



НОВЫЕ

ISSN 1683-4518

ОГНЕУПОРЫ

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ

С ДНЕМ
МЕТАЛЛУРГА!

7

ИЮНЬ 2021

С Днем металлурга!

Коллектив компании «ВПО Сталь» поздравляет тружеников, ежедневно укрощающих стихию огня и металла, укрепляющих благосостояние и безопасность нашей огромной страны на передовой производства и науки!

Минувший год вновь доказал, что стальному характеру металлурга подвластны любые трудности --- отрасль достойно справилась с пандемией, выполнила все обязательства перед государством, партнерами и клиентами. Желаем металлургам неуклонного повышения производственных показателей, дальнейшего укрепления славных традиций и успешной реализации эффективных проектов!

Когда огневой от кипенья
Осколками брызжет металл,
С героем горячих сражений
Сравнится любой сталевар.

Пусть славится труд сталевара
В сиянии горячих лучей,
Прими эти строки в подарок,
Хозяин железных печей!

С уважением,
ВПО Сталь



ИЮЛЬ

18

**ДЕНЬ
МЕТАЛЛУРГА**

ВОСКРЕСЕНЬЕ



РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Главный редактор **КАЩЕЕВ И. Д.**
Зам. главного редактора **АКСЕЛЬРОД Л. М.**

БЕЛЯКОВ А. В.	ПЕРЕПЕЛИЦЫН В. А.	ANEZIRIS CHRISTOS G. (ГЕРМАНИЯ)
БАЖИН П. М.	ПИВИНСКИЙ Ю. Е.	ANTONOVICH VALENTIN (ЛИТВА)
БОРЗОВ Д. Н.	СОКОВ В. Н.	EMAD M. M. EWAIS (ЕГИПЕТ)
ВЕРЕЩАГИН В. И.	СОКОЛОВ В. А.	GARTEN VICTORIA (ГЕРМАНИЯ)
ВОРОНИНА О. Б.	СОСКОВЕЦ О. Н.	JASEK SZCZERBA (ПОЛЬША)
ГОРБАНЕНКО В. М.	СТОЛИН А. М.	MARTYNENKO VALERY (УКРАИНА)
ГОРОХОВСКИЙ А. М.	СУВОРОВ С. А.	PISCHEK STEFAN PAUL (АВСТРИЯ)
ДАВЫДОВ С. Я.	ТАРАСОВСКИЙ В. П.	RASCHMAN PAVEL (СЛОВАКИЯ)
ДОРОГАНОВ В. А.	ФИЛОНОВ М. Р.	SMIRNOV ALEXEY N. (УКРАИНА)
ЗЕМЛЯНОЙ К. Г.	ШЕВЧИК А. П.	STONYS RIMVYDAS (ЛИТВА)
КУЗНЕЦОВ Д. В.	ШЕШУКОВ О. Ю.	WOHRMEYER CHRISTOPH (ГЕРМАНИЯ)
ЛЕБЕДЕВ Ю. Н.	ЮРКОВ А. Л.	
ЛУКИН Е. С.		
МОЖЖЕРИН В. А.		

Научные редакторы **Г. Г. Гаврик, Е. В. Костицына**
Художник-дизайнер **Т. П. Кошкина**
Компьютерная верстка **Т. П. Кошкиной**
Корректор **Ю. И. Королёва**

Журнал зарегистрирован Федеральной службой
по надзору в сфере связи, информационных
технологий и массовых коммуникаций.
Свидетельство о регистрации ПИ № ФС 77-65789 от 20.05.2016 г.

Адрес редакции:
119049, Москва, Ленинский проспект, д. 4 (п/я № 217)
Тел.: (495) 955-01-82
E-mail: ogneupor@imet.ru, ognemet@misys.ru



Статьи из журнала переводятся на английский язык и публикуются
в журнале «Refractories and Industrial Ceramics»,
издаваемом международным информационно-издательским
консорциумом «Springer»

Отпечатано с готового оригинал-макета
в ООО «Первая оперативная типография»
115114, Москва, 2-й Кожевнический пер., д. 12, стр. 5
Тел.: 8 (495) 604-41-54, 8 (495) 994-49-94

Журнал включен в перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК России
для публикации основных научных результатов диссертаций на соискание ученых степеней кандидата и доктора наук,
в Реферативный журнал и Базы данных ВИНТИ РАН, в каталог российских электронных периодических изданий.
Журнал входит также в систему РИНЦ, а его переводная версия (Refractories and Industrial Ceramics) —
в международные базы цитирования Web of Science (раздел Science Citation Index Expanded) и Scopus.

Ответственность за достоверность информации в публикуемых
материалах и рекламе несут авторы и рекламодатели.
Мнение редакции не всегда совпадает с мнением авторов
опубликованных материалов

Подписано в печать 23.07.21. Формат 60×84 1/8.
Бумага мелованная.
Цифровая печать. Усл. печ. л. 9,25.
Заказ

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

RAW MATERIALS

Обзорная статья

Худякова Т. М., Колесникова О. Г., Жаникулов Н. Н., Ботабаев Н. Е., Кенжибаева Г. С., Изтлеуов Г. М., Суйгенбаева А. Ж., Кутжанова А. Н., Аширбаев Х. А., Колесникова В. А. Низкоосновный цемент, проблемы и преимущества его использования.....3

Review article

Khudyakova T. M., Kolesnikova O. G., Zhanikulov N. N., Botabaev N. E., Kenzhibaeva G. S., Iztleuov G. M., Suigenbaeva A. Zh., Kutzhanova A. N., Ashirbaev H. A., Kolesnikova V. A. Low-base cement, problems and advantages of its use.....3

ПРОИЗВОДСТВО И ОБОРУДОВАНИЕ

MANUFACTURING AND EQUIPMENT

Босякова Н. А., Поморцев С. А., Гизатуллин Р. Г., Клёсов Ю. Л., Лаптов С. В., Кашеев И. Д., Земляной К. Г. Алумопериклазоуглеродистые огнеупоры производства ООО «Огнеупор».....10

Bosyakova N. A., Pomortsev S. A., Gizatullin R. G., Klyosov Yu. L., Laptov S. V., Kashcheev I. D., Zemlyanoy K. G. Alumina-periclase-carbon refractories production of «Ogneupor» LCC.....10

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

SCIENTIFIC RESEARCH AND DEVELOPMENT

Барский Е. Некоторые проблемы параметра теплоемкость.....14

Barsky E. Some problems of the parameter heat capacity.....14

Эминов А. М., Кадырова З. Р., Эминов Азизжон А., Эминов Афзал А., Байжанов И. Р. Исследование кинетики синтеза и особенности твердофазного образования муллита...16

Eminov A. M., Kadyrova Z. R., Eminov Azizjon A., Eminov Afzal A., Bayjanov I. R. Research of the kinetics of synthesis and peculiarities of solid-phase formation of mullite.....16

Руденко Л. П., Суворов С. А., Румянцев В. И. Плакирование порошков кубического нитрида бора соединениями титана...21

Rudenok L. P., Suvorov S. A., Rummyantsev V. I. Cladding cubic boron nitride powders with Ti-compounds.....21

Абдель-Азим А., Эвайс Э., Эль-Гамаль С., Меавад А. Возможность использования материалов, активированных щелочами, в качестве связующего для огнеупорных бетонов...26

Abdel-Aziem A., Ewais E., El-Gamal S., Meawad A. Feasibility of alkali-activated materials as a binder for refractory castables.....26

Кузин В. И., Зубашенко Р. В., Трубицын М. А. Низкоцементные огнеупорные бетоны алюмосиликатного состава на основе субмикронного оксида алюминия марки NK-Alumina 14.....33

Kuzin V. I., Zubashchenko R. V., Trubitsyn M. A. Low-cement refractory castables of aluminum-silicate composition based on submicron aluminum oxide of the NK-Alumina 14 brand.....33

Толкачева А. С., Поротникова Н. М., Фарленков А. С., Ильина Е. А., Конопленко М. А. LiAlO_2 для карбонатного топливного элемента, синтезированный безнитратным способом...37

Tolkacheva A. S., Porotnikova N. M., Farlenkov A. S., Il'ina E. A., Konopelko M. A. LiAlO_2 prepared by nitrates-free synthesis for carbon capture by MCFCs.....37

Кузнецов Ю. А., Марков М. А., Кравченко И. Н., Красиков А. В., Быкова А. Д. Технологические аспекты синтеза керамических покрытий проточным способом микродугового оксидирования.....45

Kuznetsov Yu. A., Markov M. A., Kravchenko I. N., Krasikov A. V., Bykov A. D. Technological aspects of the synthesis of ceramic coatings by the flow-through method of plasma electrolytic oxidation.....45

Николаев А. Н., Баньковская И. Б., Рожкова Н. Н. Композиты и покрытия на основе стеклообразующей системы $\text{Si-B}_4\text{C-ZrB}_2$, модифицированной углеродсодержащими материалами.....50

Nikolaev A. N., Ban'kovskaya I. B., Rozhkova N. N. Composites and coatings based on the $\text{Si-B}_4\text{C-ZrB}_2$ glass-forming system modified with carbon-containing materials.....50

Кузин В. В., Волосова М. А., Федоров М. Ю. Тепловой анализ напряженно-деформированного состояния поверхностного слоя $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$ -керамики с покрытиями AlN и TiN ...57

Kuzin V. V., Volosova M. A., Fedorov M. Yu. Thermal analysis of stress-strain state of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ ceramics surface layer with AlN and TiN coatings.....57

ИНФОРМАЦИЯ И ХРОНИКА

INFORMATION

Гаврик Г. Г. XVIII Международная конференция огнеупорщиков и металлургов (20–21 мая 2021 г.).....63

Gavrik G. G. XVIII International conference of refractorists and metallurgists (May 20–21, 2021).....63

Abstracts.....73

Abstracts.....73

Обзорная статья

Д. т. н. Т. М. Худякова¹, О. Г. Колесникова¹ (✉), PhD Н. Н. Жаникулов²,
PhD Н. Е. Ботабаев¹, к. т. н. Г. С. Кенжибаева¹, к. т. н. Г. М. Изтлеуов¹,
к. т. н. А. Ж. Суйгенбаева¹, к. т. н. А. Н. Кутжанова³,
к. т. н. Х. А. Аширбаев¹, В. А. Колесникова¹

¹ Южно-Казахстанский университет имени М. О. Ауэзова,
г. Шымкент, Республика Казахстан

² Международный университет «Silkway», Шымкент,
Республика Казахстан

³ Алматинский технологический университет, г. Алматы,
Республика Казахстан

УДК 691.54:628.4.038(574)

НИЗКООСНОВНЫЙ ЦЕМЕНТ, ПРОБЛЕМЫ И ПРЕИМУЩЕСТВА ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

Приведен аналитический обзор проблем и преимуществ использования низкоосновных цементов. В частности, рассмотрены вопросы сокращения энергетических и удельных затрат сырьевых материалов при получении низкоосновных цементов, замены минерального сырья на техногенное сырье в производственном цикле, а также охраны окружающей среды при производстве низкоосновных цементов за счет уменьшения выброса оксидов углерода и азота с одновременной экономией энергозатрат. По результатам аналитического обзора сделаны выводы.

Ключевые слова: цементная промышленность, низкоосновный цемент, техногенное сырье, цементный клинкер, алит, белит, трехкальцевый алюмоферрит, кратковременное высокотемпературное легирование.

Мировая цементная промышленность развивается в настоящее время по пути реализации сухого способа производства, который обеспечивает снижение удельного расхода топлива по сравнению с мокрым способом почти в 2 раза. Однако такой путь связан с большими капитальными вложениями и в настоящее время не может быть повсеместно реализован, в частности в Республике Казахстан [1, 2].

В связи с экономическими сложностями, не позволяющими провести кардинальные изменения (переход на сухой или комбинированный способ производства цемента, внедрение нового оборудования), возникла необходимость в технологических решениях, которые можно применить к любым способам производства с минимальными дополнительными затратами [1, 2]. Проблему может решить переход к выпуску низкоосновных цементов. Большое внимание, которое уделяется низкоосновным цементам, связано со значительными экономическими и экологическими преимуществами их производства,

позволяющими сократить содержание карбоната кальция в шихте, увеличить теплоту формирования фаз и, как следствие, уменьшить тепловой эффект клинкерообразования. При уменьшении коэффициента насыщения КН на 0,1 температура обжига клинкера снижается на 10 °С. При производстве клинкера с КН = 0,76÷0,8 затраты тепла на их образование снижаются на 10–12 %. Переход к низкоосновным цементам обеспечивает снижение количества условного топлива на 9–59 кг/т клинкера с учетом вещественного состава шихты. Наряду с энергетической выгодой выпуск низкоосновных клинкеров сопровождается сокращением удельных затрат сырьевых материалов, повышением срока службы футеровки печи и ее производительности на 5–7 %, снижением вредного воздействия на окружающую среду [1, 2]. Таким образом, сокращение энергетических расходов и удельных затрат сырьевых материалов с вовлечением в производственный цикл техногенного сырья (отходов, шлаков, пыли, вскрышных пород и некондиционного сырья [3–13]) — актуальная задача.

В последние годы исследователи интересуются белитовыми и низкоосновными цементами, потому что именно эти цементы позволяют значительно снизить энергозатраты [1, 14]. Поскольку из общих энергетических затрат на производство цемента около 80 % энергии приходится на обжиг клинкера, основные усилия



О. Г. Колесникова
E-mail: ogkolesnikova@yandex.kz

были направлены на экономию энергии на этом переделе. Одним из способов снижения энергозатрат при производстве цемента является переход на получение белитовых клинкеров [14–16]. Экспериментальные и теоретические расчеты теплоты минерало- и клинкерообразования показали, что переход от $\text{KH} = 0,9$ к составу с $\text{KH} = 0,8$ сопровождается снижением теплоты клинкерообразования от 460 до 430 ккал/кг клинкера, а уменьшение KH до 0,7 способствует дальнейшей экономии тепла [17]. Такая экономия является результатом изменения минерального состава клинкера с уменьшением в нем доли трехкальциевого силиката.

В составе клинкера наиболее важным компонентом является CaO , получаемый путем декарбонизации известкового компонента сырьевой смеси. Это — эндотермический процесс, при котором поглощается 452 ккал/кг CaO , в то время как теоретическая теплота образования 1 т клинкера составляет лишь 420–400 ккал/кг клинкера. Эта разница объясняется протеканием следующей экзотермической реакции: $2\text{C} + \text{S} = \text{C}_2\text{S} + \text{Q}$ (171–175,5 ккал/кг). Реакция $\text{C}_2\text{S} + \text{C} = \text{C}_3\text{S} - \text{Q}$ (18,7 ккал/кг [15]) снова становится эндотермической, протекает при высокой температуре и требует увеличения количества известкового компонента, который необходимо декарбонизировать. Следовательно, образование C_2S энергетически более выгодно, чем C_3S , а KH кремнезема известью непосредственно влияет на энтальпию образования клинкера и на связанное с ней количество тепла, необходимое для завершения обжига.

Температура обжига низкоосновного клинкера на 50–100 град ниже, чем при получении высокоосновного клинкера. Известно, что снижение температуры приводит к сокращению потерь излучением. Кроме того, снижение температурного уровня декарбонизации уменьшает потери тепла с отходящими газами и увеличивает срок службы футеровки [15]. Дополнительный экономический эффект возникает при использовании низкоосновных цементов в результате повышения долговечности изделий на их основе вследствие большей устойчивости к коррозии [18, 19].

Кроме экономических проблем, решаемых при переходе к клинкерам с пониженной основностью, устраняются и некоторые экологические. Основными выбросами цементной промышленности являются CO_2 , SO_2 , NO_2 и твердые частицы (пыль) [17, 20]. На экологическое равновесие преимущественно влияет концентрация CO_2 и аэрозолей (пыли) в атмосфере. CO_2 образуется от декарбонизации CaCO_3 при обжиге клинкера, от сжигания топлива, а также является результатом выработки части энергии [20, 21]. При выпуске низкоосновных клинкеров на 5–10 % снижается доля карбонатного компонента в сырьевой смеси. Вследствие снижения температуры обжига на 50–100 град количество топлива на

обжиг уменьшается на 7–10 %. Таким образом, выпуск низкоосновных клинкеров значительно сокращает выброс CO_2 в атмосферу по сравнению с производством обычного алитового клинкера. Количество оксидов азота, образующихся при сжигании топлива, напрямую зависит от температуры факела. При снижении температуры обжига клинкера на 100 град уменьшается степень взаимодействия азота и кислорода из воздуха в топливном факеле, вследствие чего выброс NO_x уменьшается в 1,5 раза [15].

Кроме того, имеются разработки, предполагающие за счет снижения KH увеличить содержание побочных продуктов, шлаков, зол и других отходов в сырьевой шихте. К сожалению, такой метод часто не позволяет получить достаточно активные цементы из-за недостаточно выявленных механизмов активизации вяжущих свойств ортосиликата кальция в многокомпонентных системах [22].

Основной фазой низкоосновного клинкера является белит C_2S , модифицированный введением в структуру инородных ионов и обычно полностью или большей частью присутствующий в виде β -модификации. Белит медленно реагирует с водой, слабо влияя таким образом на прочность в течение первых 28 сут, но существенно увеличивает прочность в более поздние сроки. Через год прочность алита и белита в сравнимых условиях примерно одинакова [23].

К сожалению, выпуск низкоосновных клинкеров определяется не только преимуществами. Существует также ряд проблем, связанных с технологическими и строительно-техническими свойствами низкоосновных цементов, главным образом с прочностными характеристиками. Известно, что цементы на основе белита при длительных сроках твердения не уступают по прочности алитовым. Но прочность цемента из белитового клинкера растет медленно, что объясняется низкой скоростью взаимодействия с водой двухкальциевого силиката [23–26]. Реакционная способность взаимодействия C_2S с водой во многом зависит от его полиморфной формы. Общепринято существование четырех полиморфных модификаций двухкальциевого силиката. Три полиморфные формы энантиотропные, т. е. имеют температурные области стабильного существования: $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ — до 850 °C, $\alpha'\text{-C}_2\text{S}$ — от 850 до 1425 °C, $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ — от 1425 до 2130 °C. Модификация $\beta\text{-C}_2\text{S}$ метастабильная, монокристаллическая по отношению к $\gamma\text{-C}_2\text{S}$.

Существует несколько схем полиморфизма белита ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), так как температурные границы полиморфных изменений зависят от множества факторов: плотности образца, скорости охлаждения, степени чистоты и природы исходных компонентов, размера кристаллов и др. [27–30]. Исследованиями и теоретическими расчетами В. В. Тимашева установлено, что переход одной структурной модификации в другую связан

с изменением термодинамических условий существования минералов. Минерал приспосабливается к изменяющимся условиям путем перестройки кристаллической решетки, приобретая при этом минимально возможную свободную энергию Гиббса: $G = E - TS + pV$. Модификации минерала, имея одинаковый состав, различаются только пространственным расположением атомов.

Степень гидравлической активности разных модификаций чистого C_2S уменьшается в ряду $\alpha \geq \alpha' \geq \beta \geq \gamma$ [25]. В составе одной модификации активность C_2S может изменяться в широких пределах в зависимости от ее предыстории. Так, повышение температуры синтеза от 1000 до 1500 °C увеличивает степень гидратации чистого α - C_2S в возрасте 28 сут твердения в 3 раза. Однако у белитов с повышенным содержанием примесей чем выше температура синтеза, тем ниже активность [14, 15]. Таким образом, выявляется основной недостаток клинкеров с пониженной основностью — невысокая прочность в начальные сроки твердения. Повысить скорость и степень гидратации такого цемента в ранние сроки твердения можно стабилизацией высокотемпературных модификаций ортосиликата кальция [31, 32], для чего необходимо выполнение двух условий: 1 — обеспечить достаточное повышение энтропии минерала, 2 — атомы стабилизирующей добавки по своим свойствам должны быть способны к образованию твердых растворов с C_2S [28].

Известны три метода стабилизации метастабильных систем: физический, термический и кристаллохимический. В многофазной системе, например в портландцементном клинкере, одновременно присутствуют все три вида стабилизации, хотя эффективность их действия неравнозначна и в зависимости от разных факторов может значительно изменяться [33].

По мнению А. И. Бойковой [26], гидратационную активность можно повысить не только путем создания условий для формирования α - и α' - C_2S , но и благодаря получению несовершенно закристаллизованных белитов β -модификации. Все ранее описанные способы активизации клинкера при обжиге сопровождаются увеличением концентрации дефектов в кристаллах минералов. Активность белита, обусловленная морфологией, модификацией и дефектностью кристаллов, больше влияет на прочность низкоосновного цементного камня, чем изменение химического состава, содержание свободного CaO и даже дисперсность цементного порошка [34].

В кристаллической решетке идеального кристалла атомы (ионы) располагаются в пространстве строго упорядоченно и закономерно, а электроны должны находиться на уровнях с минимальной энергией. В реальных кристаллах существуют разные искажения или нарушения этого идеального расположения частиц — дефекты кристаллической решетки. Дефекты

оказывают огромное влияние на свойства кристаллических веществ, рост кристаллов, массоперенос (диффузию) в твердых телах, определяют кинетику твердофазных реакций, спекания, рекристаллизации [28]. Неизбежность появления дефектов в клинкере обусловлена неравными условиями формирования кристаллов и неизменным содержанием примесей в их кристаллических решетках [26].

Свойства цемента из низкоосновного клинкера во многом определяются модификацией (полиморфной формой) белита. Каждая полиморфная модификация имеет свою область температур и давлений, при которых она существует в термодинамически стабильном (равновесном) состоянии. Вне этой области модификация стабильной быть не может, но может существовать в метастабильном, т. е. в неравновесном состоянии [29]. Для стабилизации высокотемпературных модификаций используют разные добавки, образующие с C_2S твердые растворы [29]. Образование твердых растворов является основой существования α -, α' - и β - C_2S в охлажденном клинкере. Твердые растворы представляют собой одну кристаллическую фазу, состав которой в определенных пределах может изменяться без появления новых фаз. При образовании твердых растворов атомы растворенного вещества распределяются в упорядоченной структуре растворителя неупорядоченно, следовательно, переход сопровождается увеличением энтропии. За счет этого система получает выигрыш энергии: $\Delta G_{\text{системы}} = \Delta H_{\text{системы}} - T\Delta S_{\text{системы}} - \Delta S_{\text{тв.р-ра}} > 0$, значит $\Delta G_{\text{системы}} < 0$, следовательно, образование твердых растворов энергетически выгодно [28]. При охлаждении твердые растворы отличаются более медленной диффузией по сравнению с чистыми кристаллами, что затормаживает их распад и является причиной стабилизации высокотемпературных форм [24].

В кристаллической решетке C_2S может быть замещен как катион, так и анион: Ca^{2+} чаще всего замещается на K^+ , Na^+ , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Ba^{+} и Mg^{2+} , анион SiO_4^{4-} на PO_4^{3-} , CrO_4^{2-} и SO_4^{2-} . Достаточно полно изучены твердые растворы C_2S с BaO , SrO , MgO , K_2O , Na_2O , Li_2O , MnO , FeO , B_2O_3 , TiO_2 , Al_2O_3 , P_2O_5 , Cr_2O_3 и SO_3 [24, 29, 35]. А. В. Беляков [35] считает, что для стабилизации полиморфных модификаций C_2S наиболее эффективно одновременное замещение катионов кальция и кремния катионами с более низкими степенями окисления для образования вакансий по кислороду.

Образование фаз нестехиометрического состава в портландцементном клинкере позволяет повысить их реакционную способность при взаимодействии с водой за счет создания дополнительного количества дефектов разных типов: дислокаций, вакансий парамагнитных центров, свободных носителей заряда и т. п. [34, 36]. Увеличение концентрации дефектов способствует возрастанию степени гидратации алита на 1–8 %, белита на 30–40 %, клинкера на 10–15 %.

а алюминатов кальция на 5–10 % [37]. Внедрение примесных ионов в кристаллическую решетку при образовании твердых растворов, а также замещение основных структурных радикалов и ионов значительно искажают ее параметры. Увеличение концентрации свободных носителей заряда путем введения примесных компонентов в состав твердых растворов, как и точечные дефекты, приводит к более эффективному взаимодействию частиц исходной фазы с водой в начальный период гидратации и влияет тем самым на формирование структуры твердения в более поздние сроки [38–40]. Авторами публикации [41] исследована дефектность кристаллических решеток двух- и трехкальциевого силикатов, содержащих в качестве примесных элементов K, Na, Mg, Ba, P и B. Установлен сложный характер распределения дефектов в матрице высокоосновных силикатов и выявлено существование определенной корреляции между дефектностью кристаллов, вызванной примесями, искажениями кристаллической решетки и тепловыделением твердых растворов силикатов кальция при взаимодействии с водой. Дефекты типа дислокаций влияют и на другие свойства кристаллических тел. Дислокации имеют повышенную диффузионную проницаемость, поскольку каждая линия дислокации представляет собой путь, вдоль которого диффузия (массоперенос) происходит быстрее, чем через недеформированную решетку [30].

Главный недостаток низкоосновных клинкеров — невысокая гидравлическая активность в ранние сроки твердения. Основываясь на представленных в литературном обзоре сведениях, можно выделить основной фактор, влияющий на способность взаимодействовать с водой низкоосновных клинкеров. Определяющими элементами активности белитовых цементов являются не тонкость помола и даже не их минеральный состав, а неравновесность и дефектность клинкерных фаз. Из этого представления об активности вытекает способ достижения цели, поставленной в настоящей работе, — усиление неравновесности и дефектности фаз низкоосновного клинкера. Любая клинкерная система из-за условий технологического процесса и химического состава является неравновесной, а следовательно, в ее состав входят твердые растворы, кристаллы минералов в несовершенной форме и в некоторой степени происходит фиксация аналогов высокотемпературных модификаций минералов. При усилении неравновесности эти проявления должны увеличиться как количественно, так и качественно, что повлечет за собой повышение гидравлической активности [5, 7, 42–54].

Применительно к технологии изготовления низкоосновного клинкера неравновесность системы можно усилить двумя способами: 1 — увеличением скорости нагревания-охлаждения (термическая активация), 2 — введением добавок модификаторов (химическая активация) [5, 7, 26,

42–54]. Для осуществления способа 1 требуется оборудование, усложняющее технологический процесс, например агрегаты кипящего слоя, специальные холодильники, водные бассейны для охлаждения клинкера. Термической активацией можно добиться увеличения гидравлической активности низкоосновного клинкера, но необходимые затраты делают его применение в настоящее время нерентабельным [5, 7, 26, 42–54].

Способ 2 (введение добавок) также широко известен, но и в нем есть отрицательные стороны. Добавки принято вводить в сырьевую смесь. В процессе обжига, пройдя через ряд превращений, одна и та же добавка по-разному проявляет себя на разных стадиях обжига. И положительное влияние на одной стадии (ускорение декарбонизации, снижение температуры плавления) может быть нейтрализовано при прохождении через более горячие зоны в печи (увеличением вязкости клинкерного расплава, снижением скорости или полной блокировкой образования алита). Алитовые клинкеры обжигают при сравнительно высоких температурах (до 1450 °C). Вязкость расплава, из которого кристаллизуется трехкальциевый силикат, имеет решающее значение для свойств алитового цемента. В низкоосновной системе белит формируется преимущественно в результате твердофазных реакций, и характеристики расплава в этом случае не играют первостепенной роли. Однако если жидкая фаза образуется при более низких температурах, то C_2S приобретает устойчивую структуру с меньшим количеством дефектов, которая при дальнейшем подъеме температуры пассивируется. Таким образом, содержание в низкоосновной сырьевой смеси добавок, способствующих раннему образованию расплава, может отрицательно повлиять на гидравлическую активность белита. Кроме того, в присутствии именно тех модификаторов, которые фиксируют аналоги высокотемпературных форм C_2S , происходит блокировка образования алита за счет повышения вязкости расплава и расширения температурной области существования свободного CaO в клинкерной системе [5, 7, 26, 42–54].

Следовательно, необходимо таким образом вводить добавку, чтобы использовать положительный эффект от ее внедрения в структуру клинкерных минералов, а отрицательное влияние исключить. Реализовать это можно введением добавки в определенный момент обжига. Учитывая, что при спекании отрицательное действие модифицирующих добавок практически нейтрализует положительный эффект от их присутствия в низкотемпературной зоне, целесообразно вводить модификатор после завершения стадии минералообразования. Причем в момент присадки добавки клинкерная система должна находиться в еще активном для внедрения состоянии, а клинкерные минералы в практически сформировавшемся виде [5, 7, 26, 42–54]. Предпочтительным выбранным направлением активизации

является способность клинкерных минералов к распределению в своей структуре значительного количества разнообразных изоморфных примесей и образованию твердых растворов [26, 42].

Предлагаемый принцип активизации — введение добавки на завершающей стадии спекания клинкера является основой кратковременного высокотемпературного легирования (КВЛ) [5, 7, 26, 42–54]. Термин «легирование» (нем. *legieren* — сплавлять от лат. *ligo* — связываю, соединяю) в металлургии означает введение в состав металлических сплавов разных добавок в значительных количествах (до десятков процентов) в процессе плавки для придания сплавам определенных физических, химических или механических свойств. Второе определение легирования — введение примесных атомов в твердое тело для создания требуемых свойств [5, 7, 26, 42–54].

