

УДК 662.74:661.55

ОТХОДЫ ДОБЫЧИ И ОБОГАЩЕНИЯ УГЛЕЙ – ПЕРСПЕКТИВНОЕ СЫРЬЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЖАРОПРОЧНОЙ, ЖАРОСТОЙКОЙ β -СИАЛОНОВОЙ КЕРАМИКИ

© 2019 г. Л. А. Кост^{1,*}, Л. Н. Лебедева¹, М. Я. Шпирт^{1,**}

¹ ФГУП Институт горючих ископаемых – научно-технический центр по комплексной переработке твердых горючих ископаемых (ФГУП ИГИ), 119071 Москва, Россия

*e-mail: lyudmilakost@rambler.ru

**e-mail: Shpirt@yandex.ru

Поступила в редакцию 29.04.2019 г.

После доработки 22.05.2019 г.

Принята к публикации 03.06.2019 г.

В Институте горючих ископаемых (ИГИ) впервые в мире были получены сиалоны β - и 15R-структур из отходов добычи и обогащения углей (углистых пород). Керамика на основе порошка β -сиалона из углистой породы, изготовленная компрессионным спеканием, обладала повышенной, по сравнению с известными аналогами, устойчивостью к растрескиванию даже при нагревании в потоке плазмы при 2000°C. При этом другие характеристики керамики, такие, как прочность, термический коэффициент линейного расширения (ТКЛР) и др., также находятся в приемлемом интервале показателей для подобных материалов, а натурные изделия сложной конфигурации выдержали испытания при температурах до 1420–1450°C без разрушения и растрескивания, что демонстрирует возможность использования углистых пород определенного состава как сырья для получения жаропрочной и жаростойкой нитридной керамики на основе β -сиалона. Приведены технические требования к составу углистых пород, пригодных для получения β -сиалона, выявленные в процессе исследования, а также некоторые технические характеристики β - и 15R-сиалоновой керамики, полученной из углистых пород.

Ключевые слова: углистая порода, отходы добычи и обогащения углей, термообработка, восстановление-азотирование, спекание, сиалон, жаростойкая и жаропрочная керамика

DOI: 10.1134/S0023117719060045

В начале 70-х годов в Англии, Японии и США из смеси порошков β -нитрида кремния и оксида алюминия путем горячего прессования была синтезирована новая разновидность керамических материалов – сиалоны, обладающие таким комплексом свойств, который позволял рассматривать их для производства конструкционной керамики [1–3]. Керамика из сиалона сохраняет все положительные качества материалов из нитрида кремния, но выгодно отличается от последнего тем, что легче спекается [4]. Синтез β -сиалонов осуществлялся горячим прессованием при 1700–1850°C смеси β -Si₃N₄ и Al₂O₃, позднее для улучшения спекания и повышения жаростойкости керамики, в частности устойчивости к растрескиванию, в смесь дополнительно вводили различные добавки, например Y₂O₃ [5] и ZrN повышающие твердость по Виккерсу до 16.16 ГПа [6]. Зарубежными исследователями установлено, что к β -сиалонам относятся твердые растворы оксида алюминия в нитриде кремния, которые описыва-

ются общей формулой Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z} при значениях z в интервале 1.0–4.2 [7]. Сиалоны на основе структуры β -Si₃N₄ были названы β -сиалонами, а на основе структуры AlN – 15R-сиалонами. Позднее появились α -сиалоны, 12H-, 21R- и др. [8].

Изучив имеющийся опыт, в ИГИ впервые предложили использовать каолинитсодержащие отходы добычи и обогащения углей для получения нитридсодержащих порошков – сиалонов [9], с последующим их спеканием для изготовления жаропрочных и жаростойких керамических материалов [10]. В 2015 г. китайские исследователи подтвердили возможность использования углистых пород для получения β -сиалона, однако они добавляли к породе кокс и полученный материал был более неоднородным, чем изготовленный в ИГИ. Пористость получаемых китайскими исследователями керамических материалов составляла 9–10%, по сравнению с 3–5%, полученными в ИГИ, а прочность при изгибе при 20°C была для их лучших образцов в 5 раз ниже, чем в

Таблица 1. Физико-химические характеристики сиалоновой керамики, полученной из углистой породы и каолинита

