

К. т. н. **А. М. Ключников** (✉), к. х. н. **Р. И. Гуляева**, к. т. н. **С. В. Сергеева**,
к. ф.-м. н. **С. А. Петрова**, к. т. н. **С. Н. Тюшняков**

ФГБУН «Институт металлургии Уральского отделения РАН»,
Екатеринбург, Россия

УДК 546.62-31'171:669.263.3]:548.736.622

АЛЮМИНОТЕРМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КОРУНДА ИЗ ПРИРОДНОГО ТОПАЗА

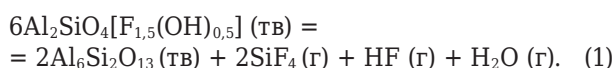
Исследован химизм восстановления природного топаза $\text{Al}_2\text{SiO}_4[\text{F}_{1,3}(\text{OH})_{0,7}]$. Показано, что при массовом соотношении $\text{Al} : \text{топаз} = 0,24$ синтез корунда завершается за одну стадию (780–1200 °С) без образования промежуточного муллита. Подобраны технологические параметры алюминотермической переработки топазов, позволяющие переводить до 84 % алюминия шихты в плавленный корунд с 98,6 мас. % Al_2O_3 и до 24 % кремния в продукт высокой чистоты.

Ключевые слова: топаз, корунд, муллит, синтез, алюминотермия.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из перспективных видов минерального сырья, пригодного для получения высокоглиноземистых огнеупоров и керамики, являются руды, содержащие топазы технического качества. Топазы представляют собой минералы подкласса островных силикатов с общей формулой $\text{Al}_2\text{SiO}_4[\text{F}_{2x}(\text{OH})_{2-2x}]$ [1]. С применением методов гравитационного, флотационного и химического обогащения руд их можно выделить в индивидуальные концентраты высокой чистоты [2, 3].

Известные способы переработки топазов [2–9] основаны на их способности при нагреве до 1000–1200 °С трансформироваться в муллит — твердый раствор состава $\text{Al}_4 + 2y\text{Si}_{2-2y}\text{O}_{10-y}$ (где y — число вакансий кислорода на среднюю элементарную ячейку, изменяющееся от 0,17 до 0,59) [10, 11]. Кристаллический муллит отличается высокими эксплуатационными характеристиками и входит в состав алюмосиликатных огнеупорных материалов [12–14]. Образование муллита с формулой $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ ($y = 0,25$) при термическом разложении топаза состава $\text{Al}_2\text{SiO}_4[\text{F}_{1,5}(\text{OH})_{0,5}]$ ($x = 0,75$) можно представить следующим уравнением [11]:



А. М. Ключников
E-mail: amk8@mail.ru

Основными недостатками способов, основанных на реализации этой реакции, являются высокие энергетические затраты на стадии обжига, проводимого при 1200–1600 °С в течение 3–6 ч, а также выделение фторсодержащих газов, с которыми теряется около 33,3 % SiO_2 . Подобные газовые смеси токсичны, и их переработка и обезвреживание перед удалением в атмосферу являются технически сложной задачей [2]. Частично преодолеть эти недостатки можно за счет применения технологии, основанной на алюминотермическом восстановлении топаза. Варьирование технологических параметров (количество восстановителя — порошкообразного алюминия разных марок, зерновой состав реагентов, температура предварительного подогрева шихты, масштаб и особенности аппаратурного оформления) позволит регулировать состав продуктов и тепловой режим вплоть до автогенного протекания взаимодействий в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [15]. Фактически процесс будет представлять собой синтез ценного огнеупорного материала — плавленного корунда. Сопутствующее восстановление элементного кремния может сократить его потери с газами и повысить комплексность использования сырья.

Научные и практические основы алюминотермического получения муллита и корунда (при реакционном спекании или СВС) описаны в литературе применительно к каолиновым глинам [16, 17], кварцу [15, 18, 19], железной окалине и ее смесям с кварцем [15]. Относительно топаза подобных сведений не обнаружено, поэтому необходимо проведение ряда исследований, касающихся разработки физико-химических основ этой технологии. Цель настоящей работы — лабораторное моделирование алюминотерми-

ческого восстановления топаза, установление химизма процесса и оценка влияния расхода алюминия и температуры на полноту превращения топаза в корунд.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исходным материалом для проведения исследования служил кристалл бесцветного природного топаза призматического габитуса. Часть образца измельчили до крупности частиц менее 0,1 мм. Химический состав топаза по данным рентгенофлуоресцентного анализа (спектрометр S4 Explorer, Bruker), мас. %: SiO₂ 29,9, Al₂O₃ 51,0, Fe₂O₃ 0,1, SnO₂ <0,1, CuO 0,06, P₂O₅ 0,09, TiO₂ 0,06, Nb₂O₅ 0,01, Ta₂O₅ 0,05, Sb₂O₅ <0,03, SO₃ <0,02, $\Delta m_{\text{прк}}$ 18,44. В качестве восстановителя использовали алюминиевый порошок марки ПА-4 (<0,14 мм) следующего состава, мас. %: Al 98, Fe не более 0,35, Si не более 0,40, Cu не более 0,02, H₂O не более 0,2.

