

К. т. н. М. А. Трубицын<sup>1</sup> (✉), к. т. н. Н. А. Воловичева<sup>1</sup> (✉),  
к. х. н. Л. В. Фурда<sup>1</sup>, В. И. Кузин<sup>2</sup>, к. т. н. Р. В. Зубащенко<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ФГАОУ ВО «Белгородский государственный национальный  
исследовательский университет», Белгород, Россия

<sup>2</sup> ЗАО «ПКФ «НК», г. Старый Оскол, Россия

УДК 546.62-31'171:54.05

## ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПОЛУЧЕНИЯ АКТИВИРОВАННОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ. Часть 1. Методы получения реактивного глинозема

Рассмотрены свойства, методы получения и области применения тонкодисперсного активированного  $\alpha$ -оксида алюминия. Представлена информация о зарубежных и отечественных производителях реактивного глинозема, применяемого в производстве изделий технической керамики и низкоцементных огнеупорных литейных масс. Приведены характеристики реактивных глиноземов, выпускаемых различными компаниями.

**Ключевые слова:** реактивный глинозем, диспергация, гранулометрический состав, медианный размер частиц  $D_{50}$ , низкоцементные огнеупорные литейные массы.

### ВВЕДЕНИЕ

Оксид алюминия может находиться в разных кристаллических модификациях, наиболее термодинамически стабильной является  $\alpha$ -оксид алюминия. Эта модификация  $Al_2O_3$  встречается в форме кристаллов минерала корунда в тригональной сингонии. Кристаллическая решетка корунда состоит из трехвалентных ионов алюминия и двухвалентных ионов кислорода. Ионы кислорода образуют почти гексагональную плотноупакованную структуру с ионами алюминия, заполняющими две трети октаэдрических промежутков [1].

Основные характеристики  $\alpha-Al_2O_3$ : молекулярная масса 101,96 г/моль; плотность 3,99 г/см<sup>3</sup>; температура плавления 2054 °С; предел прочности при изгибе 282 МПа, при сжатии 2550–3100 МПа; модуль упругости 365–393 ГПа; трещиностойкость 3,3–5,0 МПа; твердость по шкале Мооса 9; ТКЛР 7,1–8,3 ppm/K; теплопроводность 36–39 Вт/(м·К); удельное объемное электросопротивление 1012–1018 Ом·см; относительная диэлектрическая проницаемость 8–11,1 [2–4].

Благодаря своим превосходным физико-механическим свойствам и биосовместимости  $\alpha-Al_2O_3$  широко используется для получения им-

плантов, искусственных суставов и микроскальпелей, а также высококачественной оптической керамики, монокристаллического алюмоитриевого граната и лейкосапфира. Последний служит исходным материалом при производстве светодиодов, подложек микросхем и лазерных диодов. Одним из ключевых продуктов на рынке  $\alpha$ -глинозема является оксид алюминия высокой чистоты (high purity alumina). Основное его назначение — производство монокристаллического корунда, который, в свою очередь, применяется во многих областях гражданской и военной техники. В частности, используется в производстве износостойких стекол для авиа- и ракетостроения, для изготовления химически- и температуростойких конструктивных элементов [5, 6].

Важной областью применения  $\alpha$ -глинозема было и остается производство технической и специальной корундовой керамики. Показано [7–9], что снижение температуры спекания при получении плотной корундовой керамики может быть достигнуто за счет увеличения дисперсности частиц исходного порошка, повышения энергии кристаллической решетки, а также при введении модифицирующих добавок. С повышением дисперсности увеличивается площадь контакта частиц, возрастает их суммарная поверхностная энергия. Максимальный размер частиц, способных к активному спеканию, должен быть не более 5 мкм [10]. Наиболее предпочтительным является размер менее 1 мкм. Согласно [9] только при размерах частиц менее 1 мкм поверхностной энергии достаточно для максимального уплотнения материала при температуре обжига



М. А. Трубицын  
E-mail: troubitsin@bsu.edu.ru

Н. А. Воловичева  
E-mail: volovicheva@bsu.edu.ru

1650–1750 °С. Были сформулированы следующие требования к порошкам, используемым для изготовления высококачественной корундовой керамики [8–11]: диапазон дисперсности частиц от 0,5 до 2 мкм, узкое распределение частиц по размерам и сферическая форма частиц, стабильность гранулометрического состава.

Вышеизложенное стало основанием для разработки, организации производства и широкого применения высокодисперсных активированных порошков из  $\alpha$ -глиноземов. В общепринятой англоязычной терминологии название этого продукта — reactive alumina (реактивный глинозем). В реактивном глиноземе материал диспергирован до размера первичных кристаллов (0,5–2 мкм), а значительная доля частиц имеет субмикронный размер, т. е. менее 1 мкм (20–90 %). Такие порошки реактивны в том смысле, что они легко спекаются до максимальной плотности при температурах на 100–200 °С ниже, чем грубодисперсные порошки. Структурная и поверхностная активность реактивных глиноземов определяется дефектностью кристаллического строения, размером и формой частиц, что обуславливает уменьшение энергии активации спекания [12, 13].