Близким к легированию по технологическому приему является модифицирование. Но если исходить из определений, используемых в металлургии, то модифицирование — это введение в жидкий расплав перед кристаллизацией малого количества (сотые–десятые доли процента) добавок, которые изменяют условия кристаллизации без изменения состава, что менее подходит к данному случаю. Чтобы подчеркнуть, что добавки вводятся на стадии снижения температуры и что они способны изменить состав клинкера, а также с учетом их количества (3–7 %), принят термин «легирование» [5, 7, 26, 42–54]. «Кратковременное» легирование, определяемое как отношение времени пребывания в печи клинкера, активизированного добавкой (7–20 мин), к общему времени процесса обжига (1,5–3 ч [43]), составляет приблизительно 11 % общего времени обжига. Легирование обозначается как высокотемпературный процесс, предназначенный для акцентирования отличия от введения добавки в сырьевую смесь, когда добавка попадает в холодную зону печи и медленно нагревается вместе с шихтой [5, 7, 26, 42–54]. Поэтому научный и практический интерес представляет исследование влияния присадки добавок-модификаторов к клинкеру в процессе обжига (термохимическая активация белита), что одновременно с модифи-

цирующим воздействием добавок способно повысить неравновесность структуры клинкерных фаз и привести к повышению их начальной гидравлической активности [5, 7, 26, 42–54]. Определение влияния способа введения модифицирующих добавок на активность низкоосновного клинкера представит новые возможные приемы управления свойствами цемента.

Таким образом, исходя из проведенного аналитического обзора, можно сделать следующие выводы:

- экономия топливно-сырьевых ресурсов, улучшение экологической обстановки за счет сокращения выбросов CO₂ и оксидов азота и ряд других преимуществ производства низкоосновных цемента не могут быть реализованы из-за низкой гидравлической активности низкоосновных цемента в ранние сроки твердения. При этом известный эффективный способ повышения гидравлической активности низкоосновных клинкеров термической активизацией на сегодняшний день не может быть реализован из-за отсутствия необходимых технических средств;

- химическая активизация, реализуемая введением добавок-модификаторов в сырьевую смесь, недостаточно эффективна для низкоосновных клинкеров, так как наряду со стабилизацией высокотемпературных модификаций двухкальциевого силиката в присутствии модификатора рано образуется белит, который при дальнейшем нагревании пассивируется;

- доказано, что основополагающим фактором гидратационной активности низкоосновного клинкера является дефектность структуры клинкерных минералов, усиливающаяся за счет способности фаз образовывать твердые растворы и склонности к размещению в своей структуре разнообразных ионов;

- по результатам изучения литературных источников выявлена мало исследованная область, касающаяся влияния разных добавок на свойства низкоосновного клинкера. В основном изучено влияние добавок при введении их традиционным способом в сырьевую смесь, но эти же добавки можно ввести на определенном этапе формирования клинкерных минералов — непосредственно в процессе обжига.

Библиографический список

1. Мануйлов, В. Е. Энергосбережение в технологии цемента при комплексном использовании техногенных материалов Уральского региона : автореф. дис. ... канд. техн. наук. — Белгород, 2001. — 18 с.
2. Ермаков, М. Т. Повышение гидравлической активности и размоловоспособности белитового клинкера / М. Т. Ермаков, В. Д. Барбанягрэ, Т. М. Худякова, О. Г. Колесникова // Materiály XII mezinárodní vědecko-praktická konference «Vědecký průmysl evropského kontinentu-2016». Díl 10. Chemie a chemické technologie : Praha. — 2016. — S. 73–81.
3. Taimasov, B. T. Development and testing of low-energy-intensive technology of receiving sulphate-resistant and road portlandcement / B. T. Taimasov, B. K. Sarsenbayev

[et al.] // Eurasian Chem. Tech. J. — 2017. — Vol. 19, № 4. — P. 347–355. <https://doi.org/10.18321/ectj683>.

4. Kolesnikov, A. S. Thermodynamic modeling of chemical and phase transformations in a waelz process-slag-carbon system / A. S. Kolesnikov, G. S. Kenzhibaeva, N. E. Botabaev [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2020. — Vol. 61, № 3. — P. 289–292. <https://doi.org/10.1007/s11148-020-00474-4>.

Колесников, А. С. Термодинамическое моделирование химических и фазовых превращений в системе шлак от вельцевания – углерод / А. С. Колесников, Г. С. Кенжибаева, Н. Е. Ботабаев [и др.] // Новые огнеупоры. — 2020. — № 5. — С. 45–49. <https://doi.org/10.17073/1683-4518-2020-5-45-49>.

5. **Zhanikulov, N. N.** Receiving portland cement from technogenic raw materials of South Kazakhstan portlandcement / *N. N. Zhanikulov, T. M. Khudyakova* [et al.] // *Eurasian Chem. Tech. J.* — 2019. — Vol. 21, № 4. — P. 334–340. <https://doi.org/10.18321/ectj890>.
6. **Kolesnikov, A. S.** Kinetic Investigations into the distillation of nonferrous metals during complex processing of waste of metallurgical industry / *A. S. Kolesnikov* // *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. — 2015. — Vol. 56, № 1. — P. 1–5. <https://doi.org/10.3103/S1067821215010113>.
7. **Khudyakova, T. M.** Optimization of raw material mixes in studying mixed cements and their physicochemical properties / *T. M. Khudyakova, A. S. Kolesnikov, B. E. Zhakipbaev* [et al.] // *Refract. Ind. Ceram.* — 2019. — Vol. 60, № 1. — P. 76–81. <https://doi.org/10.1007/s11148-019-00312-2>.
- Худякова, Т. М.** Оптимизация сырьевых смесей с исследованием получения смешанных цементов и их физико-механических характеристик / *Т. М. Худякова, А. С. Колесников, Б. Е. Жакипбаев* [и др.] // *Новые огнеупоры*. — 2019. — № 1. — С. 59–64. <https://doi.org/10.17073/1683-4518-2019-1-59-64>.
8. **Kolesnikov, A. S.** Chemical and phase transitions in oxidized manganese ore in the presence of carbon / *A. S. Kolesnikov, I. V. Sergeeva, N. E. Botabaev* [et al.] // *Steel in Translation*. — 2017. — Vol. 47, № 9. — P. 605–609. <https://doi.org/10.3103/S0967091217090078>.
9. **Satbaev, B. N.** Environmental technology for the integrated disposal of man-made wastes of the metallurgical industry: self-curing, chemically resistant refractory mass / *B. N. Satbaev, A. I. Koketaev, E. O. Aimbetova* [et al.] // *Refract. Ind. Ceram.* — 2019. — Vol. 60, № 3. — P. 318–322. <https://doi.org/10.1007/s11148-019-00360-8>.
- Сатбаев, Б. Н.** Природоохранная технология комплексной утилизации техногенных отходов металлургической промышленности: самоспекающаяся химически стойкая огнеупорная масса / *Б. Н. Сатбаев, А. И. Кокетаев, Е. О. Аймбетова* [и др.] // *Новые огнеупоры*. — 2019. — № 6. — С. 64–68.
10. **Kolesnikov, A. S.** Thermodynamic simulation of chemical and phase transformations in the system of oxidized manganese ore – carbon / *A. S. Kolesnikov, I. V. Sergeeva, M. E. Botabaev* [et al.] // *Izvestiya Ferrous Metallurgy*. — 2017. — Vol. 60, № 9. — P. 759–765. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2017-9-759-765>.
11. **Peng, Zhiwei.** Slag metallurgy and metallurgical waste recycling / *Zhiwei Peng, Dean Gregurek, Christine Wenzl, Jesse F. White* // *JOM*. — 2016. — Vol. 68, № 9. — P. 2313–2315. <https://doi.org/10.1007/s11837-016-2047-2>.
12. **Khoroshavin, L. B.** Problems of technogenic resources / *L. B. Khoroshavin, V. A. Perepelitsyn, D. K. Kochkin* // *Refract. Ind. Ceram.* — 1998. — Vol. 39, № 9/10. — P. 366–368. <https://doi.org/10.1007/BF02770604>.
- Хорошавин, Л. Б.** Проблемы техногенного сырья / *Л. Б. Хорошавин, В. А. Перепелицын, Д. К. Кочкин* // *Огнеупоры и техническая керамика*. — 1998. — № 10. — С. 15–18.
13. **Kolesnikov, A. S.** Review of the processing of minerals and technogenic sulfide raw material with the extraction of metals and recovering elemental sulfur by electrochemical methods / *A. S. Kolesnikov, V. N. Naraev, M. I. Natorhin* [et al.] // *Rasayan J. Chem.* — 2020. — Vol. 13, № 4. — P. 2420–2428. <http://dx.doi.org/10.31788/RJC.2020.1346102>.
14. **Сычев, М. М.** Возможности снижения энергозатрат при производстве и использовании цементов / *М. М. Сычев* // *Цемент*. — 1980. — № 2. — С. 9.
15. **Классен, В. К.** Энергоресурсосбережение в производстве цемента / *В. К. Классен* // *Современные наукоемкие технологии*. — 2004. — № 1. — С. 58, 59. URL: <http://top-technologies.ru/ru/article/view?id=21554> (дата обращения: 16.12.2020).
16. **Kolesnikov A. S.** Review of technogenic waste and methods of its processing for the purpose of complex utilization of tailings from the enrichment of non-ferrous metal ores as a component of the raw material mixture in the production of cement clinker / *A. S. Kolesnikov, B. Ye. Zhakipbaev, N. N. Zhanikulov* [et al.] // *Rasayan J. Chem.* — 2021. — Vol. 14, № 2. — P. 997–1005. <http://dx.doi.org/10.31788/RJC.2021.1426229>.
17. **Барбанягрэ, В. Д.** Активизация клинкерных фаз кратковременным высокотемпературным легированием / *В. Д. Барбанягрэ, Т. Е. Головизнина* // *Цемент и его применение*. — 1999. — № 5/6. — С. 23–26.
18. **Мальшева, Н. Л.** О возможности получения цементов белитового типа при пониженных затратах ТЭР / *Н. Л. Мальшева, В. Е. Каушанский* // *Тез. докл. Всесоюз. конф. «Фундаментальные исследования и новые технологии в строительном материаловедении»*, Белгород, 1989. — С. 69.
19. **Тейлор, Х.** Химия цемента / *Х. Тейлор*. — М. : Мир, 1996. — 560 с.
20. **Осокин, А. П.** Высокоактивный портландцемент на основе низкоосновного клинкера / *А. П. Осокин, В. Г. Акимов, В. Н. Панюшкин, А. Е. Сапочев* // *Докл. Междунар. конф. «Ресурс- и энергосберегающие технологии строительных материалов, изделий и конструкций»*, Белгород, 1995. — С. 74.
21. **Осокин, А. П.** Особенности структуры и свойств модифицированных цементов / *А. П. Осокин, В. Г. Акимов, Е. Н. Потапова* // *Цемент*. — 1993. — № 5/6. — С. 43–47.
22. **Юдович, Б. Э.** Цементная промышленность и экология / *Б. Э. Юдович, А. М. Дмитриев, Ю. А. Лямы, С. А. Зубехин* // *Цемент*. — 1998. — № 3. — С. 11–19.
23. **Судакас, Л. Г.** Состав, теплота образования и гидравлическая активность низкоосновных клинкеров / *Л. Г. Судакас, М. В. Коузия, Н. А. Соколова* // *Цемент*. — 1984. — № 3. — С. 14–17.
24. **Бутт, Ю. М.** Портландцемент / *Ю. М. Бутт, В. В. Тимашев*. — М. : Стройиздат, 1974. — 325 с.
25. **Бойкова, А. И.** Белиты сложного состава / *А. И. Бойкова, Л. В. Грищенко, Г. П. Нилова, А. И. Доманский* // *Цемент*. — 1980. — № 7. — С. 9–11.
26. **Бойкова, А. И.** Химия, кристаллохимия и физическая химия минералов клинкера и цементного камня / *А. И. Бойкова* // *Цемент*. — 1980. — № 12. — С. 6–10.
27. **Ильинец, А. М.** Особенности фазовых переходов в двухкальциевом силикате / *А. М. Ильинец, М. Я. Бикбау* // *Тр. НИИЦСМ*. — 1990. — № 1. — С. 17–21.
28. **Горшков, В. С.** Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений / *В. С. Горшков, В. Г. Савельев, Н. Ф. Федоров*. — М. : Высшая школа, 1988. — 400 с.
29. **Бутт, Ю. М.** О полиморфизме и стабилизации высокотемпературных модификаций двухкальциевого силиката / *Ю. М. Бутт, В. В. Тимашев, М. Я. Бикбау* // *Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева*. — 1975. — № 87. — С. 6–9.

30. **Горшков, И. В.** Стабилизация двухкальциевого силиката в клинкере / И. В. Горшков, В. Г. Савельев, С. И. Иващенко // Тез. докл. IV Всесоюз. совещ. по химии и технологии цемента. — М., 1982. — С. 12.
31. **Овчаренко, Г. И.** Активный белитовый цемент / Г. И. Овчаренко // Цемент. — 1987. — № 4. — С. 16–18.
32. **Пат. 209353425 Российская Федерация.** Способ обжига цементного клинкера / Заузаев А. Н., Демичев В. П., Андросов А. И. [и др.] ; заявл. 13.10.92 ; опубл. 20.05.95, Бюл. № 14.
33. **Судакас, Л. Г.** Проблемы низкоосновных клинкеров / Л. Г. Судакас // Цемент. — 1992. — № 2. — С. 65–70.
34. **Тимашев, В. В.** Общие теоретические основы химии клинкера / В. В. Тимашев, А. П. Осокин // VI Всесоюз. науч.-техн. совещ. по химии и технологии цемента, М., 1982. — С. 12–18.
35. **Беляков, А. В.** Полиморфизм в двухкальциевом силикате и вакансии по кислороду / А. В. Беляков // Цемент. — 1999. — № 1. — С. 27–30.
36. **Боженов, П. И.** К проблеме вяжущих веществ на основе ортосиликата кальция / П. И. Боженов, П. А. Григорьев, Г. И. Овчаренко // Тр. V Всесоюз. науч.-техн. совещ. по химии и технологии цемента, М., 1980. — С. 76.
37. **Акимов, В. Г.** Влияние структуры клинкерных минералов на их реакционную способность / В. Г. Акимов, В. Н. Панюшкин, О. А. Жура // Тез. докл. Всесоюз. конф. «Фундаментальные исследования и новые технологии в строительном материаловедении», Белгород. — 1989. — Ч. 5. — С. 8.
38. **Кузнецова, Т. В.** Влияние микроструктуры минералов на гидратационную активность портландцемента / Т. В. Кузнецова, А. П. Осокин, В. Г. Акимов [и др.] // Тр. ин-та / Гос. ВНИИ цем. пром-ти. — 1988. — № 97. — С. 91–95.
39. **Кулик, В. А.** Влияние комплексных добавок на свойства и структуру алита / В. А. Кулик, А. А. Салей, М. Д. Щеглова [и др.]. — Днепрпетровск : Укр. гос. химико-технол. ун-т, 1995. — С. 11.
40. **Бойкова, А. И.** Дефектность твердых растворов двухкальциевого силиката / А. И. Бойкова, М. Г. Деген, В. А. Парамонова // Шестой Междунар. конгр. по химии цемента. Т. 1 ; под ред. А. С. Болдырева. — М. : Стройиздат, 1976. — С. 68–71.
41. **Сычев, М. М.** Дефектность и термостимулированная люминесценция / М. М. Сычев, П. В. Зозуля, Г. М. Полозов // Тр. ин-та / Гос. ВНИИ цем. пром-ти. — 1988. — № 97. — С. 156–161.
42. **Судакас, Л. Г.** Научные принципы и опыт реализации промышленного выпуска активных низкоосновных клинкеров / Л. Г. Судакас, А. Ф. Крапля, А. А. Федик // Тр. НИИцемента. — 1989. — Вып. 98. — С. 124–129.
43. **Стригунов, В. В.** Особенности получения низкоосновных клинкеров / В. В. Стригунов // Тез. докл. Всесоюз. конф. «Фундаментальные исследования и новые технологии в строительном материаловедении», Белгород. — 1989. — С. 96.
44. **Барбанягрэ, В. Д.** Повышение гидравлической активности низкоосновных клинкеров в начальные сроки твердения / В. Д. Барбанягрэ, Т. Е. Головизнина // Сб. докл. междунар. конф. «Промышленность стройматериалов и стройиндустрия, энерго- и ресурсосбережение в условиях рыночных отношений», Белгород. — 1997. — Ч. 1. — С. 15–18.
45. **Барбанягрэ, В. Д.** К увеличению гидравлической активности низкоосновного клинкера в начальные сроки твердения / В. Д. Барбанягрэ, Т. Е. Головизнина // Материалы междунар. науч.-техн. конф. «Резервы производства строительных материалов», Барнаул. — 1997. — 4.1. — С. 10.
46. **Головизнина, Т. Е.** Активизация клинкерных фаз кратковременным высокотемпературным легированием / Т. Е. Головизнина // Материалы междунар. конф. «Передовые технологии в промышленности и строительстве на пороге XXI века», Белгород. — 1998. — С. 216–219.
47. **Барбанягрэ, В. Д.** Кратковременное высокотемпературное легирование — эффективный способ повышения гидравлической активности низкоосновных клинкеров / В. Д. Барбанягрэ, Т. М. Худякова, Б. Т. Таймасов, Н. Н. Жаникулов // Вестник КазГАСА. — 2017. — № 3 (65). — С. 111–119.
48. **Барбанягрэ, В. Д.** Быстротвердеющий высокопрочный низкоосновный клинкер, полученный кратковременным высокотемпературным легированием / В. Д. Барбанягрэ, Т. Е. Головизнина // Материалы междунар. конф. «Качество, безопасность, энерго- и ресурсосбережение в промышленности строительных материалов и строительстве на пороге XXI века», Белгород. — 2000. — С. 17–21.
49. **Пат. 2168473 Российская Федерация.** Способ обжига быстротвердеющего низкоосновного цементного клинкера / Барбанягрэ В. Д., Мануйлов В. Е., Головизнина Т. Е. ; заявл. 04.02.99 ; опубл. 10.06.01, Бюл. № 16.
50. **Худякова, Т. М.** Исследование фазовых превращений клинкерных минералов при высокотемпературном легировании на основе свойства низкоосновного быстротвердеющего цемента : промежуточный отчет / Т. М. Худякова, В. Д. Барбанягрэ, Б. Т. Таймасов. — Шымкент, 2015. — 75 с. — Рег. № 0115РК01522.
51. **Худякова, Т. М.** Низкоосновный быстротвердеющий цемент: производство и применение / Т. М. Худякова, В. Д. Барбанягрэ, Б. Т. Таймасов, А. С. Колесников // Вестник КазНУ. — 2017. — № 5. — С. 302–306.
52. **Худякова, Т. М.** Разработка малоэнергоемкой технологии портландцемента из низкоосновных сырьевых смесей / Т. М. Худякова, В. Д. Барбанягрэ, Б. Т. Таймасов, А. С. Колесников // Вестник КазНУ. — 2017. — № 5. — С. 307–312.
53. **Худякова, Т. М.** Быстротвердеющий низкоосновный клинкер, полученный кратковременным высокотемпературным легированием / Т. М. Худякова, В. Д. Барбанягрэ, К. М. Гаппарова [и др.] // Материалы XVI Междунар. науч.-практич. конф. «Природные и интеллектуальные ресурсы Сибири. Сибресурс-2016», 23–24 ноября 2016 г., Кемерово. — Кемерово : Кузбас. гос. техн. ун-т им. Т. Ф. Горбачева, 2016. — С. 1–6.
54. **Худякова, Т. М.** Один из путей повышения гидравлической активности низкоосновных цементов / Т. М. Худякова, О. Г. Колесникова, И. И. Полякова, А. С. Колесников // European Student Scientific Journal. — 2017. — № 2. — С. 2. URL: <https://sjes.esrae.ru/ru/article/view?id=414> (дата обращения: 16.12.2020). ■

Получено 16.12.2020

© Т. М. Худякова, О. Г. Колесникова, Н. Н. Жаникулов,
Н. Е. Ботабаев, Г. С. Кенжибаева, Г. М. Изтлеуов,
А. Ж. Суйгенбаева, А. Н. Кутжанова,
Х. А. Аширбаев, В. А. Колесникова, 2021 г.

Н. А. Босякова¹, к. т. н. С. А. Поморцев¹ (✉), Р. Г. Гизатуллин¹, Ю. Л. Клёсов¹,
С. В. Лаптов¹, д. т. н. И. Д. Кашеев², к. т. н. К. Г. Земляной²

¹ ООО «Огнеупор» ПАО ММК, г. Магнитогорск, Россия

² ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет»,
Екатеринбург, Россия

УДК 666.762.11.001.8

АЛЮМОПЕРИКЛАЗОУГЛЕРОДИСТЫЕ ОГНЕУПОРЫ ПРОИЗВОДСТВА ООО «ОГНЕУПОР»

Разработана и внедрена технология производства алюмопериклазоуглеродистых огнеупоров марок АПУК-Д и АПУ-Д. Применение комплексного антиоксиданта и углеродистых связующих добавок позволило улучшить прочностные характеристики этих огнеупоров после восстановительного обжига. Опытными промышленными испытаниями разработанных огнеупоров в футеровке рабочего слоя дна сталеразливочных ковшей подтверждено снижение скорости износа футеровки по сравнению с футеровкой из серийных периклазоуглеродистых огнеупоров в 1,2–1,5 раза.

Ключевые слова: алюмопериклазоуглеродистые (АПУ) огнеупоры, периклазоуглеродистые (ПУ) огнеупоры, футеровка, сталеразливочный ковш, антиоксидант, углеродистая связующая добавка, скорость износа футеровки.

Интенсификация технологических операций при производстве и переработке стали повышает требования к надежности футеровки тепловых агрегатов, к техническим и качественным показателям огнеупорных материалов. В то же время металлургии предъявляют к производителям огнеупоров требования по снижению удельного расхода огнеупоров. Приоритетные направления снижения удельных затрат на огнеупоры — разработка дифференцированной схемы футеровки, учитывающей неравномерность ее износа в разных зонах теплового агрегата, а также использование альтернативных более дешевых и доступных источников сырья.

Для сталеразливочных ковшей, отличающихся от других тепловых агрегатов наиболее высоким потреблением огнеупоров, достижение равной стойкости всех элементов футеровки позволяет значительно уменьшить удельный расход огнеупоров за счет сокращения горячих ремонтов и исключения случаев необоснованной ломки участков, не выработавших свой ресурс [1, 2]. Опыт эксплуатации сталеразливочных ковшей показывает, что в процессе службы футеровка изнашивается неравномерно. Футеровка стен находится в относительно благоприятных условиях. Наиболее изнашиваемые участки

— шлаковый пояс и дно, особенно в зоне падения струи металла при выпуске плавки в ковш («бойная» зона). В шлаковой зоне футеровки, в которой огнеупоры подвергаются агрессивному воздействию расплавленного шлака, оправданно применение периклазоуглеродистых (ПУ) огнеупоров, которые отличаются повышенной коррозионной стойкостью.

Футеровка дна сталеразливочного ковша дольше какого-либо участка находится под действием высоких температур, испытывает наиболее сильный тепловой и механический удар при приеме первых порций расплавленного металла, подвергается эрозионному воздействию потоков металла при обработке стали аргоном. Кроме того, футеровка дна подвергается давлению всей порции жидкого металла, находящегося в ковше. В качестве альтернативы ПУ-огнеупорам в дне сталеразливочных ковшей все больше применяют изделия алюмопериклазоуглеродистого (АПУ) состава, использование которых позволяет увеличить стойкость футеровки в этой зоне более чем на 20 % [3]. Высокая термостойкость, контролируемое образование шпинели и меньшая склонность к растрескиванию, которая достигается за счет введения корунда в шихту ПУ-огнеупоров, составляют преимущество АПУ-огнеупоров при эксплуатации в этой зоне футеровки ковша [4].

В ООО «Огнеупор» разработана и внедрена технология изготовления АПУ-огнеупоров для футеровки дна сталеразливочного ковша. Качественные показатели изделий по СТО Огнеупор 22–2018 приведены в табл. 1. При выборе поставщика корунда исследованы три марки. Для расширения информации о материале кроме традиционных показателей качества корундовых



С. А. Поморцев
E-mail: pomortsev.sa@oup.ru

Таблица 1. Физико-химические показатели АПУ-изделий

Показатели	Норма для марки	
	АПУК-Д	АПУ-Д
Массовая доля, %:		
Al ₂ O ₃ (на прокаленное вещество), не менее	60	70
MgO (на прокаленное вещество), не менее	11	9
углерод	5,0–9,0	6,0–10,0
Открытая пористость, %, не более	9	9
Предел прочности при сжатии, Н/мм ² , не менее	40	40

порошков оценивали термостойкость — один из значимых факторов износа огнеупора в дне сталеразливочного ковша. Испытания проводили в соответствии с собственной методикой, разработанной на основе метода определения относительной термостойкости зернистых материалов, предложенного специалистами ОАО «Динур» [5]. Результаты лабораторных испытаний плавящихся корундов в сравнении с серийно применяемым для производства ковшевых ПУ-огнеупоров плавящим периклазовым порошком марки FU-97 приведены в табл. 2. На рис. 1 показан характер потери массы вещества исходной крупности в процессе резкой смены температур — при поочередном нагреве до 1000 °С и охлаждении в холодной проточной воде. Полученные результаты подтвердили низкую термостойкость периклазового порошка по сравнению с порошками корунда, а также указали на пониженную термостойкость порошка корунда № 1. По совокупности качественных показателей и экономической целесообразности для серийного производства АПУ-огнеупоров рекомендованы порошки корунда № 2 и 3.

Для укрепления матричной (мелкозернистой) части шихты, замедления окисления огнеупора и снижения тенденции разупрочнения в процессе коксующего обжига подобраны модифицирующие добавки и связующие, позволившие улучшить прочностные характеристики и шлакоустойчивость. Исследования в области разработки углеродсодержащих огнеупоров показали высокую эффективность одновременного использования в составе шихты нескольких антиоксидантов с разным температурным интервалом активности [6–9]. Совместное применение антиоксидантов позволяет не только расширить температурный интервал защиты углерода в огнеупоре от окисления, но и улучшить прочностные характеристики и шлакоустойчивость за счет образования новых фаз [10].

При выборе антиокислительных добавок наибольший эффект получен при одновременном использовании в составе шихты металлического алюминия и кремния — наиболее

Таблица 2. Качественные показатели огнеупорных порошков

Порошок	Открытая пористость, %	Кажущаяся плотность, г/см ³	Относительная термостойкость (ПТ), %
Корунда:			
№ 1	5,7	3,71	88,5
№ 2	5,9	3,69	94,6
№ 3	5,6	3,68	95,7
Плавящего периклаза FU-97	1,7	3,50	52,2

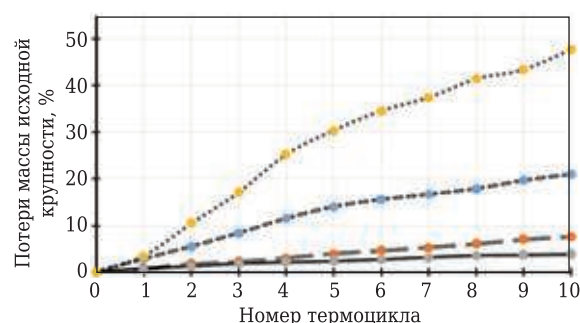


Рис. 1. Термостойкость огнеупорных порошков: ● — корунд № 1; ● — корунд № 2; ● — корунд № 3; ● — периклаз FU-97

распространенных ввиду их доступности антиоксидантов. Антиокислительные свойства оценивали по прочности огнеупора после восстановительного обжига при 1000 °С, толщине обезуглероженного слоя после окислительного обжига, потере массы огнеупора вследствие выгорания углерода, а также по увеличению массы антиоксидантов за счет их окисления.

На рис. 2 показаны результаты лабораторных исследований поведения антиоксидантов в процессе нагрева до 1000 °С. Антиоксиданты испытывали как по отдельности, так и совместно. Для сравнения приведены результаты окисления графитов марок ГЭ-1 и ГТ-1 в аналогичном температурном интервале. Проведенные исследования [11, 12] показывают, что выгорание графитов начинается при 600 °С и более интенсивно протекает в интервале 800–1000 °С. Этот интервал совпадает с температурой сушки и разогрева ковша перед подачей металла и с областью наибольшей активности комплексного антиоксиданта. В связи с этим для производства АПУ-огнеупоров рекомендовано применение комплексного антиоксиданта, состоящего из смеси металлического алюминия и кремния.

