

МИКРОСТРУКТУРА ПОРОШКОВ ОКСИДА БЕРИЛЛИЯ В ПРОЦЕССЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПЕРЕДЕЛА

Исследованы порошки карбоната и гидроксида бериллия в процессе технологического передела для получения чистого порошка ВеО. Порошки предоставлены Ульбинским металлургическим заводом (Республика Казахстан). Установлено, что кристалличность и морфология порошков оксида бериллия в значительной мере зависят от режимов и типа технологической обработки. Микрофотографии порошков различных партий указывают на генетическую связь их морфологии с типом исходного сырья, что, в свою очередь, может существенно влиять на приготовление шликеров и пресс-масс, на формование, а также на спекание керамических изделий и их свойства.

Ключевые слова: исходное сырье, берилл, вскрытие бериллиевых минералов, гидроксид бериллия, карбонат бериллия, технологический передел, электронно-микроскопическое исследование.

Одной из важнейших задач является повышение качества оксидной бериллиевой керамики, находящей широкое применение в машиностроении, военной и космической промышленности, радиоэлектронных устройствах и других областях современной техники и специального приборостроения [1–5]. Как известно [5, 6], Россия до настоящего времени не имеет собственного достаточно крупного производства изделий из ВеО-керамики. В июле 2015 г. правительство Среднего Урала и ГК «Ростех» заключили соглашение о создании в Свердловской области на базе Малышевского месторождения изумрудов предприятий по производству бериллия, керамики на его основе и огранке изумрудов [7].

Для получения хорошо спеченных керамических изделий на основе оксида бериллия с плотностью, приближающейся к теоретической, имеющих высокие механические и физико-химические свойства, необходимо создать стабильную технологию получения исходных порошков ВеО, при этом необходимо контролировать не только зерновой состав исходных порошков, распределение и влияние примесных фаз, но и форму частиц порошка ВеО — его морфологию. Форма зерен порошка оксида бериллия для изготовления керамических изделий — очень важный критерий и может оказывать существенное влияние на приготовление шликеров и пресс-масс и плотность при спекании, которая тем больше, чем меньше размер зерен и чем ближе их форма к сферической

[1, 8]. Прочность спеченной керамики уменьшается с увеличением размера зерен [1, 9]. В связи с этим особенно актуально тщательное исследование структурных, геометрических и физико-химических свойств порошков ВеО из гидроксида (ГБ) или карбоната (КБ) бериллия, из которых очень часто в процессе вскрытия бериллиевых минералов и применения различных технологических переделов получают чистый порошок ВеО.

В связи с развитием нанотехнологий нами теоретически обоснована технология получения нанопорошка ВеО путем термовакuumного разложения бериллийсодержащих солей, гидроксида или карбоната бериллия [10]. Ранее [11] самосогласованным *ab initio* методами Хартри – Фока и функционала электронной плотности — дискретного варьирования — проведено моделирование атомной структуры и исследованы стабильность, электронное строение и параметры межатомных взаимодействий серии нанокластеров оксида бериллия: Ве₄О₄, Ве₁₂О₁₂, Ве₁₆О₁₆. Теоретически установлено, что кластерообразование в системе Ве–О энергетически выгодно, а наиболее стабильной формой образующихся нанокластеров Ве_nО_n (при $n = 4$) является полиэдрическая (фуллереноподобная). Нагревание образцов порошков ГБ в камере масс-спектрометра показало, что разложение ГБ в вакууме также сопровождается образованием кластеров типа Ве₄О₄. Учитывая высокую токсичность высокодисперсного порошка ВеО (ВеО относится к первому классу опасности), основной проблемой при внедрении термовакuumного метода в промышленность является стопроцентное улавливание наночастиц порошка ВеО в камере в процессе его получения.

Метод получения нанопорошка ВеО и других высокотемпературных оксидов путем лазерной абляции керамики в промышленном



В. С. Кийко
E-mail: v.kijko@mail.ru

масштабе неприемлем, поскольку обладает малой производительностью, составляющей всего 50–80 г в сутки [12]. Работа с нанопорошками BeO требует дальнейшего совершенствования техники и технологии его получения, а также ужесточения требований к защите персонала, что сильно повышает стоимость изделий из BeO-керамики.

Наиболее приемлемыми методами промышленного получения порошка BeO и изделий на его основе являются традиционные, разработанные ранее и используемые несколько десятилетий классические методы получения порошка BeO [1, 2].

Свойства BeO-керамики в значительной степени зависят от физико-химических свойств порошков. Удлиненные микрокристаллы в порошке BeO приводили к заметно выраженной текстуре в структуре керамических изделий, полученных методом экструзии. Степень выраженности текстуры увеличивалась с ростом размера микрокристаллов в порошке. В зависимости от направления нами установлено изменение скорости распространения ультразвука в керамических образцах, имеющих частично текстурированную структуру, связанную с формой микрокристаллов BeO-порошков [13]. Поскольку скорость ультразвука и теплопроводность в BeO-керамике имеют сходные механизмы распространения, обусловленные собственными колебаниями ионов в кристаллической решетке и сильно зависящими от средней длины свободного пробега фононов, то такую аномалию можно ожидать и для изменения теплопроводности в текстурированной керамике [4].

Существует множество технологических схем получения порошков BeO и изделий на его основе [1]. Порошки оксида бериллия, применяемые в производстве керамики в промышленных условиях, обычно получают из технического гидроксида, карбоната или сульфата бериллия, образующихся после вскрытия бериллиевых минералов. Из них путем специальных технологических переделов получают чистые порошки BeO.

В качестве сырья для получения ГБ, КБ и BeO-порошка из них в большинстве случаев используют следующие минералы: берилл $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$, хризоберилл BeAl_2O_4 и фенакит Be_2SiO_4 [14]. На Ульбинском металлургическом заводе (г. Усть-Каменогорск, Республика Казахстан) берилл является основным минералом. Для разложения берилла и получения BeO предложено большое количество разнообразных способов. Он слабо растворим как в кислотах, так и в щелочах. Его можно перевести в раствор лишь после сплавления или спекания с вскрывающими реагентами, например с кремнефторидом натрия, содой, известью [1, 15–18].