Микроструктуру и элементный состав топаза исследовали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) с применением микроскопа MIRA 3 LMU (Tescan), оборудованного спектрометром INCA Energy 350 X-Max80 (Oxford Instruments, ускоряющее напряжение 20 кВ, ток пучка электронов 20 нА, эффективное разрешение луча 3 мкм). В ходе приготовления препарата для анализа монокристаллический образец помещали в эпоксидную смолу, поверхность затвердевшего блока полировали и покрывали слоем (20 нм) графитовой пыли.

До проведения эксперимента рассчитали стехиометрическое количество алюминия, необходимого для полного восстановления кремния в топазе с формулой Al₂SiO₄[F_{1,7}(OH)_{0,3}]; эта величина составила около 20 % массы топаза. На основании полученных данных приготовили две реакционные смеси (табл. 1): в первой (смесь А) массовое соотношение Al : топаз отвечало полученному расчетом (Al : топаз = 0,20), во второй (смесь Б) — превышало его примерно на 20 % (Al : топаз = 0,24). Навески порошков реагентов, взятые в необходимом количестве, тщательно перемешивали и уплотняли в тигле из α -Al₂O₃.

Эксперименты по термическому разложению и алюминотермическому восстановлению топаза проводили на термоанализаторе STA 449 C Jupiter (Netzsch). Одновременно методом совмещенных термогравиметрии (ТГ) и дифферен-

циальной сканирующей калориметрии (ДСК) исследовали термические свойства минерала и его смесей с алюминиевым порошком. Для этого навески образцов (24–50 мг) засыпали в тигель с крышкой, имеющей калиброванное отверстие, помещали в измерительную ячейку термоанализатора, нагревали от 30 до 1460 °С и охлажда-ли до 500 °С со скоростью $\beta = 20$ °С·мин⁻¹ в потоке аргона (50 см³·мин⁻¹). В ходе нагрева и охлаждения регистрировали изменение относительной массы (ТГ, %) и теплового потока (ДСК, Вт·мг⁻¹) от температуры. Материалом сравнения служил тигель из α -Al₂O₃. Погрешность измерений составляла $\pm 0,01$ мг и ± 3 °С. Обработку результатов, включающую определение температуры начала (T_н, °С) и окончания (T_к, °С) термических эффектов на кривых ТГ, относительное уменьшение массы образцов (Δm , %), а также температуры начала (T_о, °С) и максимума (T_р, °С) пиков на кривых ДСК, проводили с помощью программного обеспечения NETZSCH Proteus.

Образцы исходного топаза и продуктов нагрева реакционных смесей, извлеченных из измерительной ячейки термоанализатора после ее охлаждения до 30 °С, исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) на приборе D8 Advance фирмы Bruker (Cu K_α-излучение, напряжение 34 кВ, сила тока 40 мА, позиционно-чувствительный детектор VANTEC-1, β -фильтр, геометрия Брэгга – Брентано). Дифрактограммы регистрировали в диапазоне 15–120 град с шагом 0,021 град по 2 θ и экспозицией в точке 4 с. Для идентификации кристаллических фаз использовали базу данных ICDD PDF-4. Уточнение структуры и оценку содержаний фаз проводили методом Ритвельда [20, 21] с использованием программы TOPAS (результаты контролировали по значениям профилно-взвешенного фактора R_{wp} и показателя качества приближения GoF [22]). Параметры элементарных ячеек фаз рассчитывали методом наименьших квадратов с помощью программы Celref. Препараты для анализа готовили путем нанесения слоя порошкообразных (<0,1 мм) образцов на бесфоновую стеклянную пластину.

Показатели извлечения из исходной реакционной смеси алюминия в оксидную часть ε_{Al} , %, и кремния в элементную часть ε_{Si} , %, конденсированного продукта нагрева рассчитывали по формуле

$$\varepsilon_{\text{Al(Si)}} = \frac{100[(m^{\text{топ}} + m^{\text{ал}})(1 - 100^{-1}\Delta m)] \cdot \beta_{\text{Al(Si)}}^{\text{пп}}}{m^{\text{топ}}\beta_{\text{Al(Si)}}^{\text{топ}} + m^{\text{ал}}\beta_{\text{Al(Si)}}^{\text{ал}}}, \quad (2)$$

где $m^{\text{топ}}$ и $m^{\text{ал}}$ — масса топаза и алюминиевого порошка соответственно, мг; Δm — относительное изменение массы реакционной смеси при 1460 °С по данным ТГ, %; $\beta_{\text{Al(Si)}}^{\text{пп}}$, $\beta_{\text{Al(Si)}}^{\text{топ}}$ и $\beta_{\text{Al(Si)}}^{\text{ал}}$ — содержание Al (Si) в конденсированном продукте нагрева реакционной смеси, топазе и алюминиевом порошке соответственно, мас. %.