В числе ведущих зарубежных компаний, производящих корундовую керамику, а также реактивные глиноземы, следует отметить: Martinswerk GmbH (Германия), KT Refractories и Alberox/Morgan Advanced Ceramics (США), CTI — Ceramica Technica Industria (Франция), Sumitomo Chemical (Япония) и др. Среди российских производителей аналогичной продукции можно выделить НПП «Экон» — занимается подготовкой дисперсных порошков и выпуском на их основе вакуум-плотной корундовой керамики и АО «Поликор» — производит порошки из  $\alpha$ -глинозема ( $D_{90} < 3$  мкм) для изготовления конструкционной керамики [14–16]. Некоторые характеристики реактивных глиноземов для производства корундовой керамики приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, коммерческий реактивный глинозем для корундовой керамики отличается высоким содержанием субмикронных частиц ( $< 1$  мкм). Субмикронные активированные глиноземистые порошки обеспечивают необхо-

димую совокупность технологических и физико-механических свойств разных видов плотной корундовой керамики. Были получены образцы корундовой керамики [17], в которых в качестве реактивного глинозема успешно использовали субмикронные порошки марки MARTOXID MR70 (компания Martinswerk GmbH) с размерами частиц 0,2–0,8 мкм. Изделия получали методом шликерного литья в гипсовые формы с последующей сушкой отливок и их обжигом при 1580 °С. Влажность и относительная вязкость шликера составляла 20, 25, 30 % и 1,8, 1,9 и 3,0 °Е соответственно. Полученные изделия характеризовались практически нулевой открытой пористостью  $P_{отк}$  и кажущейся плотностью  $\rho_{каж}$ , близкой к теоретической (3,9 г/см<sup>3</sup>).

Использование ультрадисперсных глиноземов марок A16 SG и A1000 SG (Almatis GmbH) в сочетании с добавкой дефлокулянтов на основе карбоновой кислоты после обжига при 1580 °С позволило получить особоплотную корундовую керамику с  $\rho_{каж} \sim 3,9$  г/см<sup>3</sup> и  $P_{отк} = 0,8$  % [18]. На основе реактивных глиноземов этой же компании получены корундовые сложнофасонные изделия методом литья под давлением [19]. После обжига в электропечи при 1600 °С образцы, изготовленные на основе порошкового глинозема марки ST 1200 SG, имели следующие характеристики: кажущаяся плотность 3,83 г/см<sup>3</sup>, пористость 3,82 %, предел прочности при сжатии (1030±25) МПа.

Согласно [21–23] порошки реактивного глинозема оказались также весьма эффективными в технологии низкоцементных огнеупорных литейных масс нового поколения. Первым этапом создания таких огнеупорных композитов стала разработка в 70–80-х годах прошлого века низкоцементных литейных масс (LCC — low cement castable), в которых значительная доля кальцийалюминатного цемента заменена на дисперсную матрицу (размер частиц  $< 45$  мкм), которая включала также субмикронные частицы (0,5–1 мкм). Такие дисперсные продукты заполняли пустоты между более крупными зернами, что обеспечивало снижение количества технологической воды затворения при сохранении необходимой подвижности. Основной

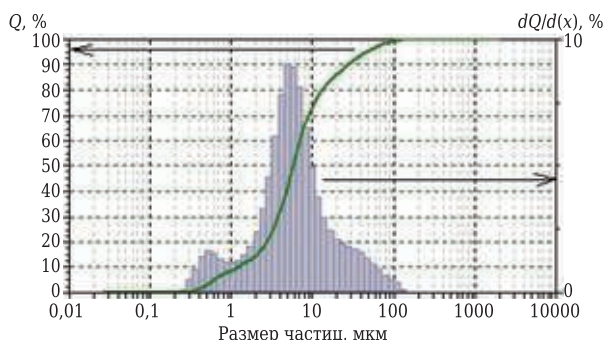
Таблица 1. Реактивный глинозем для производства корундовой керамики, выпускаемый разными производителями

| Марка / производитель              | Массовая доля, %, не более (на прокаленное вещество) |                                |                   | Распределение частиц по размерам, мкм |                 | Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г, не менее |
|------------------------------------|------------------------------------------------------|--------------------------------|-------------------|---------------------------------------|-----------------|---------------------------------------------------|
|                                    | SiO <sub>2</sub>                                     | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> O | D <sub>50</sub>                       | D <sub>90</sub> |                                                   |
| Martoxide MR-70 / Martinswerk GmbH | 0,08                                                 | 0,02                           | 0,10              | Не более 0,8                          | Не более 3,0    | 6,0                                               |
| Martoxide MZS-1 / Martinswerk GmbH | 0,06                                                 | 0,03                           | 0,10              | » » 1,9                               | » » 5,0         | 2,5                                               |
| B1L-4D / KT Refractories           | 0,18                                                 | 0,01                           | 0,05              | 3,0                                   | –               | –                                                 |
| B3M-12D / KT Refractories          | 0,20                                                 | 0,20                           | 0,30              | Не более 1,5                          | –               | –                                                 |
| KC 501 / Sumitomo Chemical         | 0,02                                                 | 0,01                           | 0,45              | » » 1,5                               | –               | 2,0                                               |
| Марка К / АО «Поликор»             | 0,30                                                 | 0,05                           | 0,20              | –                                     | 3,0             | 5,5–7,5                                           |
| Марка К1 / АО «Поликор»            | 0,30                                                 | 0,04                           | 0,20              | –                                     | 3,0             | 5,5–7,5                                           |

дизайн подобных низкоцементных масс заложен в патенте компании Alcoa (Almatis) DE 4125511C2 «Feuerfeste Gießmasse» в 1991 г. [24].

