–1820 °C, муллитокорундовые (70–95 % Al_2O_3) 1780–1850 °C и корундовые 1900–2000 °C. Одновременно в этом ряду растет химическая устойчивость по отношению к агрессивным средам [6].

Благодаря высокой прочности при повышенных температурах, хорошей стойкости к окислению и агрессивным средам, отличной электроизоляции, корундовые материалы имеют большие перспективы применения во многих областях [3, 7-11].

Однако они обладают низкой стойкостью к тепловому удару. Муллитовые материалы обладают такими характеристиками, как хорошая стойкость к тепловому удару, низкий коэффициент теплового расширения и теплопроводность, но их низкие механические свойства, включая прочность при высоких температурах, ограничивают их применение [12, 13].

Сочетание прекрасных свойств корунда и муллита компенсирует недостатки друг друга благодаря их отличной прочности и стабильности при высоких температурах, хорошей термостойкости и низкой теплопроводности [14-18].

Большую термостойкость имеют специальные плотные и зернистые корундовые изделия на муллитокорундовой связке. Муллитовую фазу в глиноземистые огнеупоры обычно вводят следующими способами:

- в виде предварительно синтезированного соединения [19];

- in situ реакциями превращения алюмосиликатных материалов:
- минералов, таких как андалузит, кианит и муллит [20];
- глин и каолинов, в том числе в виде глинистых связок [21-23];
- других связующих, содержащих глиноземистый и кремнеземистый компоненты [24-31].

Следует отметить, что примеси в природных минералах могут, с одной стороны, снижать температуру образования муллита за счет появления жидкой фазы при обжиге, но с другой стороны, оказывают отрицательное влияние на эксплуатационные характеристики изделий, особенно на огнеупорность и коррозионную стойкость.

Муллитокорундовые огнеупоры обычно состоят из заполнителя, устойчивого к тепловому удару, и матрицы [15, 32]. Наличие заполнителя увеличивает температуру спекания из-за его низкой активности. Способ связывания заполнителя и матрицы очень важен для механических свойств. Обеспечение требуемых физико-механических характеристик огнеупоров, испытывающих нагрузки в процессе службы, может быть достигнуто формированием фрагментарной структуры материала, состоящей из каркаса зерен тугоплавкого наполнителя, скрепленного керамической связкой из соединений, близких по фазовому и химическому составу к основному веществу. Керамическая связка скрепляет зерна наполнителя и существенно влияет на формирование структуры материала [19]. Ранее [27-29] нами была синтезирована путем соосаждения гидратированных оксидов алюминия $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ и кремния $SiO_2 \cdot mH_2O$ карбамидом и охарактеризована муллитообразующая суспензия. В настоящей работе была поставлена задача: применить ее в качестве муллитообразующей связки (МОС) для получения корундовых материалов и изучить свойства изготовленных образцов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления МОС в качестве кремнеземистого компонента использовали метасиликат натрия $Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$, ч.д.а. – кристаллический порошок белого цвета с содержанием, масс. %: Na_2O 26-28; общая щелочность в пересчете на Na_2O 28-30; модуль SiO_2/Na_2O 0,9-1,0; железо в пересчете на Fe_2O_3 не более 0,02; нерастворимые в воде примеси 0,01-0,06; влага не более 45.

Источником оксида алюминия служили хорошо растворимые соли: хлорид алюминий

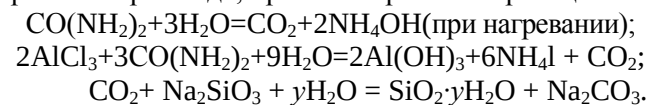
$AlCl_3 \cdot 6H_2O$, ч., ГОСТ 3759-75; нитрат алюминий $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, ч., ГОСТ 3757-75.

Из алюмо- и кремнийсодержащих солей готовили 0,1 М растворы, которые смешивали в такой пропорции, чтобы обеспечить соотношение $Al_2O_3:SiO_2=3:2$, которое соответствовало стехиометрии муллита $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, т.е. $Al : Si = 3:1$.

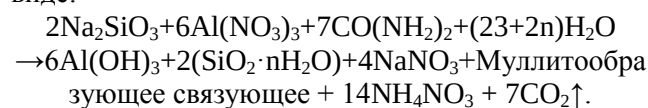
После сливания растворов солей алюминия и метасиликата pH составлял ~ 6,3. Для того чтобы не вводить дополнительные посторонние ионы, в качестве осадителя использовали 20 % раствор карбамида $CO(NH_2)_2$ (ГОСТ 2081-92).

Так как часть $CO(NH_2)_2$ при смешении расходовалась на нейтрализацию исходных растворов, карбамид брали в количестве 300 % по отношению к соли алюминия (вместо теоретически необходимых 150 %). Величина pH после смешения составляла 6,7-6,8.

Растворы нагревали до 80-90 °С для гидролиза карбамида; при этом протекали реакции:



Для нитрата алюминия суммарное химическое уравнение протекающих реакций, приводящих к образованию МОС, можно представить в виде:



Затем полученную микрогетерогенную суспензию охлаждали и центрифугировали на центрифуге модели 80-2S (Shanghai Medical Instr.) со скоростью вращения 1000 мин^{-1} в течение 5 мин. Прозрачные растворы сливали. Легко-растворимые соли удаляли промывкой. Осадки промывали 1-2 раза и проверяли на наличие ионов Na^+ и Cl^- (при использовании $AlCl_3$). Схема приготовления МОС представлена на рис. 1.

Для исследования МОС применяли термический, рентгенофазовый (РФА) и ИК-спектральный анализы. Кривую дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) снимали на приборе NETZSCH STA 449F5 Jupiter. Дифрактограмму получали на приборе Powdix 600/300 с медным анодом ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$, 40 кВ, 10 мА). Обработку дифрактограммы проводили в программах WinSkaler и MATCH 1.11, а также использовали базу данных ICDD PDF. ИК-спектры снимали на спектрометре Avatar 360-FT-IR (фирма "Nicolet"). Дисперсность МОС определяли с помощью лазерного дифракционного анализатора размера частиц Analysette 22 (Fritsch).