Таблица 1. Состав реакционных смесей

Смесь	Al : топаз	Содержание, мг/мас. %	
		топаза	алюминиевого порошка
А	0,20	20,01/83,1	4,07/16,9
Б	0,24	40,02/80,3	9,80/19,7

Выход (от исходной реакционной смеси) оксидной $\gamma_{ок}$, %, и элементной $\gamma_{эл}$, %, частей продукта нагрева смеси оценивали по выражениям:

$$\gamma_{ок} = 100[(1 - 100^{-1}\Delta m)(1 - 100^{-1}\beta_{Si}^{pp})], \quad (3)$$

$$\gamma_{эл} = 100[(1 - 100^{-1}\Delta m)(100^{-1}\beta_{Si}^{pp})]. \quad (4)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам РФА (рис. 1), единственной фазой, выявленной в образце, является топаз орторомбической сингонии ($Al_{1,88}SiO_4[F_{0,71}(OH)_{0,38}]_2$, PDF 04-016-3110) со следующими характеристиками: пространственная группа $Pbnm$ (62), $a = 4,6498(1) \text{ \AA}$, $b = 8,7974(1) \text{ \AA}$, $c = 8,3913(1) \text{ \AA}$, $V = 343,255(3) \text{ \AA}^3$ (в скобках указано стандартное отклонение, соответствующее последней значащей цифре). Результаты СЭМ и ЭДС (рис. 2) подтверждают высокую химическую чистоту образца, при этом средние содержания основных компонентов (33,6 мас. SiO_2 , 53,9 мас. % Al_2O_3 и 12,9 мас. % F) соответствуют формуле $Al_2SiO_4[F_{1,3}(OH)_{0,7}]$, близкой к полученной РФА. В целом содержание основных компонентов и примесей находится в границах, характерных для природных образцов [2, 23].

На кривой ТГ нагрева топаза от 30 до 1460 °C в динамической инертной атмосфере (рис. 3) выявлена реакция ($T_i = 1200 \text{ °C}$ и $T_f = 1300 \text{ °C}$), сопровождающаяся снижением массы образца на 25 %. Эндотермический эффект на кривой ДСК с началом при $T_o = 1202 \text{ °C}$ и двумя максимумами при T_p 1208 и 1234 °C (см. рис. 3) указывает на присутствие как минимум двух стадий реакции. Термические аномалии на обеих кривых связаны с разложением минерала, сопровождающимся удалением в газовую фазу летучих компонентов [11]. По данным РФА, основной кристаллической фазой охлажденного до 30 °C конденсированного продукта разложения является муллит ($Al_{2,26}Si_{0,74}O_{4,87}$, $u = 0,26$, PDF 04-016-1587); отмечено также присутствие трифторида алюминия (AlF_3 , PDF 04-007-2169) и кварца (SiO_2 , PDF 04-012-0490). Содержание этих фаз, определенное методом Ритвельда, составляет 96,8, 2,8 и 0,6 мас. % соответственно. Полученные результаты согласуются с данными [8, 11, 24] о комплексном химизме разложения топаза. Образование муллита и кварца можно объяснить

протеканием реакций, описываемых следующими уравнениями:

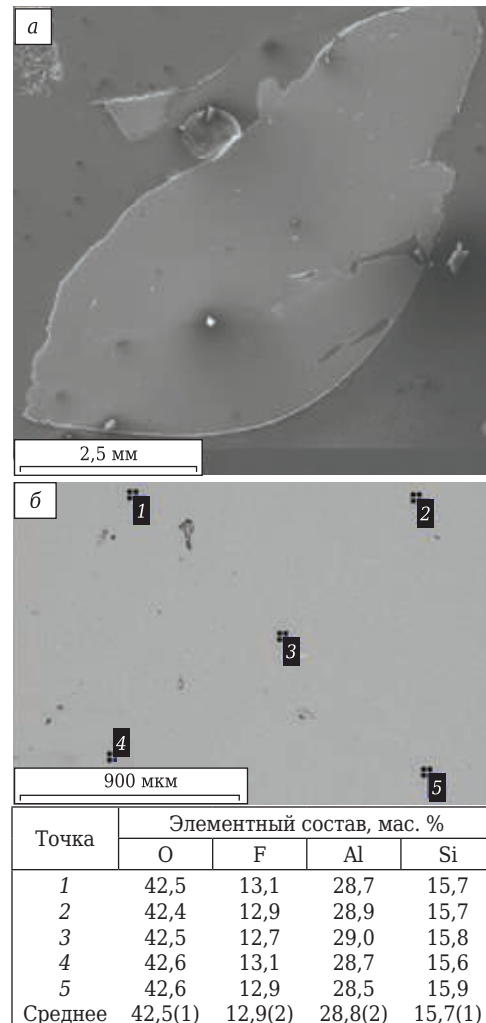
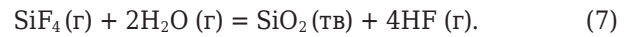
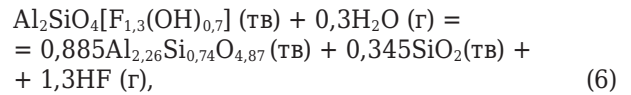
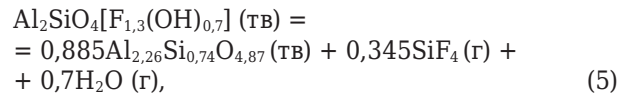