Введение в состав шихты углеродистых связующих добавок двух видов позволило существенно улучшить прочностные характеристики огнеупора после восстановительного обжига, позволяющие более реально оценить служебные показатели термообработанных огнеупоров [8]. Результаты

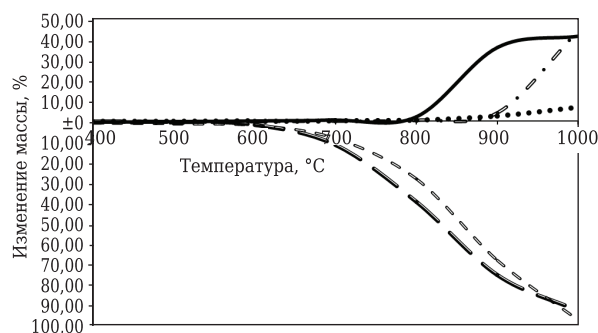


Рис. 2. Изменение массы материалов при нагревании: — ГЭ-1; --- ГТ-1; — · — АПВ-П; ····· Si; — — — Si + АПВ-П



Таблица 3. Прочность АПУ-огнеупоров после восстановительного обжига

Изделия	Предел прочности при сжатии, Н/мм ² , изделий		
	производителя № 1	производителя № 2	АПУ-Д (ООО «Огнеупор»)
Термообработанные	36,1	41,0	47,3
После восстановительного обжига:			
при 1000 °С	22,8	26,4	38,8
при 1550 °С	25,1	31,3	38,2
Снижение прочности после обжига (абс., Н/мм ² /отн., %):			
при 1000 °С	13,3/36,8	14,6/35,6	8,5/18,0
при 1550 °С	11,0/30,4	9,7/23,7	9,1/25,5



Рис. 3. Общий вид футеровки сталеразливочных ковшей вместимостью 380 т после службы в ККЦ ПАО ММК: а — изделие ПУПК-Д производства ООО «Огнеупор» после 36 плавов, минимальная остаточная толщина футеровки 150 мм; б — изделие АПУ-Д производства ООО «Огнеупор» после 34 плавов, минимальная остаточная толщина футеровки 200 мм

испытаний АПУ-изделий после восстановительного обжига в сравнении с изделиями других производителей представлены в табл. 3.

В процессе опытно-промышленных испытаний ковшевых изделий марки АПУ-Д произ-

водства ООО «Огнеупор» в футеровке рабочего слоя дна сталеразливочных ковшей ККЦ ПАО ММК наблюдалось снижение скорости износа футеровки по сравнению с серийными изделиями марки ПУПК-Д в 1,2–1,5 раза.

Библиографический список

1. **Хорошавин, Л. Б.** Магнезиальные огнеупоры / Л. Б. Хорошавин, В. А. Перепелицын, В. А. Кононов. — М. : Интермет Инжиниринг, 2001. — 576 с.
2. **Кащеев, И. Д.** Совершенствование технологии огнеупоров на основе периклазового порошка / И. Д. Кащеев // Огнеупоры и техническая керамика. — 2001. — № 7. — С. 33–39.
3. **Visloguzova, E. A.** Corundum-periclase-carbon refractories for lining steel-pouring ladles / E. A. Visloguzova, I. D. Kashcheev, L. V. Serova, M. A. Khoroshikh // Refract. Ind. Ceram. — 2010. — Vol. 51, № 1. — Р. 9–11.
4. **Вислогузова, Э. А.** Корундопериклазоуглеродистые огнеупоры для футеровки сталеразливочных ковшей / Э. А. Вислогузова, И. Д. Кащеев, Л. В. Серова, М. А. Хороших // Новые огнеупоры. — 2010. — № 1. — С. 7–10.
5. **Ярушина, Т. В.** Шпинелеобразующие огнеупоры для футеровки сталеразливочных ковшей ; тез. докл.

- Междунар. конф. огнеупорщиков и металлургов (19–20 марта 2015 г., Москва) / Т. В. Ярушина, М. Ю. Латкин // Новые огнеупоры. — 2015. — № 3. — С. 31.
5. **Перепелицын, В. А.** Термостойкость плавленого корунда / В. А. Перепелицын, И. В. Кормина, Л. А. Карпец, А. С. Зубов // Новые огнеупоры. — 2004. — № 1. — С. 39–42.
6. **Алленштейн, И.** Огнеупорные материалы. Структура, свойства, испытания : справочник / И. Алленштейн [и др.] ; под ред. Г. Роучка, Х. Вутнау ; пер. с нем. — М. : Интермет Инжиниринг, 2010. — 391 с.
7. **Кривокорытов, Е. В.** Влияние антиоксидантов на свойства безобжиговых углеродсодержащих огнеупоров / Е. В. Кривокорытов, Н. А. Макаров, Н. В. Кононов, Б. И. Поляк // Огнеупоры и техническая керамика. — 1999. — № 12. — С. 6–10.
8. **Kashcheev, I. D.** Effect of aluminum-magnesium antioxidant on periclase-carbon object properties /

I. D. Kashcheev, S. A. Pomortsev // Refract. Ind. Ceram. — 2012. — Vol. 53, № 4. — P. 238–241.

Кащеев, И. Д. Влияние алюмомагниевого антиоксиданта на свойства периклазоуглеродистых изделий / И. Д. Кащеев, С. А. Поморцев // Новые огнеупоры. — 2012. — № 8. — С. 17–20.

9. **Аксельрод, Л. М.** Стратегические направления развития огнеупорных материалов для металлургии в России / Л. М. Аксельрод // Новые огнеупоры. — 2015. — № 5. — С. 17–27.

10. **Кащеев, И. Д.** Оксидноуглеродистые огнеупоры / И. Д. Кащеев. — М. : Интермет Инжиниринг, 2000. — 265 с.

11. **Kashcheev, I. D.** Study of the structure and properties of graphites for refractory production. Part 1. Physicochemical study of graphites from different deposits / I. D. Kashcheev, K. G. Zemlyanoi, V. M. Ust'yantsev, S. A. Pomortsev // Refract. Ind. Ceram. — 2016. — Vol. 56, № 6. — P. 577–582.

Кащеев, И. Д. Исследование структуры и свойств графитов для производства огнеупоров. Часть 1. Физико-химические исследования графитов различ-

ных месторождений / И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной, В. М. Устьянцев, С. А. Поморцев // Новые огнеупоры. — 2015. — № 11. — С. 8–13.

12. **Kashcheev, I. D.** Study of the structure and properties of graphites for refractory production. Part 2. Properties of periclase and corundum-graphite refractories with introduction into their composition of graphite from different producers / I. D. Kashcheev, K. G. Zemlyanoi, S. A. Pomortsev // Refract. Ind. Ceram. — 2016. — Vol. 57, № 1. — P. 22–26.

Кащеев, И. Д. Исследование структуры и свойств графитов для производства огнеупоров. Часть 2. Свойства периклазо- и корундоуглеродистых огнеупоров при введении в их состав графитов различных производителей / И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной, С. А. Поморцев // Новые огнеупоры. — 2016. — № 1. — С. 17–21. ■

Получено 22.01.20

© Н. А. Босякова, С. А. Поморцев,
Р. Г. Гизатуллин, Ю. Л. Клёсов, С. В. Лаптов,
И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной, 2021 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



UNITECR 2021 — 17-й всемирный конгресс и объединенная международная техническая конференция по огнеупорам

14–17 сентября 2021 г.
г. Чикаго, США

Тезисы докладов по основным темам:

- Огнеупоры:
для черной металлургии
для цветной металлургии
для цементной промышленности
для стекольной промышленности
для нефтехимических процессов
- Огнеупорные материалы для сжигания отходов и др.
- Сырье
- Экологическая устойчивость и переработка
- Достижения в области производства и оборудования
- Огнеупорные инженерные системы и дизайн
- Новые разработки
- Базовая наука
- Энергосбережение и теплоизоляция
- Тестирование огнеупоров
- Образование
- Применение промышленных огнеупоров
- Кооперация производителей, потребителей и исследователей

www.Unitecr2021.org

НЕКОТОРЫЕ ПРОБЛЕМЫ ПАРАМЕТРА ТЕПЛОЕМКОСТИ*

В науке иногда возникают так называемые «проблемные задачи», над решением которых длительное время бьются несколько поколений ученых. Иногда эти проблемы не поддаются решению в течение многих десятилетий, как, например, теорема Ферма, гипотеза Пуанкаре или парадоксы энтропии. И чем дольше проблема не поддается решению, тем неожиданней оказывается ее преодоление для развития не только в той отрасли знаний, в которой она была сформулирована, но и для всей науки. Есть более мелкие несуразности, которые стараются не замечать. Иногда нахождение решений задач, которые кажутся мелкими, открывает пути к преодолению глобальных проблем.

Ключевые слова: теплоемкость, энтропия, парадокс, удельный расход энергии, подвижность системы.

СМЫСЛ ПАРАДОКСАЛЬНОСТИ ТЕПЛОЕМКОСТИ

Этот параметр давно и успешно применяется в науке и технике. Его физический смысл трактуется как количество теплоты, необходимой для подъема температуры на 1 градус единицы вещества (массы или моля).

Рассмотрим в качестве простейшего примера удельную теплоемкость одноатомных газов. Под теплоемкостью понимается следующее соотношение, имеющее размерность термодинамической энтропии:

$$\frac{dQ}{dT} = c, \quad (1)$$

где dQ — количество теплоты, ккал; dT — температура, К; c — теплоемкость.

В начале XIX века Дилонт и Пти нашли эмпирическую закономерность, согласно которой удельная молярная теплоемкость атомарных газов при температуре 100–200 К не зависит от температуры системы и приобретает постоянное значение. В качестве примеров таких атомарных газов можно упомянуть водород Н с атомным весом, принятым за единицу, азот N с атомным весом 14 единиц, аргон Ar — 40 единиц, йод I — 126 единиц, актиний Ac — 227 единиц и некоторые другие [1]. Их теплоемкость (т. е., как считается, количество теплоты, необходимой для повышения температуры на 1 град) составляет

$$c_p \approx 21 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} / \text{К}, \quad (2)$$

где c_p — теплоемкость при постоянном давлении.

Согласно (2) удельная теплоемкость на единицу массы выразится зависимостью

$$c'_p = \frac{21}{m}, \quad (3)$$

где m — масса 1 моля соответствующего газа.

Здесь явный парадокс в том, что для повышения температуры легких газов на 1 градус требуется больше удельных затрат тепла, чем для тяжелых. Чем тяжелее частицы газа, тем меньше этих затрат.

Такой результат показывает, что с этим параметром не все благополучно. С позиции физики картина должна быть с точностью до наоборот, если учесть, что температура газа пропорциональна скорости движения его атомов. Очевидно, что для повышения скорости единицы массы легких частиц необходимо меньше энергии, чем тяжелых, или в крайнем случае одинаковое количество. Фактически имеет место разница в десятки и сотни раз, причем чем тяжелее газ, тем меньше энергии необходимо для повышения его температуры. Этот результат свидетельствует о парадоксальности параметра теплоемкость в том смысле, как его принято понимать.

РЕШЕНИЕ ПАРАДОКСА ТЕПЛОЕМКОСТИ

Объяснить этот парадокс не так просто, как может показаться с первого взгляда. Более внимательно проанализируем зависимость (1). В ее числителе dQ — энергия, в знаменателе dT — параметр, в котором закамуфлирована также энергия.

Достаточно вспомнить закон Гей-Люссака о том, что энергия идеального газа зависит только от температуры и не зависит от давления и объе-



Евгений Барский

E-mail: barskym@bgu.ac.il

ма. Или вспомним явления, возникающие при расширении твердых тел; они определяются только температурой и развивают колоссальные силы.

Удельная теплоемкость в соотношении (1) с этих позиций является относительно энергии безразмерной величиной и характеризует какой-то другой параметр рассматриваемой материальной системы. Смысл этого параметра выявить не просто, так как в понимании калории используется анахронизм. Он связан с тем, что в начале XIX века под теплом понимали некоторую жидкость — флогистон. И хотя понятие «флогистон» давно опровергнуто, некоторые параметры, связанные с ним, сохранились и успешно применяются. К их числу можно отнести, например, количество тепла, тепловой баланс, тепловой поток и т. д. С позиций современных представлений их физический смысл неочевиден. Чтобы прояснить ситуацию, рассмотрим простейший аналогичный пример с понятными параметрами. Аналогия часто позволяет понять проблему.

Предположим, что есть расстояние, равное N км, по этому пути равномерно движется тело со скоростью V км/ч. Если следовать логике, принятой при определении понятия теплоемкости, то соотношение этих параметров:

$$N/V = t \quad (4)$$

можно трактовать как величину пути, приходящуюся на единицу скорости. Фактически это не так, потому что в числителе и знаменателе расстояние (км) сокращается. Становится ясным, что это соотношение порождает другой физический параметр — время t .

Аналогичная ситуация с параметром теплоемкость в соотношении (1), в котором размерность энергии в числителе и знаменателе сокращается — значит, теплоемкость выражает не затраты энергии, а другой параметр. Анализ примера с одноатомными газами позволяет логически сформулировать теплоемкость как новую характеристику системы — ее подвижность. Это несколько неожиданное заключение, но оно соответствует физическому смыслу явления. Действительно, удельная теплоемкость легких газов соответствует их большей подвижности, а для тяжелых газов — меньшей. Причем чем тяжелее газ, тем меньше его подвижность.

Выяснение этого обстоятельства имеет принципиальное значение для углубленного понимания физической сущности параметра энтропия в двух аспектах. Энтропия, как известно, записывается в виде соотношения

$$S = \frac{\Delta Q}{T}, \quad (5)$$

где ΔQ — расход тепла; T — абсолютная температура, при которой осуществляется этот расход.

* *Prigogine, I.* Modern Thermodynamics / I. Prigogine, D. Kondepudi. — Moskau : Mir, 2002.

Во-первых, следует отметить, что энтропия имеет ту же размерность, что и теплоемкость. Отношение количества тепла к температуре приводит, как показано, к нулевой размерности относительно энергии. Отсюда следует принципиальный вывод о том, что энтропия никаким образом не связана с энергией. Это утверждение, естественно, может вызвать бурю возражений, так как до сего времени во всех учебниках по термодинамике утверждается, что энтропия есть некоторая энергия. Однако это не соответствует истине, и с этим придется смириться. Имея ту же размерность, что и теплоемкость, энтропия является также параметром, характеризующим подвижность системы. Это значит, что чем больших значений достигает энтропия, тем больше ее подвижность, или хаотичность. А это уже совпадает с общепринятыми представлениями об этом параметре.

Во-вторых, признание того факта, что энтропия никаким образом не связана с энергией, позволяет логически четко объяснить все недоразумения и парадоксы, приписываемые ей:

- парадокс Гиббса;
- несоответствие биологических систем второму закону термодинамики;
- наличие высоковероятностной устойчивости неравновесных явлений в биологии;
- наличие статической составляющей энтропии наряду с динамической.

Справедливость сформулированных идей можно подкрепить следующими соображениями.

Нернст в начале XX века показал, что при абсолютном нуле температур ($T = 0$) теплоемкости c_v и c_p также равны нулю. В то время это утверждение вызвало резкое возражение среди специалистов. Из классических представлений следовало, что при постоянном объеме и абсолютном нуле теплоемкость должна иметь конечные, отличные от нуля значения.

Несколько позже А. Эйнштейн опубликовал статью о квантовой теплоемкости твердых тел, в которой подтвердил с других позиций нулевое значение теплоемкости при абсолютном нуле. Затем появилась публикация Планка, посвященная абсолютному нулю температур, в которой он показал, что в области абсолютного нуля процессы протекают без изменения энтропии.

Все это соответствует изложенным представлениям, означающим, что при абсолютном нуле температур подвижность системы, а следовательно, теплоемкость и энтропия имеют нулевые значения.

Работа над статьей, в которой будет представлено преодоление этих парадоксов, заканчивается, и она скоро будет представлена в редакцию журнала «Новые огнеупоры» для опубликования. ■

Получено 25.01.21
© Евгений Барский, 2021 г.

Д. т. н. **А. М. Эминов**¹ (✉), д. х. н. **З. Р. Кадырова**², PhD **Азизжон А. Эминов**²,
PhD **Афзал А. Эминов**², к. т. н. **И. Р. Байжанов**³

¹ Ташкентский государственный технический университет
имени Ислама Каримова, Ташкент, Республика Узбекистан

² Институт общей и неорганической химии АН РУз, Ташкент,
Республика Узбекистан

³ Ургенчский государственный университет, г. Ургенч,
Республика Узбекистан

УДК 661.682:544.022.822]:[549.613.4:66.046.514

ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ СИНТЕЗА И ОСОБЕННОСТИ ТВЕРДОФАЗНОГО ОБРАЗОВАНИЯ МУЛЛИТА

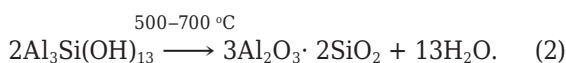
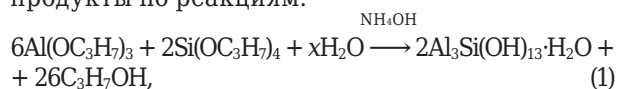
Приведены результаты получения зольного кремнезема при термообработке и схемы его модификационного превращении при разных температурах. На основе зольного кремнезема и оксида алюминия в системе глинозем – кремнезем впервые синтезирован муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ при сравнительно низкой температуре. Синтезированный муллит по физико-химическим свойствам не уступает муллиту, полученному из природных огнеупорных глин и каолинов.

Ключевые слова: зольный кремнезем, алюмосиликаты, муллит, природный кварц, рисовая лузга, рентгенофазовый анализ (РФА), растровая электронная микроскопия (РЭМ).

ВВЕДЕНИЕ

Муллит является алюмосиликатным минералом, имеющим огромное значение в технологии высокотемпературных и химически стойких неметаллических материалов [1, 2]. За рубежом муллит в промышленных масштабах получают методом спекания из расплава. Плавленный муллит состоит из кристаллов короткопризматической формы и значительно уступает по своим свойствам нитевидному кристаллу муллита. В США, Польше, Великобритании, Франции муллит получают в виде спеков, которые подвергают помолу до получения частиц размерами 0,05–30 мкм [3].

Существуют оригинальные, но не имеющие промышленного применения методы синтеза муллита. В публикации [4] сообщается о получении высокочистого кристаллического муллита $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ из органических соединений, при разложении которых получают активные продукты по реакциям:



Порошки муллита, полученные гидролитическим разложением высокодисперсных элементорганических соединений, синтезируются при относительно низких температурах. Однако применение этого метода ограничено в связи с необходимостью использования крупных объемов органических соединений с токсичными свойствами.

Для ускорения процесса муллитообразования и снижения его энергоемкости предложены разные способы: механическая активация [5–7], золь-гель синтез [8], совместное осаждение [9, 10] и др. Имеется значительное число работ, посвященных исследованию кинетики и механизма реакции образования муллита [11]. Однако, учитывая большие различия в методах синтеза, сопоставление приведенных кинетических характеристик практически невозможно. В последнее время муллит получали из геля [12], из дифазного прекурсора, состоящего из кремнийорганического полимера, наполненного наночастицами $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [13].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В настоящей работе предпринята попытка получить и сопоставить кинетические параметры процесса муллитообразования из активированных прекурсоров, исходя из гидроксида алюми-



А. М. Эминов
E-mail: ashraf.52@mail.ru

ния и микрокремнезема, полученного обжигом из рисовой лузги. Основными составляющими рисовой лузги являются целлюлоза, лигнин, пентозаны и кремнезем. Несмотря на присутствие в рисовой лузге целлюлозы и других органических веществ, после термообработки рисовая лузга содержит до 29 мас. % зольного кремнезема в зависимости от вида, климата и географического положения. Полученный зольный кремнезем состоит в основном из SiO_2 (от 87 до 97 мас. %) с небольшим количеством щелочей и микроэлементов [14].

Для проведения исследований использовали химико-аналитический, рентгенофазовый (РФА), петрографический методы анализа, а также растровую электронную микроскопию (РЭМ).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зольный кремнезем — это синтетический порошкообразный материал, полученный при высокотемпературной обработке отхода производства перерабатывающих предприятий — рисовой лузги. Зольный кремнезем представлен в виде порошка с частицами высокой удельной поверхности.

Цвет образцов кремнезема в зависимости от режима термообработки изменяется от черного, коричневого, светло-коричневого до белого. Химический состав зольного кремнезема приведен в таблице, из которой видно, что все составы исследуемых проб достаточно стабильны.

Зольный кремнезем содержит в основном наибольшее количество SiO_2 . Для исследуемого сырья в отличие от природного кварца характерно отсутствие красящих оксидов (Fe_2O_3 , TiO_2), что является одним из основных преимуществ использования зольного кремнезема в качестве основного компонента в составе алюмосиликатной массы [15]. Синтезированный кремнезем имеет такую дисперсность, которая позволяет исключить грубый помол и заметно сократить время и затраты на измельчение в производственных условиях.

Петрографические исследования зольного кремнезема под микроскопом МИН-8 в иммерсионных препаратах показали, что порошок зольного кремнезема состоит из изотропных зерен кристобалита с показателем преломления $N = 1,472$. Комплексная термограмма рисовой

лузги показала, что в интервале 400–500 °C с максимумом при 520 °C зафиксирован экзотермический эффект, связанный с выгоранием органических составляющих рисовой лузги.

Полиморфные модификации и фазовые превращения проб зольного кремнезема, обожженных при разных температурах, изучали с применением РФА [16]. С повышением температуры обжига происходит кристаллизация кристобалита, который при 1350 °C превращается в тридимит. На основании данных РФА вычислены следующие дифракционные максимумы, соответствующие кристаллам кристобалита (0,247, 0,234, 0,325 и 0,408 нм) и тридимита (0,168, 0,191, 0,207, 0,295, 0,335, 0,381 и 0,430 нм).

Результаты РЭМ показали, что зольный кремнезем имеет сетчатую аморфную структуру, межпространственные расстояния которой составляют от 5 до 10 мкм. При этом следует отметить, что такая структура кремнезема обладает большей водоудерживающей способностью, чем природные кварцевые материалы. Это приводит к улучшению реологических свойств алюмосиликатной массы при введении зольного кремнезема в состав шихты вместо кварцевого компонента. В этой связи для комплексного изучения зольного кремнезема из рисовой лузги представляет интерес синтез муллита на основе исследуемого сырья в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$.

Как известно, кристаллы муллита, имеющиеся в структуре фарфоровых и электроизоляционных материалов, придают им хорошие физико-механические и эстетические свойства. Следует отметить, что чистый муллит с минимальным содержанием примесей может быть получен только синтезом из высокочистых и высокодисперсных оксидов кремния и алюминия с последующей их термообработкой. Один из кристаллообразующих минералов в составе алюмосиликатной керамики — муллит $\text{Al}_4[\text{Al}_4(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{20}]$ или $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ — образуется при обжиге глин, каолинов, а также чистых оксидов (рис. 1). Результаты исследований показывают, что при нагревании природных глин процесс муллитизации отличается (муллитизация происходит внезапно в области от 1150 до 1250 °C) от аналогичного процесса при синтезе муллита из оксидов (корунд не образуется до начала муллитизации) [9].

Установлено [17], что состав муллита изменяется от $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ до $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$. Алюмосиликат-

Химический состав зольного кремнезема, мас. %

Зольный кремнезем из рисовой лузги	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	P_2O_5	$\Delta m_{\text{прк}}$
Проба 1	94,16	0,18	0,96	0,76	3,23	0,42	0,80	0,30
Проба 2	94,48	0,06	0,76	0,55	3,25	0,32	0,83	0,25
Проба 3	94,52	0,06	0,98	0,60	3,22	0,36	0,81	0,29
Кварц*	97,70	0,12	0,22	0,57	0,18	0,14	—	0,29

* Природный кварц указан для сравнения, мас. % (Fe_2O_3 0,27, TiO_2 0,08).

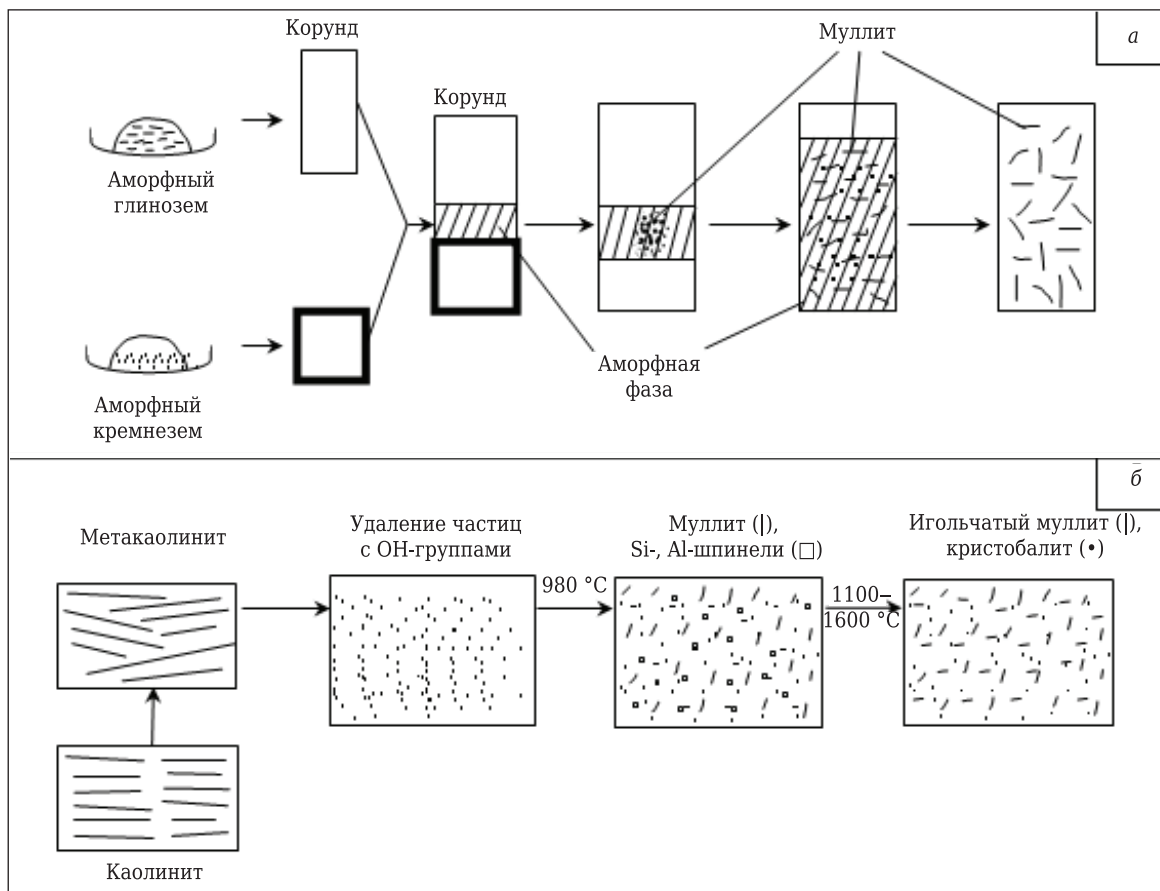
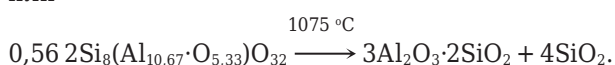
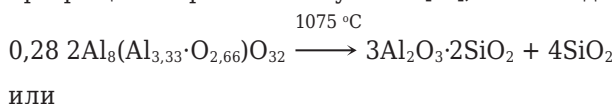


Рис. 1. Схемы муллитизации искусственной смеси (а) и каолинита (б)

ные материалы (в основном фарфор) содержат две различных разновидности кристаллов муллита: первичный и вторичный (игольчатый). Шпинельная фаза превращается в муллит при температуре выше 1075 °C. Химическая реакция, описывающая превращение кристаллов муллита [18], имеет вид



На основании результатов РЭМ показано, что при термообработке каолинит превращается в муллит, а при охлаждении расплава кристаллизуется вторичный муллит в виде игл [19].

Авторы публикаций [20–22] исследовали твердофазную реакцию образования муллита в области 900–1300 °C. Установлено, что выше 950 °C FeO взаимодействует с Al_2O_3 , входящим в состав как шпинели ($\text{SiO}_2\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$), так и аморфной фазы ($6\text{SiO}_2\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), которая появляется в результате фазового разделения метакаолинита с образованием герцинита FeAl_2O_4 . Шпинельная фаза, потерявшая значительное количество Al_2O_3 вследствие образования герцинита, образует муллит. В процессе твердофазной реакции ионы алюминия мигрируют к зернам FeO.

Процесс синтеза муллита исследовали на образцах, полученных высокотемпературным обжигом шихт следующих составов: 72 мас. % Al_2O_3 и 23 мас. % SiO_2 (глиноземный модуль 2,57), 75 мас. % Al_2O_3 и 25 мас. % SiO_2 (глиноземный модуль 3,0). Образцы обжигали при 1400, 1500 и 1600 °C. Продолжительность обжига 26 ч.

Результаты исследований фазового состава синтезированных материалов показали (рис. 2), что при 1400 °C образования алюмосиликатов не наблюдается. На рентгенограмме обнаружены дифракционные максимумы, соответствующие корунду (0,137, 0,140, 0,151, 0,160, 0,208, 0,238, 0,255 и 0,348 нм), кристобалиту (0,284 и 0,404 нм) и тридимиту (0,296, 0,381 и 0,430 нм). С повышением температуры дифракционные максимумы, относящиеся к корунду, уменьшаются, кристобалит и тридимит исчезают и появляются характерные линии, принадлежащие муллиту. Процесс интенсивного формирования кристаллов муллита наблюдается при 1500 °C. По нашему мнению, это связано с высокой реакционной способностью зольного кремнезема. При 1600 °C наблюдаются четко выраженные дифракционные рефлексы, соответствующие кристаллам муллита (0,142, 0,152, 0,157, 0,159, 0,169, 0,170, 0,184, 0,188, 0,220, 0,228, 0,241, 0,253, 0,268, 0,287, 0,338, 0,343 и 0,537 нм). Это

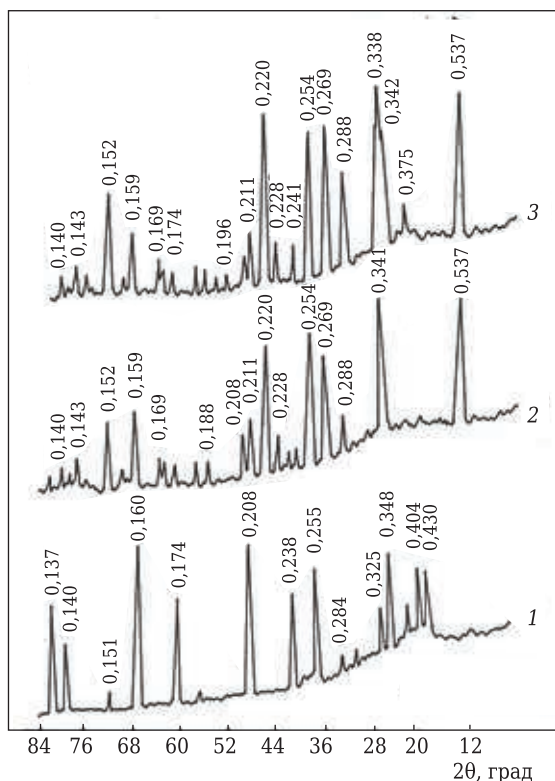


Рис. 2. Рентгенограмма мullита, обожженного при разных температурах: 1 — при 1400 °C; 2 — при 1500 °C; 3 — при 1600 °C

указывает на то, что при этой температуре процесс формирования кристаллов мullита завершается (см. рис. 2).