Широкое распространение в промышленности получил сульфатный метод вскрытия бе-

рилла с применением комплексных фторидов и метод хлорирования [16, 17]. Исходный тонкоизмельченный берилл обрабатывают щелочами и кислотами. При щелочной обработке берилл плавится с известью во вращающихся плавильных печах. Жидкий расплав гранулируется вливанием в воду и разлагается серной кислотой. При этом BeSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и сульфаты других примесей растворяются и могут быть отфильтрованы от нерастворимой кремниевой кислоты. $\text{Be}(\text{OH})_2$ получают из сульфата бериллия при воздействии аммиаком. Имеющийся в растворе $\text{Al}(\text{OH})_3$ отделяется от $\text{Be}(\text{OH})_2$ обработкой карбонатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ [1, 18].

При кислотной обработке кислым фторидом натрия NaHF_2 смесь тонкоизмельченного берилла (1 часть $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ и 2 части NaHF_2) при добавке воды брикетируют и прокаливают при 873–1073 К. Образующийся BeF_2 выщелачивают и нейтрализуют раствором NaOH . Получившиеся NaHF_2 и $\text{Be}(\text{OH})_2$ разделяют, поскольку гидроксид бериллия выпадает в осадок. $\text{Be}(\text{OH})_2$ после промывки, сушки и прокаливания при 1473 К превращается в тонкокристаллический оксид бериллия [1, 18].

В настоящее время разработан автоклавный метод вскрытия бериллиевых минералов [19, 20].

Приведенными выше способами вскрытия бериллиевых минералов для получения BeO, как правило, получают исходные ГБ или КБ, содержащие значительное количество примесей. В процессе получения порошка BeO производится дополнительная его очистка после прокаливания при различных температурах и применения других технологических операций.

Как установлено, гидроксид бериллия может существовать в трех состояниях: аморфном, кристаллическом $\alpha\text{-Be}(\text{OH})_2$ (метастабильная фаза) и кристаллическом $\beta\text{-Be}(\text{OH})_2$ (стабильном) [21, 22]. Аморфный гидроксид бериллия с переменным количеством воды $\text{Be}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ может переходить в метастабильную α -форму, которая самопроизвольно переходит в кристаллическую β -форму [22]. Свойства и структура гидроксида бериллия в значительной степени определяются условиями его получения. Аморфный $\text{Be}(\text{OH})_2$ особенно химически активен в момент образования. На воздухе при комнатной температуре $\text{Be}(\text{OH})_2$ активно поглощает углекислый газ с образованием основной соли примерного состава $\text{BeCO}_3 \cdot 3\text{Be}(\text{OH})_2$.

Метастабильная фаза, или α -форма $\text{Be}(\text{OH})_2$, получается при старении свежееосажденного аморфного $\text{Be}(\text{OH})_2$. Рентгенофазовый анализ показал, что старение аморфного $\text{Be}(\text{OH})_2$ сопровождается образованием кристаллической структуры [21]. Стабильный $\beta\text{-Be}(\text{OH})_2$ получается несколькими способами. Среди них наиболее известен метод осаждения из раствора BeSO_4 аммиаком и кипячения при pH, равном 7 [22]. При

других условиях осаждается $\alpha\text{-Be(OH)}_2$, который получается в виде аморфного продукта. В результате старения обе формы переходят в $\beta\text{-Be(OH)}_2$.

Карбонат бериллия представляет собой соединение переменного состава, в котором содержится от двух до пяти молекул Be(OH)_2 на каждую молекулу BeCO_3 [23]. Это молярное соотношение может изменяться в зависимости от условий его получения. Поэтому КБ имеет переменный состав $x\text{BeCO}_3 \cdot y\text{Be(OH)}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$. Он рассматривается как твердый раствор нормального карбоната и гидроксида бериллия. Карбонат бериллия получается при пропускании CO_2 через суспензию свежесозданного Be(OH)_2 при различных температурах [22]. Например, при комнатной температуре получается КБ состава $\text{BeCO}_3 \cdot 3\text{Be(OH)}_2$. Поэтому, как будет показано далее, КБ в своем составе имеет большее количество аморфной фазы, чем ГБ.

На Ульяновском металлургическом заводе имеется стандарт предприятия СТП 197-84 на исходный концентрат бериллия, который получают в виде водной пульпы или пасты гидрометаллургическим способом. Согласно СТП 197-84 исходным сырьем для получения ВеО являются:

- концентрат бериллиевый флотационный (ОСТ 95 204-203);
- концентрат бериллиевый рудоразборный (ОСТ 95 37-77);
- отходы бериллиевые (СТП 228-86).

По химическому составу водная пульпа и паста исходного концентрата должны соответствовать следующим нормам на содержание основных примесей по отношению к Ве, мас. %: Fe 1,0, Al 0,8, Ca 0,8, Si 0,8, Cr 0,12. Массовая доля влаги в пасте концентрата бериллия должна быть не более 30 мас. %.

Согласно ТУ 95.143-79 содержание различных примесей в низкообоженном порошке ВеО должно быть не более, мас. %: В $1,0 \cdot 10^{-4}$, Cd $15,0 \cdot 10^{-5}$, Li $7,0 \cdot 10^{-4}$, Mn $36,0 \cdot 10^{-4}$, Ni $36,0 \cdot 10^{-3}$, Fe $6,0 \cdot 10^{-2}$, Ca $5,0 \cdot 10^{-2}$, Si $6,0 \cdot 10^{-2}$, Mg $6,0 \cdot 10^{-2}$, Cu $36,0 \cdot 10^{-4}$, Al $1,0 \cdot 10^{-1}$, Zn $36,0 \cdot 10^{-3}$, Cr $9,0 \cdot 10^{-3}$, Na $36,0 \cdot 10^{-3}$. Удельная поверхность порошка должна находиться в пределах $0,6\text{--}1,5 \text{ м}^2/\text{г}$.