Рис. 2. Фрагмент кристалла топаза в разрезе (а) и его микроструктура (б) (изображение во вторичных и отраженных электронах соответственно)

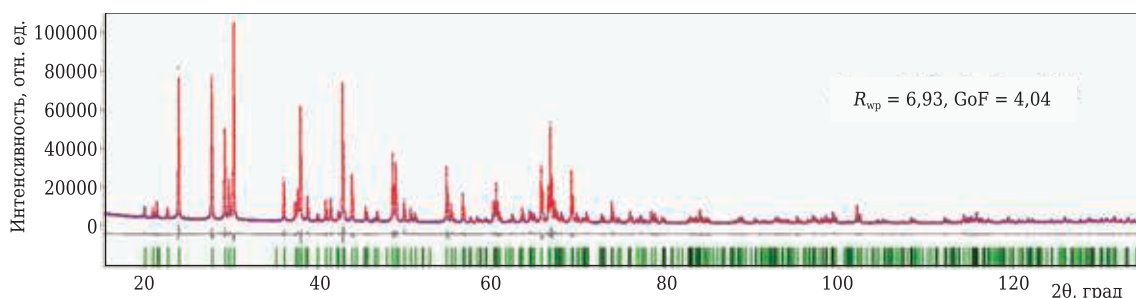


Рис. 1. Дифрактограмма образца топаза (—, —, — экспериментальная, расчетная и разностная кривые соответственно) и штрих-диаграмма выявленной фазы (—)

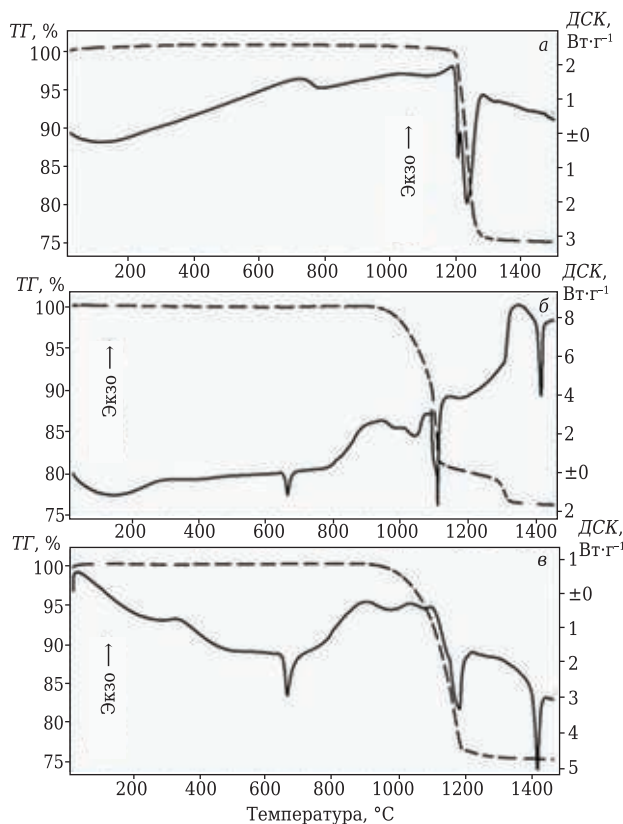
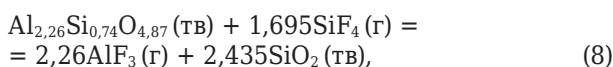


Рис. 3. Кривые ТГ (---) и ДСК (—) нагрева в интервале 30–1460 °С топаза (а) и реакционных смесей А (б) и Б (в)

Относительное уменьшение массы конденсированной фазы, рассчитанное по уравнению (5), составляет 22,7 %, что близко к результатам ТГ. Образование трифторида алюминия связано со следующими процессами [7]:



Протекание реакций (8) и (9) приводит к снижению выхода муллита.

Кривые ТГ и ДСК нагрева от 30 до 1460 °С реакционных смесей топаза и алюминия показаны на рис. 3. Сравнительный анализ кривых ТГ указывает на существенное различие в характере взаимодействий, связанных с удалением вещества из системы. Так, в смеси А выявлено протекание двухстадийной реакции. Первая стадия ($T_i = 900$ °С и $T_f = 1100$ °С) сопровождается снижением массы на 19,1 %, в ходе второй стадии ($T_i = 1280$ °С и $T_f = 1460$ °С) масса убывает еще на 5,3 %. В смеси Б реакция проходит в одну стадию ($T_i = 900$ °С и $T_f = 1200$ °С); соответствующая потеря массы (~24 %) близка к суммарной потере массы в смеси А (24,4 %).