Исходное сырье для получения сиалоновой керамики	Содержание азота, мас. %	$T_{\text{сп}}, ^\circ\text{C}$	Плотность, $\rho, \text{г/см}^3$	$\sigma_{\text{изг}}, \text{МПа}$	
				20 $^\circ\text{C}$	1400 $^\circ\text{C}$
Сиалоновые порошки из углистой породы, ИГИ	24.1	1600–1650	2.80	160–180	60–64
Сиалоновые порошки из каолиновой глины [13]	22.0	1600–1630	2.75	65–73	Нет данных
Сиалоновые порошки из углистой породы [11]	Нет данных	1500–1600	2.26	38.1	5.4

наших работах, не говоря уже о высокотемпературной прочности (табл. 1). Вместе с тем полученная в Китае из углистых пород сиалоновая керамика достаточно жаростойка и выдерживает температуру 1700 $^\circ\text{C}$. Проводя исследования по шести проектам в рамках *National High Technology Research and Development Program*, китайские исследователи вышли на создание опытного завода по получению огнеупорного кирпича при выплавке железа на основе сиалона из углистых пород, взамен карбида кремния [11]. В России программы по получению жаропрочной и жаростойкой керамики не существуют.

Исследования были продолжены на Жилевской ОПОФ с целью выбора наиболее перспективных отходов добычи и обогащения углей (углистых пород) и изучения свойств получаемых сиалоновых керамических материалов и изделий из них.

Углистые каолиновые породы выгодно отличаются от другого сырья тем, что не требуют затрат на добычу, так как попутно извлекаются на поверхность вместе с добываемым углем, и подлежат вывозу в отвал. Они одновременно содержат и необходимый алюмосиликатный компонент, и восстановитель, поэтому исключается расходование специального минерального сырья и дефицитных восстановителей, как, например, для получения нитридов кремния и алюминия или оксида алюминия, традиционно применяемых при синтезе сиалонов. Наличие органоминеральных сростков, т.е. природной тесной связи между минеральными и органическими составляющими углистых пород, значительно сокращает продолжительность процесса азотирования, что при соответствующей организации производства позволяет сократить энергозатраты при получении сиалонов, по сравнению с другими видами сырья. Кроме того, наличие некоторых микроэлементов повышает жаростойкость керамики, в том числе устойчивость к растрескиванию, за счет улучшения спекания и повышения ее “вяз-

кости”. Однако, как показал обзор литературных данных и собственные исследования по изучению свойств керамических материалов из сиалона, для углистых пород как исходного сырья необходимо вводить ограничения по содержанию тех примесей, которые могут стать причиной снижения жаропрочности, а именно: соединений железа, кальция и магния.

В результате проведенных исследований было установлено, что пригодными для получения сиалонсодержащих порошков, используемых в дальнейшем для изготовления жаропрочной и жаростойкой керамики, являются углеотходы отвечающие следующим требованиям:

технический анализ породы должен соответствовать следующим нормам, мас. %:

$$A^d - 60-68; \quad C^a - 25-28;$$

$$W^a \leq 10, \quad V^a \leq 12-14;$$

содержание в золе, мас. %:

$$\text{SiO}_2 - 60-65, \quad \text{Al}_2\text{O}_3 - 28-38,$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{CaO} < 5 \text{ (при CaO} < 2\text{)}.$$

При этом излишки соединений железа, если они представлены в породе сидеритом, можно извлечь по технологии ИГИ [12].

Попытка использования золошлаковых отходов (ЗШО) для получения сиалоновых порошков показала, что количество связанного азота в продуктах, полученных при тех же условиях, что и при азотировании углистой породы, не превышает 4–6 мас. %. К ЗШО предварительно добавляли сажу, чтобы соотношение в шихте $\text{C} : \text{SiO}_2$ составляло 2.0–2.5, т.е. было таким же, как в шихте из углистой породы. Однако результаты по связыванию азота ЗШО оказались неудовлетворительными при всех изотермических выдержках (от 2 до 12 ч). Повышение температуры процесса восстановления–азотирования ЗШО до 1650–1700 $^\circ\text{C}$ не привело к увеличению количества связанного азота.

Таблица 2. Состав продуктов (сиалоновых порошков) термообработки шихты из каолинитсодержащей углистой породы в потоке азота при 1400–1450°C в зависимости от времени изотермической выдержки