На начальных этапах развития технологии низкоцементных литейных масс в качестве ультрадисперсного компонента матрицы применяли микрокремнезем. Однако результаты последних исследований показали, что введение микрокремнезема в матричные системы в ряде случаев негативно влияет на термомеханические свойства теплотехнических композиционных материалов [25, 26]. Это особенно актуально при изготовлении футеровки ответственного назначения, подверженной воздействию эрозии и механических нагрузок при высоких температурах.

Для устранения этого недостатка в состав низкоцементных огнеупорных масс вместо микрокремнезема начали вводить дисперсный  $\alpha$ -глинозем. Первоначально использовали среднекристаллический кальцинированный оксид алюминия, измельченный до размера частиц менее 45 мкм (325 меш). Авторами настоящей статьи изучены некоторые физико-химические характеристики кальцинированного глинозема марки СТ 9 FC (компания Almatis, Германия). На рис. 1 показаны интегральная кривая и гистограмма распределения частиц по размерам образца этого глинозема. Образец характеризуется бимодальным распределением частиц с



**Рис. 1.** Интегральная кривая и гистограмма распределения частиц по размерам кальцинированного глинозема СТ 9 FC

максимумами в областях 0,4 и 4 мкм. Медианный размер частиц  $D_{50}$  составляет 5,73 мкм, размер частиц фракции  $D_{90}$  достигает 27 мкм. Как следствие, частицы этого материала имеют невысокую удельную поверхность, равную 0,34 м<sup>2</sup>/г.

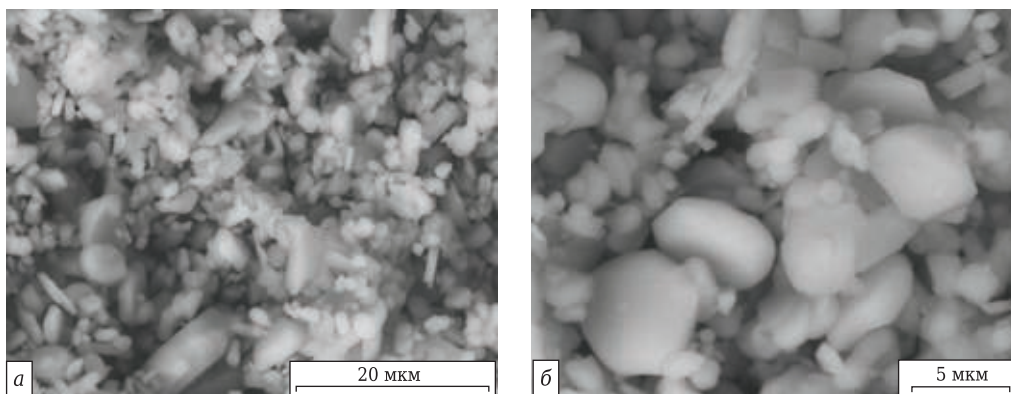
На рис. 2 показаны СЭМ-снимки исследуемого кальцинированного глинозема. Видно, что в кальцинированном глиноземе СТ 9 FC присутствуют как отдельные частицы, так и пористые агломераты, сложенные первичными кристаллами  $Al_2O_3$  размерами от 0,5 до 6 мкм. Наличие избыточной пористости в кальцинированных глиноземах ведет к увеличению доли поглощенной технологической воды затворения, что, в свою очередь, ухудшает текучесть литейных композиций. Вместе с тем в технологии низкоцементных литейных огнеупорных масс нового поколения важнейшей задачей является обеспечение требуемых реотехнологических характеристик при минимальном содержании воды.

В современных технологических решениях в составе низкоцементных литейных композитов сегодня широко используют высокодисперсный активированный  $\alpha$ - $Al_2O_3$  с преобладающим размером частиц 1–2 мкм и содержанием субмикронной фракции до 30 %.

В настоящее время ведущими мировыми производителями тонкодисперсного активированного оксида алюминия для низкоцементных литейных масс являются транснациональные компании Almatis и Nabaltec. Они производят ряд реактивных глиноземов с разным типом распределения минеральных частиц [27, 28]. Среди российских крупнотоннажных производителей реактивного глинозема — Боровичский комбинат огнеупоров (БКО) [29]. В табл. 2 представлена сравнительная характеристика реактивных глиноземов разных производителей.