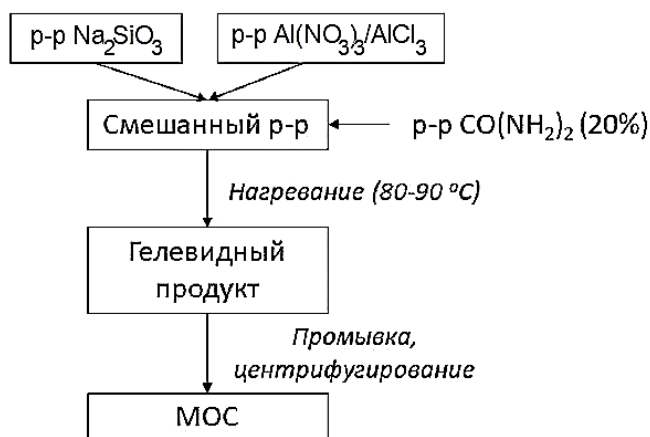


Рис. 1. Схема приготовления МОС

Fig. 1. Scheme of MFB preparation

Корундовые образцы готовили из порошка плавного электрокорунда (КП) белого цвета, ТУ 2-036-00224450-022-90, с содержанием $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ не менее 96,3 %. Для сравнения использовали глинозем керамический марки ГК, ГОСТ 30559-98. Механоактивацию КП и ГК осуществляли в планетарной мельнице типа АГО-2 в течение 10 мин. В качестве временной связки применяли лигносульфонат технический (ЛСТ), ТУ 13-0281036-05-89, с концентрацией сухого вещества 30 %.

Для формования образцов смешивали МОС, ЛСТ с алюмооксидным наполнителем в различных соотношениях. Главным критерием оптимального количества вводимой суспензии было качественное формование (без трещин). Образцы готовили в виде цилиндров с размерами 19×19 мм. Формование осуществляли методом полусухого двухстадийного прессования на гидравлическом прессе П-10. На первой стадии давление составляло 25 МПа. При достижении 25 МПа образец выдерживали в течение 30 с. На второй стадии максимальное давление равно 50 МПа.

По достижении данной величины давление сбрасывали. Далее образец извлекали из пресс-формы, сушили и обжигали при различных температурах в муфельной печи ПМ 8/1600 (аналоге SNOL) в течение 2 ч.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По фильтруемости (легкости отделения геля от раствора при центрифугировании) исходные растворы солей алюминия можно расположить в ряд: нитрат > сульфат > хлорид. Оптимальным источником Al_2O_3 является $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

В качестве кремнеземистого компонента из жидкого стекла или кристаллогидрата метасиликата натрия нами был выбран последний, поскольку жидкое стекло представляет собой высоковязкий метастабильный продукт, в связи с чем осаждение в его среде двух видов дисперсных частиц ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$) могло привести к дополнительной неоднородности гетерогенного связующего. Дисперсность высушенной МОС характеризует рис. 2.

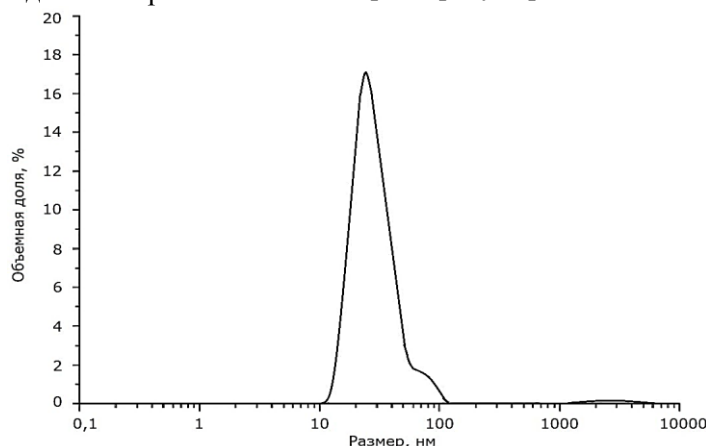


Рис. 2. Размеры частиц высушенной МОС

Fig. 2. Particle sizes of dried MFB

Преимущественный размер частиц укладывался в диапазон 10–100 нм. Небольшая доля частиц имела размеры от 1 до 10 мкм. На кривой ДСК (рис. 3) отчетливо видны эндоэффекты, относившиеся к удалению физической влаги (100–150 °C) и разложению гидроксида алюминия до бёмита (~ 300 °C). На эти процессы приходилось максимальное изменение массы. Последующее отщепление воды ($\text{AlOOH} \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) наблюдалось в области ~410 °C. Этому эффекту предшес-

товало разложение остаточного хлорида аммония (~ 359 °C). Небольшой минимум при ~ 800 °C соответствовал плавлению остаточного NaCl. Экзоэффекты при 916 °C и ~1200 °C можно отнести к образованию Al-Si шпинельной фазы типа $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и ее последующему переходу в муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ [29].

Дифрактограмма МОС (рис. 4) свидетельствовала о формировании практически монофазного муллита после обжига.

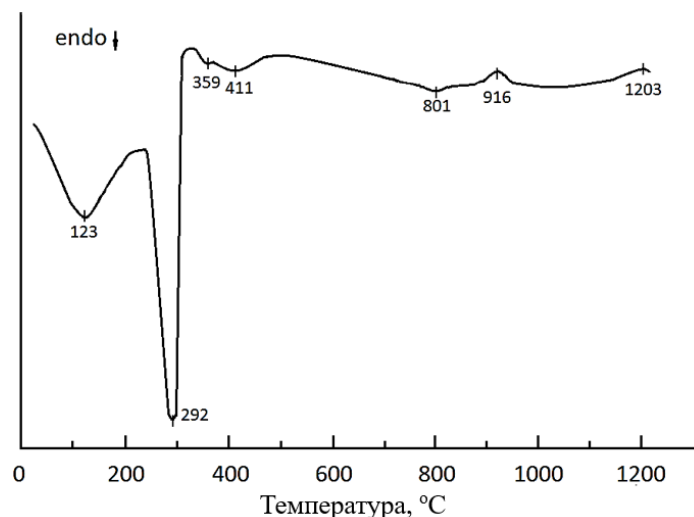


Рис. 3. Термический анализ (ДСК) высушенной МОС
Fig. 3. Thermal analysis (DSC) of dried MFB