В промышленности широко используется порошок ВеО чистотой 99,9 мас. %. Субмикронный порошок ВеО (со средним размером зерна

в диапазоне 1–2 мкм) используется преимущественно для изготовления ВеО– UO_2 -топливных элементов. Порошок ВеО со средним размером микрокристаллов в диапазоне 2–8 мкм используется для изготовления различных изделий из керамики чистотой от 96 до 99,6 мас. % [1].

На Ульяновском металлургическом заводе (УМЗ) промышленным способом получали порошок оксида бериллия трех сортов:

- технический ВеО (96–98 мас. %) разложением технического ГБ карбонатной очистки [1];
- порошок ВеО высокой чистоты (99,5–99,8 мас. %) ацетатной очистки (пушонка) путем двукратной перегонки основного ацетата бериллия. Основной ацетат, очищенный от примесей, подвергается разложению при 873–973 К с образованием ВеО [1, 24];
- высокообоженный ВеО ацетатной очистки (99,4–99,7 мас. %), который спекается при температуре около 2220 К [24];
- низкообоженный порошок ВеО (Н-4) разложением ГБ щелочной очистки.

Сейчас получают только порошок типа Н-4

В настоящей работе исследованию подвергнуты исходные порошки гидроксида $\beta\text{-Be(OH)}_2$ и карбоната бериллия $x\text{BeCO}_3 \cdot y\text{Be(OH)}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, полученные с УМЗ и подвергшиеся различной технологической обработке для получения чистого низкообоженного порошка ВеО. Основные стадии передела согласно технологической схеме приведены в таблице.

Рентгенофазовые исследования указывают на наличие в исходном сырье (ГБ и КБ) кристаллической структуры, имеющей примитивную ромбическую сингонию с параметрами элементарной ячейки, нм: $a_0 = 0,4614$; $b_0 = 0,6950$; $c_0 = 0,4622 \pm 0,0005$. В ходе технологической операции ВБ-9 (773 К) происходит перестройка ромбической структуры в гексагональную. В процессе термообработки исходных ГБ и КБ при 773 К происходит их дегидратация и разложение с образованием продуктов, изоструктурных с ВеО. Методом протонного магнитного резонанса (ПМР) и рентгеноструктурных исследований установлено существование в процессе дегидратации и разложения ГБ промежуточной оксидно-гидроксидной фазы [25, 26]. Анализ данных ПМР и рентгенографии порошков ГБ и

Основные стадии технологического передела образцов порошков гидроксида и карбоната бериллия

Технологический передел	Вид перерабатываемого оксидного порошка, соответствующий наименованию технологического передела
Исходное сырье (СТП 197-84)	Карбонат или гидроксид бериллия
После начального прокаливания (ВБ-9)	Порошок ВеО после прокаливания исходного сырья при 773 К
Перед выщелачиванием	Порошок ВеО после прокаливания брикетов при 1473 К и измельчения до крупности 0,315 мм (100 %)
После химической очистки и сушки	Порошок ВеО после солянокислой химической очистки и сушки при 773 К
После виброуплотнения (ВМ-50)	Порошок ВеО после виброуплотнения
После просева (ТУ 95.143-79)	Уплотненный порошок ВеО после просеивания через сито с размером ячейки 0,1 мм

КБ после термообработки при 773 К свидетельствует об образовании соединения, занимающего промежуточное положение между ГБ и BeO. Термообработка порошка при 1473 К приводит к получению стабильного соединения α -BeO.

Суммируя полученные результаты рентгенографических исследований, можно утверждать, что «исходное сырье» $x\text{BeCO}_3 \cdot y\text{Be}(\text{OH})_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, полученное по карбонатной технологии, состоит из кристаллической и аморфной фаз. Сравнивая дифрактограммы исходных ГБ и КБ, можно заметить, что в последнем отсутствует кристаллическая фаза BeCO_3 и имеется только фаза $\text{Be}(\text{OH})_2$. Кристаллическая фаза соответствует соединению β -Be(OH)₂. Образцы порошков из ГБ, полученных по щелочной технологии, представляют собой однофазный хорошо закристаллизованный продукт β -Be(OH)₂. Рентгенодифракционные пики порошков КБ после технологической операции ВБ-9 отличались значительной шириной и гораздо меньшей относительной интенсивностью по сравнению с аналогичными пикам порошков ГБ вследствие наличия большего количества аморфной или мелкой фракции микрокристаллов.

Кристаллическая структура порошков из ГБ по данным рентгенографии и электронной микроскопии более совершенна, чем у полученных из КБ.

Морфологию частиц изучали с помощью электронного микроскопа при увеличениях в 4000–30000 раз. Ниже приведены результаты электронно-микроскопических исследований порошков на различных стадиях технологического передела.

ИСХОДНОЕ СЫРЬЕ — ГИДРОКСИД И КАРБОНАТ БЕРИЛЛИЯ

Морфология порошков, полученных из КБ и ГБ, различна. В порошках из исходного КБ преобладает аморфная фаза, в то время как в порошках из ГБ преобладает, наоборот, кристаллическая фаза в форме β -Be(OH)₂ в виде идиоморфных кристаллитов ромбического дипирамидального габитуса, а также параллельных сростков кристаллитов псевдооктаэдрического облика (рис. 1–3). В исходном сырье ГБ отсутствует глобулярная структура с гипидиоморфными выделениями (см. рис. 2, 3).