Образец	Время изотермической выдержки, ч	Содержание основных элементов в золе, мас. %						Результаты ИКС- и РФА-анализов образца
		N	Al	Si	Fe	Ca	Mg	
1	0.5	6.4	16.3	29.1	1.8	0.3	0.2	Муллит (много), C (много), α-SiC (V) (не очень много), Si ₂ ON ₂ (мало), Si _{5,39} Al _{0,61} O _{0,61} N _{7,39} (мало)
2	1.0	7.4	16.3	29.9	1.9	0.3	0.2	Муллит, Si ₂ ON ₂ (больше), β-Si ₃ N ₄ , возможен α-SiC (V), Si ₅ AlON ₇ (мало)
3	1.5	13.0	17.1	34.5	2.4	0.4	0.2	Муллит (мало), Si ₅ AlON ₇ (мало) в смеси с β-Si ₃ N ₄ , α-SiC (V) (возможен), AlN (следы)
4	2.0	20.3	20.1	35.0	2.4	0.3	0.2	Si _{3,55} Al _{2,45} O _{2,45} N _{5,55} в смеси с β-Si ₃ N ₄ и α-Al ₂ O ₃ , α-SiC (V) (следы), AlN (следы), муллит (мало)
5	3.0	21.9	20.3	35.2	2.0	0.3	0.2	Si _{3,55} Al _{2,45} O _{2,45} N _{5,55} в смеси с β-Si ₃ N ₄ и α-Al ₂ O ₃ , α-SiC (V) (следы), AlN (следы), муллит (мало)
6	6.0	25.2	20.6	35.5	1.8	0.2	0.2	Si _{3,6} Al _{2,4} O _{2,4} N _{5,6} в смеси с β-Si ₃ N ₄ , α-Al ₂ O ₃ , 15 R- сиалон (следы), α-SiC (V) (следы)
7	12	28.2	21.2	37.0	2.0	0.2	0.2	15 R- сиалон, Si _{4,1} Al _{1,9} O _{1,9} N _{6,1} в смеси с β-Si ₃ N ₄ , AlN, α-SiC (V) (следы)

Таким образом, эти эксперименты явились еще одним косвенным подтверждением наличия органоминеральных сростков в углистой породе и, как следствие, тесной связи между органической и минеральной составляющими, что способствует повышению эффективности процесса восстановления–азотирования, приводящего к получению продукта-порошка преимущественно сиалонового состава. В Испании [13] подобные сиалонсодержащие порошки из каолиновой глины и сажи были получены после 22–24-часовой изотермической выдержки, а свойства керамики, полученной компрессионным спеканием из сиалоновых порошков, полученных в ИГИ, оказались более приемлемыми и по плотности, и по прочности (табл. 1).

Как видно из приведенных требований к составу углистой породы, для приготовления шихты может использоваться углистая порода с содержанием отдельных элементов в определенном интервале. Это связано с тем, что, как было показано в [10], изготовление сиалоновой керамики происходит в две стадии: первая – получение порошка β-сиалона в смеси с β-Si₃N₄ и α-Al₂O₃ при термообработке углистой породы в токе азота, вторая – дополнительное их образование в про-

цессе спекания из полученных на первой стадии нитрида кремния и оксида алюминия.

Процесс получения сиалонов, разработанный в ИГИ, заключался в следующем. Из измельченной углистой породы указанного состава и изготовленного из нее же аглопорита (пористого продукта термообработки углистой породы в токе воздуха) с соблюдением соотношения C : SiO₂ = = 2.0–2.5 в шихте получали гранулы размером 3–7 мм [14]. Синтез сиалоновых порошков из указанной шихты осуществляли выдержкой при температуре 1400–1450°C в течение 0.5–12 ч, в вертикальной проточной печи типа Таммана с трубчатым графитовым нагревателем в токе азота, проходящем через шихту. В результате были получены сиалоновые порошки, состав которых приведен в табл. 2.

Химический и вещественный состав полученных порошков, включая химические формулы сиалонов, определены с помощью ИКС-спектрального анализа на спектрофотометре UR-4250 фирмы “Бекман” в области 300–1300 см⁻¹ в таблетках из CsI [7], рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН 2.0 на CuKα-излучении с Ni-фильтрами и химического анализа. Идентификацию проводили по известным спра-

Таблица 3. Химический состав продуктов азотирования каолинитсодержащей углистой породы, полученных при 1600–1650°C в течение 4 ч

Образец	Содержание связанного N, мас. %	Содержание основных элементов в пересчете на оксиды, мас. %				
		Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
Средняя проба	20.3	45.9	71.3	5.3	0.6	Нет данных
Светлая	14.1	91.0	16.7	6.3	0.7	0.5
Темная	21.3	34.9	79.8	3.0	0.7	0.3

вочным и опубликованным литературным данным.

Следует отметить, что кроме указанных в табл. 2 химических элементов в состав полученных порошков входили также углерод и кислород, суммарное содержание которых уменьшалось в процессе восстановления–азотирования. В продукте после 6-часовой выдержки содержание углерода обычно менее 1 мас. %, по расчетным данным содержание остаточного углерода может составлять 0.04 мас. %.