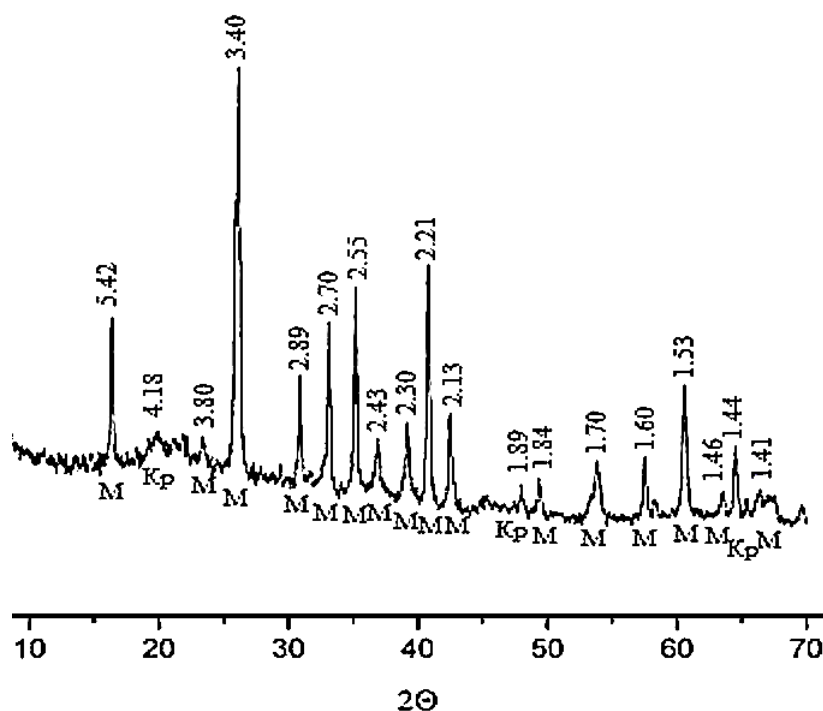


Рис. 4. Дифрактограмма МОС после обжига (1200 °C, 2 ч)
Fig. 4. Diffractogram of heat-treated MFB (1200 °C, 2 h)

ИК-спектр связки (рис. 5) содержал интенсивную полосу в высокочастотной области ~ 3400 см^{-1} , отражающую симметричные валентные колебания ОН-групп ($\nu(\text{OH})$) в гидратных оболочках октаэдрически координированных катионов Al^{3+} . Четких полос колебаний Al-OH групп (~ 3700 см^{-1}) не обнаружено. Узкая полоса 1628 см^{-1} соответствовала деформационным колебаниям ОН-групп $\delta(\text{OH})$. Характеристические колебания сконцентрированы в низкочастотной области спектра. Кремнекислородные группы поглощают при ~ 1020 - 1120 см^{-1} (валентные колебания) и при ~ 468 см^{-1} (деформационные колебания).

Для алюмоокислородных многогранников в основном характерно координационное число 6 (AlO_6), что подтверждают полосы для октаэдров 602 , 775 см^{-1} ($\nu(\text{AlO}_6)$). В области 800 - 900 см^{-1} отмечено появление небольших полос, указывающее на возможность перехода части октаэдрически координированного алюминия в тетраэдры AlO_4 . Полосы 830 , 531 см^{-1} можно отнести к колебаниям $\delta(\text{Si-OH})$, $\delta(\text{Si-O})/\nu(\text{Al-O})$ соответственно.

Наполнители на основе Al_2O_3 – плавный корунд, керамический глинозем – являются неактивными веществами, поэтому они формировали композиты невысокой прочности (табл. 1).

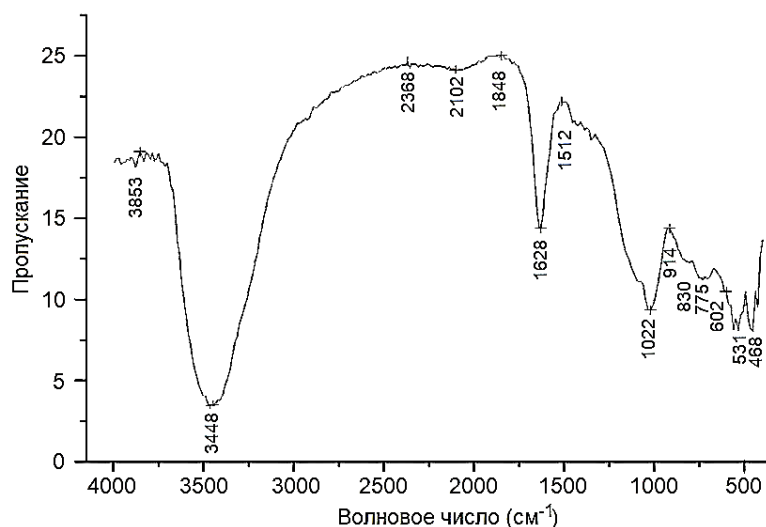


Рис. 5. ИК-спектр МФС после обжига (1200 $^{\circ}\text{C}$, 2 ч)

Fig. 5. IR spectrum of MFB after burning (1200 $^{\circ}\text{C}$, 2 h)

Таблица 1

Свойства композиционных материалов из алюмоокисидных наполнителей и МФС после обжига при 1200 $^{\circ}\text{C}$ (2 ч)

Table 1. Properties of composites made of alumina fillers and MFB after burning at 1200 $^{\circ}\text{C}$ (2 h)

Наполнитель	Содержание МФС, %	Прочность при сжатии, МПа	Потеря массы при прокаливании, %	Огневая усадка, %	Водопоглощение, %
Корунд плавный КП	5-10	3-4	3,1-3,2	1,5-1,7	13-15
Глинозем керамический ГК	20-40	6-9	6,2-7,1	2,8-3,2	23-26

Низкая удельная поверхность – 140 и 199 $\text{м}^2/\text{кг}$ для КП и ГК соответственно – приводит к малой удерживающей способности суспензии порошками. Для улучшения характеристик композитов была использована механоактивация наполнителей. Механически нарушенная поверхность зерен способна удерживать большее количество МФС за счет частичного проникновения суспензии в микротрещины, улучшая связывание порошка при последующем термическом отверждении.