ПОСЛЕ НАЧАЛЬНОГО ПРОКАЛИВАНИЯ (ВБ-9)

При начальном прокаливании порошков при 773 К происходит разложение исходного сырья с образованием ультрадисперсного порошка BeO. Для образцов из КБ характерно наличие большого количества глобул и присутствие аморфной фазы, последнее не особенно характерно для порошков ГБ, в которых присутствует большое количество

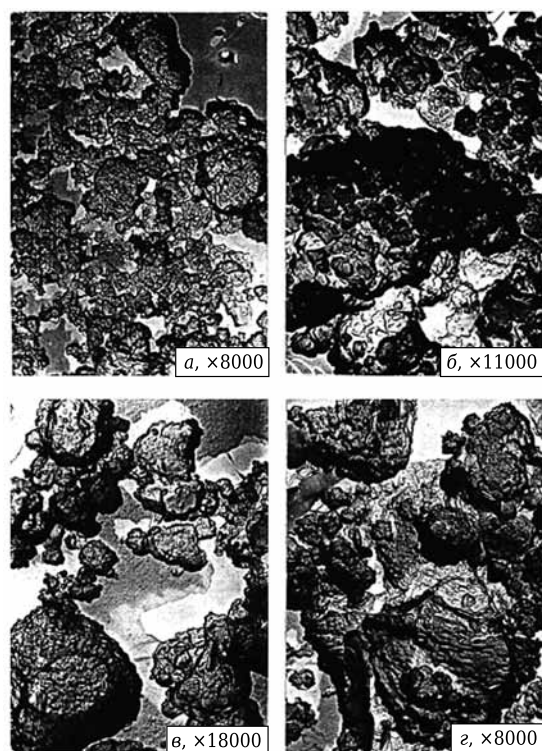


Рис. 1. Микрофотографии порошков исходного сырья в виде карбоната бериллия (различные партии образцов): а, в — глобулярная структура с кристаллическими зародышами; б, з — гипидиоморфные выделения на фоне глобулярной структуры

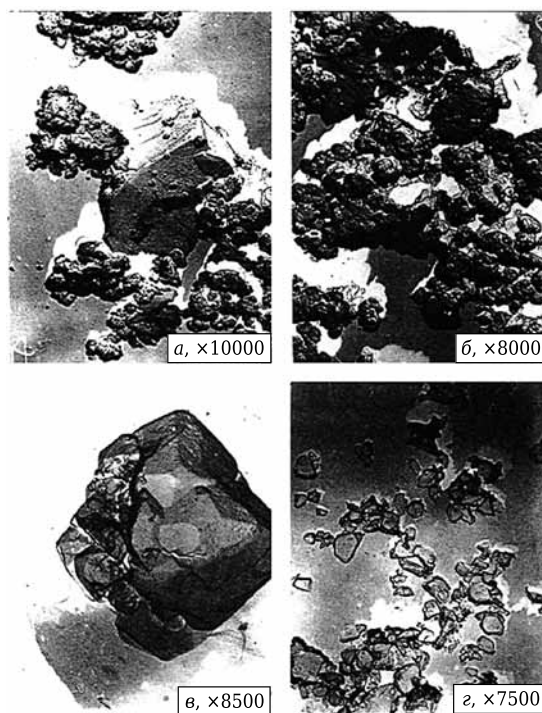


Рис. 2. Микрофотографии порошков карбоната бериллия (а, б) и гидроксида бериллия (в, з): а, б — ксеноморфные выделения; в — параллельные сростки кристаллов псевдооктаэдрического облика; з — гипидиоморфные кристаллиты

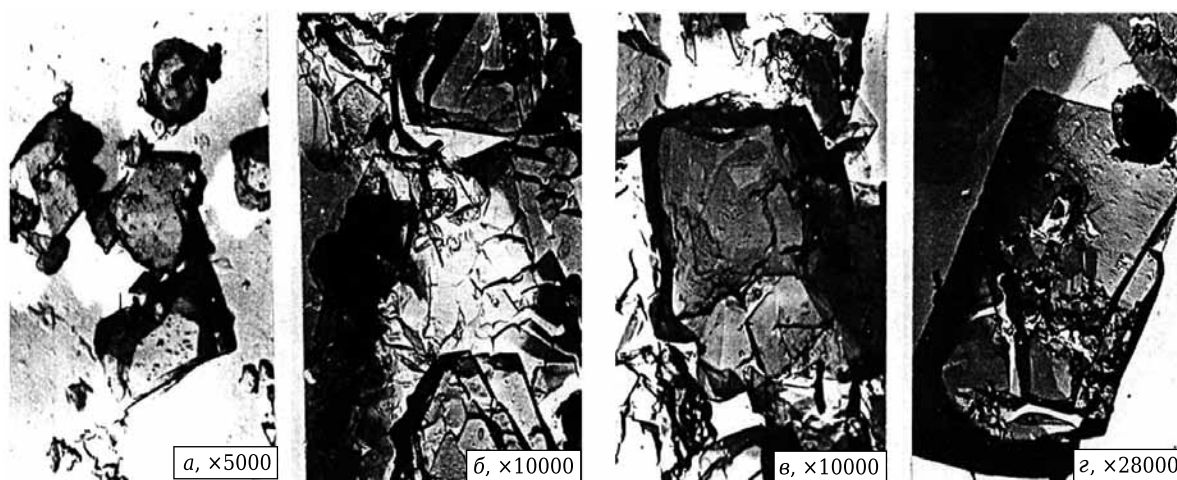


Рис. 3. Микрофотографии порошков исходного сырья в виде гидроксида бериллия: *а* — идиоморфные выделения кристаллитов псевдооктаэдрического облика; *б* — параллельные сростки кристаллитов псевдооктаэдрической формы; *в* — псевдокубические кристаллиты дипирамидального облика; *г* — идиоморфные кристаллиты призматического облика ромбической сингонии искаженного типа

крупных поликристаллов BeO , образующихся в результате прокаливания при 773 К (рис. 4, 5).