Изучение вещественного состава продуктов термообработки после каждой изотермической выдержки показало (табл. 2), что процесс восстановления–азотирования идет через ряд последовательных и параллельных реакций и на начальных стадиях образуется ряд соединений, отсутствующих в конечном продукте. Исследование продуктов методом РФА свидетельствует, что они являются сложными по составу и кроме кристаллических, содержат рентгеноаморфные составляющие, так как на дифрактограммах отмечается значительный фон, причем с уменьшением продолжительности обработки он возрастает, поэтому для исследования вещественного состава продуктов и уточнения преобразований, происходящих в аморфной фазе, использовали также ИКС. Дифрактограммы продуктов после 3- и 6-часовой термообработки показывают, что изучаемые образцы очень близки по составу, однако продукт после 6-часовой обработки с содержанием связанного азота 24–25% оказался наиболее приемлемым для получения жаропрочной и жаростойкой керамики. Продукты после 12-часовой термообработки с содержанием азота около 28% близки по вещественному составу к порошкам, полученным при 1600–1650°C (выдержка 3 ч). В них кроме сиалонов на основе β -Si₃N₄ в значительной степени присутствуют сиалоны более совершенной структуры на основе решетки β -Si₃N₄ и сиалон 15R-структуры, т.е. на основе структуры

нитрида алюминия. Эти образцы наиболее неоднородные. Увеличение времени изотермической выдержки свыше 3 ч при 1600–1650°C приводит к получению еще более неоднородных продуктов, визуально наблюдается расслоение гранул: можно выделить более светлую, почти белую часть, которой эти гранулы покрыты, и внутреннюю – темную. Была проанализирована средняя проба и каждая часть гранул в отдельности (результаты приведены в табл. 3).

Дальнейшее увеличение времени изотермической выдержки приводит к смещению белой части материала ближе к центру. Как видно из приведенных в табл. 3 данных, соединения кремния в этих условиях удаляются из материала с поверхностной части гранул, вероятно, в виде SiO и идет разделение соединений кремния и алюминия, т.е. таким образом можно получать концентраты соединений алюминия. Получить из этих порошков плотную керамику с приемлемым комплексом свойств в выбранных условиях не удалось.

Силовую керамику из сиалонсодержащих порошков составов Si_{3,6}Al_{2,4}O_{2,4}N_{5,6} и Si_{3,2}Al_{2,8}O_{2,8}N_{5,2} с примесью β -Si₃N₄, α -Al₂O₃ получали горячим прессованием при 1700°C и компрессионным спеканием при 1650–1700°C. Пористость керамики, полученной горячим прессованием, составляла 30–36%, прочность ее была низкой (до 30 МПа при 20°C), возможно, это связано с тем, что время изотермической выдержки было недостаточным для образования “вторичных” сиалонов.

По методике компрессионного спекания образцов нитридной керамики из порошков β -Si₃N₄ готовили керамику из сиалоновых порошков указанного выше состава, полученных из углистой породы. Процесс спекания осуществлялся при 1650–1700°C, давлении азота 0.8 МПа с изотермической выдержкой в течение 2 ч. Сиалонсодержащие порошки, полученные в результате азотирования породы при 1400–1450°C, содержат зерна сиалона Si_{3,6}Al_{2,4}O_{2,4}N_{5,6} и Si_{3,2}Al_{2,8}O_{2,8}N_{5,2} и при-

Таблица 4. Характеристики образцов керамических материалов из β -сиалонов

Образец	Пористость, %	Плотность (кг/м ³ × 10 ³)	Прочность при изгибе, $\sigma_{изг}$, МПа		Твердость по Виккерсу, ГПа	ТКЛР, ×10 ⁶ /град в интервале 20–700°C	Максимальная температура использования, °C
			20°C	1400°C			
β -сиалон ($z = 2.4$) ИГИ на основе углистой породы	3.0	2.82	160–180	80	12	3.1	2000
Огнеупорный материал из сиалонов на основе углистой породы [11]	9.9	2.26	38	5.4	н/д	н/д	1700
β -сиалон ($z = 2$) [15]	0.47	3.06	–	–	–	3.62	–
β -сиалон ($z = 4$) [15]	0.04	3.07	266		14	3.7	1300

меси в виде β - Si_3N_4 и α - Al_2O_3 , и при получении из этих порошков керамических материалов путем спекания эти зерна “сшиваются” за счет образования дополнительного сиалона из указанных примесей. Образование “вторичного” сиалона может происходить не только в системах $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AlN}$, но и в более сложных, включающих оксиды других металлов, облегчающих спекание [5, 6].