После механической обработки наполнителей в планетарной мельнице (10 мин) возрастала их активность. На рис. 6, 7 представлены зависимости, полученные для композитов, содержащих неактивные (кривые 2) и механоактивированные (кривые 3) наполнители алюмоокисидного состава с примерно одинаковой удельной поверхностью. Для сравнения там же приведены данные для образцов на основе тех же веществ, но с низкой дисперсностью (кривые 1).

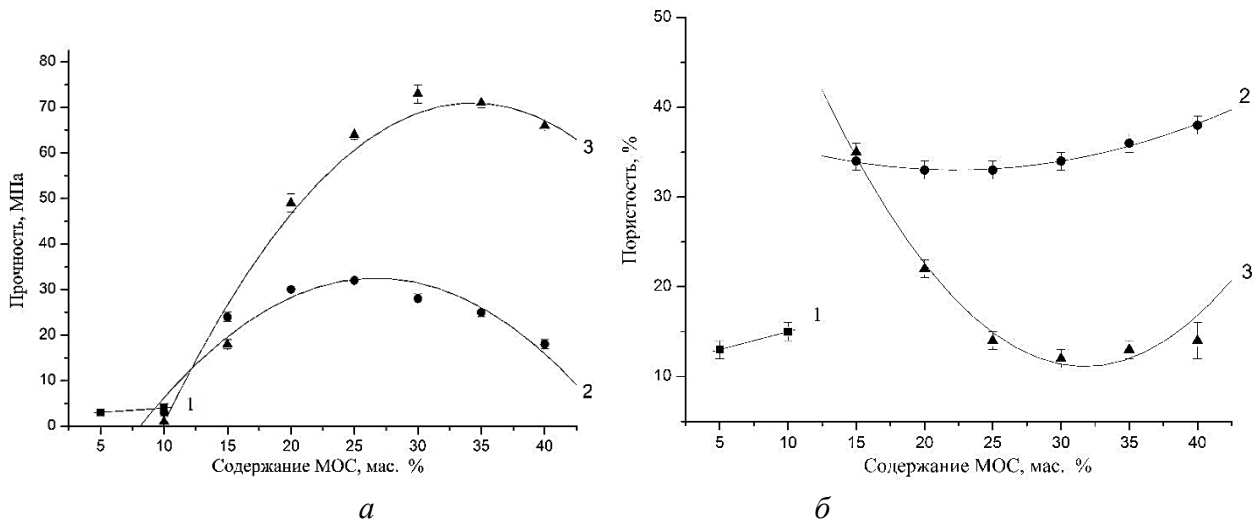


Рис. 6. Прочность при сжатии (а) и открытая пористость (б) материала на основе неактивированного (1, 2) и механически активированного (3) плавного корунда КП и МОС после термообработки (1200 °С).

Удельная поверхность КП, м²/кг: 1 – 140; 2 – 538; 3 – 520.

Fig. 6. Compressive strength (a) and open porosity (b) of the material based on non-activated (1, 2) and mechanically activated (3) fused corundum FC and MFB after heat treatment (1200 °C). Specific surface area, m²/kg: 1 – 140; 2 – 538; 3 – 520.

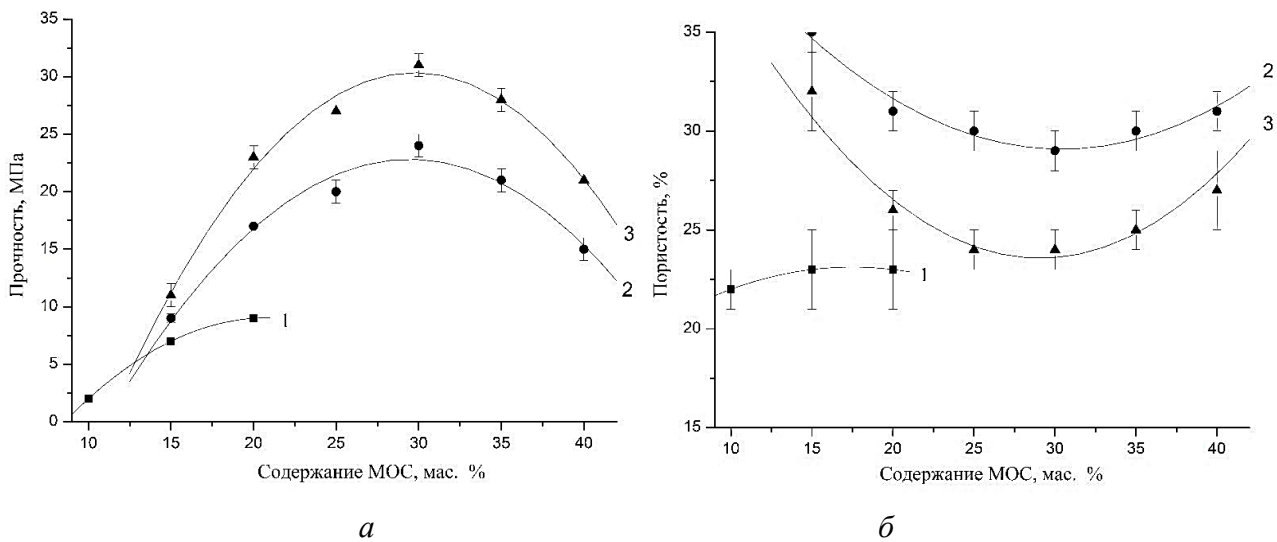


Рис. 7. Прочность при сжатии (а) и открытая пористость (б) материала на основе неактивированного (1, 2) и механически активированного (3) керамического глинозема ГК и МОС после термообработки (1200 °С).

Удельная поверхность ГК, м²/кг: 1 – 199; 2 – 580; 3 – 565.

Fig. 7. Compressive strength (a) and open porosity (b) of the material based on non-activated (1, 2) and mechanically activated (3) ceramic alumina CA and MFB after heat treatment (1200 °C). Specific surface area of CA, m²/kg: 1 – 199; 2 – 580; 3 – 565.