Кривые ДСК нагрева смесей имеют ряд общих элементов. На каждой из них выявлены три термических эффекта с близкими параметрами. Первый эффект — эндотермический пик

($T_o = 652$ °С и $T_p = 661$ °С для смеси А, $T_o = 651$ °С и $T_p = 662$ °С для смеси Б), связанный с плавлением элементарного алюминия [25]. Второй эффект — частично перекрывающиеся совмещенный экзотермический пик ($T_o = 785$ °С и $T_p = 939$ и 1087 °С для смеси А, $T_o = 780$ °С и $T_p = 892, 1031$ и 1077 °С для смеси Б) и эндотермический пик ($T_o = 1087$ °С и $T_p = 1106$ °С для смеси А, $T_o = 1077$ °С и $T_p = 1179$ °С для смеси Б). Для смеси А этот эффект приурочен к первой стадии выявленной методом ТГ реакции и сопряжен с удалением в газовую фазу около 21 % вещества, для смеси Б — к одностадийной реакции, приводящей к почти максимальной (24 %) потере массы. Второй эффект можно трактовать как результат параллельного протекания процессов низкотемпературного восстановления и разложения топаза [26]. Следует отметить снижение на 115–125 °С температуры начала разложения минерала по сравнению с отмеченной для исходного образца, вызванное, по всей видимости, ослаблением межатомных связей из-за контакта с жидким алюминием. Кроме того, для смеси Б пик разложения несколько шире, чем для смеси А, а его максимум сдвинут на 73 °С в сторону высоких температур. Третий эффект — эндотермический пик ($T_o = 1401$ °С и $T_p = 1412$ °С для смеси А, $T_o = 1401$ °С и $T_p = 1413$ °С для смеси Б), отвечающий плавлению элементарного кремния [27].

Основное различие кривых ДСК связано с характерным для смеси А экзотермическим пиком ($T_o = 1306$ °С и $T_p = 1342$ °С), температурный интервал которого совпадает с границами второй стадии реакции, выявленной методом ТГ. Очевидно, что аномалии на кривых ТГ и ДСК отражают взаимодействие с алюминием продуктов разложения топаза.

По данным РФА установлен фазовый состав конденсированных продуктов, полученных при нагреве от 30 до 1460 °С и последующем охлаждении до 500 °С реакционных смесей. Продукт обработки смеси А (рис. 4, а, табл. 2) содержит 77,1 мас. % корунда (Al_2O_3 , PDF 04-015-8608), 11,4 мас. % муллита ($\text{Al}_{4,59}\text{Si}_{1,41}\text{O}_{9,7}$, $y = 0,3$, PDF 01-079-1455), 8,4 мас. % кремния (Si, PDF 04-001-7247) и 3,0 мас. % кварца (SiO_2 , PDF 04-012-0490). В продукте аналогичной обработки смеси Б (рис. 4, б, табл. 2) муллит не обнаружен, а содержание корунда, кремния и кварца составляет 85,5, 13,3 и 1,2 мас. % соответственно.

Анализ полученных данных позволяет оценить влияние количества алюминия и температуры на полноту превращения топаза в корунд. При $\text{Al} : \text{топаз} = 0,20$ восстановление проходит в две стадии, границы которых определяются интервалами 785–1100 и 1100–1460 °С. На первой стадии нагрев смеси может сопровождаться разложением и частичным восстановлением топаза расплавленным алюми-

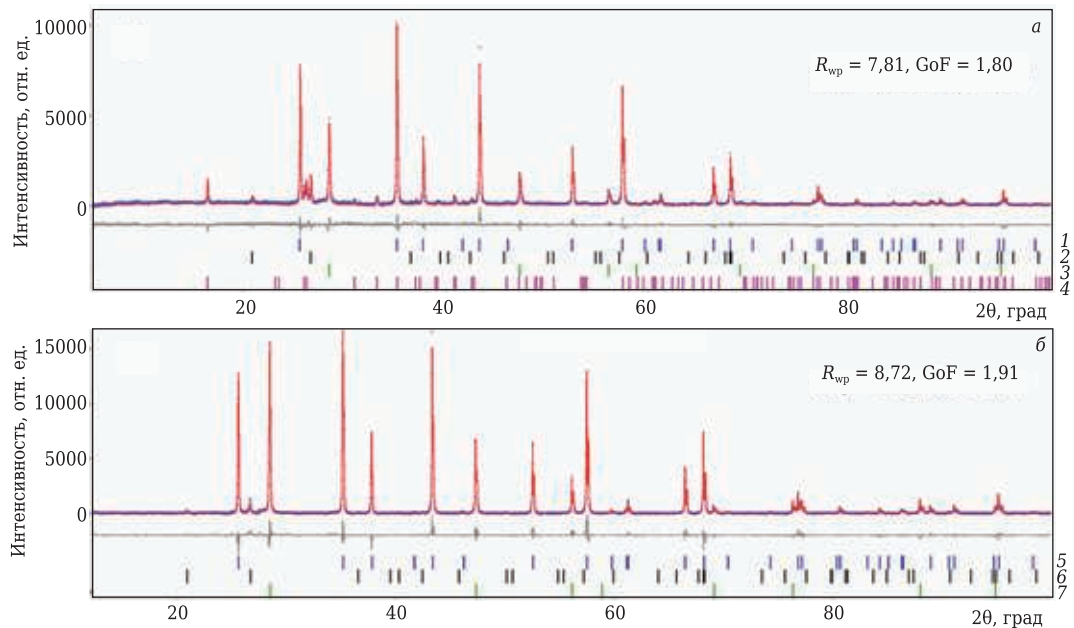
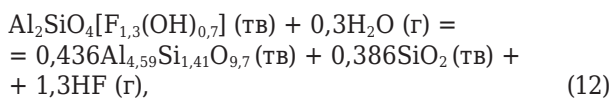
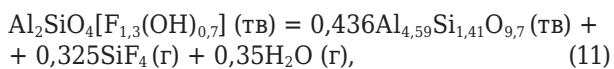
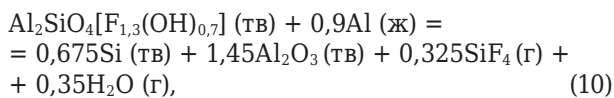