На РЭМ-снимках опытных образцов прослеживается неодинаковый характер кристаллизации мullита. Видно, что кристаллы мullита столбчатой и призматической формы ориентированы перпендикулярно поверхности основного материала (рис. 3). Для уточнения природы образовавшихся кристаллов были проведены РЭМ-анализы с определением ионов Al^{3+} и Si^{4+} точечным методом. Из рис. 3 видно, что ионы Al^{3+} и Si^{4+} четко выражены, что подтверждает присутствие кристаллов мullита.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, результаты исследований синтеза кристаллов мullита на основе зольно-

Библиографический список

1. **Sarkar, S.** Recent advancements in the processing of mullite ceramics. Part 1 / S. Sarkar, A. Sen, P. Datta [et al.] / *Interceram.* — 2006. — Vol. 55, № 3. — P. 162–172.
2. **Schneider, H.** Mullite and mullite ceramics / H. Schneider, K. Okada, J. Pask. — Chichester : J. Wiley & Sons, Ltd. 1994. — 241 p.
3. **Virginia, J.** Kianite and mullite / J. Virginia // *Am. Ceram. Soc. Bull.* — 1982. — Vol. 61, № 12. — P. 1264–1267.
4. **Балкевич, В. Л.** К вопросу о синтезе и спекании чистого мullита / В. Л. Балкевич, А. В. Беляков, Е. Р.

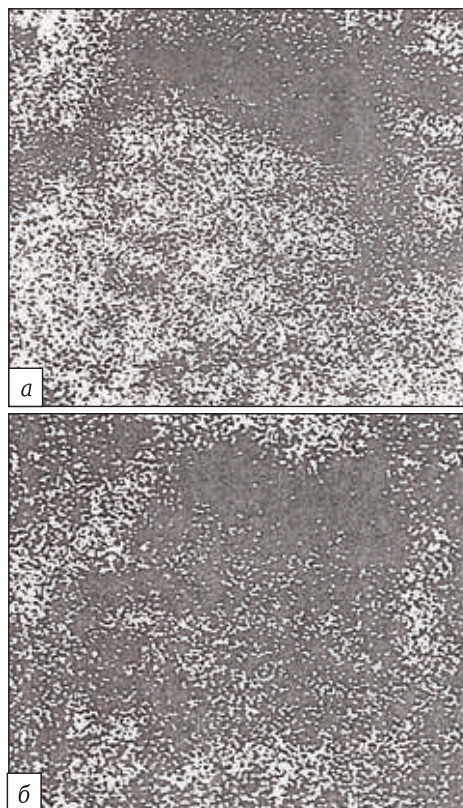


Рис. 3. РЭМ-снимки мullита, обожженного при 1600 °C: а — распределение ионов Al^{3+} (белые точки); б — распределение ионов Si^{4+} (белые точки). $\times 2000$

го кремнезема показали, что их образование происходит при относительно низких температурах по диффузионному механизму. Образование кристаллов мullита при низкой температуре объясняется дефектной структурой зольного кремнезема. Синтезированный мullит по физико-химическим свойствам не уступает мullиту, полученному из природных огнеупорных глин и каолинов.

В целом проведенные исследования представляют научно-теоретический интерес или могут быть полезны в качестве справочного материала. Кроме того, синтезированный алюмосиликатный композиционный материал (мullит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) может найти практическое применение для получения разных видов композиционной керамики.

Менькова // Тр. Московского хим.-технол. ин-та. — 1983. — № 128. — С. 54–59.

5. **Atisivan, R.** Porus mullite via fused deposition / R. Atisivan, S. Bose, A. Bandyopadhyay // *J. Am. Ceram. Soc.* — 2000. — Vol. 84, № 1. — P. 221–223.

6. **Galassi, C.** Influence of magnesia addition on the rheological properties of mullite suspensions / C. Galassi, E. Roncari, C. Bassarello, R. Lapasin // *J. Am. Ceram. Soc.* — 1999. — Vol. 82, № 12. — P. 3453–3458.

7. **Olhero, S. M.** Feedstock formulations for direct consolidation of porcelains with polysaccharides / *S. M. Olhero, G. Tari, J. M. F. Ferreira* // *J. Am. Ceram. Soc.* — 2001. — Vol. 84, № 4. — P. 719–725.
8. **Kegin, Li.** Preparation of short mullite fibers from kaolin via the addition of foaming agents / *Li Kegin, Shimizu Tadao, Igarashi Kaoru* // *J. Am. Ceram. Soc.* — 2001. — Vol. 84, № 3. — P. 497–503.
9. **Chakravorty, A. K.** Kaolinite-mullite reaction series: the development and significance of a binary aluminosilicate phase / *A. K. Chakravorty, D. K. Ghosh* // *J. Am. Ceram. Soc.* — 1991. — Vol. 74, № 6. — P. 1401–1406.
10. **Chakraborty, K. A.** Reexamination of the kaolinite-to-mullite reaction series / *K. A. Chakraborty, K. D. Ghosh* // *J. Am. Ceram. Soc.* — 1978. — Vol. 61, № 3/4. — P. 170–173.
11. **Li, D. X.** Mullite formation from nonstoichiometric diphasic precursors / *D. X. Li, W. J. Thomson* // *J. Am. Ceram. Soc.* — 1991. — Vol. 74, № 10. — P. 2382–2387.
12. **Weil, W. C.** Phase transformation of diphasic aluminosilicate gels / *W. C. Weil, J. W. Halloran* // *J. Am. Ceram. Soc.* — 1988. — Vol. 71, № 3. — P. 166–172.
13. **Fahrenholtz, W. G.** Effect of physical structure on the phase development of aluminosilicate gels / *W. G. Fahrenholtz, S. L. Hietala, P. Newcamer* [et al.] // *J. Am. Ceram. Soc.* — 1991. — Vol. 74, № 10. — P. 2393–2397.
14. **Sanz, J.** Structural changes induced on mullite precursors by thermal treatment: a ^{27}Al MAS-NMR investigation / *J. Sanz, J. M. Sabrados, A. L. Cavalieri* [et al.] // *J. Am. Ceram. Soc.* — 1991. — Vol. 74, № 10. — P. 2398–2403.
15. **Эминов, А. А.** Влияние кварцитов на свойства динасовых огнеупорных масс / *А. А. Эминов* // *Новые огнеупоры.* — 2020. — № 8. — С. 5–7.
16. **Эминов, А. М.** Влияние активного кремнезема на свойства и структурообразования фарфора / *А. М. Эминов, Б. А. Муслимов* // *Изв. вузов. Серия «Химия и химическая технология».* — 1992. — Т. 35, № 4. — С. 93–97.
17. **Будников, П. П.** Обжиг фарфора / *П. П. Будников, Х. О. Геворкян.* — М.: Стройиздат, 1972. — 110 с.
18. **Susuki, M.** Preparation of mullite powder by calcination of the products hydrothermally treated from mixed alkoxides or mixed sol / *M. Susuki, S. Hiraishi, M. Yoshimura* // *J. Ceram. Soc. Jpn.* — 1984. — Vol. 92, № 6. — P. 320–327.
19. **Chakravorty, A. K.** Reexamination of the kaolinite-to-mullite reaction series / *A. K. Chakravorty, D. K. Ghosh* // *J. Am. Ceram. Soc.* — 1978. — Vol. 61, № 3/4. — P. 170–173.
20. **Schüller, K. H.** Kristallisation von Sekundermullit beim Brennen von Kaoline, unterschiedlicher Reinheit / *K. H. Schüller* // *Ber. DKG.* — 1978. — Bd 55, № 2. — S. 52–55.
21. **Гупельман, Е. Я.** Определение муллитобразующих добавок методом случайного баланса / *Е. Я. Гупельман, А. Д. Попов, В. Г. Косарькова.* — Л., 1981. — Деп. в ВИНТИ 09.11.81. — С. 5159.
22. **Takeuchi, Nobuyuki.** Mechanistic study of solid-state reaction between kaolinite and ferrous oxide at high temperatures / *Nobuyuki Takeuchi, Hidenari Takahoshi, Shingo Ishida* [et al.] // *J. Ceram. Soc. Jpn.* — 2000. — Vol. 108, № 1262. — P. 876–881. ■

Получено 11.02.21

© А. М. Эминов, З. Р. Кадырова,
Азизжон А. Эминов, Афзал А. Эминов,
И. Р. Байжанов, 2021 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



Л. П. Руденко^{1,2} (✉), д. т. н. С. А. Суворов², к. т. н. В. И. Румянцев¹

¹ ООО «Вириал», Санкт-Петербург, Россия

² ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский технологический институт (технический университет)», Санкт-Петербург, Россия

УДК 661.657.5-492.2:678.026.38

ПЛАКИРОВАНИЕ ПОРОШКОВ КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА СОЕДИНЕНИЯМИ ТИТАНА

Обоснован выбор йодотранспортного метода нанесения из газовой фазы равномерного по толщине слоя соединений титана на поверхности зерен порошка кубического нитрида бора (КНБ) как прекурсора для формирования нитридно-боридной связки в композиционном материале. Такой материал является перспективным для создания термически стабильного высокотвердого режущего инструмента, устойчивого к ударным и коррозионным воздействиям. Экспериментально исследован процесс плакирования порошка КНБ соединениями титана с помощью газотранспортного метода, приведены снимки микроструктуры, результаты рентгенофазового анализа полученных порошков.

Ключевые слова: кубический нитрид бора (КНБ), соединения титана, газофазное осаждение, йодотранспортный метод, плакирование.

ВВЕДЕНИЕ

Сверхтвердые материалы на основе кубического нитрида бора (КНБ) отличаются повышенной термостойкостью, твердостью, стойкостью к циклическому воздействию высоких температур, низким коэффициентам трения, химической стойкостью к железу, являющемуся основным компонентом большинства сталей, подвергаемых механической обработке резанием [1].

Для получения поликристаллов КНБ высокой твердости и износостойкости требуется спекание в условиях сверхвысоких давлений (4–7 ГПа) и высоких температур (1400–2000 °С) [2]. Для снижения технологических параметров процесса обычно используют активирующие добавки, в том числе переходные металлы IV–VI групп Периодической системы, их карбиды, бориды, нитриды. Физико-механические и эксплуатационные свойства получаемых поликристаллов определяются совместимостью компонентов и характером образовавшейся структуры, т. е. фазовым составом, распределением фаз, состоянием межфазных границ и т. д. [3].

Технология производства в ООО «Вириал» композиционного материала на основе КНБ с использованием связок позволяет получать материал при более низком давлении (до 4 ГПа) [4], при котором связка не только служит матрицей, связывающей зерна КНБ, но и предотвращает фазовое превращение кубической фазы в гексагональную.

Изучение состава и структуры фаз, образующихся при контактном взаимодействии зерно сверхтвердого материала – покрытие – связка, позволяет глубже исследовать явления, протекающие на межфазных границах, и значительно повысить тем самым эффективность использования порошков сверхтвердых материалов в инструменте [2].

Одной из перспективных является система TiN–TiB₂ как основа получения нитридно-боридной связки, способствующей повышению твердости композитов. Квазибинарный разрез TiN–TiB₂ тройной системы B–N–Ti описан в публикации [5]: построена кривая плавкости, обнаружены признаки взаимной растворимости TiB₂ и TiN и практическое отсутствие растворимости азота в дибориде титана. Изотермическое сечение системы B–N–Ti, построенное при 1500 °С, подтверждает результаты работы [5]: отсутствие тройных соединений в системе; существование незначительной области твердых растворов на основе фазы TiN_x. Сочетание нитрида и диборида титана применяется при создании покрытий на режущем инструменте [6].



Л. П. Руденко
E-mail: RudenokLP@virial.ru

Для определения наиболее вероятных взаимодействий между титаном и BN с использованием программы Materials Project [7] была смоделирована фазовая диаграмма B–N–Ti (рис. 1). Видно, что между Ti и BN, а также между Ti_2N и BN должно происходить взаимодействие, окончательными продуктами которого будут являться TiN и TiB_2 . Полученная диаграмма согласуется с литературными данными [6, 8].

Химическое осаждение из газовой фазы — универсальный и гибкий метод получения равномерных покрытий. Газофазное осаждение позволяет получать практически бездефектные покрытия, обладающие рентгеновской плотностью. При его использовании можно регулировать толщину покрытий и изменять ее в широких пределах; получать большинство тугоплавких материалов в более чистом виде, чем при других способах; регулировать свойства материалов введением модификаторов [9].

Согласно [10] для направленного переноса вещества нужен градиент температуры или давления, позволяющий образовывать летучее соединение в одной зоне реактора и сместить равновесие в сторону разложения соединения в другой зоне. Однако возможен и другой механизм газового транспорта, когда материал подложки химически взаимодействует с покрытием металла или металлическим покрытием или создает достаточно сильные связи с сорбированными атомами, образуя поверхностное соединение. В таких случаях движущей силой процесса становится сдвиг химического равновесия.

Одним из методов, который успешно применяют для получения покрытия на порошке КНБ, является йодидный метод, заключающийся в направленном массопереносе металла в виде йодидов на поверхность частиц порошка КНБ с образованием плотного слоя продуктов взаимодействия [11]. Выбор йода обусловлен тем, что термостойкость йодидов металлов ниже, чем у бромидов, хлоридов или фторидов. Кроме того,

йод взаимодействует с большинством элементов, образуя соединения, которые достаточно стабильны в газовой фазе, но диссоциируют при повышенной температуре. При повышенной температуре йод реагирует также со многими карбидами и нитридами [12].

Цель настоящей работы — исследовать процессы формирования покрытия из соединений титана на поверхности зерен КНБ методом осаждения из газовой фазы йодидов титана как прекурсора для синтеза нитридно-боридной связки в сверхтвердом композиционном материале на основе КНБ.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве исходных компонентов использовали порошок КНБ марки Funic cBN-M990 фракции 5–10 мкм, порошок титана марки ПТН-8 фракции мельче 10 мкм по ГОСТ 25849–083 и йод кристаллический по ГОСТ 4159–79; массовая доля йода 99,5 %.

Состав покрытий после плакирования определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа с использованием спектрометра «Спектроскан Макс-GVM», позволяющего определить содержание химических элементов в диапазоне от натрия до урана. Диапазон определяемых концентраций: от 0,0001 до 100 % без концентрирования и от 10^{-6} – 10^{-7} % до долей процента с концентрированием.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4 при комнатной температуре и $Cu K_\alpha$ -излучении в диапазоне углов 2θ от 20 до 60 град. Точность позиционирования блока детектора $\pm 0,01$. Основная аппаратная погрешность измерения скорости счета импульсов не более 0,4 %.

Образование покрытия на поверхности частиц КНБ подтверждали снимками, полученными с использованием сканирующих (растровых) электронных микроскопов 7001F (JEOL) и MIRA 3 с микроанализатором Vega 3 SBH (Tescan).

ОПИСАНИЕ И РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Для образования сверхтвердого композиционного материала со связкой TiN– TiB_2 был проведен процесс плакирования порошка КНБ методом йодотранспорта. Титан начинал реагировать с парами йода при 200 °C по реакции



При 200–400 °C тетраидид титана представляет собой жидкость, с повышением температуры он начинает испаряться. Пары тетраида реагируют с избытком титана с образованием TiI_3 , а затем TiI_2 :

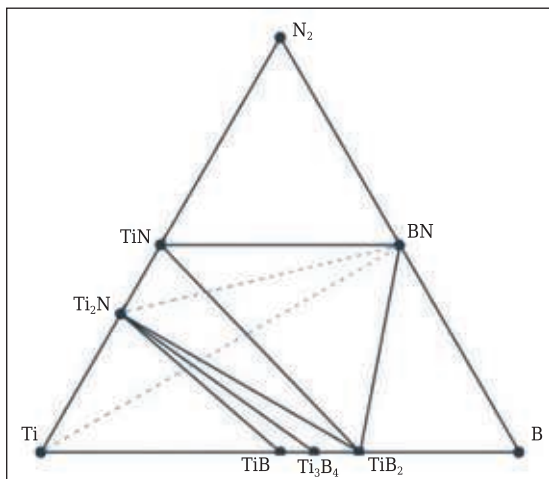
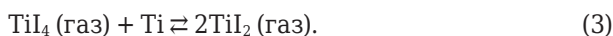
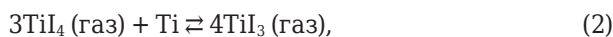


Рис. 1. Расчетная фазовая диаграмма системы B–N–Ti

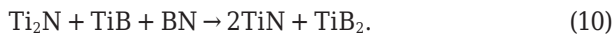
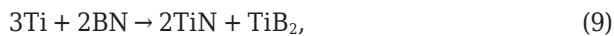
Выше 470 °С TiI_3 начинает диспропорционировать по реакции



Нагрев выше 480 °С приводит к разложению TiI_2 и TiI_4 согласно реакциям



При 600 °С и выше титан вступает в реакцию с нитридом бора:



Из исходных компонентов были приготовлены составы с содержанием КНБ 70 и 60 мас. %. Смешение составов проводили в планетарной мельнице с мелющими телами из стали в соотношении М:Ш = 1:1 в течение 12 ч. Полученные смеси отделяли от мелющих тел, подвергали магнитной сепарации, загружали в кварцевый реактор, после чего из реактора откачивали воздух и заполняли реактор аргоном высокой чистоты ($\geq 99,998$ об. %). Реактор помещали в зону нагрева установки для плакирования, процесс плакирования порошков в потоке аргона проводили при 725–925 °С по выбранным режимам. Схема установки для плакирования по-

рошков показана на рис. 2, режимы плакирования порошков КНБ приведены в таблице. После остывания установки до комнатной температуры извлекали кварцевый реактор со смесью. Каждый опыт повторяли не менее трех раз. Из смесей удаляли остатки йода промывкой дистиллированной водой через фильтровальную бумагу марки ФМ. Результаты РФА порошков после плакирования показаны на рис. 3.

При взаимодействии КНБ с газовой фазой йодидов титана при (725 ± 5) °С образуется Ti_2N , при (755 ± 5) °С — смесь Ti_2N и TiN . С повышением температуры плакирования до (925 ± 5) °С образуются нитрид и диборид титана [13, 14].

По результатам опытов 1 и 4 были изготовлены образцы для исследования микроструктуры плакированного порошка. Порошки смешивали с эпоксидно-диановой смолой марки ЭД-20 по ГОСТ 10587-84 и отвердителем ПЭПА по ТУ 2413-010-75678843–2012 в соотношении 10:1, формируя цилиндрический образец. После отверждения смолы образец помещали в проводящий компаунд. Шлифы готовили в соответствии с ГОСТ 9191–80. На рис. 4 показаны шлифы зерен порошка КНБ, плакированного титаном.

Порошки КНБ с равномерным распределением соединений титана по поверхности образуют структуру типа ядро – оболочка. Равномерности покрытия удалось достичь за счет осаждения из газовой фазы и выбранной технологии — йодотранспортного метода. Толщина полученного покрытия зависит от состава исходной смеси, а само

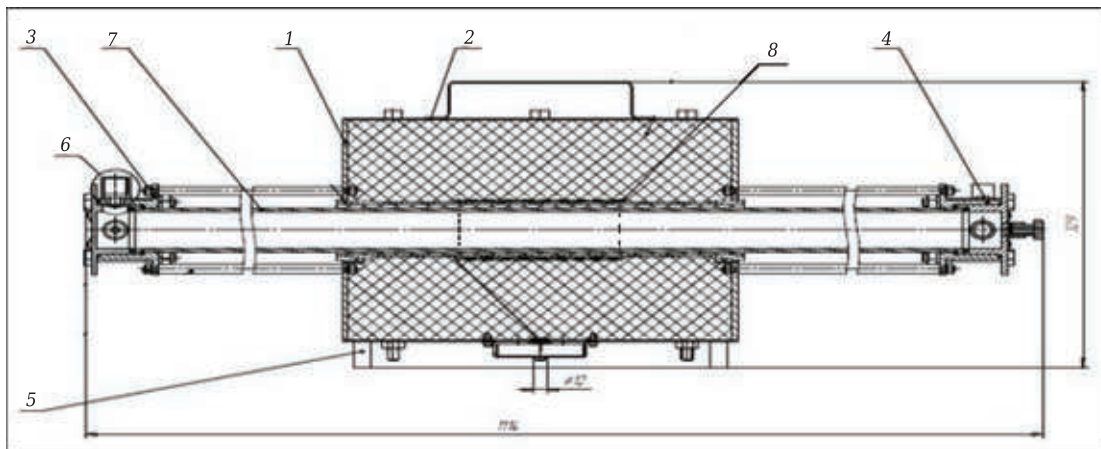


Рис. 2. Схема установки для плакирования порошков методом йодного транспорта: 1 — короб защитный; 2 — крышка короба; 3, 4 — фланцы; 5 — днище короба; 6 — шаровый кран для подключения вакуумного насоса; 7 — кварцевая труба; 8 — зона нагрева реактора

Режимы плакирования порошков КНБ

Режим	Номер опыта	Состав порошка КНБ, мас. %	Режим плакирования		Результаты РФА после плакирования
			температура*, °С	длительность нагрева, мин	
1	1	70 % cBN + 25 % Ti + 5 % I	(925 ± 5)	275	cBN, TiN, TiB_2
2	2	60 % cBN + 33,4 % Ti + 6,6 % I	(925 ± 5)	275	cBN, TiN, TiB_2
2	3	70 % cBN + 25 % Ti + 5 % I	(755 ± 5)	118	cBN, Ti_2N , TiN, следы hBN
3	4	60 % cBN + 33,4 % Ti + 6,6 % I	(725 ± 5)	111	cBN, Ti_2N

* Выдержка при максимальной температуре во всех опытах 120 мин.

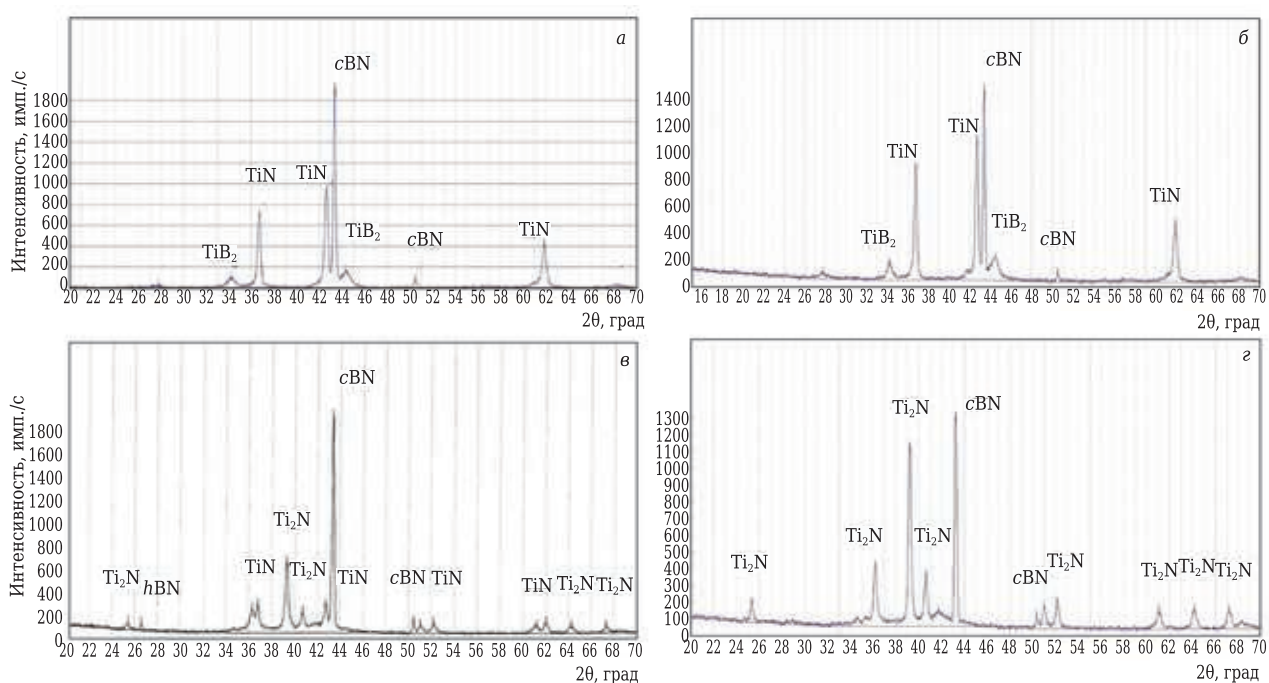


Рис. 3. Дифрактограммы порошков КНБ разных составов, плакированных при разных температурах (см. таблицу): а–г — опыты 1–4 соответственно

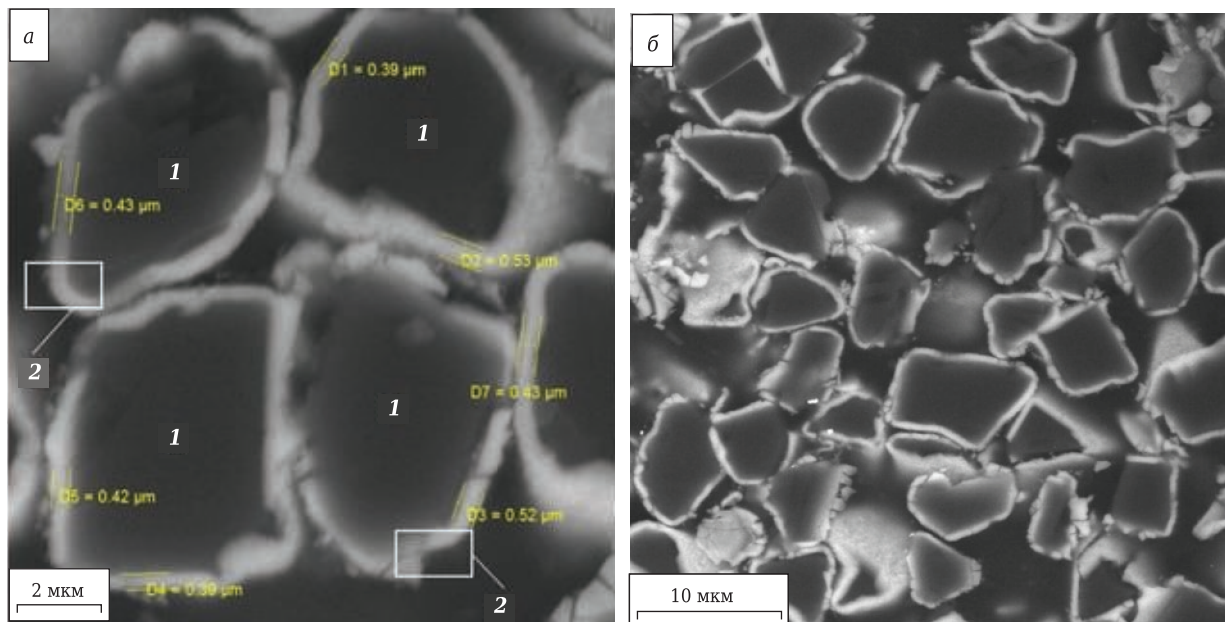


Рис. 4. Шлифы зерна состава 60 мас. % cBN + 33,4 % Ti + 6,6 % I (а, опыт 4) и состава 70 мас. % cBN + 25 % Ti + 5 % I (б, опыт 1): 1 — частицы cBN; 2 — покрытие TiN; 3 — покрытие из фаз TiN и TiB₂

покрытие — от выбранного режима и условий плакирования. В опыте 4 (см. рис. 4, а) зерна КНБ плакированы TiN, толщина покрытия 360–370 нм. В опыте 1 (см. рис. 4, б) покрытие состоит из фаз TiN и TiB₂, толщина покрытия 440–510 нм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. С применением технологии йодного транспорта получены порошки КНБ, плакированные соединениями титана, обеспечивающие

в дальнейшем синтез сверхтвёрдого композиционного материала со связкой TiN–TiB₂.

2. Установлены технологические параметры процесса плакирования в условиях опыта: атмосфера — аргон, подъём до заданной температуры со средней скоростью 3,5–6,5 град/мин, выдержка 120 мин при выбранном режиме, остывание реактора с печью.

3. Показано, что по мере повышения температуры при взаимодействии cBN с газовой

фазой йодидов титана сначала образуется Ti_2N , далее смесь Ti_2N и TiN . Выше $900^\circ C$ происходит образование нитрида и диборида титана.