Представленная продукция отечественного и зарубежного производства, как правило, характеризуется  $D_{50}$  менее 3,0 мкм.

В соответствии с гранулометрическим составом реактивные глиноземы можно разделить на две группы, характеризующиеся мономодальным



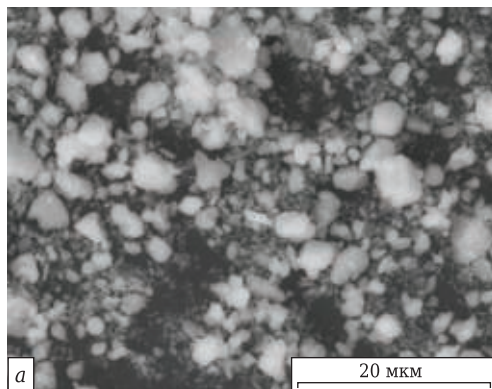
**Рис. 2.** СЭМ-снимки кальцинированного глинозема СТ 9 FC

Таблица 2. Характеристики некоторых марок реактивных глиноземов, выпускаемых разными производителями

| Марка / производитель                       | Массовая доля, %, не более<br>(на прокаленное вещество) |                                |                   | Распределение частиц<br>по размерам, мкм |                 | Удельная<br>поверхность,<br>м <sup>2</sup> /г, не менее |
|---------------------------------------------|---------------------------------------------------------|--------------------------------|-------------------|------------------------------------------|-----------------|---------------------------------------------------------|
|                                             | SiO <sub>2</sub>                                        | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> O | D <sub>50</sub>                          | D <sub>90</sub> |                                                         |
| ГРТ по ТУ 14-194-280-07 с изм. № 1 / АО БКО | 0,05                                                    | 0,1                            | 0,35              | 2,5                                      | 7,5             | 0,85                                                    |
| СТС-20 (мономодальный) / Almatiss           | 0,03                                                    | 0,03                           | 0,12              | 1,8                                      | 4,5             | 2,1                                                     |
| СТС-22 (бимодальный) / Almatiss             | 0,03                                                    | 0,03                           | 0,12              | 1,9                                      | 5,8             | 2,7                                                     |
| NO-625 10 (мономодальный) / Nabaltec        | 0,03                                                    | 0,03                           | 0,12              | 2,5                                      | 7,5             | 1,6                                                     |
| NO-615 30 (бимодальный) / Nabaltec          | 0,05                                                    | 0,03                           | 0,2               | 2,0                                      | 4,6             | 5,0                                                     |

или мультимодальным распределением частиц. Под мультимодальностью понимается характеристика, имеющая более одного максимума на гистограмме распределения частиц по размерам. В качестве примера на рис. 3 показаны полученные авторами настоящей статьи интегральные кривые и гистограммы распределения частиц по размерам двух образцов реактивных глиноземов разных производителей. Для образца реактивного глинозема марки ГРТ (см. рис. 3, а) характерно мономодальное распределение частиц с максимумом 0,4 мкм. Материал характеризуется  $D_{50}$ , равным 2,5 мкм. Содержание субмикронной фракции ( $\leq 1$  мкм) порядка 21 %, удельная поверхность частиц материала 1,1 м<sup>2</sup>/г. Зерновое распределение в образце реактивного глинозема марки СТС-22 (см. рис. 3, б) имеет выраженный бимодальный характер с максимумами 0,4 и 3,0 мкм соответственно;  $D_{50}$  равен 2,2 мкм, содержание субмикронной фракции достигает 30 %. Довольно высокая доля субмикронной фракции определяет развитую удельную поверхность частиц материала, которая составляет 2,3 м<sup>2</sup>/г.

На рис. 4 показаны полученные авторами СЭМ-снимки образца реактивного глинозема СТС-22. На них хорошо видны отдельные кристаллиты размерами от долей до 3–4 мкм, формирующие бимодальный характер гранулометрического состава образца. Следует отметить форму дисперсных частиц  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, составляющих готовый продукт после измельчения. Кристаллиты реактивного оксида алюминия имеют округлую изометричную форму; характерно отсутствие сколов и трещин.



Значительное улучшение зернового распределения может быть достигнуто оптимизацией упаковки частиц за счет использования бимодальных реактивных оксидов алюминия. Это способствует снижению водопотребления и улучшению технологических литейных характеристик, что демонстрирует преимущество бимодальных оксидов алюминия по сравнению с мономодальными. Саморастекающиеся литей-