Рис. 4. Экспериментальные (—) и расчетные (—) дифрактограммы продуктов нагрева от 30 до 1460 °С и охлаждения до 500 °С реакционных смесей А (а) и Б (б) с разностными кривыми (—) и штрих-диаграммы выявленных кристаллических фаз (1–7 — номера штрих-диаграмм *N*, см. табл. 2)

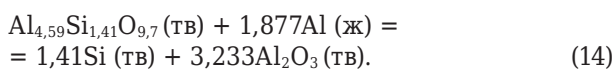
Таблица 2. Характеристики кристаллических фаз, выявленных в продуктах нагрева от 30 до 1460 °С и охлаждения до 500 °С реакционных смесей

<i>N</i>	Фаза	Пространственная группа	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>V</i> , Å ³	Содержание, мас. %	PDF
<i>Смесь А</i>								
1	Корунд	<i>R-3c</i>	4,759	—	12,991	254,78	77,1	04-015-8608
2	Кварц	<i>P3221</i>	4,916	—	5,403	113,06	3,0	04-012-0490
3	Кремний	<i>Fm-3m</i>	5,428	—	—	159,93	8,4	04-001-7247
4	Муллит	<i>Pbam</i>	7,573	7,684	2,886	167,93	11,4	01-079-1455
<i>Al_{4,59}Si_{1,41}O_{9,7}</i>								
<i>Смесь Б</i>								
5	Корунд	<i>R-3c</i>	4,761	—	12,999	255,22	85,5	04-015-8608
6	Кварц	<i>P3221</i>	4,920	—	5,404	113,26	1,2	04-012-0490
7	Кремний	<i>Fm-3m</i>	5,432	—	—	160,29	13,3	04-001-7247

ем, а также образованием муллита и кварца. Химизм процесса можно представить следующими уравнениями:



Указанные взаимодействия могут иметь разную степень завершенности, определяемую их кинетикой. На второй стадии муллит восстанавливается с формированием кремния и корунда:



По завершении нагрева происходит плавление кремния.

Повышение количества алюминия в смеси на 20 % ($\text{Al} : \text{топаз} = 0,24$) значительно влияет на химизм процесса. В этом случае восстановление топаза с формированием корунда проходит в одну стадию (780–1200 °С) без образования промежуточного муллита. Дальнейший нагрев, как и в первом случае, приводит к плавлению кремния.

Продукты лабораторного моделирования алуминотермической переработки топаза представляют собой механическую смесь оксидов (Al_2O_3 , SiO_2 и $\text{Al}_{4,59}\text{Si}_{1,41}\text{O}_{9,7}$) и свободного кремния. Выход оксидной ($\gamma^{\text{ок}}$) и элементной ($\gamma^{\text{эл}}$) частей продуктов, а также показатели извлечения в них алюминия (ε_{Al}) и кремния (ε_{Si}), рассчитанные по стехиометрии уравнения (10), составляют: $\gamma^{\text{ок}} = 72\%$, $\gamma^{\text{эл}} = 7\%$, $\varepsilon_{\text{Al}} = 100\%$, $\varepsilon_{\text{Si}} = 52\%$ (оксидная часть продукта представлена Al_2O_3). Экспериментальные оценки выхода име-

ют следующие значения: $\gamma^{\text{ок}} = 69,2 \%$ и $\gamma^{\text{эл}} = 6,3 \%$ для Al : топаз = 0,20 (состав оксидной части продукта: 84,3 мас. % Al_2O_3 , 3,3 мас. % SiO_2 и 12,5 мас. % $\text{Al}_{4,59}\text{Si}_{1,41}\text{O}_{9,7}$); $\gamma^{\text{ок}} = 65,9 \%$ и $\gamma^{\text{эл}} = 10,1 \%$ для Al : топаз = 0,24 (состав оксидной части продукта: 98,6 мас. % Al_2O_3 и 1,4 мас. % SiO_2). Указанные уровни выхода близки к теоретическим. На этом основании можно сделать вывод, что для описания химизма алюминотермического восстановления топаза в первом приближении применимо уравнение (10). В то же время уровни извлечения ($\varepsilon_{\text{Al}} = 83,7 \%$ и $\varepsilon_{\text{Si}} = 14,5 \%$ для Al : топаз = 0,20; $\varepsilon_{\text{Al}} = 84,0 \%$ и $\varepsilon_{\text{Si}} = 24,4 \%$ для Al : топаз = 0,24) существенно ниже теоретических. Такое расхождение подтверждает предположение о сложном характере взаимодействий. Потери алюминия и кремния, составляющие соответственно 16 и 53–75 мас. % (отн.), связаны с их фторированием и переходом в газовую фазу. Для разделения оксидной и металлической составляющих в виде несмешивающихся жидких фаз температуру полученной механической смеси необходимо поднять до 2000–2400 °C [15].