4. Установлено, что фазы Ti_2N , TiN и TiB_2 локализируются на поверхности зерен cBN, образуя сплошные равномерные покрытия толщиной от 360 до 510 нм в зависимости от условий проведения процесса плакирования.

Библиографический список

1. Angseryd, J. Detailed microstructure of a cBN based cutting tool material / J. Angseryd, M. Elfving, E. Olsson, H. Andrén // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. — 2009. — № 27. — P. 249–255.
2. Синтетические сверхтвердые материалы. В 3 т. Т. 2. Композиционные инструментальные сверхтвердые материалы; под ред. Н. В. Новикова. — Киев: Наукова думка, 1986. — 264 с.
3. Шульженко, А. А. Спекание кубического нитрида бора с алюминием / А. А. Шульженко, С. А. Божко, Н. П. Беженарь [и др.] // Сверхтвердые материалы. — Киев: Наукова думка, 1986. — С. 14–17.
4. Булатов, О. Н. Инструментальные сверхтвердые материалы в производстве ООО «Вириал» / О. Н. Булатов, Н. Ю. Кораблева, В. И. Румянцев [и др.] // Актуальные проблемы технологии производства современных керамических материалов: сб. тр. науч. семинара. — СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2015. — С. 128–137.
5. Самсонов, Г. В. Некоторые физико-химические свойства сплавов борида и нитрида титана / Г. В. Самсонов, Е. В. Петраш // Металловедение и обработка металлов. — 1955. — № 4. — С. 19–24.
6. Чупов, В. Д. Исследование взаимодействия в системе TiN_x-TiB_2 / В. Д. Чупов, С. С. Орданьян, Л. В. Козловский // Неорганические материалы. — 1981. — Т. 17, вып. 9. — С. 1618–1622.
7. Materials Project [Электронный ресурс]: оф. сайт / The Materials Project. — Электрон. дан. — режим доступа к ист.: <https://materialsproject.org/>.
8. Xiaoyan, M. Study on the phase diagram of the Ti–B–N system and the interfacial reaction of the Ti/BN joints / M. Xiaoyan, L. Changrong, W. Zhang // Mater. Sci. Engin. — 2004. — № 392. — P. 394–402.

Статья подготовлена по материалам доклада, представленного на XVIII Международной конференции огнеупорщиков и металлургов (Москва, 20–21 мая 2021 г.). Авторы выражают благодарность испытательной лаборатории ООО «Вириал» и лично инженеру В. А. Песину за помощь в изучении дифрактограмм полученных порошков.

9. Пауэлл, К. Осаждение из газовой фазы / К. Пауэлл, Дж. Окслиди, Дж. Блочер мл.; под ред. К. Пауэлла; пер. с англ. — М.: Атомиздат, 1970. — 472 с.
10. Богданов, С. П. Использование йодотранспорта для синтеза твердых растворов металлов / С. П. Богданов // Актуальные проблемы рудной и химической электротермии: сб. тр. Всерос. науч.-техн. конференции с международным участием «Электротермия-2012» (5–7 июня 2012 г., Санкт-Петербург); под ред. Ю. П. Удалова. — СПб.: Проспект науки, 2012. — С. 192–203.
11. Весна, В. Т. Взаимодействие кубического нитрида бора с йодидами титана / В. Т. Весна, В. П. Маслов // Порошковая металлургия. — 1984. — № 10. — С. 57.
12. Ролстен, Р. Ф. Йодидные металлы и йодиды металлов / Р. Ф. Ролстен. — М.: Металлургия, 1967. — С. 14.
13. Руденко, Л. П. Получение высокотвердой композиции на основе кубического нитрида бора / Л. П. Руденко // Сборник тезисов X науч.-техн. конференции студентов, аспирантов и молодых ученых в рамках мероприятий XV Всероссийского фестиваля науки «NAUKA 0+» «НЕДЕЛЯ НАУКИ-2020», 1–3 апреля 2020 г. — СПб.: СПбГТИ (ТУ), 2020. — С. 50.
14. Руденко, Л. П. Взаимодействие порошка кубического нитрида бора с титаном в йодной среде / Л. П. Руденко // Материалы науч. конференции «Традиции и Инновации», посвященной 192-й годовщине образования СПбГТИ (ТУ), 1–3 декабря 2020 г. — СПб.: СПбГТИ (ТУ), 2020. — С. 38. ■

Получено 24.05.21

© Л. П. Руденко, С. А. Суворов,
В. И. Румянцев, 2021 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Ceramitec 2021

Technologies · Innovations · Materials

■ 16–19 ноября 2021 г.

■ г. Мюнхен, Германия



Hot spot for the ceramics industry

www.ceramitec.com

Ахмед Абдель-Азим^{1,2}, Эмад Эвайс¹(✉), Сафаа Эль-Гамаль³, Амр Меавад⁴

¹ Центральный металлургический научно-исследовательский институт, отделение огнеупорных и керамических материалов (ООКМ), Каир, Египет

² Компания Asfour for Mining and Refractories, отделение исследований и разработок, Каир, Египет

³ Университет Айн-Шамс, химическое отделение, факультет естественных наук, Каир, Египет

⁴ Хелуанский университет, факультет естественных наук, кафедра химии, Каир, Египет

УДК 666.943:666.974.2].001.891(62)

ВОЗМОЖНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ, АКТИВИРОВАННЫХ ЩЕЛОЧАМИ, В КАЧЕСТВЕ СВЯЗУЮЩЕГО ДЛЯ ОГНЕУПОРНЫХ БЕТОНОВ

Цель настоящего исследования — изучение возможности использования шлака, активированного щелочами, в качестве единственного связующего для огнеупорных бетонов. Образцы огнеупорных бетонов обжигали при 850, 1100 и 1300 °С. Минеральный состав образцов исследовали с применением рентгеновской дифракции (XRD), микроструктуру — с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM). Кроме того, были изучены характеристики спекания бетонов, их механические свойства, а также такие показатели, как изменение линейных размеров (PLC), температура деформации под нагрузкой (RUL) и термостойкость (TSR). Характеристики спекания и механические свойства бетонов исследовали в зависимости от их температуры обжига. Огнеупорные бетоны на основе геополимеров обладают значительным PLC только при 1300 °С; максимальный показатель PLC (0,56 %) наблюдается под нагрузкой и при повышении температуры. Кроме того, огнеупорные бетоны имеют хороший показатель TSR (до 15 термоциклов). По данным рентгенофазового анализа (РФА), в обожженных бетонах присутствуют помимо основных фаз, содержащихся в заполнителях, легкоплавкие фазы, образующиеся при 850 и 1100 °С. Очевидно, при повышении температуры происходит образование гибонита и анортита. При 110 °С появляется игольчатая структура, внедренная в стекловидную матрицу, но пластинчатая структура гибонита обнаруживается при более высоких температурах. В целом результаты РФА показали, что изготовленный из шлака цемент, активированный щелочами, является перспективным связующим для огнеупорных бетонов.

Ключевые слова: активированный щелочами шлаковый цемент (AAS), кальцийалюминатный цемент, огнеупорный бетон.

ВВЕДЕНИЕ

Неформованные и монолитные огнеупоры все шире используются взамен формованных, что объясняется их доступностью, более высокой стойкостью к растрескиванию и меньшими расходами при установке в тепловых агрегатах по сравнению с формованными [1, 2]. Обычные монолитные огнеупоры широко используют в разных отраслях промышленности [3–6], монолитные огнеупоры из тщательно подобранных огнеупорных заполнителей, связанных высокоглиноземистым цементом (НАС) и содержащие некоторые другие добавки, — в специальных областях применения. Однако

высокая стоимость и недоступность глинозема ограничивают использование НАС, поэтому необходим поиск подходящих связующих взамен НАС с сохранением при этом необходимых свойств огнеупорного бетона при высоких температурах [7–10].

Геополимер представляет собой неорганическое связующее на основе щелочных алюмосиликатных материалов, которое можно использовать для связывания огнеупорных заполнителей [11] и которое обладает высокой стойкостью к термическим ударам. Геополимерные связки можно изготовить из легкодоступного и недорогого сырья, а именно из метакеолина и/или из таких побочных продуктов производства, как зола-унос или шлак. Это экологически чистые связующие, при производстве которых происходит выброс в окружающую среду небольшого количества CO₂ и требуется незначительное количество энергии [12]. Геополимерное связующее может быть получено щелочной активацией алюмосиликатного продукта предше-



Эмад Эвайс
E-mail: dr_ewais@hotmail.com

ствующей стадии реакции (предшественника) с использованием щелочной активирующей добавки: водного раствора гидроксида натрия, гидроксида калия или силиката натрия [13, 14]. Связку можно изготовить также просто добавлением воды к сухому порошку, содержащему алюмосиликатный предшественник и твердую активирующую добавку, такую как, например, метасиликат натрия [15–17].

Ежегодно в мире образуется приблизительно 1 млрд т побочного продукта сталеплавильной промышленности — шлака [18]. Это огромное количество шлака требует соответствующей переработки. Самый простой метод — захоронение на свалках, что ведет к возникновению как экономических, так и экологических проблем. Однако шлак содержит большое количество силиката кальция и поэтому обладает отличными связующими свойствами. Благодаря этому шлак используют в качестве материала для замены цемента в строительной промышленности [19–25]. В еще более ранних исследованиях было показано, что применение шлака в строительстве положительно влияет на прочность и долговечность бетона благодаря реакционной пуццолановой способности шлака [26–28].

В настоящей работе изучена возможность использования геополимера на основе активированного шлака в качестве альтернативного связующего для огнеупорных бетонов. Использование такого побочного продукта промышленности, как шлак в огнеупорных бетонах, — значительный шаг в решении проблем доступности сырьевых материалов, значительного снижения производственных затрат и уменьшения негативного воздействия на окружающую среду.

ХОД ЭКСПЕРИМЕНТА

Сырьевые материалы

Заполнители, боксит и кальцинированный каолин (шамотный бой) определенного фракционного состава предоставлены компанией Asfour for Mining and Refractories, Египет, алюмосиликатный предшественник GGBFS поставлен компанией Helwan Iron and Steel Co., Египет. Порошок карбоната натрия (степень чистоты 99 %) — щелочное активирующее вещество — приобретен у компании Fisher Scientific, Великобритания, побочный продукт в виде микрокремнезема — у компании Egyptian Ferroalloys Co. (EFACO), Египет. Гашеную известь (гидроксид кальция) авторы получали гашением оксида кальция, в качестве катализатора использовали комбинацию микрокремнезема и гашеной извести, в качестве пластификатора — сульфат нафталинового формальдегида (NFS, pH = 9, $d = 1,22 \text{ кг/м}^3$).

Химический состав сырьевых компонентов, мас. %

Компонент	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MnO ₂	Na ₂ O + K ₂ O	BaO	TiO ₂	SO ₃	$\Delta m_{\text{прк}}, \%$
Микрокремнезем	84,0	0,8	1,96	2,2	–	3,6	–	0,03	0,09	5,6
Гашеная известь	4,01	0,37	0,36	67,8	–	0,08	–	0,03	0,11	25,5
Шлак	33,8	14,0	1,0	38,7	4,3	1,5	2,7	–	2,3	0,16
Боксит	7,4	82,4	2,6	2,6	–	–	–	4,4	–	0,09
Кальцинированный каолин	55,0	40,0	1,6	1,2	–	0,6	–	1,4	–	0,08

Химический состав сырья (см. таблицу) определяли с помощью рентгенофлуоресцентного (XRF) спектрофотометра (AXS Bruker, Германия). Аморфные характеристики алюмосиликатного предшественника GGBFS, а также минеральный состав заполнителей исследовали на установке D8 Advance с Cu K α -излучением (рис. 1). Гранулометрический состав GGBFS определяли с помощью оптически-

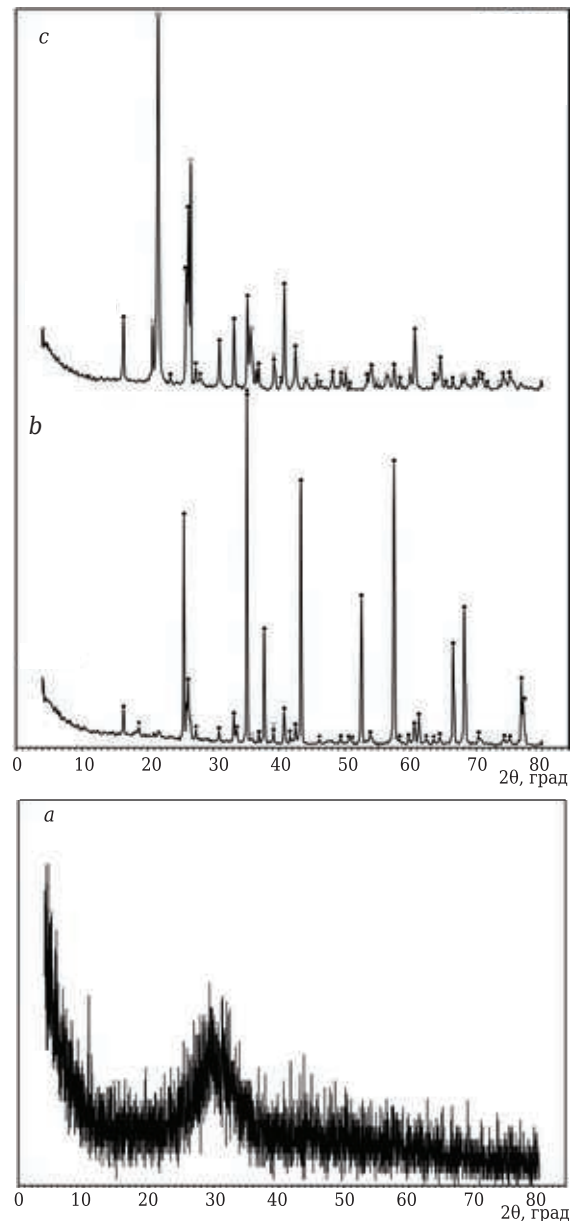


Рис. 1. Рентгенограммы GGBFS (a), боксита (b) и заполнителей из кальцинированного каолина (c): ● — корунд; ■ — муллит; □ — кристобалит; ▽ — кварц; ▼ — тридимит; ◆ — кянит

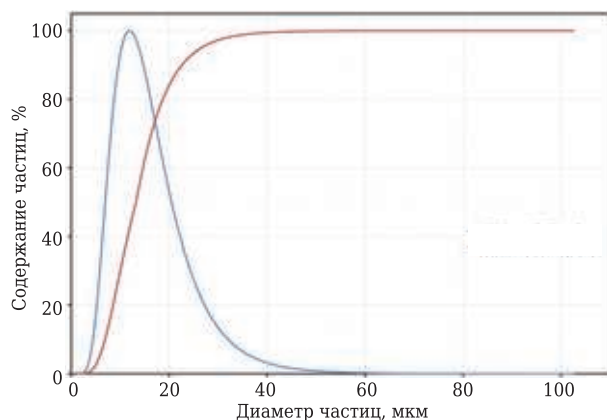


Рис. 2. Гранулометрический состав GGBFS: — дифференциальная кривая; — интегральная кривая

го прибора Coulter LS130. Результаты показаны на рис. 2. Средний диаметр частиц 1,25 мкм.

Изготовление активированного щелочами шлакового цемента (AAS)

Активированный щелочами шлаковый цемент (AAS) был изготовлен измельчением алюмосиликатного предшественника GGBFS, карбоната натрия, микрокремнезема и гашеной извести, взятых в соотношении 94 : 3 : 3, в лабораторной шаровой мельнице в течение 1 ч. Затем в сухую смесь добавляли карбонат натрия в качестве активирующей добавки. Общее содержание Na_2O в AAS поддерживали на постоянном уровне (4,5 %).

Изготовление огнеупорных бетонов на основе геополимеров

Гранулометрический состав огнеупорных бетонов на основе геополимеров приведен ниже:

Размер зерна, мм..	5	3	1	0,5	0,25	0,125	0,001
Содержание, %....	100	86,39	62,4	50,33	40,17	31,63	0

Расчеты проводили в соответствии с моделью Дингера и Функа [29] при коэффициенте распределения $q = 0,25$. Огнеупорные бетоны, содержащие 65 % Al_2O_3 , изготавливали смешиванием сухих ингредиентов. Состав бетонной смеси, %: шатотный бой (3–5 мм) 13,61; боксит фракции 1–3 мм 23,99, фракции 0,5–1,0 мм 12,07, фракции 0,25–0,50 мм 10,16, фракции 0,125–0,250 мм 8,81 и фракции 0,125–0,001 мм 31,36; пластификатор шлакового цемента 2 (от массы цемента). NFS добавляли в количестве 2 % от массы связующего. В бетон вводили некоторое количество воды, необходимое для перемешивания смеси. Количество воды определяли с помощью стандартного испытания [30] «шарик в ладони». Из бетона прессовали образцы-кубики с ребром 6 см. Через 24 ч затвердевшие образцы извлекали из пресс-формы и выдерживали под водой еще в течение 24 ч. Затем образцы высушивали при 110 °C в течение 24 ч и термообработывали в электропечи при 850–1300 °C с выдержкой 6 ч при каждой пиковой температуре. Скорость нагрева

5 °C/мин. Далее образцы были оставлены для постепенного охлаждения с вечера до утра.

ХАРАКТЕРИСТИКИ И МЕТОДЫ ПРОВЕДЕНИЯ ИСПЫТАНИЙ

Степень уплотнения, механические свойства и огнеупорность обожженных бетонов

Методом Архимеда в соответствии со стандартом ASTM C20-00 [31] определяли степень уплотнения образцов по их кажущейся плотности (BD), открытой пористости (AP) и водопоглощению (WA). Образцы помещали в кипящую воду на 2 ч, затем погружали в воду не менее чем на 12 ч перед измерением их веса. Определяли три веса: W_d сухого образца, W_s образца, находящегося в воде («взвешенный» вес), и W_{sat} образца, насыщенного водой («насыщенный» вес). Показатели BD (г/см^3), AP (%) и WA (%) образцов рассчитывали по уравнениям:

$$BD = \frac{W_d}{W_{sat} - W_s} \quad (1)$$

$$AP = \frac{W_{sat} - W_d}{W_{sat} - W_s} \cdot 100, \quad (2)$$

$$WA = \frac{W_{sat} - W_d}{W_d} \cdot 100. \quad (3)$$

Предел прочности при сжатии образцов при комнатной температуре (CCS) определяли по ASTM C133-97 [32] с использованием гидравлического пресса Controls (Datamatic, Италия). Нагрузку равномерно прикладывали к центральной части обеих боковых сторон образца с использованием опорных пластин.

Огнеупорность бетонов на основе геополимеров определяли по показателям PLC, TSR и RUL в соответствии с ASTM C113-14 [33], ASTM C1525-18 [34] и ISO 1893 [35]. Для определения PLC были изготовлены образцы бетона размера 50×50×200 мм в прямоугольных формах из нержавеющей стали. Для нанесения контрольных отметок на образцах использовали керамическую краску; длину отмеченной линии измеряли до обжига (*initial length*) и после обжига (*final length*). Показатель PLC (%) рассчитывали по уравнению

$$PLC = \frac{\text{Initial length} - \text{Final length}}{\text{Initial length}} \cdot 100. \quad (4)$$

Показатель RUL дает представление о стойкости огнеупора при воздействии на него постоянной нагрузки (2 кг/см²) и при повышении температуры с постоянной скоростью (10 °C/мин). Для определения RUL использовали образцы-цилиндры радиусом 25 и высотой 12,5 мм с коаксиальным отверстием; измерения проводили на приборе RUL/CIC 421 (Netzsch). Деформацию образцов регистрировали по мере повышения температуры и определяли температуру, соот-

ветствующую заданным степеням деформации образцов (например, $T_{0,5}$ при деформации образца 0,5 %, T_1 при деформации 1 % и т. д.).

Для определения термостойкости (TSR) обожженные образцы бетона нагревали до 1000 °С, а затем охлаждали в воде в течение 15 мин. Циклы нагрев – охлаждение в воде повторяли до тех пор, пока на поверхности образцов не появлялись макроскопические трещины.

Фазовый состав и микроструктура обожженного бетона

Фазовый состав образцов бетона определяли с помощью рентгеновского дифрактометра, микроструктуру образцов — с применением SEM модели JSM-5410 (JEOL, Ltd) с устройством электронно-дисперсионной спектроскопии (EDS).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовый состав и микроструктура

На рентгенограммах (рис. 3) видны изменения фазового состава огнеупорных бетонов на основе шлакового геополимера после сушки при 110 °С, а также после обжига при разных температурах. Корунд наряду с муллитом и кристобалитом обнаруживается во всех образцах, поскольку эти фазы присутствуют в сырье. Кальцит присутствует при 110 °С в результате медленной карбонизации активирующей добавки. Легкоплавкие фазы — кротит ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), гроссит ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) и геленит ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) обнаруживаются совместно со следами анортита ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) при повышении температуры обжига до 850 °С. По мере дальнейшего повышения температуры появляется волластонит ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$). Увеличение содержания анортита в матрице наблюдается по более высокой интенсивности ее относительных пиков. Рост кристаллов гроссита, геленита и волластонита-2М в матрице отрицательно влияет на физические и механические свойства бетона, и, наоборот, кристаллизация анортита улучшает эти свойства [36, 37]. Кроме того, при 1100 °С обнаруживается тугоплавкий гибонит ($\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$); его пиковая интенсивность в конечном итоге уве-

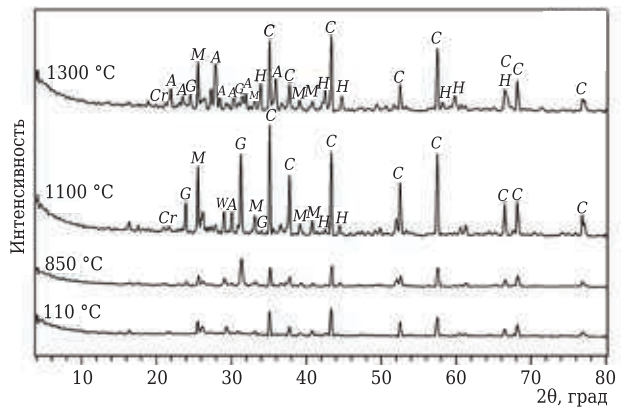


Рис. 3. Рентгенограмма бетона на основе шлакового геополимера при разных температурах обжига: А — анортит; М — муллит; С — корунд; G — геленит; g — гроссит; H — гибонит; Cr — кристобалит

личивается при 1300 °С. Образование гибонита играет важную роль в повышении механической прочности огнеупорных бетонов [38].

На рис. 4 показаны микрофотографии поверхности излома образцов бетонов, обожженных при разных температурах. Микроструктура бетона, высушенного при 110 °С (см. рис. 4, а), состоит в основном из удлиненных игольчатых кристаллов муллита с плотноупакованными зернами корунда. При 1100 °С (см. рис. 4, б) в бетоне обнаруживается образование зерен анортита неправильной формы. Между зернами анортита распределяются пористая структура и стеклофаза. При 1300 °С (см. рис. 4, в) наблюдается пористая сетчатая структура бетона, состоящая из правильных шестиугольных пластинчатых зерен. Это подтверждает, что гибонит является фазой высокотемпературной связи.

Кажущаяся плотность (BD), открытая пористость (AP) и водопоглощение (WA)

На рис. 5 показано влияние температуры обжига на показатели BD, AP и WA образцов бетона. Видно, что тенденция изменения BD противоположна изменениям показателей AP и WA. Снижение BD от 2,47 г/см³ при 110 °С до 2,18 г/см³ при 1300 °С,

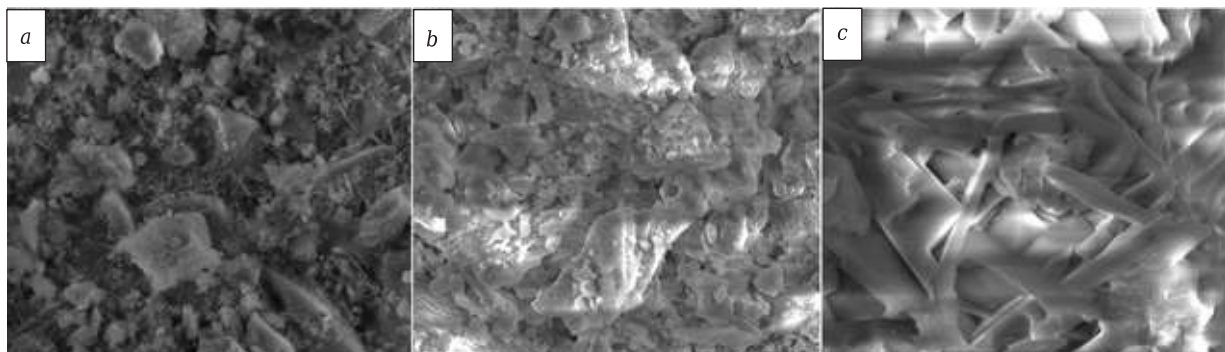


Рис. 4. SEM-микрофотографии бетона на основе шлакового геополимера при разных температурах обжига

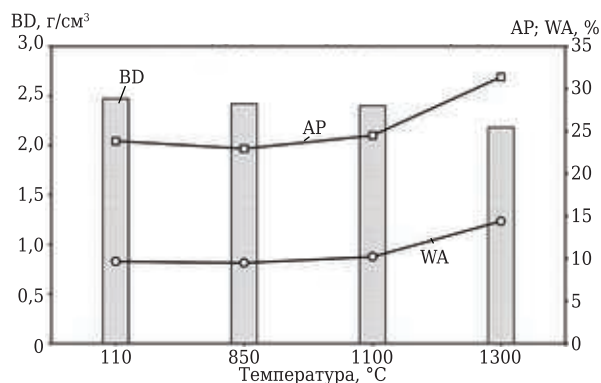


Рис. 5. BD, AP и WA образцов бетонов на основе шлакового геополимера при разной температуре

а также увеличение AP от 23,84 % при 110 °C до 31,39 % при 1300 °C объясняются испарением химически связанной воды при 850 °C [39] и кристаллизацией анортита и гибонита [40, 41]. Это дополнительно подтверждается увеличением WA от 9,65 % при 110 °C до 14,40 % при 1300 °C.

Предел прочности при сжатии (CCS)

Показатели CCS огнеупорных бетонов на основе шлаковых геополимеров в зависимости от температуры обжига показаны на рис. 6. Низкий CCS при 110 °C (45 кг/см²) объясняется недостаточной активацией шлака карбонатом натрия, а следовательно, медленным увеличением количества геополимерного геля. Не вступивший в реакцию шлак действует в системе как наполнитель, поэтому увеличения прочности бетона не наблюдается. При повышении температуры обжига до 850 °C CCS увеличивается до 75 кг/см², а затем снова снижается до 65 кг/см² при 1100 °C. Повышение прочности в диапазоне от 110 до 850 °C можно объяснить образованием системы с большим количеством стеклофазы в результате реакции между оставшимся шлаком и свободной щелочью, выделяющейся при термическом разложении щелочного активирующего вещества (Na_2CO_3) [42]. Дальнейшее повышение темпера-

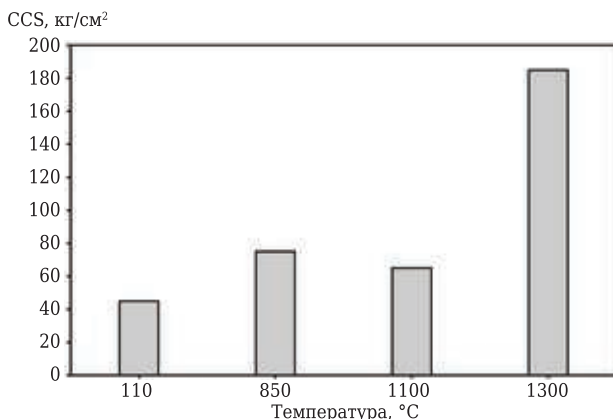


Рис. 6. CCS бетона на основе шлакового геополимера при разной температуре обжига

туры обуславливает превращение стекловидных фаз в кристаллические фазы, такие как гроссит, геленит и волластонит-2М, как уже было показано выше, и поэтому наблюдается снижение CCS. Относительно более высокое значение прочности после обжига при температуре ниже 1300 °C объясняется образованием высокотемпературной связующей фазы — гибонита [43].

Изменение линейных размеров (PLC), температура деформации под нагрузкой (RUL) и термостойкость (TSR)

На рис. 7 показаны показатели PLC и RUL бетона на основе шлакового геополимера. Нулевой показатель PLC бетона отмечается при 110 и 850 °C. Очень незначительное PLC (0,1 %) наблюдается при 1100 °C. При 1300 °C PLC значительно повышается (5,8 %) в результате кристаллизации гибонита.

Известно, что температура деформации под нагрузкой (RUL) огнеупорных бетонов зависит в основном от их химического и гранулометрического составов и морфологии кристаллических и стекловидных фаз, а также от открытой пористости структуры. Как показано на рис. 7, максимальное расширение бетона, изготовленного с применением шлакового геополимера, составляет 0,56 % при 1150 °C. Показатели при $T_{0,5}$ и T_1 регистрируются соответственно при 1330 и 1350 °C; $T_{0,5}$ считается началом размягчения, T_1 — завершением размягчения. Небольшая разница между $T_{0,5}$ и T_1 объясняется пористой структурой бетона. Более высокая пористость вызывает снижение RUL бетона [44].