ПОСЛЕ ПРОКАЛИВАНИЯ ПРИ 1473 К (ПЕРЕД ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕМ)

Термообработка порошков при 1473 К сопровождается появлением большого количества кристаллитов различного размера и формы (рис. 6). Порошки, полученные из КБ, имеют большое количество сравнительно хорошо сформированных кристаллов гексагональной сингонии в присутствии мелкой фракции сферолитового типа. Для образцов порошков из ГБ наиболее характерны идиоморфные выделения псевдооктаэдрической формы предположительно ромбической сингонии, а также комбинационные кристаллы с формами пинакоида, гексагональной призмы и гексагональной дипирамиды.

ПОСЛЕ ХИМИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ И СУШКИ

Очистку прокаленного при 1473 К порошка BeO осуществляли перемешиванием в растворе 20

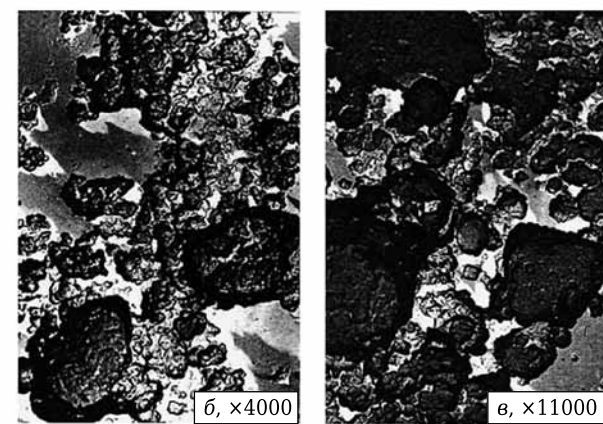


Рис. 4. Микрофотографии порошков карбоната бериллия после начального прокаливания при 773 К: *а-в* — глобулярная структура с гипидиоморфными выделениями

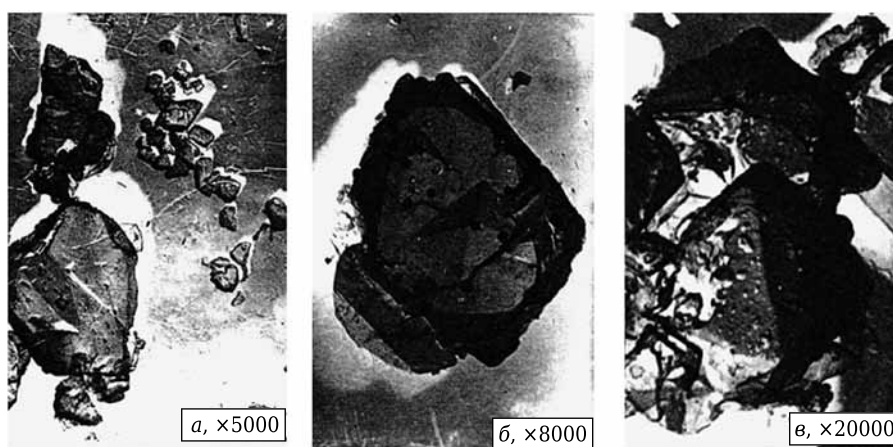


Рис. 5. Микрофотографии порошков гидроксида бериллия после начального прокаливания при 773 К: *а* — идиоморфные выделения псевдокубического (тетрагонального) облика; *б* — параллельные сростки псевдооктаэдрического облика (предположительно ромбической сингонии); *в* — идиоморфные выделения и двойниковые срастания

%-ной соляной кислоты в течение нескольких часов. Очищенный и промытый водой порошок под-

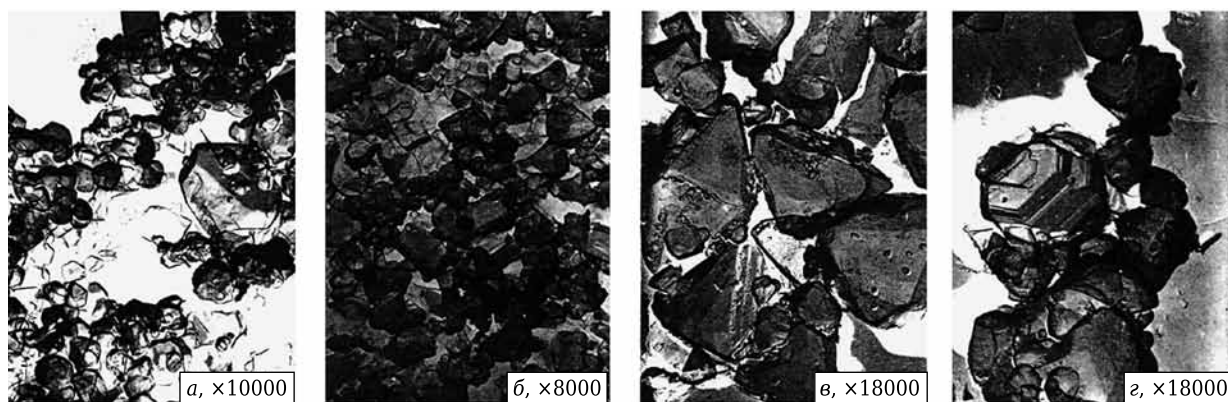


Рис. 6. Микрофотографии порошков оксида бериллия, полученных путем прокалывания при 1470 К карбоната (а, б) и гидроксида (в, з) бериллия: а — сегрегационные выделения сферических кристаллитов; б — гексагональные микрокристаллы и сегрегационные выделения; в — идиоморфные выделения псевдооктаэдрической формы; з — идиоморфные комбинационные микрокристаллы с формой пинакоида гексагональной призмы и гексагональной дипирамиды

вергали сушке при 773 К, затем исследовали микроскопически. Выяснено, что химическая очистка не приводит к каким-либо качественным изменениям в микроструктуре порошков и не отражается на морфологии микрокристаллов ВеО (рис. 7).