Высокие прочностные характеристики композитов были получены в широких пределах содержания суспензии (рис. 6, а).

Минимальная пористость материалов соответствовала количеству МОС в пределах 25-35 % (рис. 6, б; 7, б). Большая доля матрицы приводила к появлению заметных усадочных трещин, а значит, к увеличению открытой пористости и резкому снижению прочности.

Композиты на основе КП имели более высокую прочность по сравнению с ГК. Очевидно, зерна оксида алюминия, полученного с приме-

нем плавления (КП), имели более плотную структуру; при механической обработке дефекты накапливались в приповерхностных слоях, в то время как основной объем сохранял упорядоченное состояние.

Зерна ГК, по-видимому, накапливали дефекты не только вблизи поверхности, но и на значительной глубине, о чем свидетельствовали сниженные механические характеристики (рис. 7).

Объемная масса и прочность образцов, обожженных при разных температурах, приведена в (табл. 2).

Объемная масса и предел прочности при сжатии корундовых образцов на МОС
 Содержание МОС 30 %, лигносульфонат технический 5 %
 Table 2. Volume weight and compressive strength of corundum specimens based on MFB
 Content of MFB 30 %, technical lignosulphonate 5 %

Температура обжига, °С	Объемная масса, г/см ³	Прочность при сжатии, МПа
1000	2,98	32 ± 4
1200	3,07	65 ± 8
1400	3,10	98 ± 10

Высокая прочность полученных материалов связана с присутствием активных компонентов кремнеземистого и глиноземистого состава в связующем, которые в процессе обжига формировали фазу муллита. Муллитовая матрица образовывалась не только на границе зерен, но и в порах и микротрещинах, что придавало большую свя-

занность и прочность конгломерату. То, что прочность обусловлена появлением муллита, подтверждается рентгенофазным анализом и упрочнением материалов при температурах 1200 °С и выше.

Для высушенного корундового образца были сняты кривые усадки с помощью дифференциального dilatометра (рис. 8).

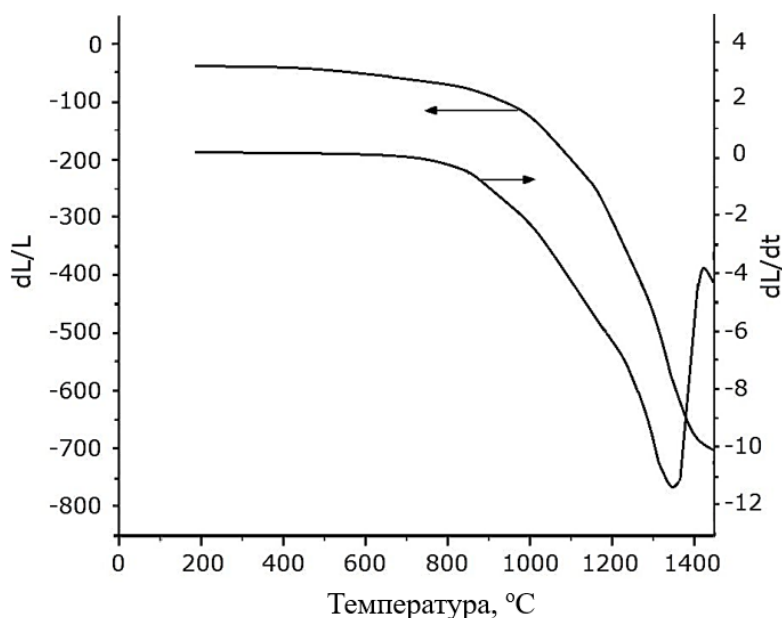


Рис 8. Линейная усадка (dL/L) и ее скорость (dL/dt) в зависимости от температуры для корундового образца, приготовленного на МОС

Fig. 8. Linear shrinkage (dL/L) and its rate (dL/dt) as a function of temperature for MFB-based corundum sample

Отчетливо видно (рис. 8), что основной процесс спекания, сопровождающийся усадкой, протекал в диапазоне температур 900–1400 °С, причем максимальная скорость достигалась при ~1375 °С. Уменьшение усадки при более высоких температурах могло соответствовать нуклеации и росту кристаллов муллита [33, 34].

Термостойкость образцов составила не менее 8 термоциклов.

Таким образом, муллитобразующая связка позволила получить корундовый огнеупор с хорошими техническими характеристиками.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Описаны свойства муллитобразующей связки (МОС), полученной соосаждением $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ и $SiO_2 \cdot nH_2O$ карбамидом. Показано, что МОС может быть использована для получения высокотемпературных композитов огнеупорного назначения на основе корунда при условии предварительной механоактивации наполнителя. При температуре обжига образцов 1400 °С прочность при сжатии составила 98 ± 10 МПа. По данным дифференциальной dilatометрии, основной про-

цесс спекания, сопровождавшийся усадкой, протекал в диапазоне температур 900–1400 °С, причем максимальная скорость достигалась при ~1375 °С. Термостойкость образцов составила не менее 8 термоциклов.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2024-0004).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The work was carried out within the framework of the state assignment for the implementation of research and development (Topic No. FZZW-2024-0004).