Огнеупорный бетон на основе геополимера демонстрирует стойкость к термическим ударам вплоть до 15 циклов нагрева до 1000 °C и охлаждения в воде. Хороший показатель термостойкости (TSR) образцов объясняется их неоднородной структурой, которая состоит из стекловидных и кристаллических фаз, таких как муллит, анортит, корунд и гибонит. Многокомпонентная система обладает разными ТКЛР, в результате чего по границам частиц создается напряжение, что, в свою очередь, приводит к образованию большого количества микротрещин и устраняет распростране-

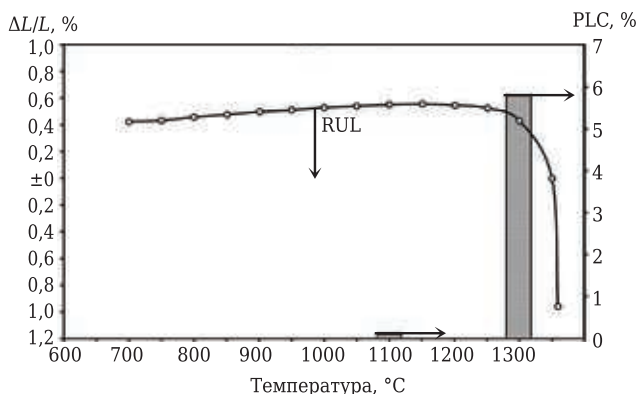


Рис. 7. PLC и RUL бетона на основе шлакового геополимера

ние более крупных трещин. Разные компоненты бетона не только способствуют повышению его стойкости к термическим ударам, но и положительно влияют на его TSR. Кроме того, структура гибонита, являющегося хорошей связкой для компонентов бетона, оказывает на него упрочняющее воздействие. Гибонит обеспечивает также повышение стойкости бетона к термическим ударам, поскольку увеличивает количество энергии, необходимой для распространения трещин. Пористость бетона играет важную роль в поглощении температурных напряжений, которые возникают в процессе термических ударов. Это также ограничивает распространение трещин.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Монолитные огнеупоры получали на основе шлакового геополимера, используемого в качестве связующего. Изучены микроструктура, минеральный состав, физические и механические свойства бетонов при разной температуре. Результаты по-

казали, что разработанные огнеупорные бетоны демонстрируют приемлемые физические и механические свойства. При 1300 °C в бетоне образуется гибонит, что было доказано результатами рентгеновских и микроскопических исследований. Гибонит, несомненно, влияет на CCS бетона. Кроме того, в бетоне обнаружены кротит и гроссит, которые являются основными фазами, образующимися в кальцийалюминатном цементе. Поэтому огнеупорные бетоны на основе шлакового геополимера рекомендуются использовать в зоне подогрева туннельных печей, в холодильниках вращающихся печей, а также в таких тепловых агрегатах, как реакторы, установки риформинга, теплообменники, нагреватели, агрегаты высокого давления в нефтехимической промышленности, на химических предприятиях, в котлах и трубопроводах.

Авторы выражают благодарность научно-исследовательскому отделу компании «Эсфур фор Майнинг энд Рефракториз» (Asfour for Mining and Refractories) за предоставленное сырье.

Библиографический список

1. **Luz, A. P.** Mullite-based refractory castable engineering for the petrochemical industry / A. P. Luz, A. B. Silva Neto, T. Santos [et al.] // *Ceram. Int.* — 2013. — Vol. 39, № 8. — P. 9063–9070. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.05.001>.
2. **Singh, A. K.** Nano mullite bonded refractory castable composition for high temperature applications / A. K. Singh, R. Sarkar // *Ceram. Int.* — 2016. — Vol. 42, № 11. — P. 12937–12945. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.05.066>.
3. **Nandi, D. N.** Future trends in application of monolithic refractories in the cement industry / D. N. Nandi // *Trans. Indian Ceram. Soc.* — 1983. — Vol. 42, № 6. — P. 164–168. <https://doi.org/10.1080/0371750X.1983.10822658>.
4. **Nouri-Khezrabad, M.** Nano-bonded refractory castables / M. Nouri-Khezrabad, M. A. L. Braulio, V. C. Pandolfelli [et al.] // *Ceram. Int.* — 2013. — Vol. 39, № 4. — P. 3479–3497. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.11.028>.
5. **Berjonneau, J.** The development of a thermodynamic model for Al₂O₃–MgO refractory castable corrosion by secondary metallurgy steel ladle slags / J. Berjonneau, P. Prigent, J. Poirier // *Ceram. Int.* — 2009. — Vol. 35, № 2. — P. 623–635. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2008.04.002>.
6. **Lee, W. E.** Castable refractory concretes / W. E. Lee, W. Vieira, S. Zhang [et al.] // *Int. Mater. Rev.* — 2001. — Vol. 46, № 3. — P. 145–167. <https://doi.org/10.1179/095066001101528439>.
7. **Zare, S.** Improving in situ spinel refractory castables using a novel binder / S. Zare, A. Monshi, A. Saidi // *Ceram. Int.* — 2016. — Vol. 42, № 5. — P. 5885–5896. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.12.134>.
8. **Luz, A. P.** MgO fumes as a potential binder for in situ spinel containing refractory castables / A. P. Luz, L. B. Consoni, C. Pagliosa [et al.] // *Ceram. Int.* — 2018. — Vol. 44, № 13. — P. 15453–15463. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.05.201>.
9. **Hossain, S. S.** Waste rice husk ash derived sol: a potential binder in high alumina refractory castables as

a replacement of hydraulic binder / S. S. Hossain, P. K. Roy // *J. Alloys Compd.* — 2020. — Vol. 817. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152806>.

10. **Yang, S.** Improved corrosion resistance of Al₂O₃–SiC–C castables through in situ carbon containing aluminate cement as binder / S. Yang, G. Xiao, D. Ding [et al.] // *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* — 2020. — Vol. 17, № 3. — P. 1044–1051. <https://doi.org/10.1111/ijac.13474>.

11. **Davidovits, J.** Geopolymers: Ceramic-like inorganic polymers / J. Davidovits // *J. Ceram. Sci. Technol.* — 2017. — Vol. 8, № 3. — P. 335–350. <https://doi.org/10.4416/JCST2017-00038>.

12. **Davidovits, J.** Geopolymer cements to minimize carbon dioxide greenhouse warming / J. Davidovits // *Ceram. Trans.* — 1993. — Vol. 37, № 1. — P. 165–182.

13. **Chen, X.** Method to stop geopolymer reaction / X. Chen, A. Meawad, L. J. Struble // *J. Am. Ceram. Soc.* — 2014. — Vol. 97, № 10. — P. 3270–3275. <https://doi.org/10.1111/jace.13071>.

14. **Matsuda, A.** Reaction, phases, and microstructure of fly ash-based alkali-activated materials / A. Matsuda, I. Maruyama, A. Meawad [et al.] // *J. Adv. Concr. Technol.* — 2019. — Vol. 17, № 3. — P. 93–101. <https://doi.org/10.3151/jact.17.93>.

15. **Ma, C.** Preparation of cleaner one-part geopolymer by investigating different types of commercial sodium metasilicate in China / C. Ma, G. Long, Y. Shi, Y. Xie // *J. Clean. Prod.* — 2018. — Vol. 201. — P. 636–647. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.08.060>.

16. **Ma, C.** Properties and characterization of green one-part geopolymer activated by composite activators / C. Ma, B. Zhao, S. Guo [et al.] // *J. Clean. Prod.* — 2019. — Vol. 220. — P. 188–199. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.02.159>.

17. **Nematollahi, B.** Synthesis of heat and ambient cured one-part geopolymer mixes with different grades of sodium silicate / B. Nematollahi, J. Sanjayan, F. U. A. Shaikh // *Ceram. Int.* — 2015. — Vol. 41, № 4. — P. 5696–5704. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.12.154>.

18. Worldsteel Association. Retrieved September 15, 2017 from <http://www.worldsteel.org/statistics/crude-steelproduction.html>. 2016 (SUPPL. 4/3).
19. **Dung, N. T.** Cementitious properties and microstructure of an innovative slag eco-binder / *N. T. Dung, T. P. Chang, C. T. Chen, T. R. Yang* // *Mater. Struct. Constr.* — 2016. — Vol. 49, № 5. — P. 2009–2024. <https://doi.org/10.1617/s11527-015-0630-6>.
20. **Hung, C. C.** Effect of mixture variables on durability for alkali-activated slag cementitious / *C. C. Hung, Y. C. Wu, W. T. Lin* [et al.] // *Materials (Basel)*. — 2018. — Vol. 11, № 11. <https://doi.org/10.3390/ma11112252>.
21. **Zhang, Q.** Influence of different activators on microstructure and strength of alkali-activated nickel slag cementitious materials / *Q. Zhang, T. Ji, Z. Yang, C. Wang, H. Wu* // *Constr. Build. Mater.* — 2020. — Vol. 235. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117449>.
22. **Zhu, G.** Study on cementitious properties of steel slag / *G. Zhu, Y. Hao, C. Xia* [et al.] // *J. Min. Metall. Sect. B. Metall.* — 2013. — Vol. 49, № 2. — P. 217–224. <https://doi.org/10.2298/JMMB120810006Z>.
23. **Qiang, W.** Influence of classified steel slag with particle sizes smaller than 20 μm on the properties of cement and concrete / *W. Qiang, S. Mengxiao, Y. Jun* // *Constr. Build. Mater.* — 2016. — Vol. 123. — P. 601–610. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.07.042>.
24. **Li, Z. B.** Powder characteristics and cementitious properties of steel slag used as supplementary cementitious materials / *Z. B. Li, T. S. He, X. G. Zhao, S. Y. Zhao* // *Mater. Sci. Forum.* — 2017. — Vol. 893 MSF. — P. 384–388. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.893.384>.
25. **Jiao, H. Zh.** Cementitious property of NaAlO_2 -activated Ge slag as cement supplement / *H. Zh. Jiao, S. F. Wang, A. X. Wu* [et al.] // *Int. J. Miner. Metall. Mater.* — 2019. — Vol. 26, № 12. — P. 1594–1603. <https://doi.org/10.1007/s12613-019-1901-y>.
26. **San-José, J. T.** The performance of steel-making slag concretes in the hardened state / *J. T. San-José, I. Vegas, I. Arribas, I. Marcos* // *Mater. Des.* — 2014. — Vol. 60. — P. 612–619. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.04.030>.
27. **Coppola, L.** Electric arc furnace granulated slag for sustainable concrete / *L. Coppola, A. Buoso, D. Coffetti* [et al.] // *Constr. Build. Mater.* — 2016. — Vol. 123. — P. 115–119. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.06.142>.
28. **Wang, Q.** Influence of steel slag on mechanical properties and durability of concrete / *Q. Wang, P. Yan, J. Yang, B. Zhang* // *Constr. Build. Mater.* — 2013. — Vol. 47. — P. 1414–1420. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.06.044>.
29. **Dinger, D.** Particle packing. III. Discrete versus continuous particle sizes / *D. Dinger, J. Funk* // *Interceram.* — 1992. — Vol. 41, № 5. — P. 332–334.
30. **ASTM C860-15.** Standard Test Method for Determining the Consistency of Refractory Castable Using the Ball-In-Hand Test, ASTM International, West Conshohocken, PA, www.astm.org. 2019.
31. **ASTM C20-00.** Standard Test Methods for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water, ASTM International, West Conshohocken, PA, www.astm.org. 2015.
32. **ASTM C133-97.** Standard Test Methods for Cold Crushing Strength and Modulus of Rupture of Refractories, ASTM International, West Conshohocken, PA, www.astm.org. 2015.
33. **ASTM C113-14.** Standard Test Method for Reheat Change of Refractory Brick, ASTM International, West Conshohocken, PA, www.astm.org. 2019.
34. **ASTM C1525-18.** Standard Test Method for Determination of Thermal Shock Resistance for Advanced, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2018, www.astm.org. 2018.
35. **ISO 1893:2007.** Refractory products — Determination of refractoriness under load — Differential method with rising temperature). 1989.
36. **Cheng, X.** Fabrication and characterization of anorthite-based ceramic using mineral raw materials / *X. Cheng, S. Ke, Q. Wang* [et al.] // *Ceram. Int.* — 2012. — Vol. 38, № 4. — P. 3227–3235. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.12.028>.
37. **Capoglu, A.** A novel low-clay translucent whiteware based on anorthite / *A. Capoglu* // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2011. — Vol. 31, № 3. — P. 321–329. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.10.004>.
38. **Otroj, S.** Microstructure and phase evolution of alumina-spinel self-flowing refractory castables containing nano-alumina particles / *S. Otroj, A. Daghighi* // *Ceram. Int.* — 2011. — Vol. 37, № 3. — P. 1003–1009. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.11.013>.
39. **Kumar, P. H.** Implementation of industrial waste ferrochrome slag in conventional and low cement castables: effect of microsilica addition / *P. H. Kumar, A. Srivastava, V. Kumar* [et al.] // *J. Asian Ceram. Soc.* — 2014. — Vol. 2, № 2. — P. 169–175. <https://doi.org/10.1016/j.jascer.2014.03.004>.
40. **Tunç, T.** The effects of mechanical activation on the sintering and microstructural properties of cordierite produced from natural zeolite / *T. Tunç, A. Ş. Demirkiran* // *Powder Technol.* — 2014. — Vol. 260. — P. 7–14. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2014.03.069>.
41. **Lamara, S.** Effect of temperature and magnesia on phase transformation kinetics in stoichiometric and non-stoichiometric cordierite ceramics prepared from kaolinite precursors / *S. Lamara, D. Redaoui, F. Sahnoune, N. Saheb* // *J. Therm. Anal. Calorim.* — 2019. — Vol. 137, № 1. — P. 11–23. <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7923-2>.
42. **Feng, D.** Thermal activation of albite for the synthesis of one-part mix geopolymers / *D. Feng, J. L. Provis, J. S. J. Van Deventer* // *J. Am. Ceram. Soc.* — 2012. — Vol. 95, № 2. — P. 565–572. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04925.x>.
43. **Abbasian, A. R.** Effect of deflocculants on microsilica containing ultra low cement Al_2O_3 -SiC refractory castable / *A. R. Abbasian, M. R. Rahimipour, H. Nouranian* [et al.] // *Ind. Ceram.* — 2010. — Vol. 30, № 2. — P. 113–119.
44. **Ewais, Emad Mohamed M.** Refractory castables based on SiC slab waste / *Emad Mohamed M. Ewais, Nagy M. Khalil* // *J. Ceram. Soc. Jpn.* — 2010. — Vol. 118, № 2. — P. 122–127. ■

Получено 15.04.21

© Ахмед Абдель-Азим, Эмад Эвайс, Сафаа Эль-Гамаль, Амр Меваад, 2021 г.

© Пер. — С. Н. Клявлинка
(ООО «Комбинат «Магnezит»), 2021 г.

В. И. Кузин¹, к. т. н. Р. В. Зубашенко¹ (✉), к. т. н. М. А. Трубицын²

¹ ЗАО «ПКФ «НК», г. Старый Оскол, Россия

² ФГАОУ ВО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет», Белгород, Россия

УДК 666.974.2:546.623-31]:001.891.5

НИЗКОЦЕМЕНТНЫЕ ОГНЕУПОРНЫЕ БЕТОНЫ АЛЮМОСИЛИКАТНОГО СОСТАВА НА ОСНОВЕ СУБМИКРОННОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ МАРКИ NK-Alumina 14

Приведены свойства субмикронного оксида алюминия, разработанного в ЗАО «ПКФ «НК» для низкоцементных огнеупорных бетонов (НЦОБ), а также свойства полученных НЦОБ алюмосиликатного состава. Показано, что свойства бетонов, изготовленных на основе разработанного глинозема, не уступают отечественным и импортным аналогам.

Ключевые слова: субмикронный оксид алюминия, низкоцементный огнеупорный бетон (НЦОБ), матрица огнеупорного бетона, алюмосиликатные огнеупоры.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время практически все неформованные огнеупоры и изделия из них могут изготавливаться на российских предприятиях [1], однако вопрос применения матричных систем собственного производства для низкоцементных огнеупорных бетонов (НЦОБ) остается чрезвычайно актуальным для отечественной огнеупорной отрасли в целом.

Компоненты матричных систем собственного производства (высокоглиноземистый цемент и реактивный глинозем) и НЦОБ на их основе в настоящее время в России производят только на Боровичском комбинате огнеупоров (www.aobko.ru). Остальные предприятия, производящие огнеупоры, вынуждены закупать эти компоненты у зарубежных компаний: реактивный глинозем, высокоглиноземистый цемент и дефлокулянты производства Almatiss (www.almatis.com), высокоглиноземистый цемент и дефлокулянты производства Kerneos (www.kerneosinc.com), реактивный глинозем производства Nabaltec (www.nabaltec.de). Цель настоящей работы — исследование свойств НЦОБ алюмосиликатного состава, изготовленного на основе разработанного в ЗАО «ПКФ «НК» субмикронного оксида алюминия.



Р. В. Зубашенко
E-mail: zroman7777@mail.ru

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве сырьевых материалов при проведении исследований использовали: шамот муллитокорундовый ШМК (БКО), субмикронный оксид алюминия NK-Alumina 14 производства ЗАО «ПКФ «НК» (содержание Al_2O_3 не менее 99 %, d_{50} не более 2,5 мкм, d_{90} не более 5,5 мкм, удельная поверхность $S_{уд}$ не менее 14000 см²/г), реактивный глинозем ГРТ (БКО), высокоглиноземистый цемент SRB-710 (Kerneos), дефлокулянты Peramin AL 200 и Peramin AL 300 (Kerneos).

Гранулометрический состав и удельную поверхность субмикронного оксида алюминия определяли с помощью лазерного анализатора размеров частиц Analysette 22 Nano Tecplus. Образцы для испытаний подготавливали согласно ГОСТ Р 52541–2006. Свойства НЦОБ определяли по стандартным методам: предел прочности при сжатии по ГОСТ 53065.2–2008, линейную усадку по ГОСТ 5402.1–2000, кажущуюся плотность и открытую пористость по ГОСТ 2409–2014.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В соответствии с ГОСТ 28874–2004 низкоцементные бетоны должны содержать менее 2,5 % СаО. Такое требование обусловлено отрицательным влиянием на огнеупорность высокого содержания СаО (характерно для традиционных бетонов) в алюмосиликатных огнеупорах. Так, согласно диаграмме состояния системы СаО– Al_2O_3 – SiO_2 увеличение содержания СаО приводит к образованию легкоплавких эвтектик [2, 3]. Исходя из этого, содержание СаО в исследуемых бетонах было принято равным 2,4 % (расчетное). Такое содержание СаО обеспечивалось

введением добавки 8,5 % высокоглиноземистого цемента.

Как известно, матричная часть НЦОБ обычно включает следующие компоненты: кальцинированный и/или реактивный глинозем, микрокремнезем, высокоглиноземистый цемент, дефлокулянты и добавки для регулирования срока схватывания, а также тонкодисперсный наполнитель. Таким образом, НЦОБ в отличие от традиционного бетона (с СаО более 3,5 %) содержит дефлокулянт и высокодисперсный компонент (не менее 2 % субмикронных частиц в бетоне) [4]. Очевидно, что присутствие в составе НЦОБ высокодисперсных порошков (реактивный глинозем, микрокремнезем) увеличивает плотность упаковки частиц. Это приводит к возрастанию плотности бетона, снижению его пористости и увеличению доли мелких пор (последнее особенно важно).

Исследовали свойства бетонов на основе разработанного в ЗАО «ПКФ «НК» субмикронного оксида алюминия NK-Alumina 14 и его аналога — реактивного глинозема ГРТ. Глинозем NK-Alumina 14 содержал 29,8 % субмикронных частиц ($d_{50} = 1,89$ мкм, $d_{90} = 4,95$ мкм, $S_{уд} = 14753$ см²/г). Матричная система была представлена тонкомолотым муллитокорундовым шамотом ШМК (<0,090 мм), субмикронным оксидом алюминия или реактивным глиноземом, высокоглиноземистым цементом и дефлокулянтами группы поликарбоксилатов (Peramin AL 200 и Peramin AL 300). Состав матрицы значительно влияет на реологические свойства НЦОБ, а также на технологичность (срок схватывания), прочность (в том числе высокотемпературную), постоянство объема, износостойкость при температуре службы. Расчетные составы НЦОБ алюмосиликатного состава показаны в таблице. В качестве заполнителя использовали фракционированный муллитокорундовый шамот ШМК (с наибольшей насыпной массой смеси используемых фракций). Количество воды затворения

Составы НЦОБ на основе разработанного субмикронного оксида алюминия NK-Alumina 14 и реактивного глинозема ГРТ

Компонент	Содержание компонента, мас. %, в составе	
	1	2
Шамот муллитокорундовый ШМК (<6 мм)	71	71
Молотый шамот муллитокорундовый ШМК (<0,09 мм)	7	7
Субмикронный оксид алюминия NK-Alumina 14	13,5	—
Реактивный глинозем ГРТ	—	13,5
Высокоглиноземистый цемент SRB-710	8,5	8,5
Дефлокулянт (сверх 100 %):		
Peramin AL 200	0,07	0,07
Peramin AL 300	0,07	0,07
Вода (сверх 100 %)	4,5	4,5

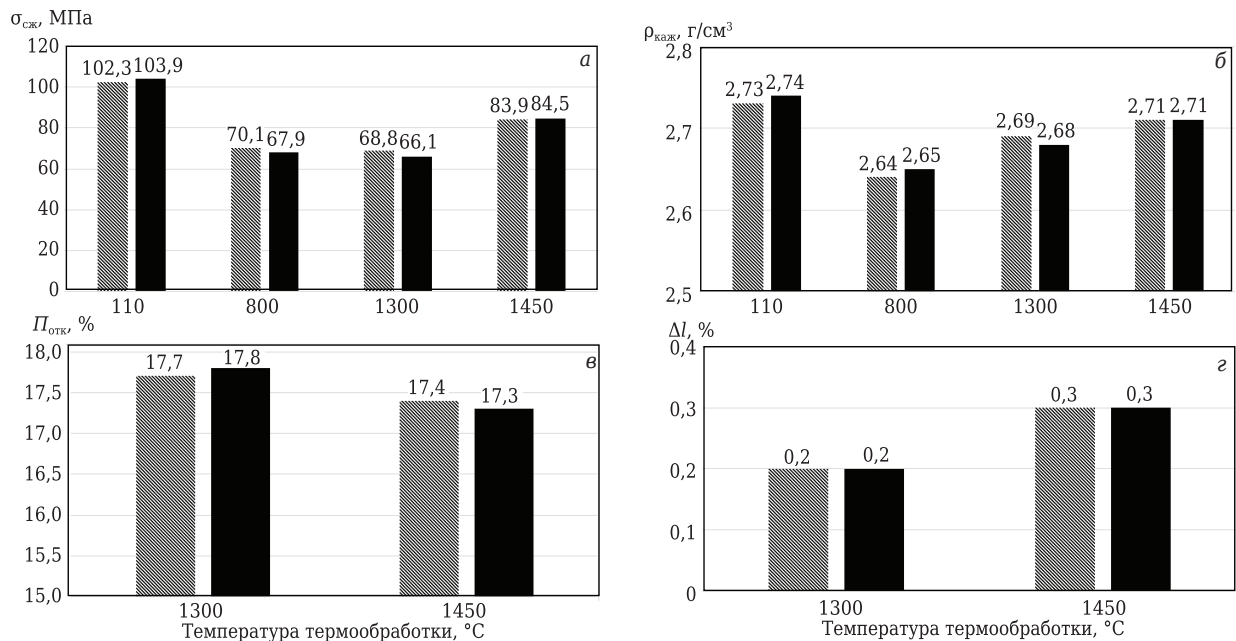
в составах 1 и 2 составило 4,5 % при равном количестве дефлокулянтов. Воду и дефлокулянты вводили сверх 100 % сухих компонентов.

Проводили сопоставительную оценку свойств бетонов на основе разработанного субмикронного оксида алюминия и его аналога. Следует отметить, что от температуры и выдержки в значительной мере зависит фазовый состав продуктов гидратации твердеющего бетона. В зависимости от состава продуктов гидратации свойства свежеприготовленного бетона могут различаться [5]. Образцы вибролитого бетона были изготовлены в виде кубов с ребром 70 мм. Форму с образцами выдерживали в течение 24 ч при (20±2) °С и относительной влажности 95 % (ГОСТ Р 52541–2006), затем образцы извлекали из форм и выдерживали еще в течение 72 ч в тех же условиях (в камере нормального твердения). Свойства бетонов определяли после сушки в течение 24 ч при 110 °С и после термообработки при 800, 1300 и 1450 °С с выдержкой при каждой температуре 5 ч.

Как показали проведенные исследования, в результате разрушения кристаллогидратов при термообработке [5, 6] предел прочности при сжатии $\sigma_{сж}$ образцов составов 1 и 2 уменьшился от 102,3 и 103,9 МПа после сушки при 110 °С до 70,1 и 67,9 МПа после термообработки при 800 °С соответственно (см. рисунок, а). Повышение температуры термообработки до 1300 °С не привело к увеличению $\sigma_{сж}$. При повышении температуры до 1450 °С $\sigma_{сж}$ увеличился в результате спекания и составил для составов 1 и 2 соответственно 83,9 и 84,5 МПа.

Кажущаяся плотность $\rho_{каж}$ образцов в результате дегидратации после термообработки при 800 °С так же, как и $\sigma_{сж}$, уменьшилась (см. рисунок, б). Открытая пористость $P_{отк}$ образцов после термообработки при 1450 °С составила 17,4 и 17,3 % соответственно для составов 1 и 2 (см. рисунок, в). Следует отметить, что $P_{отк}$ разработанных бетонов не выше, чем, например, у широко используемых высокоглиноземистых изделий МЛС-62 и МКС-72 (по ГОСТ 24704–2015); открытая пористость последних достигает 24 %. Однако разработанные НЦОБ в результате высокой плотности подвергаются сколам, поэтому для облегчения удаления воды в эти бетоны необходимо вводить органическую фибру (< 0,1 %) [4].

Очевидно, что НЦОБ, имея более высокую долю пор размерами менее 1 мкм, чем традиционные бетоны, лучше противостоят химическому износу и эрозии расплавами [2]. Так, значительная доля НЦОБ представленного и аналогичных составов может быть использована в цветной металлургии для футеровки плавильных агрегатов алюминиевого производства (ванна печи, двери, обрамление дверей, откосы, порог, горелочные устройства, свод) [2, 7]. Со-



Влияние температуры термообработки на $\sigma_{сж}$ (а), $\rho_{каж}$ (б), $P_{отк}$ (в) и Δl (г) НЦОБ: ▨ — состав 1; ■ — состав 2

гласно [2] расплав алюминия проникает в поры диаметром 1–2 мкм. Присутствие в составе НЦОБ субмикронного оксида алюминия препятствует этому процессу. Кроме того, в состав бетона, контактирующего с жидким алюминием, для повышения стойкости вводят противосмазывающие добавки (например, $BaSO_4$) [7].

Известно, что максимальной температурой применения бетона считается температура, при которой в течение 5 ч без нагрузки линейная усадка не превышает 1 % [8]. На рисунке, г линейная усадка Δl при 1450 °C в результате спекания составила 0,3 % для составов 1 и 2; после термообработки при 800 °C линейная усадка отсутствовала. Таким образом, максимальная температура применения бетона, изготовленного на основе разработанного субмикронного оксида алюминия, не ниже 1450 °C.

При эксплуатации огнеупорных бетонов помимо химического износа, эрозии расплавами, механического разрушения и оплавления возможно термическое скалывание в результате циклического воздействия температур. В этом случае в состав бетона требуется введение фибры из нержавеющей стали в количестве 2–4 мас. % (при температуре эксплуатации бетона не выше 1200 °C) [4, 9].

Алюмосиликатные неформованные огнеупоры на основе разработанного субмикронного оксида алюминия могут применяться также в черной металлургии, например в арматурном слое футеровки промежуточного ковша, в футеровке подина нагревательных и методических печей, а также в других отраслях промышленности [10, 11].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследования свойств НЦОБ алюмосиликатного состава на основе субмикронного оксида алюминия марки NK-Alumina 14 показали, что разработанный материал обеспечивает высокие физико-химические свойства. Эти огнеупорные бетоны могут быть рекомендованы для тепловых агрегатов черной и цветной металлургии и для других отраслей промышленности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках соглашения по теме «Создание импортозамещающего производства компонентов матричных систем и теплотехнических композиционных материалов нового поколения на их основе» согласно Постановлению Правительства РФ от 9 апреля 2010 г. № 218 «О мерах государственной поддержки развития кооперации российских высших учебных заведений и организаций, реализующих комплексные проекты по созданию высокотехнологичного производства». Соглашение № 075-11-2020-038 от 14 декабря 2020 г.

Библиографический список

1. Аксельрод, Л. М. Черная металлургия, огнеупорные материалы. Реальность и прогнозы / Л. М. Аксельрод // Новые огнеупоры. — 2017. — № 11. — С. 3–13.
2. Денисов, Д. Е. Бетоны с пониженным содержанием цемента для плавно-литейных агрегатов алюминиевого производства / Д. Е. Денисов, М. В. Максимов // Цветные металлы. — 2004. — № 2. — С. 100–103.
3. Куколев, Г. В. Химия кремния и физическая химия силикатов : уч. для вузов / Г. В. Куколев. — М. : Высшая школа, 1966. — 464 с.