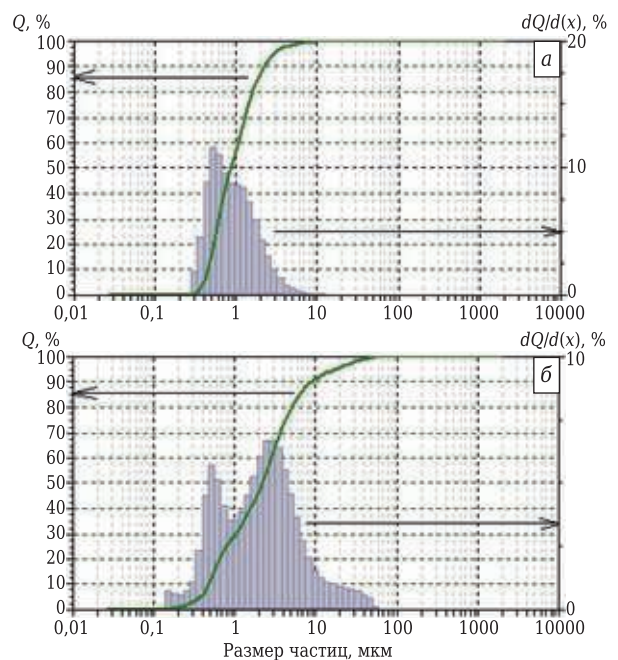


Рис. 3. Интегральная кривая и гистограмма распределения частиц по размерам реактивного глинозема ГРТ (а) и СТС-22 (б)

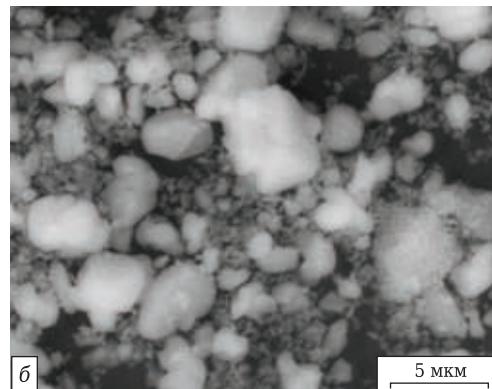


Рис. 4. СЭМ-снимки реактивного глинозема СТС-22

ные массы требуют более значительного количества высокодисперсных частиц в матричной системе, чем вибролитейные. Это достигается путем увеличения доли реактивного глинозема. Тонкоизмельченный (< 20 мкм) табулярный оксид алюминия со средним размером частиц около 3,5 мкм и полифракционным распределением может успешно использоваться в сочетании с би- или мультимодальным реактивным оксидом алюминия для дальнейшей оптимизации упаковки тонких частиц в матрице.

Роль гранулометрического состава матричной составляющей в низкоцементных литейных массах рассмотрена в статье [30], авторы которой исследовали влияние гранулометрического состава матриц, включающих комбинацию дисперсного кальцинированного и реактивного глинозема, на реологические свойства литейных композитов. Показано, что для регулирования реологических свойств таких масс следует учитывать не только  $D_{50}$ , но и полное распределение частиц по фракциям. Бимодальный реактивный глинозем был получен путем совместного сухого помола в шаровой мельнице периодического действия двух оксидов алюминия с размерами монокристаллов 2 и 0,5 мкм соответственно. Выявлено, что использование бимодального реактивного оксида алюминия в составе матричных систем позволяет повысить текучесть, сократить длительность перемешивания и в целом улучшить технологические свойства низкоцементных литейных масс.

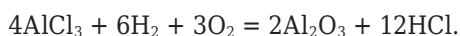
Однако согласно [31] сопоставимая текучесть для мономодального реактивного глинозема марки СТС-20 была получена у суспензий влажностью 15 %, а для мультимодального глинозема марки СТС-30 у суспензий влажностью 17–18 %. Автор [31] объясняет этот факт значительно более высокой дисперсностью мультимодального продукта.

Существенное улучшение реологических характеристик низкоцементных литейных масс на основе дисперсных матриц достигается при введении дефлокулянтов. Как результат, матричные системы смешанного состава, включающие мультимодальный реактивный глинозем в сочетании с современными дефлокулянтами, а соответственно, и низкоцементные литейные смеси приобретают оптимальные технологические свойства.

Реологическое поведение низкоцементных литейных композитов, включающих два варианта бимодального тонкодисперсного  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , рассмотрено в статье [32]. В первом варианте матрицу готовили путем добавления по отдельности двух мономодальных реактивных глиноземов с  $D_{50}$  2,5 и 0,8 мкм соответственно. Во втором варианте использовали предварительно гомогенизированную смесь этих же реактивных глиноземов. Влияние бимодальных матриц, полученных по первому и второму вариантам, на вязкость литейных масс оценивали измерением потребляе-

мой мощности смесителя. Было установлено снижение потребляемой мощности (а косвенно и вязкости) для смесей, приготовленных с использованием предварительно гомогенизированных исходных реактивных глиноземов.

В настоящее время в зависимости от конкретных областей применения используют разные методы получения высокодисперсного реактивного оксида алюминия: гидролиз, золь-гель технологию, гидротермальный и электролитический способы, механохимическое измельчение в высокоэнергетических помольных агрегатах [21, 33, 34]. Так, при пиролизе [33] осуществляют распыление раствора хлорида алюминия в печах при температуре порядка 1000 °С:



Высокодисперсный  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , полученный пиролизом, используется в качестве абразивного материала, а также при производстве конструкционной керамики, вакуумных ламп и др.