Из сиалоновых порошков с содержанием связанного азота 24–25 мас. %, кроме образцов керамических материалов, были изготовлены и различные изделия.

В табл. 4 приведены характеристики полученного в ИГИ технического керамического материала на основе углистой породы и их зарубежные аналоги, изготовленные из смеси нитрида кремния и оксида алюминия.

Изделия сложной конфигурации, полученные из сиалона ИГИ, прошли испытания на специальных стендах при температурах 1000–1420°C, соответствующих температурам эксплуатации натуральных изделий в условиях жестких термоциклических нагрузок без проявления каких-либо дефектов и разрушения. Изделия также показали высокую стойкость к эрозионному износу в высокоскоростном потоке газа. Образцы керамики прошли испытание на плазменном газодинамическом стенде при 2000°C. Повышение температуры до 2300°C привело к появлению светящейся капли, но керамический материал не разрушился и не растрескался.

В настоящее время сиалоны и изделия из них выпускают за рубежом в промышленном масштабе международной фирмой “*International Syalons (Newcastle) Ltd.*” (Англия) для изготовления на-

гревательных трубок, чехлов для термодар, используемых для определения температуры расплавленных металлов, покрытия ковшей для расплавленных цветных металлов, штифтов для локальных соединений, головок экструдеров, прокладок муфт, гидроциклонов, клапанов дозиметров, шаров для шаровых мельниц и др. Различные изделия выпускаются и фирмой “*McDanel Advanced Ceramic Technologies*” (г. Биверфоллс, США) для использования при температурах около 1000°C. Проводятся испытания по применению сиалонов для изготовления обтекателей для ракет [15].

Таким образом, показано, что сиалоны как новая разновидность керамических материалов, являясь жаростойкими и жаропрочными, находят свое применение в различных областях промышленности.

Комплекс физико-технических свойств керамики, полученной из сиалонсодержащих продуктов на основе углеотходов, результаты испытаний образцов и изделий в условиях высокотемпературного газового потока показывают применимость разработанного керамического материала в конструкционных элементах и узлах, работающих при температурах 1000–1420°C, а сама керамика сохраняет жаростойкость и при 2000°C. Совокупность полученных результатов свидетельствует о возможности использования β -сиалоновой керамики, полученной на основе углеотходов, в качестве жаропрочных конструкционных и жаростойких огнеупорных керамических материалов.

Исследования по получению и изучению керамических материалов и изделий из порошков сиалонов, полученных в ИГИ из углистых пород, проводились

под руководством д.т.н., проф. Ромашина А.Г. и д.т.н. Викулина В.В.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Oyama Y., Kamigaito O. // Japan. J. Appl. Phys. 1971. V. 10. № 11. P. 1637.
2. Jack K.H., Wilson W.I. // Nature Phys. Sci. 1972. V. 238. № 8. P. 28.
3. Jack K.H. // J. Mater. Sci. 1976. V. 11. P. 1135.
4. Jack K.H. // Trans. and G. Brit. Ceram. Soc. 1973. V. 72. № 8. P. 376.
5. Hampshire S. // J. Ach. Mat. and Manufact. Eng. 2007. V. 24. P. 734.
6. Yin L., Jones M.J. // Mater. Sci. Eng. 2018. V. 389. 12. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/389/1/012021>
7. Wild S., Elliott H., Thompson D.P. // J. Mater. Sci. 1978. V. 13. № 8. P. 1769.
8. Wang P., Sun W., Yan D. // Mater. Sci. Engng. A. 1999. V. 272. P. 351.
9. Кост Л.А., Новикова Н.Н., Синькова Л.А., Шнирт М.Я. // ХТТ. 1977. № 5. С. 33.
10. Шнирт М.Я., Ромашин А.Г., Викулин В.В., Кост Л.А. // ДАН СССР. 1984. Т. 276. № 6. С. 1411.
11. Jinfu Li, Changsheng Yue, Mei Zhang // Energies. 2015. V. 8. P. 7428.
12. Горюнова Н.П. Астахов Н.Н., Шнирт М.Я. // ХТТ. 1979. № 1. С. 147.
13. Lee J.G., Casarini R., Cutler B.Ivan. Sialon // Ind. Heating. 1976. V. 43. № 4. P. 50.
14. Кост Л.А. Шихта для получения сиалона. Пат. № 2362756 РФ // БИ. 2009. № 21. С. 28.
15. Ganesh I. // Proc. Appl. Ceramics. 2011. V. 5 (3). P. 113.