Полученные данные позволяют предложить принципиальную технологическую схему переработки топазов, включающую нагрев смеси измельченного минерала (<0,1 мм) и алюминиевого порошка (<0,14 мм) при Al : топаз = 0,24 до 1200 °C и выдержку при этой температуре до завершения процессов восстановления; последующий нагрев до 2400 °C и отстаивание расплава с разделением жидких продуктов. Такой способ позволит переводить около 84 % алюминия шихты в плавный корунд, содержащий до

98,6 мас. % Al_2O_3 , и 24 % кремния в элементный продукт высокой чистоты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Измельченный (<0,1 мм) образец топаза ($\text{Al}_2\text{SiO}_4[\text{F}_{1,3}(\text{OH})_{0,7}]$) при нагреве в инертной атмосфере разлагается в интервале 1200–1300 °C. Основной фазой конденсированного продукта разложения является муллит состава $\text{Al}_{2,26}\text{Si}_{0,74}\text{O}_{4,87}$. Часть алюминия переходит в газовую фазу в виде AlF_3 , что снижает выход муллита.

При Al : топаз = 0,20 взаимодействие измельченного топаза с алюминиевым порошком (<0,14 мм) включает две стадии. На первой стадии (785–1100 °C) происходят термическая диссоциация и частичное восстановление минерала с образованием элементного кремния, корунда, муллита состава $\text{Al}_{4,59}\text{Si}_{1,41}\text{O}_{9,7}$ и кварца, на второй стадии (1100–1460 °C) муллит восстанавливается с формированием кремния и корунда. Повышение количества алюминия в смеси на 20 % (Al : топаз = 0,24) ведет к завершению синтеза корунда за одну стадию (780–1200 °C) без формирования промежуточного муллита. Последующий подъем температуры до 2400 °C позволит разделять корунд и элементный кремний.

Результаты исследования подтверждают перспективы алюминотермической технологии переработки топазовых концентратов и могут быть распространены на другие виды алюмосиликатного минерального сырья.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-29-24051_мк с использованием оборудования ЦКП «Урал-М».

Библиографический список

1. **De Miranda Soares, R.** Structural characterization of mullites synthesized by thermal decomposition of topaz / R. de Miranda Soares, A. C. Soares Sabioni, I. Sabioni Resck [et al.] // Mater. Res. — 2007. — Vol. 10, № 1. — P. 75–78.
2. **Dolgikh, S. G.** Topaz as a refractory raw material / S. G. Dolgikh, A. K. Karklit, A. V. Kakhmurov, S. A. Suvorov // Refractories. — 1993. — Vol. 34. — P. 323–329.
3. **Андреев, В. А.** Обескремнивание топазового концентрата бифторидом аммония / В. А. Андреев, А. С. Буйновский, А. А. Андреев, А. Н. Дьяченко // Изв. Томского политехн. ун-та. — 2007. — Т. 13, № 3. — С. 30–34.
4. **Vakalova, T. V.** Structural-phase transformations in firing of a new ceramic material: topaz-bearing rock / T. V. Vakalova, V. M. Pogrebenkov, O. A. Chernousova // Glass and Ceramics. — 2002. — Vol. 59, № 5/6. — P. 208–211.
5. **Vakalova, T. V.** Synthesis of mullite from oxides doped with topaz / T. V. Vakalova, A. V. Ivanchenkov, V. M. Pogrebenkov, E. V. Alekseev // Refract. Ind. Ceram. — 2004. — Vol. 45, № 6. — P. 441–445.
6. **Вакалова, Т. В.** Особенности синтеза муллита из оксидов в присутствии добавок топаза / Т. В. Вакалова, А. В. Иванченков, В. М. Погребенков, Е. В. Алексеев // Новые огнеупоры. — 2004. — № 9. — С. 41–47.
7. **Vakalova, T. V.** Synthesis of mullite from topaz, refractory clay, and clay-topaz compositions / T. V. Vakalova, V. M. Pogrebenkov, A. V. Ivanchenkov, O. A. Kononova // Refract. Ind. Ceram. — 2004. — Vol. 45, № 5. — P. 355–359.
8. **Вакалова, Т. В.** Синтез муллита из топаза, огнеупорной глины и глинотопазовых композиций / Т. В. Вакалова, В. М. Погребенков, А. В. Иванченков, О. А. Коновалова // Новые огнеупоры. — 2004. — № 7. — С. 41–48.
9. **Miao, X.** Porous mullite ceramics from natural topaz / X. Miao // Mater. Lett. — 1999. — Vol. 38. — P. 167–172.
10. **Peng, P.** Preparation of mullite whiskers from topaz decomposition / P. Peng, C. Sorrell // Mater. Lett. — 2004. — Vol. 58. — P. 1288–1291.
11. **Sedel'nikova, M. B.** Ceramic pigments with the mullite structure based on topaz and kaolinite / M. B. Sedel'nikova, V. M. Nevolin, V. M. Pogrebenkov // Glass and Ceramics. — 2002. — Vol. 59, № 7/8. — P. 276–278.
12. **Cameron, W. E.** Mullite: a substituted alumina / W. E. Cameron // American Mineralogist. — 1977. — Vol. 62. — P. 747–755.
13. **Day, R. A.** The topaz to mullite transformation on heating / R. A. Day, E. R. Vance, D. J. Cassidy // J. Mater. Res. — 1995. — Vol. 10, № 11. — P. 2963–2969.