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dana K., Sinhamahapatra S., Tripathi H.S., Ghosh A. Refractories of Alumina-Silica System. *Trans. Ind. Ceram. Soc.* 2017. V. 73, N 1. P. 1-13. DOI:10.1080/0371750X.2014.905265.
2. Sadik C., El Amrani I.E., Albizane A. Recent advances in silica-alumina refractory: A review. *J. Asian Ceram. Soc.* 2014. V. 2. Is. 2. P. 83-96. DOI:10.1016/j.jascer.2014.03.001.
3. Анализ рынка огнеупоров в России. Market Publishers 22.08.2024. Арт. A1909323A21RU. 169 с.
4. da Silva V.J., Taveira S.K.A., Silva K.R., Neves G.A., Lira H.L., Santana L.N.L. Refractory Ceramics of Clay and Alumina Waste. *Materials Research.* 2021. V. 24. N 2. DOI: 10.1590/1980-5373-MR-2020-0485.
5. de Sousa L.L., Salomão R., Arantes V.L. Development and characterization of porous moldable refractory structures of the alumina-mullite-quartz system. *Ceramics International.* 2017. V. 43. Is. 1. P. 1362–1370. DOI:10.1016/j.ceramint.2016.10.093
6. Liu Y., Gao Y., Yin H., Xin Y., Tang Y., Yuan H., Sun K. Comparative analysis on corrosion behavior of light-weight and dense mullite-corundum refractories: Role of Si-rich phase. *Appl. Cer. Technol.* 2024. V. 21. Is. 3. P. 2377-2390. DOI:10.1111/ijac.14697.
7. Shalaby B.N.E.-D.A., El-Maghraby M.S., Ismail A.I.M. Technological properties of high alumina refractories with different phosphoric acid contents. *Bulletin of the National Research Centre.* 2018. V.42. Art. 24. DOI:10.1186/s42269-018-0030-5.
8. Mobasheri M., Hadian A.M., Mohammadi Y., Azimi B., Kamali M. The effect of plasticizers on rheological, physical and mechanical properties of low cement high alumina gunning refractories *Scientific Reports.* 2025. V. 15. Art. 2774. DOI:10.1038/s41598-025-86925-9.
9. Poskotinova A.M., Krasnyi B.L., Ikonnikov K.I., Galganova A.L., Vershinin D.I., Rodimov O.I., et al. Higher Density Large-Format Corundum Refractory Materials Obtained through Co-Sintering. *Inorg. Mater. Appl. Res.* 2025. V. 16. P. 1222–1228. DOI:10.1134/S2075113325701278.
10. Storti E., Kaiser P., Neumann M., Metallari A., Gobbin F., Eldayed H., Hubáľková J., Colombo P., Aneziris G. Additive manufacturing of alumina refractories by binder jetting. *Open Ceramics.* 2024. V. 20. Art. 100668. DOI:10.1016/j.oceram.2024.100668.
11. Ziva A.Z., Suryana Y.K., Kurniadianti Y.S., Ragadhita R., Nandiyanto A.B.D., Kurniawan T. Recent Progress on the Production of Aluminum Oxide (Al₂O₃) Nanoparticles: A Review. *Mechanical Engineering for Society and Industry.* 2021. V. 1. N 2. P. 54-77. DOI:10.31603/mesi.5493.
12. Lima L.K.S., Silva K.R., Menezes R.R., Santana L.N.L., Lira H.L. Microstructural characteristics, properties, synthesis and applications of mullite: a review. *Cerâmica.* 2022. V. 68. P. 126-142. DOI:10.1590/0366-69132022683853184
13. Maldhure A.V., Tripathi H.S., Ghosh A. Mechanical properties of mullite-corundum composites prepared from

REFERENECES

1. Dana K., Sinhamahapatra S., Tripathi H.S., Ghosh A. Refractories of Alumina-Silica System. *Trans. Ind. Ceram. Soc.* 2017. V. 73, N 1. P. 1-13. DOI:10.1080/0371750X.2014.905265.
2. Sadik C., El Amrani I.E., Albizane A. Recent advances in silica-alumina refractory: A review. *J. Asian Ceram. Soc.* 2014. V. 2. Is. 2. P. 83-96. DOI:10.1016/j.jascer.2014.03.001.
3. Analysis of the refractory market in Russia. Market Publishers 22.08.2024. Art. A1909323A21RU. 169 p.
4. da Silva V.J., Taveira S.K.A., Silva K.R., Neves G.A., Lira H.L., Santana L.N.L. Refractory Ceramics of Clay and Alumina Waste. *Materials Research.* 2021. V. 24. N 2. DOI: 10.1590/1980-5373-MR-2020-0485.
5. de Sousa L.L., Salomão R., Arantes V.L. Development and characterization of porous moldable refractory structures of the alumina-mullite-quartz system. *Ceramics International.* 2017. V. 43. Is. 1. P. 1362–1370. DOI:10.1016/j.ceramint.2016.10.093
6. Liu Y., Gao Y., Yin H., Xin Y., Tang Y., Yuan H., Sun K. Comparative analysis on corrosion behavior of light-weight and dense mullite-corundum refractories: Role of Si-rich phase. *Appl. Cer. Technol.* 2024. V. 21. Is. 3. P. 2377-2390. DOI:10.1111/ijac.14697.
7. Shalaby B.N.E.-D.A., El-Maghraby M.S., Ismail A.I.M. Technological properties of high alumina refractories with different phosphoric acid contents. *Bulletin of the National Research Centre.* 2018. V.42. Art. 24. DOI:10.1186/s42269-018-0030-5.
8. Mobasheri M., Hadian A.M., Mohammadi Y., Azimi B., Kamali M. The effect of plasticizers on rheological, physical and mechanical properties of low cement high alumina gunning refractories *Scientific Reports.* 2025. V. 15. Art. 2774. DOI:10.1038/s41598-025-86925-9.
9. Poskotinova A.M., Krasnyi B.L., Ikonnikov K.I., Galganova A.L., Vershinin D.I., Rodimov O.I., et al. Higher Density Large-Format Corundum Refractory Materials Obtained through Co-Sintering. *Inorg. Mater. Appl. Res.* 2025. V. 16. P. 1222–1228. DOI:10.1134/S2075113325701278.
10. Storti E., Kaiser P., Neumann M., Metallari A., Gobbin F., Eldayed H., Hubáľková J., Colombo P., Aneziris G. Additive manufacturing of alumina refractories by binder jetting. *Open Ceramics.* 2024. V. 20. Art. 100668. DOI:10.1016/j.oceram.2024.100668.
11. Ziva A.Z., Suryana Y.K., Kurniadianti Y.S., Ragadhita R., Nandiyanto A.B.D., Kurniawan T. Recent Progress on the Production of Aluminum Oxide (Al₂O₃) Nanoparticles: A Review. *Mechanical Engineering for Society and Industry.* 2021. V. 1. N 2. P. 54-77. DOI:10.31603/mesi.5493.
12. Lima L.K.S., Silva K.R., Menezes R.R., Santana L.N.L., Lira H.L. Microstructural characteristics, properties, synthesis and applications of mullite: a review. *Cerâmica.* 2022. V. 68. P. 126-142. DOI:10.1590/0366-69132022683853184
13. Maldhure A.V., Tripathi H.S., Ghosh A. Mechanical properties of mullite-corundum composites prepared from