Золь-гель технология включает следующие операции: получение водного золя, удаление воды и получение геля, термообработку геля для получения оксида [33]. Этот метод предполагает образование аморфного геля из раствора прекурсора, в качестве которого обычно выступают алкоксиды алюминия. Особенностью оксида алюминия, получаемого таким путем, является субмикронный размер кристаллитов (< 1 мкм). Такие нанопорошки востребованы для производства катализаторов, пористой керамики для фильтров и мембран, биосовместимых материалов и изделий медицинского назначения. В большинстве случаев при получении высокодисперсного оксида алюминия в качестве исходных материалов используют гидроксид алюминия. Однако вышеописанные способы малоприменимы для многотоннажного производства реактивного оксида алюминия.

Для массового производства тонкодисперсного активированного  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  в настоящее время используют, как правило, кальцинированный глинозем. Такой глинозем получают термообработкой (кальцинацией) байеровского гидроксида алюминия от 1300 до 2000 °С [21]. На размеры образующихся кристаллов  $\alpha$ -оксида алюминия влияют как температура, так и скорость кальцинации. Очевидно, что чем выше скорость на-

Таблица 3. Некоторые физико-химические характеристики кальцинированных глиноземов, полученных при разной температуре

| Температура кальцинации, °С | Средний размер первичных кристаллов, мкм | Удельная поверхность (БЭТ), м <sup>2</sup> /г | Содержание $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в продукте, мас. % |
|-----------------------------|------------------------------------------|-----------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| 1250–1350                   | 0,02                                     | 60–80                                         | <50                                                          |
| 1400–1550                   | 0,2                                      | 6–12                                          | 70–90                                                        |
| 1550–1700                   | 2,0                                      | 0,6–0,9                                       | 95–98                                                        |
| 1700–1800                   | 3,0                                      | 0,4–0,7                                       | > 98                                                         |

грева, тем меньше размер зерен первичных кристаллов. В табл. 3 приведена зависимость размера первичных кристаллов и содержания фазы  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  от температуры кальцинации.

Из табл. 3 видно, что чем выше температура кальцинации, тем больше размер плотных первичных кристаллов и содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в  $\alpha$ -форме. Это, в свою очередь, существенно влияет на размолоспособность материала и  $D_{50}$  реактивного глинозема.

При массовом производстве тонкодисперсного активированного оксида алюминия применяют способ сухого или мокрого измельчения глиноземистого сырья до размера первичных кристаллов в помольных агрегатах разного типа: в вибрационных, струйных и вихревых мельницах.

Влияние технологических параметров (количество и размер мелющих тел, частота колебаний) на процесс мокрого измельчения двух видов глинозема в вибрационной мельнице описано в статье [35]. При использовании оптимальных с точки зрения авторов технологических параметров удалось получить порошковый оксид алюминия с  $D_{50}$  3 мкм и  $D_{90}$  порядка 10 мкм при длительности измельчения 60 мин. Однако процесс мокрого измельчения имеет существенный недостаток: получаемые порошки требуют последующего высушивания после измельчения.

Механохимические аспекты процесса сухого измельчения трех типов глиноземистых порошков (со средним размером частиц 0,6, 3,9 и 21,8 мкм) в вибрационной шаровой мельнице в течение 300 ч описаны в статье [36]. Установлено, что уменьшение размера первичных кристаллов приводит к увеличению деформации кристаллической решетки. В частности, равномерное искажение решетки (например, удлинение по оси  $a$ ) в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  наблюдается в процессе истирания.

Вместе с тем одним из наиболее экономичных и распространенных помольных агрегатов являются барабанные шаровые мельницы. Авторами настоящей статьи проведен комплекс научно-экспериментальных исследований, касающихся оптимизации процесса получения активированного  $\alpha$ -оксида алюминия путем сухого измельчения в шаровой мельнице. В результате были получены образцы высокодисперсного глинозема, которые по своим характеристикам не уступают коммерческим аналогам ведущих отечественных и зарубежных производителей:  $D_{50} = 2,2$  мкм,  $D_{90} = 7,1$  мкм,  $S_{уд}$  (БЭТ) = 0,86 м<sup>2</sup>/г, плотность в рыхлом состоянии 0,62 г/см<sup>3</sup>, в уплотненном состоянии 0,88 г/см<sup>3</sup>, угол естественного откоса 73 град, влажность 0,15 мас. %,  $\Delta m_{прк}$  0,32 мас. %. Особое внимание было уделено формированию и количеству субмикронной фракции ( $\leq 1$  мкм), содержание которой в материале составляло 20–25 %. Более подробно результаты экспериментальных исследований будут изложены в последующих публикациях.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Высокодисперсный  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  в настоящее время широко применяется при производстве биосовместимых материалов, светодиодов, подложек микросхем и лазерных диодов и т. д. Основная область использования порошков  $\alpha$ -глинозема — производство технической и специальной корундовой керамики. В последнее время реактивный глинозем успешно используют в технологии низкоцементных огнеупорных литейных масс нового поколения. Введение в их состав тонкодисперсного активированного  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  позволяет существенно снизить долю высокоглиноземистого цемента и количество технологической воды затворения, а также улучшить реологические свойства масс. Однако в продуктах, предлагаемых для низкоцементных литейных масс, не уделяется должного внимания содержанию субмикронной фракции ( $< 1$  мкм), которая существенно влияет на технологические и термические характеристики неформованных огнеупоров. Отечественная многотоннажная продукция аналогичного назначения на российском рынке практически отсутствует. Поэтому научные исследования, направленные на разработку и создание технологий получения тонкодисперсного активированного  $\alpha$ -оксида алюминия, весьма актуальны.