ПОСЛЕ ВИБРОУПЛОТНЕНИЯ (ВМ-50)

Порошки ВеО после химической очистки подвергали уплотнению в вибробарабане с шарами из ВеО. При этом микрокристаллы ВеО сцепляются и легче уплотняются. В вибробарабане микрокристаллы ВеО превращаются в мельчайшие гранулы. Виброуплотнение приводит к некоторой диспергации поверхности и созданию большого количества активных поверхностных дефектных центров, которые в последующем могут понижать температуру спекания за счет увеличения реакционной способности порошков.

После виброуплотнения отмечено некоторое увеличение мелкой фракции в порошках, представленных сферическими кристаллитами. В порошках из КБ, как и ранее, преимущественно наблюдаются гипидиоморфные и идиоморфные

микрокристаллы гексагонального облика, а также идиоморфные микрокристаллы псевдогексагонального габитуса. Последние нехарактерны для порошков, полученных из исходного ГБ, которые содержат в гораздо большем количестве идиоморфные микрокристаллы пирамидального и ромбического габитуса. Кроме того, в порошках ВеО из ГБ значительно меньше мелкой фракции. В порошках из КБ наблюдали сегрегационные выделения большого количества сферических и гексагональных кристаллитов. Сегрегации, вероятно, обусловлены силами электростатического происхождения, возникающими в результате деформации поверхности кристаллитов при ударах и раскалывании.

ПОСЛЕ ПРОСЕВА

Если при получении керамических изделий использовать непросеянный порошок ВеО, полученный после термообработки исходного гидроксида или карбоната бериллия с большим разбросом микрокристаллов по размерам, то в них наблюдается колебание плотности и значительные колебания размеров микрокристаллов.

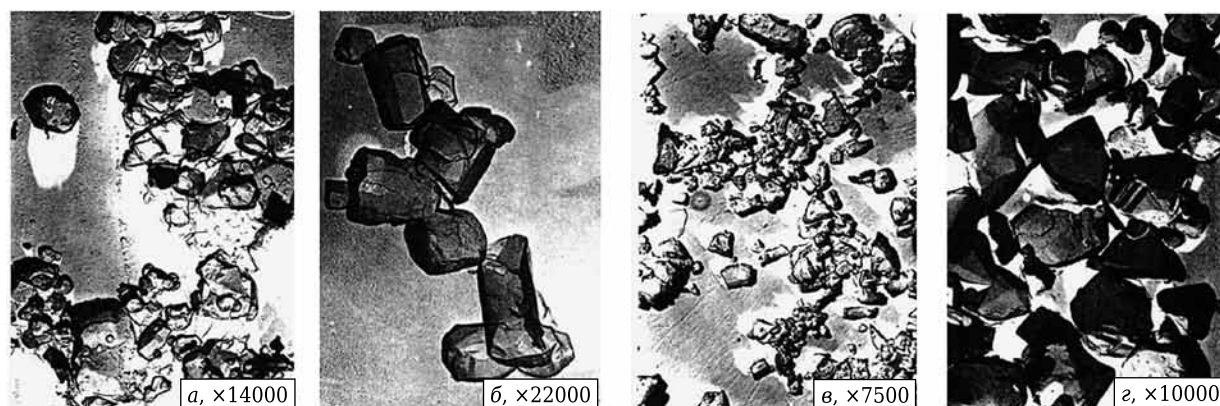


Рис. 7. Микрофотографии порошков оксида бериллия, полученных из карбоната (а, б) и гидроксида (в, з) бериллия и подвергнутых химической очистке и сушке: а, б — идиоморфные выделения гексагонально-призматического облика; в — идиоморфные выделения призматического и изометрического облика; з — изометрические выделения псевдокубического и гексагонального облика

Уплотненный порошок оксида бериллия просеивали через сито с отверстиями 0,1 мм. Порошок ВеО после виброуплотнения под названием низкообожженный порошок Н-4 рассевали на двух ситах на фракции -0,315 мм и от +0,315 до 1 мм. Порошок -0,315 мм поступал на полусухое прессование, фракция +0,315 мм — на приготовление шликера.

Микрофотографии порошков различных партий свидетельствуют о генетической связи их морфологии с типом «исходного сырья» и режимами технологической обработки. Порошки ВеО, полученные из КБ, содержат после просева большее

количество как мелкой фракции, так и сравнительно хорошо сформированных микрокристаллов гексагонально-призматического облика (рис. 8, 9), что отличает их от порошков из ГБ, состоящих преимущественно из микрокристаллов ромбического сингонии в форме ромботетраэдров (рис. 9, 10).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, «исходное сырье» карбонат бериллия состоит из кристаллической и аморфной фаз. Кристаллическая фаза соответствует соединению $\beta\text{-Be}(\text{OH})_2$, для которого определен тип струк-

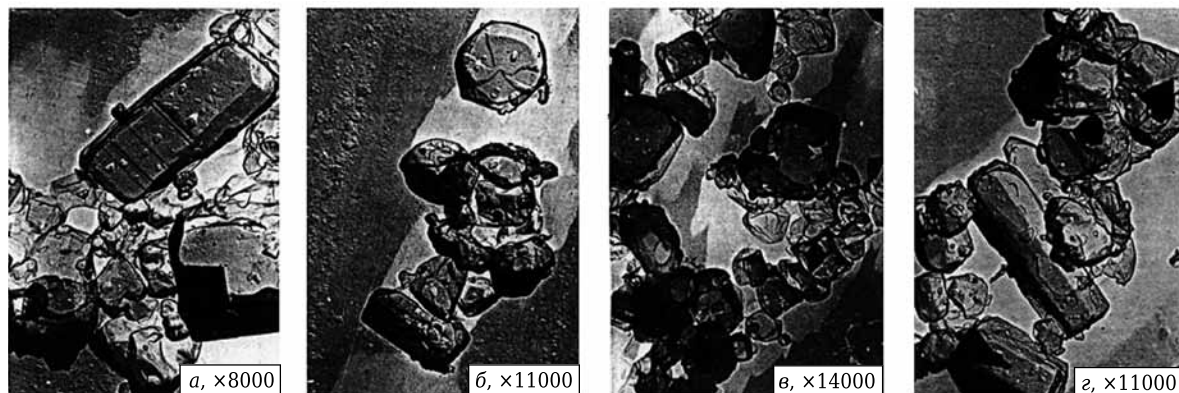


Рис. 8. Микрофотографии порошков оксида бериллия, полученных из карбоната бериллия и подвергнутых просеву: а–г — идиоморфные кристаллы гексагонально-призматического облика