- bauxite. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2015. V. 12. Is. 4. P. 860–866. DOI: 10.1111/ijac.12291.
14. **Chen Y., Liu G., Gu Q., Li S., Fan B., Zhang R., Li H.** Preparation of corundum-mullite refractories with lightweight, high strength and high thermal shock resistance. *Materialia*. 2019. V. 8. Art. 100517. DOI:10.1016/j.mtla.2019.100517
15. **Zake-Tiluga I., Svinka V., Svinka R., Grase L.** Thermal shock resistance of porous Al_2O_3 -mullite ceramics. *Ceram. Int.* 2015. V. 41. Is. 9. P.11504–11509. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.05.116
16. **Zhang Z., Yan W., Li N., Li Y., Zhou W., Han B.** Influence of spherical porous aggregate content on microstructures and properties of gas-permeable mullite-corundum refractories. *Ceram. Int.* 2019. V. 45. Is. 14. P. 17268–17275. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.05.284
17. **Zhou W., Yan W., Li N., Li Y., Dai Y., Zhang Z., Ma S.** Fabrication of mullite-corundum foamed ceramics for thermal insulation and effect of micro-pore-foaming agent on their properties. *J. Alloys Compd.* 2019. V. 785. P. 1030–1037. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.01.212
18. **Fan S., Zheng H., Gao Q., Li Y., Chen Y., Liu G., Fan B., Zhang R.** Preparation of Al_2O_3 -mullite thermal insulation materials with AlF_3 and SiC as aids by microwave sintering. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2020. V. 17. Is. 5. P. 1–9. DOI: 10.1111/ijac.13547
19. **Плетнев П.М., Погребенков В.М., Верещагин В.И., Тюлькин Д.С.** Муллитокорундовые материалы на основе муллитовой связки, стойкие к высокотемпературным деформациям. *Новые огнеупоры*. 2017. N. 11. С. 36–43.
20. **Xu X., Li J., Wu J., et al.** Preparation and thermal shock resistance of corundum-mullite composite ceramics from andalusite. *Ceram Int.* 2017. V. 43. Is. 2. P. 1762–1767. DOI:10.1016/j.ceramint.2016.10.116.
21. **Saeidabadi E.K., Ebadzadeh T., Salahi E.** Preparation of mullite from alumina/aluminum nitrate and kaolin clay through spark plasma sintering process. *Ceramics International*. 2018. V. 44. Is. 17. P. 21053–21066. DOI:10.1016/j.ceramint.2018.08.142.
22. **Ctibor P., Haušild P., Nevrlá B., Koudelková V., Dudr M.** Formation of mullite and mullite-corundum composites from kaolin using spark plasma sintering. *Journal of the Australian Ceramic Society*. 2021. V. 57. P. 651–661. DOI:10.1007/s41779-021-00571-8.
23. **Sánchez-Soto P.J., Eliche-Quesada D., Martínez-Martínez S., Pérez-Villarejo L., Garzón E.** Study of a Waste Kaolin as Raw Material for Mullite Ceramics and Mullite Refractories by Reaction Sintering. *Materials*. 2022. V. 15. Is. 2. Art. 583. DOI:10.3390/ma15020583
24. **Han G., Yang S., Peng W., Huang Y., Wu H., Chai W., Liu J.** Enhanced recycling and utilization of mullite from coal fly ash with a flotation and metallurgy process. *J. Cleaner Production*. 2018. V. 178. P. 804–813. DOI:10.1016/j.jclepro.2018.01.073
25. **Walkley B., San Nicolas R., Sani M.-A., Gehman J.D., van Deventer J.S.J., Provis J.L.** Phase evolution of $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ gels in synthetic aluminosilicate binders. *Dalton Transactions*. 2016. V. 45. Is. 13. P. 5521–5535. DOI: 10.1039/C5DT04878H
26. **Zhang W., Ma Q.S., Zeng K.H., Liang S.L., Mao W.G.** Mechanical properties and thermal stability of carbon fiber cloth reinforced sol-derived mullite composites. *J. Adv. Ceram.* 2019. V. 8. Is. 2. P. 218–227. DOI: 10.1007/s40145-018-0307-z
27. **Косенко Н.Ф., Пимков Ю.В., Филатова Н.В.** Синтез и физико-химическое исследование муллитобразующей суспензии. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2015. T. 58. N 12. С. 32–34.
14. **Chen Y., Liu G., Gu Q., Li S., Fan B., Zhang R., Li H.** Preparation of corundum-mullite refractories with lightweight, high strength and high thermal shock resistance. *Materialia*. 2019. V. 8. Art. 100517. DOI:10.1016/j.mtla.2019.100517
15. **Zake-Tiluga I., Svinka V., Svinka R., Grase L.** Thermal shock resistance of porous Al_2O_3 -mullite ceramics. *Ceram. Int.* 2015. V. 41. Is. 9. P.11504–11509. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.05.116
16. **Zhang Z., Yan W., Li N., Li Y., Zhou W., Han B.** Influence of spherical porous aggregate content on microstructures and properties of gas-permeable mullite-corundum refractories. *Ceram. Int.* 2019. V. 45. Is. 14. P. 17268–17275. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.05.284
17. **Zhou W., Yan W., Li N., Li Y., Dai Y., Zhang Z., Ma S.** Fabrication of mullite-corundum foamed ceramics for thermal insulation and effect of micro-pore-foaming agent on their properties. *J. Alloys Compd.* 2019. V. 785. P. 1030–1037. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.01.212
18. **Fan S., Zheng H., Gao Q., Li Y., Chen Y., Liu G., Fan B., Zhang R.** Preparation of Al_2O_3 -mullite thermal insulation materials with AlF_3 and SiC as aids by microwave sintering. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2020. V. 17. Is. 5. P. 1–9. DOI: 10.1111/ijac.13547
19. **Pletnev P.M., Pogrebenkov V.M., Vereshchagin V.I., Tyulkin D.S.** Mullite-corundum materials based on mullite binder, resistant to high-temperature deformations. *New refractories*. 2017. N 11. P. 36–43.
20. **Xu X., Li J., Wu J., et al.** Preparation and thermal shock resistance of corundum-mullite composite ceramics from andalusite. *Ceram Int.* 2017. V. 43. Is. 2. P. 1762–1767. DOI:10.1016/j.ceramint.2016.10.116.
21. **Saeidabadi E.K., Ebadzadeh T., Salahi E.** Preparation of mullite from alumina/aluminum nitrate and kaolin clay through spark plasma sintering process. *Ceramics International*. 2018. V. 44. Is. 17. P. 21053–21066. DOI:10.1016/j.ceramint.2018.08.142.
22. **Ctibor P., Haušild P., Nevrlá B., Koudelková V., Dudr M.** Formation of mullite and mullite-corundum composites from kaolin using spark plasma sintering. *Journal of the Australian Ceramic Society*. 2021. V. 57. P. 651–661. DOI:10.1007/s41779-021-00571-8.
23. **Sánchez-Soto P.J., Eliche-Quesada D., Martínez-Martínez S., Pérez-Villarejo L., Garzón E.** Study of a Waste Kaolin as Raw Material for Mullite Ceramics and Mullite Refractories by Reaction Sintering. *Materials*. 2022. V. 15. Is. 2. Art. 583. DOI:10.3390/ma15020583
24. **Han G., Yang S., Peng W., Huang Y., Wu H., Chai W., Liu J.** Enhanced recycling and utilization of mullite from coal fly ash with a flotation and metallurgy process. *J. Cleaner Production*. 2018. V. 178. P. 804–813. DOI:10.1016/j.jclepro.2018.01.073
25. **Walkley B., San Nicolas R., Sani M.-A., Gehman J.D., van Deventer J.S.J., Provis J.L.** Phase evolution of $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ gels in synthetic aluminosilicate binders. *Dalton Transactions*. 2016. V. 45. Is. 13. P. 5521–5535. DOI: 10.1039/C5DT04878H
26. **Zhang W., Ma Q.S., Zeng K.H., Liang S.L., Mao W.G.** Mechanical properties and thermal stability of carbon fiber cloth reinforced sol-derived mullite composites. *J. Adv. Ceram.* 2019. V. 8. Is. 2. P. 218–227. DOI: 10.1007/s40145-018-0307-z
27. **Kosenko N.F., Pimkov Yu.V., Filatova N.V.** Synthesis and physicochemical study of mullite-forming suspension. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2015. V. 58. N 12. P. 32–34.