(Продолжение следует)

\*\*\*

*Работа выполнена в НИУ БелГУ при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках соглашения от 14.12.2020 г. № 075-11-2020-038 о реализации комплексного проекта «Создание импортозамещающего производства компонентов матричных систем и теплотехнических композиционных материалов нового поколения на их основе» согласно Постановлению Правительства РФ от 09.04.2010 г. № 218.*

## Библиографический список

1. **Wriedt, H. A.** The Al–O (aluminum–oxygen) system / H. A. Wriedt // Bulletin of alloy phase diagrams. — 1985. — Vol. 6, № 6. — P. 548–553.
2. Springer handbook of condensed matter and materials data ; ed. by W. Martienssen, H. Warlimont. — Berlin : Springer, 2005. — Ch. 3.2. — P. 431–476.
3. **Поваренных, А. С.** Твердость минералов / А. С. Поваренных. — Киев : Изд-во АН УССР, 1963. — 304 с.
4. CRC handbook of chemistry and physics ; ed. by W. M. Haynes ; 97th ed. — Boca Raton : CRC Press, 2017. — P. 12–48.
5. **Penn, S.** Ceramic dielectrics for microwave applications / S. Penn, N. Alford // Handbook of low and high dielectric constant materials and their applications. — San Diego : Academic Press, 1999. — Vol. 2. — P. 493–532.
6. **Абызов, А. М.** Оксид алюминия и алюмооксидная керамика (Обзор). Часть 1. Свойства  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и промышленное производство дисперсного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  / А. М. Абызов // Новые огнеупоры. — 2019. — № 1. — С. 16–23.