12. **Barry, C. A.** Ceramic materials. Science and engineering / C. A. Barry, N. M. Grant. — Springer, 2007. — 716 p.
13. **Кащеев, И. Д.** Химическая технология огнеупоров : уч. пособие / И. Д. Кащеев, К. К. Стрелов, П. С. Мамыкин. — М. : Интермет Инжиниринг, 2007. — 752 с.
14. **Алленштейн, Й.** Огнеупорные материалы. Структура, свойства, испытания : справочник / Й. Алленштейн [и др.] ; под ред. Г. Роучка, Х. Вутнау ; пер. с нем. — М. : Интермет Инжиниринг, 2010. — 392 с.
15. **Стрелов, К. К.** Самораспространяющийся высокотемпературный синтез. Трансформационное упрочнение огнеупорных материалов : уч. пособие / К. К. Стрелов, В. И. Сумин, С. Ю. Плинер [и др.]. — Свердловск : УПИ, 1989. — 72 с.
16. **Esharghawi, A.** Elaboration of porous mullite-based materials via SHS reaction / A. Esharghawi, C. Penot, F. Nardou // Ceram. Int. — 2010. — Vol. 36. — P. 231–239.
17. **Podbolotov, K. B.** Ceramic refractory SHS-coatings based on the system Al–SiO₂ / K. B. Podbolotov, E. M. Dyatlova, R. Yu. Popov // Refract. Ind. Ceram. — 2014. — Vol. 54, № 5. — P. 401–406.
- Подболотов, К. Б.** Керамические огнеупорные СВС-покрытия на основе системы Al–SiO₂ / К. Б. Подболотов, Е. М. Дятлова, Р. Ю. Попов // Новые огнеупоры. — 2013. — № 10. — С. 31–36.
18. **Sychev, A. E.** Ni–Al–SiO₂-based cermet produced by self-propagating high-temperature synthesis / A. E. Sychev, N. A. Kochetov, I. D. Kovalev [et al.] // Glass and Ceramics. — Vol. 76, № 11/12. — P. 474–478.
19. **Zaki, Z. I.** Synthesis of dense mullite/MoSi₂ composite for high temperature applications / Z. I. Zaki, Nasser Y. Mostafa, Y. M. Z. Ahmed // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. — 2014. — Vol. 45. — P. 23–30.
20. **Rietveld, H. M.** Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement / H. M. Rietveld // Acta Crystallographica. — 1967. — № 22. — P. 151–152.
21. **Young, R. A.** The Rietveld method / R. A. Young (editor). — Oxford University Press, 1993.
22. **McCusker, L. B.** Rietveld refinement guidelines / L. B. McCusker, R. B. Von Dreele, D. E. Cox [et al.] // J. Appl. Crystallogr. — 1999. — Vol. 32. — P. 36–50.
23. **Бетехтин, А. Г.** Курс минералогии : уч. пособие / А. Г. Бетехтин ; под науч. ред. Б. И. Пирогова и Б. Б. Шкурского. — М. : КДУ, 2010. — 736 с.
24. **Xu, Linfeng.** Investigation on the influence factors for preparing mullite-whisker-structured porous ceramic / Linfeng Xu, Xiu'an Xi, Wenli Zhu [et al.] // J. Alloys Compd. — 2015. — Vol. 649. — P. 739–745.
25. **Лякишев, Н. П.** Аллюминотермия / Н. П. Лякишев, Ю. Л. Плинер, Г. Ф. Игнатенко, С. И. Лаппо. — М. : Металлургия, 1978. — 424 с.
26. **Hamper, M. S.** The thermal breakdown of topaz / M. S. Hamper, J. Zussman // TMRP Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen. — 1984. — Vol. 33. — P. 235–252.
27. **Фалькевич, Э. С.** Технология полупроводникового кремния / Э. С. Фалькевич, Э. О. Пульнер, И. Ф. Червоный [и др.]. — М. : Металлургия, 1992. — 408 с. ■

Получено 02.02.22

© А. М. Ключников, Р. И. Гуляева, С. В. Сергеева, С. А. Петрова, С. Н. Тюшняков, 2022 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



Aluminium China 2022 — международная выставка алюминиевой промышленности

6–8 июля 2022 г. Шанхай, Китай, Shanghai New International Expo Centre (SNIEC)

Ведущая в Азии платформа для поиска, обучения, создания сетей для всей цепочки алюминиевой промышленности, охватывающая сырье, полуфабрикаты и готовую продукцию для разных отраслей применения алюминия, а также сопутствующее технологическое оборудование, аксессуары, вспомогательные и расходные материалы.