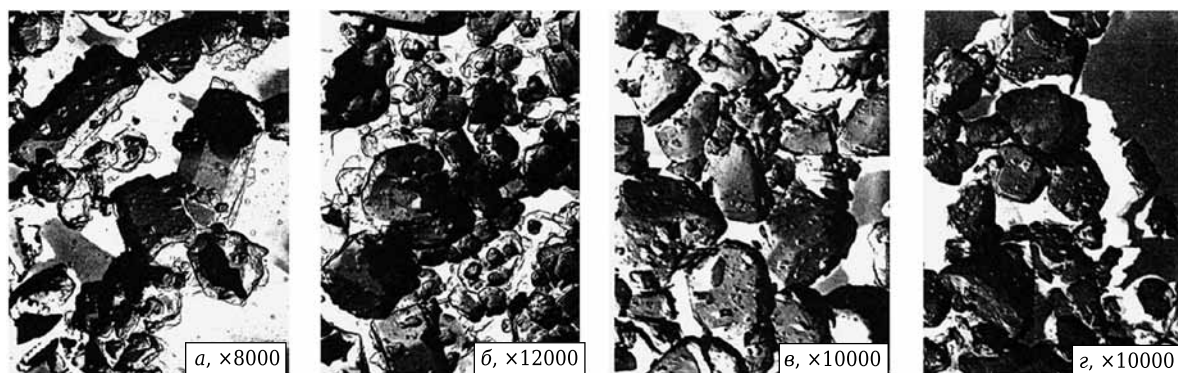


Рис. 9. Микрофотографии порошков оксида бериллия, полученных из карбоната (а, б) и гидроксида (в, з) бериллия и подвергнутых просеву: а, б — идиоморфные микрокристаллы гексагонально-призматического облика; в, з — идиоморфные микрокристаллы ромботетраэдрического облика

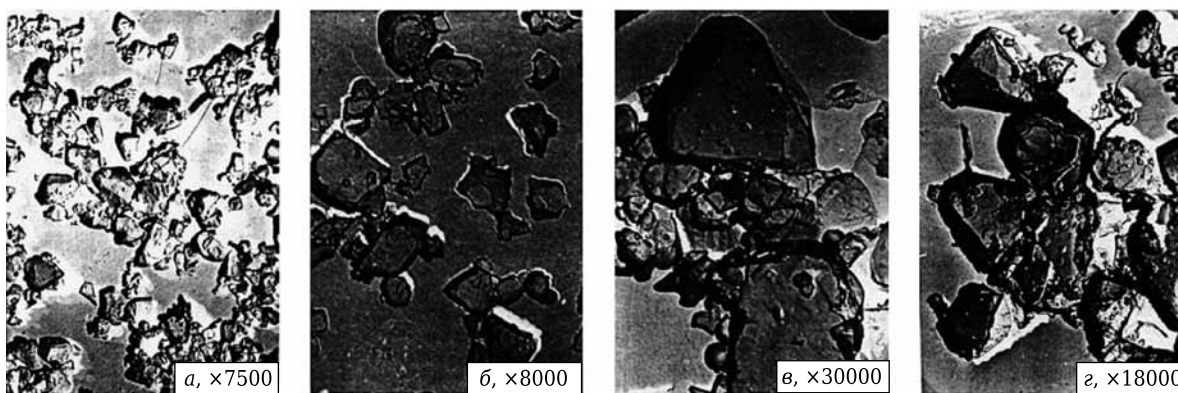


Рис. 10. Микрофотографии порошков оксида бериллия, полученных из гидроксида бериллия и подвергнутых просеву: а–г — идиоморфные изометрические кристаллы ромботетраэдрического облика разной крупности

туры. BeCO_3 имеет аморфный характер. Образцы порошков гидроксида бериллия представляют собой однофазный хорошо закристаллизованный продукт $\beta\text{-Be}(\text{OH})_2$.

В результате проведенных электронно-микроскопических исследований установлено, что кристалличность и морфология порошков оксида бериллия в значительной мере зависят от режимов технологической обработки. Микрофотографии

порошков различных партий указывают на генетическую связь их морфологии с типом исходного сырья — карбоната или гидроксида бериллия, что, в свою очередь, может существенно влиять как на приготовление шликеров и пресс-масс, так и на спекание керамических изделий и их свойства. Тип исходного сырья в основном определяет морфологию кристаллитов порошков BeO , прошедших различные этапы технологической обработки.