28. Косенко Н.Ф., Филатова Н.В., Пимков Ю.В. Кинетика твердофазного синтеза муллита из активированных прекурсоров. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т.59. N 1. С. 36-38.
29. Филатова Н.В., Косенко Н.Ф., Баданов М.А. Физико-химическое исследование поведения предшественника муллита, синтезированного методом совместного осаждения. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Вып. 64. № 11. С. 97-102. DOI: 10.6060/ivkkt.20216411.6478
30. Филатова Н.В., Косенко Н.Ф., Садкова К.С. Геополимерное связующее на основе каолина. *Современные наукоемкие технологии. Региональное приложение*. 2024. N. 4(80). С. 146-154. DOI: 10.6060/snt.20248004.00020
31. Singh A.K., Sarkar R. High alumina castables: a comparison among various sol-gel bonding systems. *J Aust Ceram Soc*. 2017. V. 53. P. 553–567 DOI:10.1007/s41779-017-0067-1
32. Aksel C. The role of fine alumina and mullite particles on the thermomechanical behavior of alumina-mullite refractory materials. *Mater. Lett*. 2002. V. 57. Is. 3. P. 708–714. DOI: 10.1016/S0167-577X(02)00858-3
33. Burgos-Montes O., Nieto M.I., Moreno R. Mullite compacts obtained by colloidal filtration of alumina powders dispersed in colloidal silica suspensions. *Ceramics International*. 2007. V. 33. P. 327–332. DOI:10.1016/j.ceramint.2005.09.018
34. Бутман М.Ф., Овчинников Н.Л., Косенко Н.Ф., Филатова Н.В., Погонин А.Е. Получение, свойства и перспективы использования Al_3O -пилларного монтмориллонита. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 7. С. 159-172. DOI: 10.6060/ivkkt. 20236607. 6833j.
28. Kosenko N.F., Filatova N.V., Pimkov Yu.V. Kinetics of solid-phase synthesis of mullite from activated precursors. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2016. V. 59. N 1. P. 36-38.
29. Filatova N.V., Kosenko N.F., Badanov M.A. Physico-chemical study of the behavior of a mullite precursor synthesized with co-precipitation. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 11. P. 97-102. DOI: 10.6060/ivkkt.20216411.6478
30. Filatova N.V., Kosenko N.F., Sadkova K.S. Geopolymer binder based on kaolin. *Modern high technology. Regional application*. 2024. N. 4(80). P. 146-154. DOI: 10.6060/snt.20248004.00020
31. Singh A.K., Sarkar R. High alumina castables: a comparison among various sol-gel bonding systems. *J Aust Ceram Soc*. 2017. V. 53. P. 553–567 DOI:10.1007/s41779-017-0067-1
32. Aksel C. The role of fine alumina and mullite particles on the thermomechanical behavior of alumina-mullite refractory materials. *Mater. Lett*. 2002. V. 57. Is. 3. P. 708–714. DOI: 10.1016/S0167-577X(02)00858-3
33. Burgos-Montes O., Nieto M.I., Moreno R. Mullite compacts obtained by colloidal filtration of alumina powders dispersed in colloidal silica suspensions. *Ceramics International*. 2007. V. 33. P. 327–332. DOI:10.1016/j.ceramint.2005.09.018
34. Butman M.F., Ovchinnikov N.L., Kosenko N.F., Filatova N.V., Pogonin A.E. Obtaining, properties, and prospects for use of Al_3O -pillared montmorillonite. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 7. P. 159-172. DOI: 10.6060/ivkkt.20236607.6833j.

Поступила в редакцию(Received): 15.06.2025
Принята к опубликованию (Accepted): 26.07.2025