7. **Лукин, Е. С.** Прочная керамика на основе оксида алюминия и диоксида циркония / *Е. С. Лукин, Н. А. Попова, Н. И. Здвижкова* // Стекло и керамика. — 1993. — № 9. — С. 25–30.
8. **Смирнов, В. В.** Корундовая керамика с низкой температурой спекания / *В. В. Смирнов, И. В. Сеница* // Огнеупоры. — 1994. — № 10. — С. 7–9.
9. **Кайнарский, И. С.** Корундовые огнеупоры и керамика / *И. С. Кайнарский, Э. В. Дегтярева, И. Г. Орлова*. — М. : Металлургия, 1981. — 168 с.
10. **Беляков, А. В.** Технология конструкционной керамики / *А. В. Беляков* // ВИНТИ. Итоги науки и техники. — 1988. — Т. 1. — С. 2–60.
11. **Антонов, Д. А.** Корундовая керамика для мелющих тел с пониженной температурой спекания / *Д. А. Антонов, С. С. Павлов, Н. А. Макаров* // Современные методы и технологии создания и обработки материалов : материалы XIII Международной научно-технической конференции, 12–14 сентября 2018 г., Минск, 2018 / [Электронный ресурс]. Режим доступа : <https://rep.bntu.by/handle/data/51806>.
12. **Ghose, S.** Effect of reactive alumina on the physico-mechanical properties of refractory castable / *S. Ghose, C. Saigal, A. Maldhure, S. K. Das* // Trans. Ind. Ceram. Soc. — 2013. — Vol. 72, № 2. — P. 113–118.
13. **Hsu, Y. F.** Effects of additives on the densification and microstructural evolution of fine  $Al_2O_3$  powder / *Y. F. Hsu, S. F. Wang, T. W. Cheng* // Mater. Sci. Eng. — 2003. — Vol. 362. — P. 300–308.
14. **Hussey, R. H.** Advanced technical ceramics directory and databook / *R. H. Hussey, J. Wilson*. — London : Chapman and Hall, 1998. — 506 p.
15. **Абызов, А. М.** Оксид алюминия и алюмооксидная керамика (Обзор). Часть 2. Зарубежные производители алюмооксидной керамики. Технологии и исследования в области алюмооксидной керамики / *А. М. Абызов* // Новые огнеупоры. — 2019. — № 2. — С. 13–22.
16. **Абызов, А. М.** Оксид алюминия и алюмооксидная керамика (Обзор). Часть 3. Российские производители алюмооксидной керамики / *А. М. Абызов* // Новые огнеупоры. — 2019. — № 4. — С. 20–28.
17. **Мартыненко, В. В.** Исследование реологических свойств глиноземистых шликеров, содержащих новые диспергирующую и упрочняющую добавки / *В. В. Мартыненко, В. В. Примаченко, К. И. Кущенко* [и др.] // Збірник наукових праць ПАТ «УкрНДІ вогнетривів ім. А. С. Бережного». — 2016. — № 116. — С. 98–109.
18. **Мартыненко, В. В.** Исследование новых видов глиноземов с целью их использования для изготовления высокоогнеупорной особоплотной корундовой керамики методом шликерного литья / *В. В. Мартыненко, В. В. Примаченко, К. И. Кущенко* [и др.] // Збірник наукових праць ПАТ «УкрНДІ вогнетривів ім. А. С. Бережного», 2017. — № 117. — С. 149–159.
19. **Тарасовский, В. П.** Сравнительный анализ свойств порошков оксида алюминия разных марок и керамики на их основе / *В. П. Тарасовский, А. А. Августов, А. Ю. Омаров* [и др.] // Новые огнеупоры. — 2019. — № 2. — С. 40–43.
20. **Комоликов, Ю. И.** Свойства керамики на основе  $Al_2O_3$  с добавкой ультрадисперсного порошка  $Al_2O_3$ , синтезированного электрохимическим способом / *Ю. И. Комоликов, И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной, В. И. Пудов* // Новые огнеупоры. — 2019. — № 7. — С. 28–30.
21. **Gürel, S. Berrin.** Reactive alumina production for the refractory industry / *S. Berrin Gürel, Altun Akin* // Powder Technology. — 2009. — № 196. — P. 115–121.
22. **Schnabel, M.** Benefit of matrix alumina and modern dispersing systems in low cement castables / *M. Schnabel, A. Buhr, R. Kockegety-Lorenz* [et al.] // Interceram — Refractories Manual. — 2014. — Vol. 63, № 6. — P. 281–285.
23. **Samanta, A. K.** Studies on flow behavior of low cement castables in presence of different reactive alumina and microsilica / *A. K. Samanta, S. Satpathy, S. Adak, A. K. Chattopadhyay* // 56th International Colloquium on Refractories «Refractories for Industrials», 2013. — P. 2–6.
24. **Pat. DE4125511C2.** Free-flowing refractory casting compound / *Bugajski M., Moertl G., Hoesler M.* ; 15.09.1994.
25. **Стонис, Р.** Исследование эффекта замены микрокремнезема в составе жаростойкого бетона добавкой на основе метакрилатов / *Р. Стонис, И. Пундиене, В. Антонович* [и др.] // Новые огнеупоры. — 2013. — № 6. — С. 43–48.
26. **Myhre, B.** Microsilica in refractory castables-how does microsilica quality influence performance? / *B. Myhre* // Proc. of 9th Bienial Worldwide Congr. on Refractories, 2005. — P. 1–8.
27. The Nabaltec Company // [Электронный ресурс]. Режим доступа : <https://nabaltec.de/en/company>.
28. Almatiss Premium Alumina // [Электронный ресурс]. Режим доступа : <https://www.almatis.com/market-en/refractories>.
29. АО Боровичский комбинат огнеупоров // [Электронный ресурс]. Режим доступа : <http://aobko.ru/refractories>.
30. **Kiennemann, J.** The role of granulometry and additives in optimising the alumina matrix in low cement castables / *J. Kiennemann, E. Chabas, C. Ulrich, D. Dumont* // Refractories Worldforum. — 2017. — № 9. — P. 77–82.
31. **Пивинский, Ю. Е.** Реология дисперсных систем, ВКВС и керамобетоны. Элементы нанотехнологий в силикатном материаловедении / *Ю. Е. Пивинский*. — СПб. : Политехника, 2012. — 682 с.
32. **Donzen, Ch.** Viscosity changes of an alumina based castable during mixing and the effect of bimodal reactive alumina / *Ch. Donzen, D. Janousch* // Refractories Worldforum. — 2021. — № 3. — P. 32–37.
33. **Khalil, T.** Preparation, characterization and application of alumina powder produced by advanced preparation techniques / *T. Khalil, J. Bossert, A. H. Ashor, F. Abou EL-Nour* // Seventh Conference of Nuclear Science and Applications, Cairo, Egypt, 2000. — P. 510–517.
34. **Reid, C. B.** Study in the mechanical milling of alumina powder / *C. B. Reid, J. Forrester, H. J. Goodshaw, G. J. Suaning* // Ceram. Int. — 2008. — Vol. 34, № 6. — P. 1551–1556.
35. **Wojcik, M. A.** Effect of selected parameters on grinding process of alumina in the rotary-vibration mill / *M. A. Wojcik, T. Gajda, J. Plewa* [et al.] // Fyzykochemiczne Problemy Mineralurgii. — 1997. — № 31. — P. 115–124.
36. **Ban, T.** Mechanochemical effects for some  $Al_2O_3$  powders of dry grinding / *T. Ban, K. Okada, T. Hayashi, N. Otsuka* // J. Mater. Sci. — 1992. — № 27. — P. 465–471. ■

Получено 27.12.2021

© М. А. Трубицын, Н. А. Воловичева, Л. В. Фурда,  
В. И. Кузин, Р. В. Зубащенко, 2022 г.