Библиографический список

1. **Беляев, Р. А.** Окись бериллия / Р. А. Беляев. — М. : Атомиздат, 1980. — 221 с.
2. **Куйко, В. С.** Керамика на основе оксида бериллия: получение, физико-химические свойства и применение / В. С. Куйко, Ю. Н. Макурин, А. Л. Ивановский. — Екатеринбург : УрО РАН, 2006. — 440 с.
3. **Акишин, Г. П.** Свойства оксидной бериллиевой керамики / Г. П. Акишин, С. К. Турнаев, В. Я. Вайспанур [и др.] // Новые огнеупоры. — 2010. — № 10. — С. 42–47.
4. **Akishin, G. P.** Composition of beryllium oxide ceramics / G. P. Akishin, S. K. Turnaev, V. Ya. Vaispapur [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2011. — Vol. 51, № 5. — P. 377–381.
5. **Куйко, В. С.** Теплопроводность и перспективы применения BeO -керамики в электронной технике / В. С. Куйко, В. Я. Вайспанур // Стекло и керамика. — 2014. — № 11. — С. 12–16.
6. **Куйко, В. С.** Состояние сырьевой базы и необходимость производства в России керамики на основе оксида бериллия / В. С. Куйко // Новые огнеупоры. — 2014. — № 2. — С. 7–11.
7. **Kijko, V. S.** The state of the raw materials base and the need to produce beryllium oxide-based ceramic in Russia / V. S. Kijko // Refractories and Industrial Ceramics. — 2014. — Vol. 55, № 1. — P. 5–9.
8. **Соломатов, С. И.** Как забрать бериллий / С. И. Соломатов // Областная газета (Свердловской обл.). — 2012. — 20 января.
9. В Свердловской области возродят изумрудные гранильни [Электронный ресурс]. Режим доступа : <https://mail.ru/inregions/ural/66economics/22398544/>.
10. **Funston, E. S.** Preparation of high purity BeO Powder / E. S. Funston, W. J. Kirpatrick, P. P. Turner // J. Nucl. Mater. — 1964. — Vol. 11, № 3. — P. 310–319.
11. **Johnson, Ralph E.** Hot-pressing high-density mail grain size Beryllia / Ralph E. Johnson // Amer. Ceram. Soc. Bull. — 1964. — Vol. 43, № 12. — P. 886–888.
12. **Куйко, В. С.** Особенности термовакuumного разложения гидроксида и основного карбоната бериллия / В. С. Куйко, Ю. Н. Макурин, И. Д. Кащеев [и др.] // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. — 1987. — Т. 23, № 12. — С. 2012–2015
13. **Еняшин, А. Н.** Нанокластеры оксида бериллия: квантово-химическое моделирование электронного строения и химической связи / А. Н. Еняшин, Ю. Н. Макурин, А. А. Софронов [и др.] // ЖНХ. — 2004. — Т. 49, № 6. — С. 979–985.
14. **Bagayev, S. N.** Fabrication and optical properties of Y_2O_3 -based ceramics with broad emission bandwidth / S. N. Bagayev, V. V. Osipov, V. A. Shitov [et al.] // J. Europ. Ceram. Soc. — 2012. — Vol. 32. — P. 4257–4262.
15. **Куйко, В. С.** Скорость распространения и поглощение ультразвука в керамиках на основе BeO , Al_2O_3 , ZrO_2 и SiO_2 / В. С. Куйко, Ю. И. Коломиков, Ю. Н. Макурин [и др.] // Неорганические материалы. — 2007. — Т. 43, № 12. — С. 1510–1514.

14. **Buresch, F.** Berylliumoxid - Thoriumoxid und Zirkondioxid - Keramiken / F. Buresch // Radex Rundschau. — 1983. — № 1/2. — S. 133–145.
15. **Коленкова, М. А.** Металлургия рассеянных и легких редких металлов / М. А. Коленкова, О. Е. Крейн. — М. : Metallurgia, 1977. — С. 326–340.
16. **Зеликман, А. Н.** Металлургия редких металлов / А. Н. Зеликман, Г. А. Меерсон. — М. : Metallurgia, 1983. — С. 552, 553.
17. **Дарвин, Дж.** Бериллий / Дж. Дарвин, Дж. Баддери ; пер. с англ. — М. : Изд-во иностр. лит., 1962. — 167 с.
18. **Палацкий, А.** Техническая керамика / А. Палацкий ; пер. с нем. М. Л. Миркина ; под ред. П. О. Грибовского. — М. – Л. : Госэнергоиздат, 1959. — 176 с.
19. **Михайлов, Ю. М.** Новые направления в технологии первичной переработки бериллиевого сырья / Ю. М. Михайлов, В. А. Пчёлкин, Ю. И. Остроушко [и др.] // Стратегия использования и развития минерально-сырьевой базы редких металлов России в XXI веке // Минеральное сырье (ВИМС). — 2000. — Т. II, № 7. — С. 138–145.
20. **Журкова, З. А.** Физико-химические основы комплексной переработки флюорит-бериллиевых концентратов / З. А. Журкова, Г. И. Костенко // Стратегия использования и развития минерально-сырьевой базы редких металлов России в XXI веке // Минеральное сырье (ВИМС). — 2000. — Т. II, № 7. — С. 89–93.
21. **Коленкова, Р. М.** Изучение физико-химических свойств гидроокиси бериллия / Р. М. Коленкова, Т. Д. Блистанова, Р. М. Бакашева [и др.] // Изв. вузов. Цветная металлургия. — 1973. — № 4. — С. 82–85.
22. **Блешинский, С. В.** Химия бериллия / С. В. Блешинский, В. Ф. Абрамова, И. Г. Дружинин. — Фрунзе : АН Кирг. ССР, 1955. — 201 с.
23. **Эверест, Д.** Химия бериллия / Д. Эверест. — М. : Химия, 1968. — 294 с.
24. **Балкевич, В. Л.** Техническая керамика / В. Л. Балкевич. — М. : Стройиздат, 1984. — 256 с.
25. **Плетнев, Р. Н.** Протонный магнитный резонанс в гидроксида бериллия и продуктах его термического разложения / Р. Н. Плетнев, В. С. Куйко, А. А. Непряхин [и др.] // Сб. тр. 7-го Междунар. симпоз. «Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах» ОМА-2004. ISBN № 5-8480-0449-8. Сочи, 2004. — С. 133–135.
26. **Плетнев, Р. Н.** Протонный магнитный резонанс и состояние водорода в гидроксида бериллия / Р. Н. Плетнев, В. С. Куйко, Ю. Н. Макурин [и др.] // Новые огнеупоры. — 2005. — № 7. — С. 39–41.
27. **Pletnev, R. N.** Proton magnetic resonance and the state of hydrogen in beryllium hydroxide / R. N. Pletnev, V. S. Kijko, Yu. N. Makurin [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2005. — Vol. 46, № 4. — P. 273–275. ■

Получено 12.09.15
© В. С. Куйко, 2015 г.