4. **Алленштейн, Й.** Огнеупорные материалы. Структура, свойства, испытания : справочник / Й. Алленштейн [и др.] ; под ред. Г. Роучка, Х. Вутнау ; пер. с нем. — М. : Интернет Инжиниринг, 2010. — 392 с.

5. **Boris, R.** Effect of holding temperature on properties of different types of heat-resistant concrete / R. Boris, V. Antonovich, R. Stonis [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2014. — Vol. 54, № 5. — P. 397–400.

Борис, Р. Воздействие температуры выдержки на свойства различных типов жаростойкого бетона / Р. Борис, В. Антонович, Р. Стонис [и др.] // Новые огнеупоры. — 2013. — № 10. — С. 26–30.

6. **Перепелицын, В. А.** Закономерности минералообразования в огнеупорных бетонах / В. А. Перепелицын // Огнеупорные бетоны : сб. науч. тр. — Л. : ВостИО, 1984. — С. 25–34.

7. **Темлянцева, М. В.** Огнеупоры и футеровки плавленных и литейных агрегатов алюминиевого производства / М. В. Темлянцева, Е. Н. Темлянцев. — М. : Теплотехник, 2008. — 183 с.

8. **Стрелов, К. К.** Технический контроль производства огнеупоров : уч. для техникумов / К. К. Стрелов, И. Д. Кащеев. — М. : Metallurgia, 1986. — 240 с.

9. **Кащеев, И. Д.** Требования к неформованным материалам для выполнения огнеупорных футеровок / И. Д. Кащеев // Новые огнеупоры. — 2009. — № 2. — С. 43–46.

10. **Россихина, Г. С.** Опыт производства и применения огнеупорных бетонных смесей и изделий / Г. С. Россихина // Новые огнеупоры. — 2012. — № 3. — С. 132–136.

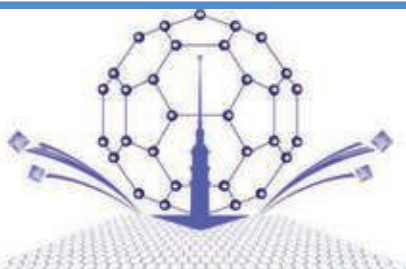
11. **Кащеев, И. Д.** Неформованные огнеупоры : справочное изд. В 2 т. Т. II. Свойства и применение неформованных огнеупоров / И. Д. Кащеев [и др.] ; под ред. И. Д. Кащеева. — 2-е изд. — М. : Теплотехник, 2004. — 400 с. ■

Получено 14.04.21

© В. И. Кузин, Р. В. Зубашенко,

М. А. Трубицын, 2021 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



15-я международная конференция «Advanced Carbon NanoStructures 2021» (ACNS'2021)

28.06.2021–02.07.2021
Санкт-Петербург, Россия

Организаторы:

Институт Иоффе, Санкт-Петербург, Россия
Национальный исследовательский центр
"Курчатовский институт", Мсква, Россия
Петербургский институт ядерной физики
им. Б. П. Константинова, Россия
Санкт-Петербургский государственный
технологический институт
(технический университет), Россия

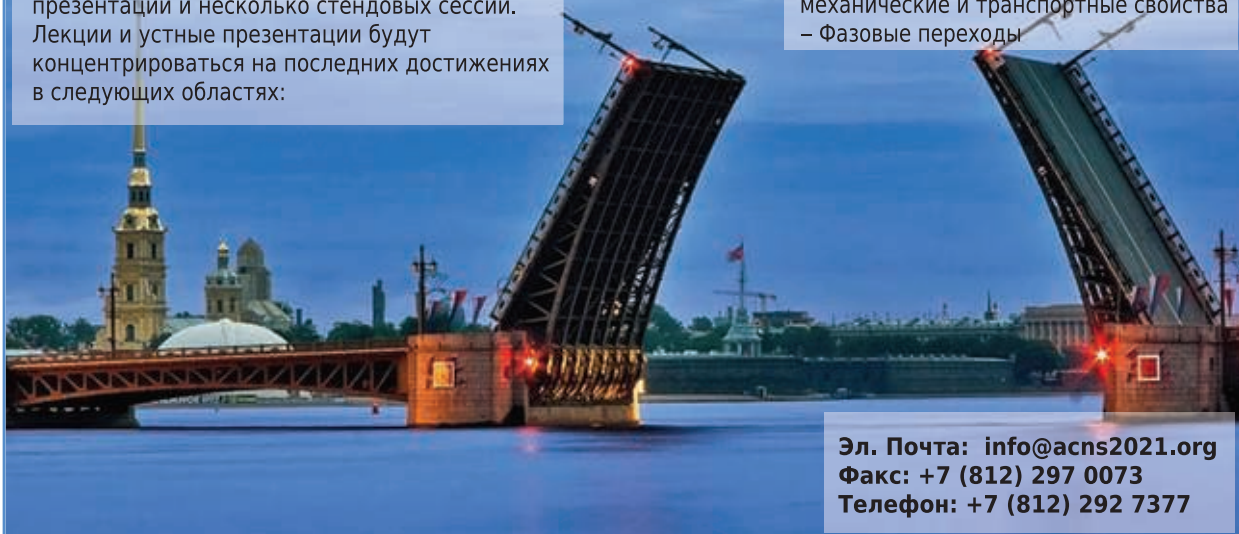
Программа традиционно будет включать лекции приглашенных спикеров, устные презентации и несколько стендовых сессий. Лекции и устные презентации будут концентрироваться на последних достижениях в следующих областях:

Материалы:

- * Фуллерены
- * Углеродные нанотрубки
- * Графен
- * Наноалмазные частицы
- * Линейные атомы углерода
- * Углерод на основе карбида
- * Композиты на основе наноглеродов

Явления:

- Синтез
- Электронные, магнитные, оптические, механические и транспортные свойства
- Фазовые переходы



Эл. Почта: info@acns2021.org
Факс: +7 (812) 297 0073
Телефон: +7 (812) 292 7377

К. х. н. А. С. Толкачева^{1,2} (✉), к. х. н. Н. М. Поротникова¹,
к. х. н. А. С. Фарленков², к. х. н. Е. А. Ильина¹, к. х. н. М. А. Конопелько¹

¹ ФГБУН «Институт высокотемпературной электрохимии
Уральского отделения Российской академии наук»,
Екатеринбург, Россия

² ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет»,
Екатеринбург, Россия

УДК 661.862'027+546.34]:621.352.6

LiAlO₂ ДЛЯ КАРБОНАТНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА, СИНТЕЗИРОВАННЫЙ БЕЗНИТРАТНЫМ СПОСОБОМ

Однофазный кристаллический алюминат лития, широко используемый материал матрицы для электролита топливного элемента, был синтезирован двумя безнитратными методами при 650 °С. Золь-гель метод включал пиролиз коллоидной смеси гидроксида алюминия и формиата лития. Преимуществами применяемого пиролиза формиата по сравнению с другими методами сжигания являются отсутствие выброса оксида азота, а также высокая однородность продукта. Твердофазный синтез является традиционным методом, используемым в промышленности, поэтому в работе было подобрано оптимальное соотношение массы порошка к массе мелющих тел, обеспечивающее большую площадь поверхности. Описанные методы синтеза представляют собой простые, экономичные и экологичные методы изготовления субмикронных порошков α-LiAlO₂ с площадью поверхности 25–27 м²/г, которые являются оптимальными для применения в качестве матричного материала в топливных элементах с расплавленным электролитом.

Ключевые слова: топливный элемент с расплавленным электролитом, матрица, алюминат лития α-LiAlO₂, синтез.

ВВЕДЕНИЕ

Одной из самых актуальных экологических задач остается снижение уровня CO₂ в атмосфере. Этот вопрос включает модификацию или разделение выхлопных газов, рекуперацию и утилизацию. Имеется несколько решений по снижению выбросов CO₂: адсорбция с последующей регенерацией, улавливанием и хранением, использование в химическом синтезе, в процессах биологической переработки и использование экологически чистых источников энергии. Их особенности с анализом стоимости и возможностей использования подробно рассмотрены в нескольких обзорах [1, 2]. Одной из конкурентоспособных технологий улавливания углекислого газа является применение топливных элементов с расплавленным электролитом [3]. Топливные элементы такого типа работают при умеренной температуре. При улавливании CO₂ газовая смесь, содержащая воздух и CO₂ (например, из отходящих газов турбины), используется в качестве катодного газа. Диоксид углерода

и кислород взаимодействуют с образованием карбонат-ионов в среде электролита. В результате их электрохимического взаимодействия с водородом происходит выделение электронов, воды и CO₂ на аноде. Таким образом, происходит перенос CO₂ от катода к аноду. Выделяемый газ на аноде с высоким содержанием CO₂ подходит для дальнейшей переработки.

Такой способ снижения выбросов имеет следующие преимущества: уменьшение химического загрязнения атмосферы, производство энергии и меньшее энергопотребление по сравнению с традиционными технологиями. Кроме того, такой способ подходит для утилизации выбросов от промышленных котлов, парогенераторов, цементных печей, электростанций и т. д. [3]. В качестве матрицы для расплавленного карбонатного электролита обычно используются неорганические соединения, например алюминат лития LiAlO₂. Большинство исследований было сосредоточено на γ-LiAlO₂ [4], так как фазовый переход от α- к γ-LiAlO₂ в атмосфере CO₂ и N₂ происходит вблизи рабочей температуры устройства. Более стабильной модификацией в рабочих условиях на воздушной смеси является α-алюминат лития. Кроме того, его α-модификация синтезируется при более низкой температуре, поэтому перспективна в качестве материала матрицы.



А. С. Толкачева
E-mail: a.s.tolkacheva@urfu.ru

Применение керамики в качестве матрицы, удерживающей электролит, требует однофазности материала и удельной поверхности не ниже 10 м²/г, однородного размера зерен, а также однородной пористости для стабильного капиллярного удержания расплава [4]. В научной литературе описано множество попыток найти подходящий метод синтеза алюмината лития; разнообразие методов приведено в таблице [5–15].

Недостатком многих проведенных исследований является отсутствие информации о размере зерна или удельной поверхности получаемых порошков, а это критичный параметр при производстве матриц. Наиболее перспективным представляется самораспространяющийся

высокотемпературный синтез (СВС), при котором непосредственно образуется γ -LiAlO₂ без перехода через другие модификации [14].

Сырьевые материалы для твердофазной реакции должны быть тщательно измельчены, что обычно требует много времени и больших затрат энергии. Основным недостатком твердофазного синтеза является малая удельная поверхность получаемых порошков. Решить эту проблему можно механической активацией [5]. Однако твердофазный синтез остается более дешевым методом по сравнению с методами сжигания, которые из-за добавления топлива увеличивают стоимость продукта (см. таблицу). Золь-гель метод, в том числе гидролиз алкоксидов, не может быть использован в

Методы синтеза порошков LiAlO₂

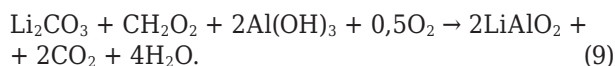
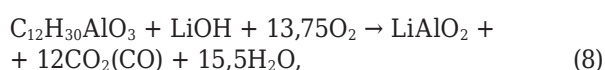
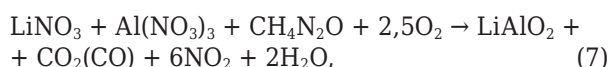
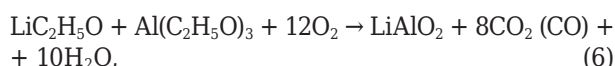
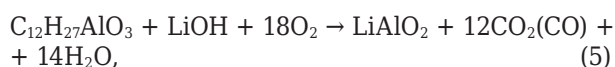
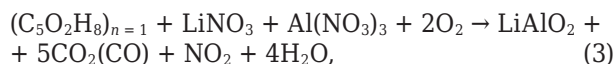
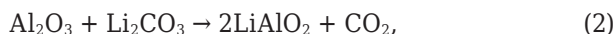
Реактив	Метод	Условия	Продукт	Удельная поверхность, м ² /г (размер частиц)	CO ₂ /NO ₂ , моль	Литературный источник	Стоимость 1 г, евро ^{*3}
Al(OH) ₃ (гипсбит), Li ₂ CO ₃ (1)	Механоактивация ^{*1}	Сырье: шары = 1:20, 10 °C/мин, 650 °C, 4 ч	α , γ -LiAlO ₂	20–25	1/0	[5]	1,86
γ -Al ₂ O ₃ , Li ₂ CO ₃ (2)	Твердофазный в расплаве ^{*1}	600–700 °C, 24 ч, в потоке CO ₂	α , γ -LiAlO ₂	~2	1/0	[6]	~7,0
[LiAl ₂ (OH) ₆] ₂ CO ₃ ·3H ₂ O, Li ₂ CO ₃	Твердофазный ^{*1}	700–800 °C, 2 ч	γ -LiAlO ₂	3,5	–	[7]	–
γ -LiAlO ₂	Помол в планетарной мельнице ^{*1}	250 об/мин, 21 ч	γ -LiAlO ₂	12	–	[8]	6,8
Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O, LiNO ₃ , PMMA латекс, метанол (3)	Кристаллизация коллоида на подложке ^{*2}	650 °C, 10 ч	γ -LiAlO ₂	56	5/1	[9]	88,65
Изопропоксид алюминия Al(OC ₃ H ₇) ₃ , LiNO ₃ , изопропанол (4)	Золь-гель ^{*2}	1150 °C, 3 ч	γ -LiAlO ₂	2	9/1	[10]	6,87
Алюминия сек-бутоксид, LiOH, n-бутанол (5)	Гидролиз алкоксидов ^{*2}	Старение геля 24 ч, сушка при 110 °C 6 ч, спекание при 1000 °C, 4 ч	γ -LiAlO ₂	(10 мкм)	12/0	[11, 12]	16,54
Этоксид лития, этоксид алюминия (6)	То же	Гидролиз в боксе, атмосфера сухого N ₂ , спекание при 700–1000 °C, 2 ч, в потоке кислорода	γ -LiAlO ₂	(0,1 мкм)	8/0	[13]	26
Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O, LiNO ₃ , органическое топливо (мочевина, карбогидразид) (7)	Сжигание ^{*2}	450 °C, самовозгорание	γ -LiAlO ₂	Нет данных	1/6–8	[14]	1
Алюминия три-сек-бутоксид, LiOH (8)	Гидротермальный синтез	Гидротермический синтез при 423 К 72 ч, спекание при 750 °C, 4 ч	α -LiAlO ₂	(Диаметр 3,6–6,9 нм, длина 100–400 нм)	12/0	[15]	7,49
γ -Al ₂ O ₃ , Li ₂ CO ₃ , перекись водорода	С применением пероксида	1000 °C, 4 ч	α , γ -LiAlO ₂	Нет данных	1/0	[11, 12]	15,62
γ -Al ₂ O ₃ , Li ₂ CO ₃ , ацетон	Сплавление	1000 °C, 4 ч	γ -LiAlO ₂	» »	1/0	[11, 12]	–
Алюминия изопропоксид	Ультразвуковой спрей-пиролиз ^{*2}	600–800 °C, 1,2–1,5 с	γ -LiAlO ₂	45	9/1	[16]	6,87
Al(OC ₃ H ₇) ₃ , соли лития: LiNO ₃ , ацетат, формиат	Твердофазный	650 °C, 24 ч	α -LiAlO ₂	25	1/0	По данным работы То же	7,0
Al(OH) ₃ (гипсбит), Li ₂ CO ₃							
Al(OH) ₃ (гипсбит), Li ₂ CO ₃ , изопропанол, муравьиная кислота (9)	Пиролиз формиата ^{*2}	650 °C, 24 ч	α -LiAlO ₂	27	2/0	То же	10,3

*1 Твердофазная реакция.

*2 Золь-гель метод.

*3 В соответствии с каталогом фирмы Merck и средними ценами на электричество в Германии в 2020 г.

массовом производстве матриц из-за своих недостатков. Среди них: необходимость дорогих и нестабильных исходных реагентов, точный контроль технологических операций и большое количество исходящих газов CO/CO_2 и NO_x , сопровождающих реакцию разложения. Тем не менее, этот метод позволяет варьировать размер зерна, который зависит от типа прекурсоров и параметров синтеза (см. таблицу) согласно уравнениям реакций:



Цель настоящего исследования — получение мелкокристаллического $\alpha\text{-LiAlO}_2$ с высокой удельной поверхностью и низкой температурой синтеза с использованием безнитратной технологии, которая подходит для массового производства и экологически безопасна. Фазовый состав и морфологию порошка $\alpha\text{-LiAlO}_2$, синтезированного золь-гель методом, сравнивали с результатами твердофазной реакции. Модификация золь-гель метода основана на термоллизе безазотного золя. Формиат лития использовали в виде соли карбоновой кислоты, содержащей самую короткую углеродную цепь. Аттестация микроструктуры порошка $\alpha\text{-LiAlO}_2$ после погружения в расплав эвтектики карбонатов щелочных металлов проведена с применением сканирующей электронной микроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Алюминат лития синтезирован из исходных реактивов $\text{Al}(\text{OH})_3$ и Li_2CO_3 аналитической чистоты. Гидроксид алюминия был представлен в двух кристаллических модификациях: гиббсита (82 %) и байерита (18 %) по данным рентгенофазового анализа (РФА). Удельная поверхность гидроксида алюминия 90–120 м²/г. Были применены два варианта синтеза: твердофазный и пиролиз формиата (золь-гель). Для проведения

твердофазного синтеза исходные компоненты в стехиометрическом соотношении молекул в среде изопропилового спирта в планетарной шаровой мельнице Fritsch Pulverisette 6. Затем 100 г приготовленной смеси загружали в корундовую чашу, добавляли 500 г корундовых шариков (диаметром 5 мм) и смесь измельчали при частоте вращения корундовой чаши 360 об/мин в течение 30 мин. Полученную керамическую суспензию сушили на воздухе при 80 °С. Сухой порошок спекали при 650 °С в течение 24 ч.

Для синтеза мелкодисперсного LiAlO_2 из коллоидного раствора путем реакции пиролиза в качестве прекурсора использовали формиат лития HCOOLi , полученный воздействием раствора муравьиной кислоты в изопропиловом спирте в соотношении 1 : 3 на Li_2CO_3 при длительном перемешивании при комнатной температуре. После того как выделение CO_2 , сопровождавшееся реакцией разложения карбоната, заканчивалось, к этой смеси добавляли $\text{Al}(\text{OH})_3$ при интенсивном перемешивании. Полученную суспензию сушили на воздухе при 80 °С. Сухие порошки спекали при 650 °С в течение 24 ч.

Полученные материалы аттестовали методом РФА при комнатной температуре на дифрактометре D/MAX-2200 (Rigaku, Япония) с излучением $\text{Cu K}_{\alpha 1}$ в диапазоне углов $10^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$ с шагом $\Delta 2\theta = 0,02^\circ$ и скоростью 0,3 град/с. Дифрактограммы сверяли с базой данных ICSD (2017).

Синхронный термический анализ (STA) смеси прекурсоров включал комбинацию дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии (ДСК/ТГ), и был проведен на приборе STA 449C Jupiter (Netzsch) в диапазоне от 35 до 900 °С со скоростью нагрева 10 К·мин⁻¹ в воздушной атмосфере с использованием платиновых тиглей. Полученные данные обрабатывали с помощью программы Netzsch Proteus.

Удельную поверхность $S_{\text{уд}}$ порошков алюмината лития определяли на приборе Сорби N4.1 измерением количества газообразного азота, сорбируемого на поверхности образца при температуре жидкого азота (–195,75 °С). Перед началом эксперимента проводили пробоподготовку образцов в атмосфере гелия (99,995 % He) при 300 °С в течение 1 ч. Измерения проведены по относительной градуировке при парциальном давлении $4 \leq P/P_0 \leq 20$, где P — парциальное давление адсорбата; P_0 — давление насыщенного пара адсорбата. Для построения градуировочной зависимости использован стандартный государственный образец оксида алюминия. По расчетам методом БЭТ $S_{\text{уд}}$ порошков варьировалась от $(26,68 \pm 0,12)$ м²/г при твердофазном синтезе до $(27,34 \pm 0,35)$ м²/г после пиролиза формиата.

Гранулометрический анализ порошков проводили на лазерном анализаторе Malvern Mastersizer 2000, оборудованном гелий-неоновым лазером с длиной волны 632,8 нм и твердотельным лазером с длиной волны 470 нм. Комбинация двух лазеров, которые включаются последовательно один за другим, позволяет измерять гранулометрический состав в широком диапазоне — от 2 нм до 2 мм. Для измерений использовали обратное преобразование Фурье. Для расчета размера частиц применяли теорию Ми и приближение Фраунгофера.

Суспензию алюмината лития получали на основе дистиллированной воды (ГОСТ 6709–72). Для разделения агломерированных частиц суспензию перемешивали с помощью мешалки с частотой вращения 2600 об/мин, а также подвергали ультразвуковой обработке. За время измерения все частицы многократно проходили через световой пучок. В результате эксперимента и обработки первоначальных данных индикатрисы рассеяния света получено объемное распределение частиц по размерам.

Для тестирования фазовой устойчивости к расплаву электролита порошок LiAlO_2 , синтезированный твердофазной реакцией, спрессовали в цилиндр и погрузили в эвтектику состава $(\text{Li}_{0,43}\text{Na}_{0,32}\text{K}_{0,25})_2\text{CO}_3$ в глиноземистом тигле. Проводили выдержку при 550 °C 270 ч для оценки фазовой стабильности керамики и изменения морфологии зерен. Эксперимент проходил в атмосфере газовой смеси $\text{O}_2/\text{CO}_2 = 0,33/0,66$. Порошок LiAlO_2 после эксперимента отмывали 5%-ным раствором муравьиной кислоты из остывшей эвтектики. Микрофотографии порошков выполнены на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Mira 3 LMU (Tescan) в режи-

ме вторичных электронов с ускоряющим напряжением 10 кВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование термического поведения коллоидного раствора прекурсора при нагревании на воздухе показало, что его разложение является экзотермическим процессом с потерей массы в основном в интервале 270–360 °C. Общая потеря массы в результате нагрева на воздухе до 900 °C составляет $\Delta m_{\text{эксп}} = 54,37$ мас. %, что хорошо согласуется с расчетным значением $\Delta m_{\text{расч}} = 49,24$ мас. % при условии разложения коллоидного раствора с образованием $\alpha\text{-LiAlO}_2$. На кривой дифференциальной сканирующей калориметрии ДСК (рис. 1) при нагреве высушенной смеси реагентов наблюдается эндотермический процесс с максимумом при 91,7 °C, сопровождающийся потерей массы, вызванной, предположительно, испарением либо изопропилового спирта, либо остаточного количества муравьиной кислоты. Следующее поглощение энергии — сложный процесс, который и представляет собой дублет плавления формиата лития (262–265 °C) и фазового перехода между модификациями $\text{Al}(\text{OH})_3$ с его разложением с выделением воды по следующим уравнениям: $\text{Al}(\text{OH})_3$ гиббсит $\rightarrow$ $\text{Al}(\text{OH})_3$ бёмит; $\text{Al}(\text{OH})_3$ байерит $\rightarrow$ $\text{Al}(\text{OH})_3$ бёмит; $\text{Al}(\text{OH})_3$ гиббсит $\rightarrow$ $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$; $\text{Al}(\text{OH})_3$ байерит $\rightarrow$ $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Бёмит $\text{Al}(\text{OH})_3$ разлагается с образованием $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ выше 470 °C [17], что наблюдается только при индивидуальном нагреве $\text{Al}(\text{OH})_3$ (см. рис. 1). Экзотермический процесс около 350 °C с продолжающейся потерей массы соответствует разложению формиата лития, которое продолжается до 570 °C по следующим реакциям [18]: $\text{HCOOLi} \rightarrow 0,5\text{Li}_2\text{CO}_3 + 0,5\text{H}_2 + 0,5\text{CO}$; $\text{HCOOLi} \rightarrow 0,5\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 0,5\text{H}_2$; $\text{HCOOLi} \rightarrow 0,5\text{Li}_2\text{CO}_3 + 0,5\text{HCHO}$; $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{CO}$; $\text{CO} \rightarrow 0,5\text{CO}_2 + 0,5\text{C}$.

Предполагается, что изопропилформиат образуется в результате взаимодействия муравьиной кислоты и изопропилового спирта. Слабый эндотермический пик около 246 °C на кривой ДСК можно отнести к температуре испарения изопропилформиата [19]. Пиролиз формиата позволяет получить более активные частицы Li_2CO_3 , чем процесс измельчения твердотельного синтеза, который имеет ограничения по эффективности измельчения в шаровой мельнице, а также большее разнообразие модификаций Al_2O_3 . Более того, гидроксид алюминия в обычных условиях синтеза около 300 °C изменяет только фазовую модификацию [16], а после пиролиза образует мелкодисперсный порошок оксида и псевдобёмита. Модификации α - и γ -оксида алюминия приводят к формированию разных модификаций LiAlO_2 [6] и, насколько нам известно, влияние других модификаций оксида

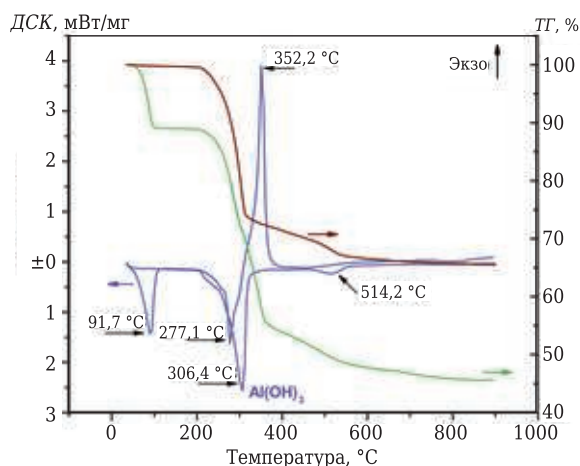


Рис. 1. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГ) образцов $\text{Al}(\text{OH})_3$ и высушенной смеси реагентов для пиролиза формиата: зеленая линия — потери массы для смеси прекурсоров; коричневая линия — потери массы образца $\text{Al}(\text{OH})_3$

алюминия на синтез остается неизученным. Дополнительным преимуществом примененного золь-гель метода является большая площадь контакта между частицами по сравнению с твердофазным синтезом. Высокодисперсные частицы оксида алюминия покрыты высушенным раствором формиата, тогда как после шаровой мельницы обеспечивается только точечный контакт частиц.

Результаты РФА (рис. 2) показывают присутствие рефлексов LiAlO_2 уже после термообработки при 360°C , т. е. образование фазы начинается уже после первой стадии разложения формиата, в то время как даже после термообработки при 550°C по твердофазной технологии остаются хорошо очерченные рефлексы не вступившего в реакцию Li_2CO_3 . Для сравнения: $\alpha\text{-LiAlO}_2$ является первичной фазой в тех же условиях, что и при методе пиролиза. Как отмечалось в статье [6], реакция между Li_2CO_3 и Al_2O_3 завершается только при температуре выше 600°C и 24 ч обработки. Метастабильная β -модификация LiAlO_2 в промежуточных продуктах не наблюдается. Таким образом, температура спекания должна

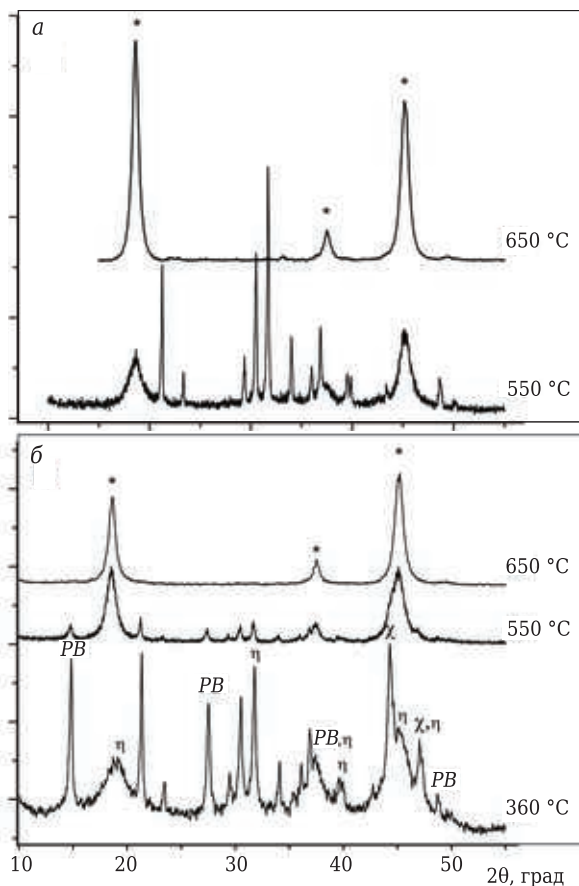


Рис. 2. Рентгенограммы продуктов термического разложения после твердофазного синтеза (а) и пиролиза формиата (б); * — $\alpha\text{-LiAlO}_2$ (74-2232 JCPDS); PB — псевдобемит (21-1307 JCPDS); η — $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (04-0875 JCPDS) [20]; χ — $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ (13-0373 JCPDS); остальные рефлексы относятся к Li_2CO_3 (87-0729 JCPDS)

быть минимум 650°C , чтобы достичь полного превращения прекурсоров в α -алюминат лития. По сравнению с механохимической активацией, описанной в публикации [5], в результате которой была получена смесь α - и γ -алюминатов лития после 550°C , пиролиз формиата дает однофазный продукт.

Анализ распределения частиц по размерам (рис. 3) показывает, что твердофазная реакция дает узкое распределение размеров зерен около 5 мкм. Порошки, полученные пиролизом формиата, демонстрируют более широкий диапазон гранулометрического состава с единственным максимумом около 50 мкм и заметным количеством субмикронной фракции. Более крупные частицы, наблюдаемые после пиролиза, были отнесены к образованию агломератов, о чем свидетельствуют результаты СЭМ (см. ниже). Расчетная удельная поверхность обоих порошков алюмината лития составляет $25\text{--}27\text{ м}^2/\text{г}$. Механохимическая активация, по данным [5], дает площадь поверхности всего около $18\text{ м}^2/\text{г}$ с преобладающим размером агрегатов более 65 мкм. Измельчение порошков в шаровой мельнице обычно требует значительных затрат энергии, что является недостатком твердофазного синтеза. Используемый в работе пиролиз формиата позволяет получать более мелкодисперсные порошки, минуя эту технологическую операцию.

Морфология частиц $\alpha\text{-LiAlO}_2$, полученных разложением коллоидного прекурсора, представляет собой пористые агломераты (рис. 4). Причина — образование газообразных продуктов термического разложения прекурсора в процессе пиролиза. Для обоих методов синтеза наблюдаются общая тенденция к укрупнению частиц и их агрегации в более объемные образования, сохраняющие сферическую топографию. Из рис. 4, 5 видно, что крупные агрегаты состоят из более мелких зерен. Частицы, образующиеся при термическом раз-

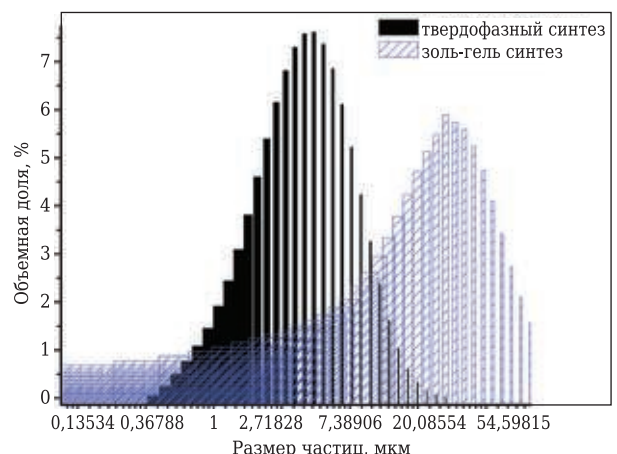


Рис. 3. Гранулометрический состав порошков (суспензия в дистиллированной воде)

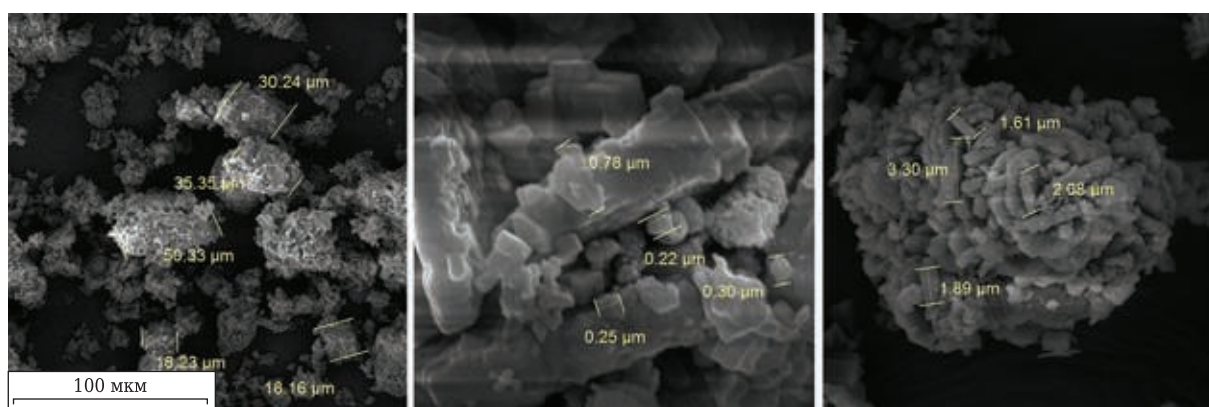


Рис. 4. Микрофотография порошка α -LiAlO₂ после пиролиза формиата с разными режимами съемки и увеличением. СЭМ

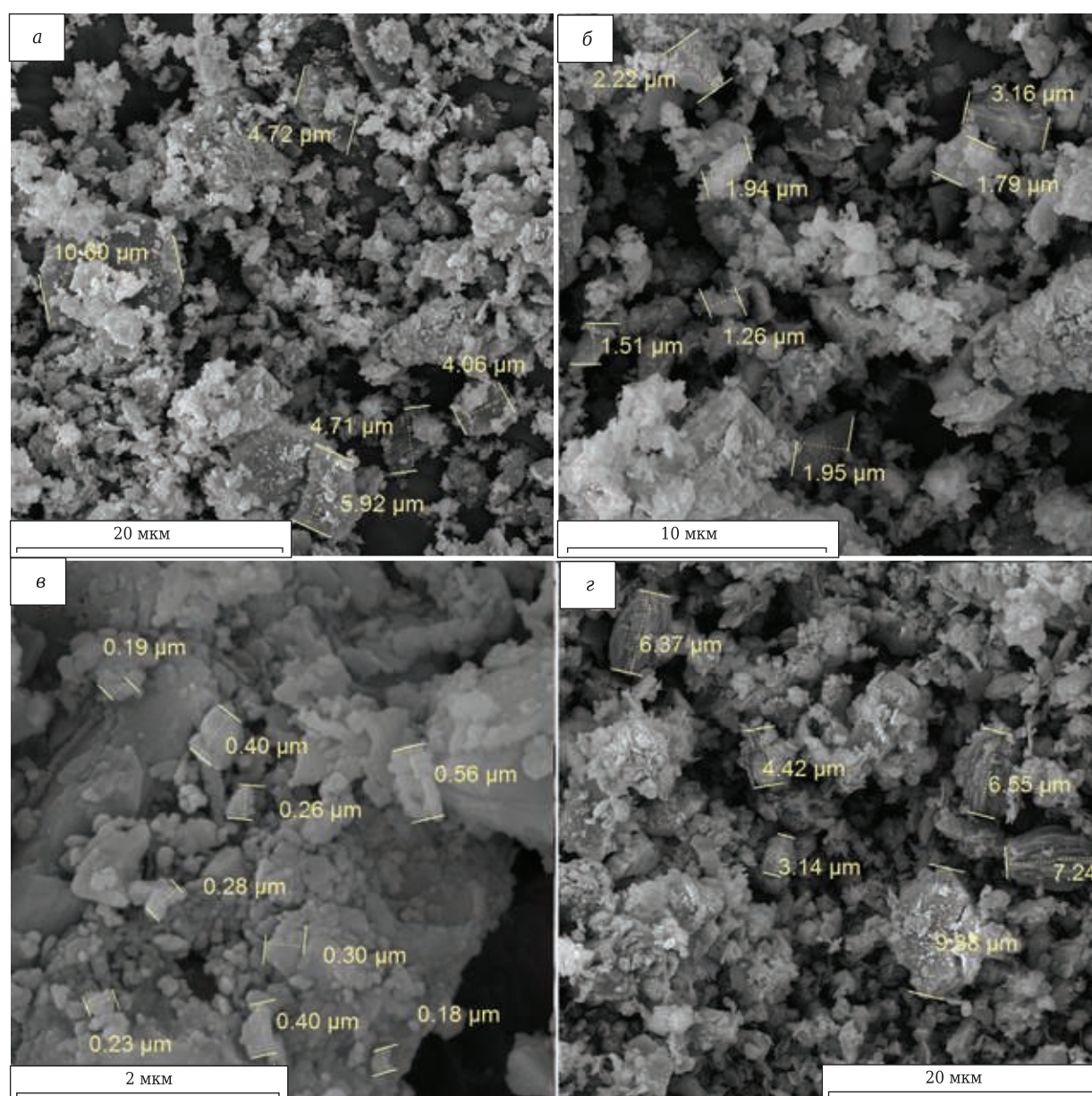


Рис. 5. Микрофотографии порошка α -LiAlO₂ после твердофазной реакции при разном увеличении (а, б, в); г — морфология после испытания на стабильность в расплавленной карбонатной эвтектике. СЭМ

ложении, представляют собой сферические агломераты размерами 18–50 мкм, состоящие

из более мелких частиц в виде пластинок диаметром около 2 и толщиной 0,6 мкм. Порошки,

полученные твердофазной реакцией, имеют форму осколков и глыб. Частицы, классифицируемые как глыбы, выглядят как твердые частицы и агломерированные кластеры размерами 5–10 мкм. Это крупные частицы, покрытые хлопьями размерами менее 1 мкм. На микрофотографии полученного α -LiAlO₂ видно, что частицы после пиролиза более однородны по форме и размерам.

Серьезной проблемой, ограничивающей срок службы топливного элемента на расплавленном электролите, является переход между модификациями γ -LiAlO₂ и α -LiAlO₂, который способствует росту частиц и разрушению пористой структуры матрицы. Эти превращения обычно происходят в интервале 600–700 °С. Применение эвтектики с низкой температурой плавления (Li_{0,43}Na_{0,32}K_{0,25})₂CO₃ позволяет работать при температуре до 600 °С, что может быть выгодным для устройств улавливания CO₂.

Для тестирования устойчивости из синтезированного порошка α -LiAlO₂ прессовали таблетку и подвергали ее воздействию расплавленной карбонатной эвтектики в атмосфере O₂/CO₂ = 0,33/0,67 при 550 °С для исследования структурной и морфологической стабильности. Морфология α -LiAlO₂ после 270 ч выдержки в расплаве осталась неизменной (рис. 5, з), что согласуется с литературными данными [4], в которых приведены результаты длительных испытаний алюмината лития в эвтектиках Li₂CO₃–Na₂CO₃ и Na₂CO₃–K₂CO₃. Ста-

бильность α -фазы подтверждена результатами РФА.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Субмикронные порошки алюмината лития синтезированы двумя методами: золь-гель и твердофазной реакцией. Пиролиз формиата, который представляет собой адаптированный золь-гель метод, является эффективным и экономичным методом получения субмикронных порошков α -LiAlO₂ однородного размера и формы. Его применение позволяет исключить такой технологический этап, как измельчение сырьевых компонентов в шаровой мельнице. Однофазные продукты реакции получены при 650 °С из коллоидного раствора Al(OH)₃ и формиата лития. Этот безнитратный метод впервые используется для синтеза высокодисперсных порошков алюмината лития. Он прост в реализации и экологичен. Традиционный метод твердофазной реакции также приемлем, когда отношение сырьевых компонентов к массе шаров составляет 1:5, а размер одного шара менее 5 мм. Оба метода позволяют синтезировать однофазные порошки с удельной поверхностью 25–27 м²/г.

Работа выполнена согласно бюджетному плану Института высокотемпературной электрохимии (№ АААА-А19-119020190042-7) на оборудовании Центра коллективного пользования «Состав вещества» Института высокотемпературной электрохимии.

Библиографический список

1. **Hepburn, C.** The technological and economic prospects for CO₂ utilization and removal / C. Hepburn, E. Adlen, J. Beddington [et al.] // Nature. — 2019. — Vol. 575. — P. 87–97. DOI: 10.1038/s41586-019-1681-6.
2. **Pires, J. C. M.** Negative emissions technologies: a complementary solution for climate change mitigation / J. C. M. Pires // Science of the Total Environment. — 2019. — Vol. 672. — P. 502–514. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.04.004.
3. **Spinelli, M.** Assessing the potential of molten carbonate fuel cell-based schemes for carbon capture in natural gas-fired combined cycle power plants / M. Spinelli, D. Di Bona, M. Gatti [et al.] // Journal of Power Sources. — 2020. — Vol. 448. — Article № 227223. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2019.227223.
4. **Antolini, E.** The stability of LiAlO₂ powders and electrolyte matrices in molten carbonate fuel cell environment / E. Antolini // Ceram. Int. — 2013. — Vol. 39, № 4. — P. 3463–3478. DOI: 10.1016/j.ceramint.2012.10.236.
5. **Isupov, V. P.** Mechanochemical synthesis of fine-particle gamma-LiAlO₂ / V. P. Isupov, Y. E. Trukhina, N. V. Eremina [et al.] // Inorganic Materials. — 2016. — Vol. 52. — P. 1189–1197. DOI: 10.1134/s0020168516110042.
6. **Kinoshita, K.** Preparation and characterization of lithium aluminate / K. Kinoshita, J. W. Sim, J. P. Ackerman // Materials Research Bulletin. — 1978. — Vol. 13, № 5. — P. 445–455. DOI: 10.1016/0025-5408(78)90152-6.
7. **Kharlamova, O. A.** Low-temperature synthesis of highly disperse lithium gamma-monoaluminate / O. A. Kharlamova, R. P. Mitrofanova, K. A. Tarasov [et al.] // Chemistry for Sustainable Development. — 2004. — Vol. 12. — P. 379–383.
8. **Baron, R.** Manufacturing of gamma-LiAlO₂ matrix for molten carbonate fuel cell by high-energy milling / R. Baron, T. Wejrzanowski, J. Milewski [et al.] // International Journal of Hydrogen Energy. — 2018. — Vol. 43, № 13. — P. 6696–6700. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.02.085.
9. **Sokolov, S.** Preparation and characterization of macroporous gamma-LiAlO₂ / S. Sokolov, A. Stein // Mater. Lett. — 2003. — Vol. 57, № 22/23. — P. 3593–3597. DOI: 10.1016/s0167-577x(03)00131-9.
10. **Ribeiro, R. A.** The influences of heat treatment on the structural properties of lithium aluminates / R. A. Ribeiro, G. G. Silva, N. D. S. Mohallem // Journal of Physics and Chemistry of Solids. — 2001. — Vol. 62, № 5. — P. 857–864. DOI: 10.1016/s0022-3697(00)00239-0.
11. **Valenzuela, M. A.** Solvent effect on the sol-gel synthesis of lithium aluminate / M. A. Valenzuela, L. Tellez, P. Bosch, H. Balmori // Mater. Lett. — 2001. — Vol. 47, № 4/5. — P. 252–257. DOI: 10.1016/s0167-577x(00)00243-3.
12. **Valenzuela, M. A.** Sol-gel synthesis of lithium aluminate / M. A. Valenzuela, J. Jimenez-Becerril, P. Bosch [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. — 1996. — Vol. 79, № 2. — P. 455–460. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1996.tb08144.x.

13. **Hirano, S. I.** Synthesis of LiAlO_2 powder by hydrolysis of metal alkoxides / *S. I. Hirano, T. Hayashi, T. Kageyama* // *J. Am. Ceram. Soc.* — 1987. — Vol. 70, № 3. — P. 171–174. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1987.tb04953.x.
14. **Li, F.** Combustion synthesis of gamma-lithium aluminate by using various fuels / *F. Li, K. Hu, J. L. Li* [et al.] // *Journal of Nuclear Materials.* — 2002. — Vol. 300, № 1. — P. 82–88. DOI: 10.1016/s0022-3115(01)00710-3.
15. **Kim, H. J.** Alumina nanotubes containing lithium of high ion mobility / *H. J. Kim, H. C. Lee, C. H. Rhee* [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* — 2003. — Vol. 125, № 44. — P. 13354–13355. DOI: 10.1021/ja0374269.
16. **Kang, Y. C.** Preparation of submicron size gamma lithium aluminate particles from the mixture of alumina sol and lithium salt by ultrasonic spray pyrolysis / *Y. C. Kang, S. B. Park, S. W. Kwon* // *Journal of Colloid and Interface Science.* — 1996. — Vol. 182, № 1. — P. 59–62. DOI: 10.1006/jcis.1996.0436.
17. **Wefers, K.** Oxides and hydroxides of aluminum / *K. Wefers, C. Misra.* — Alcoa Laboratories,

Aluminum Company of America, Pittsburgh, 1987. — 47 p.

18. **Khlestkin, R. N.** Investigation of the formates thermolysis reactions (in Russian) / *R. N. Khlestkin, Ya. Kh. Valeev, R. S. Zhukov* // *Bashkirskii himicheskii zurnal.* — 2010. — Vol. 17, № 2. — P. 165–168.
19. **Samarov, A. A.** Critical temperatures of isopropyl formate and isobutyl formate (in Russian) / *A. A. Samarov, A. G. Nazmutdinov, T. N. Nesterova* // *Chemistry and Chemical Technology.* — 2011. — Vol. 54, № 12. — P. 40–42.
20. **Tilley, D. B.** The natural occurrence of eta-alumina ($\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$) in bauxite / *D. B. Tilley, R. A. Eggleton* // *Clays and Clay Minerals.* — 1996. — Vol. 44. — P. 658–664. DOI: 10.1346/CCMN.1996.0440508. ■

Получено 12.05.21

© А. С. Толкачева, Н. М. Поротникова,
А. С. Фарленков, Е. А. Ильина,
М. А. Конопелько, 2021 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

METALFORUM 2021 — Международная выставка по металлургии, литью и металлообработке





31.08-3.09.2021

INDUSTRY AT DIGITAL AGE

Польша, г. Познань

Профили выставки Metalforum:

- добыча и переработка руд черных и цветных металлов;
- сырье металлургического производства — руды и концентраты, лом, отходы и шлаки;
- машины и оборудование для металлургии — плавильные, отжиговые печи, литейные ковши и др.;
- прессы и экструдеры, молоты и печи для термообработки;
- оборудование для производства труб и проволоки, листа и фольги;
- материалы и добавки — огнеупоры, смеси, стержни, опоки;
- машины и оборудование для очистки и снятия напряжений в отливках;
- машины и оборудование для порошковой металлургии, конвейеры, питатели и др.;
- металлы (чугун, сталь, цветные металлы), сплавы черных и цветных металлов и изделия из них;
- чугунные и стальные трубы;
- проволока, пружины, кабели, цепи;
- продукция порошковой металлургии;
- металлоконструкции для промышленности и строительства;
- ножи, ножницы, пилы, отвертки, сверла и другой ручной и производственный инструмент;
- утилизация лома и отходов металлургического производства;
- научно-исследовательские разработки, услуги, программное обеспечение и др.

www.itm-europe.pl/en

Д. т. н. Ю. А. Кузнецов¹, к. т. н. М. А. Марков² (✉), д. т. н. И. Н. Кравченко³,
к. х. н. А. В. Красилов², А. Д. Быкова²

¹ ФГБОУ ВО «Орловский государственный аграрный университет имени Н. В. Парахина», г. Орел, Россия

² НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей», Санкт-Петербург, Россия

³ ФГБОУ ВО «Российский государственный аграрный университет – МСХА имени К. А. Тимирязева», Москва, Россия

УДК 621.794.61

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ СИНТЕЗА КЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ПРОТОЧНЫМ СПОСОБОМ МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ

Представлена перспективная технология применения традиционной схемы реализации метода микродугового оксидирования проточным способом на примере восстановления локальных поверхностей алюминиевых деталей — втулок. Сформированы керамические композиционные покрытия на основе корунда, которые характеризуются толщиной 70–110 мкм и твердостью 9500–10800 МПа.

Ключевые слова: керамические покрытия, микродуговое оксидирование (МДО), восстановление, ремонт, электролит, оксид алюминия.

ВВЕДЕНИЕ

Принципиально новым шагом на пути создания покрытий с высокими физико-механическими характеристиками на алюминиевых сплавах стал переход от традиционного анодирования к получению оксидно-керамических покрытий в условиях искрового разряда [1–3]. Фигурирующий в научной литературе под названиями «микроплазменный синтез», «анодно-искровой электролиз», «ANOF-process» (anodischen Oxidation unter Funkenentladung), «MAO» (mikro-arc oxidation) способ микродугового оксидирования (МДО) является на сегодняшний день весьма перспективным способом упрочняющей обработки изделий из вентильных сплавов [4, 5].

Известны электрохимические методы нанесения защитных оксидных покрытий, близких по свойствам к конструкционной керамике [6–10]. В настоящее время электрохимические методы оксидирования являются рекомендуемыми при восстановлении цельных алюминиевых деталей и конструкций, которые эксплуатируют преимущественно в изделиях для сельского хозяйства. Однако в большинстве

случаев в ремонтном производстве необходимо локальное воздействие на поверхность для устранения точечных дефектов отработанного изделия (коробки передач, крышки насосов и т. д.). Применение метода МДО в данном случае является затруднительным из-за технологических особенностей процесса (объемное погружение детали в электролит).

Авторами настоящей статьи предложен перспективный и технологичный способ нанесения упрочняющих керамических покрытий на локальные участки алюминиевых изделий за счет применения МДО проточным способом. Следует отметить, что предлагаемая схема МДО дает возможность использовать при оксидировании мелкодисперсные порошки. Это позволяет значительно увеличить производительность процесса и толщину формируемых покрытий за счет попадания частиц в область микродуговых разрядов.

Цель данной работы — обоснование применения традиционной схемы реализации метода МДО проточным способом на примере восстановления алюминиевых деталей.

ОБЪЕКТ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Сущность МДО-процесса заключается в пропускании анодного тока высокой плотности через границу раздела алюминий (вентильный металл) – электролит. При этом на границе раздела фаз появляется напряженность, которая существенно выше ее диэлектрической плотно-



М. А. Марков
E-mail: barca0688@mail.ru

сти. В результате на поверхности электрода возникают микроплазменные разряды с температурой от нескольких сотен до нескольких тысяч градусов Цельсия. Напряженность электрического поля в сочетании с высокой температурой разрядов способствует формированию высокотемпературных модификаций оксида алюминия и возникновению неравновесных условий, в результате чего в процесс оксидирования вовлекаются компоненты из электролита [11–14]. При дополнительном действии электрофоретической составляющей происходит легирование оксидного покрытия, а также формируются сложные смеси оксидов. Таким образом, в зависимости от режимов МДО и выбора электролита можно получать керамические композиционные алюмооксидные покрытия заданного химического состава.

В настоящей работе МДО осуществляли проточным способом на локальных участках экспериментальных изделий из алюминиевого сплава марки АЛ7ч, а именно на ремонтных втулках (дополнительная ремонтная деталь), используемых при ремонте клапанных коробок насосных установок ЖБ-ВНП. Для МДО алюминия применяли комбинированный силикатно-щелочной электролит $\text{NaOH-Na}_2\text{SiO}_3$. В этом составе NaOH является активатором, который влияет на растравливающую способность, что позволяет формировать упрочненный слой внутри оксидируемой поверхности относительно номинального размера детали. Это приводит к существенному увеличению адгезионной прочности покрытий. Жидкое стекло Na_2SiO_3 выступает как пассиватор и, адсорбируясь, создает на металле пленку с высоким электросопротивлением. Благодаря этому при анодной поляризации возможно появление искровых разрядов, приводящих к синтезу высокотемпературных модификаций оксида алюминия. Состав электролита, г/л: NaOH 2, Na_2SiO_3 9.

Микротвердость покрытий измеряли на микротвердомере ПМТ-3М по ГОСТ 9450–76, фазовый состав покрытий исследовали на дифрактометре D8 Advance, толщину покрытий определяли на приборе «Константа К5».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящее время наиболее распространенная и известная схема установки для проведения МДО включает электролитическую ванну (рис. 1). Электролитическая ванна снабжена, как правило, системой охлаждения. Перемешивание электролита осуществляется механически посредством лопастной мешалки с приводом от электродвигателя. Деталь для МДО крепится непосредственно к изолированной подвеске резьбовым соединением. При реализации локальной обработки поверхности требуется изоляция отдельных участков изделия, однако отсутствует

необходимость в охлаждении и перемешивании электролита.

Возможности применения технологических аспектов метода МДО были проанализированы в публикации [5]. На рис. 2 показан классификатор признаков использования МДО проточным способом.

Рассмотрим представленные технологические аспекты. В качестве рабочего тела выступает непосредственно электролит. Для реализации проточного способа МДО могут быть использованы стандартные электролиты, зарекомендовавшие себя в массовом производстве, а также электролиты с добавками порошковых материалов.

Электролит на поверхность оксидируемой детали можно подавать через сопло. При этом материал сопла может выступать как катод. В этом случае геометрическая форма катода может иметь ключевое значение в процессе МДО. Если сопло электрически нейтрально то катод можно установить отдельно, например, по оси сопла; в таком случае зона обработки детали приобретает более локальный характер. При этом важно обеспечить непрерывную подачу электролита.

Классификационный признак по способу перемещения рабочего органа обосновывается тем, что движение катода должно осуществляться на минимальном расстоянии от положительно заряженной обрабатываемой поверхности. Если перемещается анод, имеющий сложную геометрию, то каждая точка оксидируемой детали должна претерпевать наименьшее отклонение от катода по ходу движения для формирования равномерного керамического покрытия.

Предлагаемая реализация технологии МДО проточным способом на примере оксидирова-

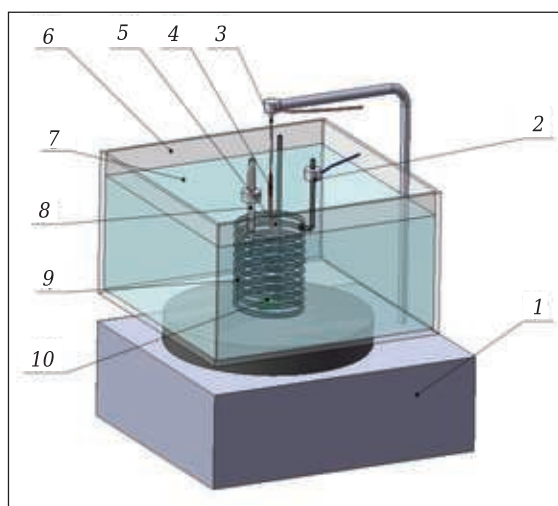


Рис. 1. Основные узлы установки МДО: 1 — магнитная мешалка; 2 — отрицательный полюс источника постоянного тока; 3 — токопровод; 4 — термоусадочная изоляционная труба; 5 — образец; 6 — ванна; 7 — электролит; 8 — термометр; 9 — змеевик; 10 — магнит



Рис. 2. Классификатор признаков использования МДО проточным способом

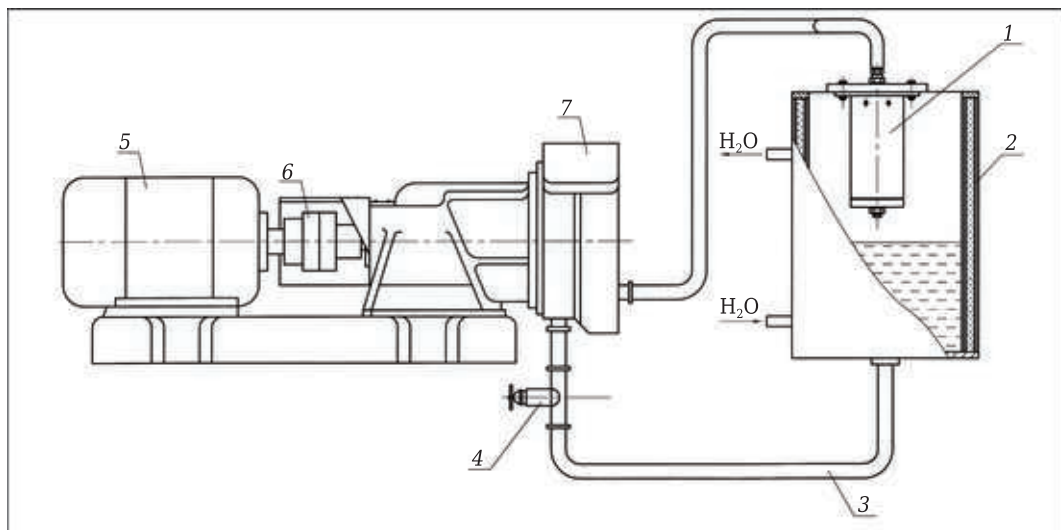


Рис. 3. Схема проточного МДО при упрочнении втулок: 1 — приспособление для закрепления и оксидирования втулок; 2 — сборник электролита с рубашкой охлаждения; 3 — патрубок; 4 — кран; 5 — электродвигатель; 6 — муфта; 7 — щелочестойкий насос

ния алюминиевых втулок схематично показана на рис. 3. Ремонтируемые детали размещаются внутри металлического электрода-1, зафиксированного на изоляционной (фторопластовой) пластине. В свою очередь, электрод крепится над специальным сборником электролита. Внутри втулок устанавливается электрод-2 (рис. 4). Циркуляция электролита создается щелочестойким насосом, при этом скорость подачи можно регулировать вентилем. В процессе движения электролит начинает выливаться через боковые отверстия электрода-1, и в этот момент происходит включение электрического тока. Далее

между внутренней поверхностью упрочняемых втулок и электродом-2 возникают микродуговые разряды, обеспечивающие образование износостойкого керамического слоя.

На основании экспериментальных данных рекомендуемые режимы МДО втулок для создания упрочняющих керамических покрытий проточным способом приведены ниже:

Плотность тока, A/dm^2 15–20
 Температура электролита, $^{\circ}C$ 30–35
 Продолжительность оксидирования, мин..... 100–120

Основные характеристики упрочненного слоя: толщина 0,070–0,110 мм, микротвердость

9500–10800 МПа. Характерный фазовый состав керамических покрытий для рекомендуемых технологических режимов включает муллит и корунд. На поверхности покрытий присутствует также аморфный SiO_2 , который в научной литературе часто трактуется как технологический слой (рис. 5) [9].

На основании приведенной технологии синтеза керамических покрытий на локальных по-

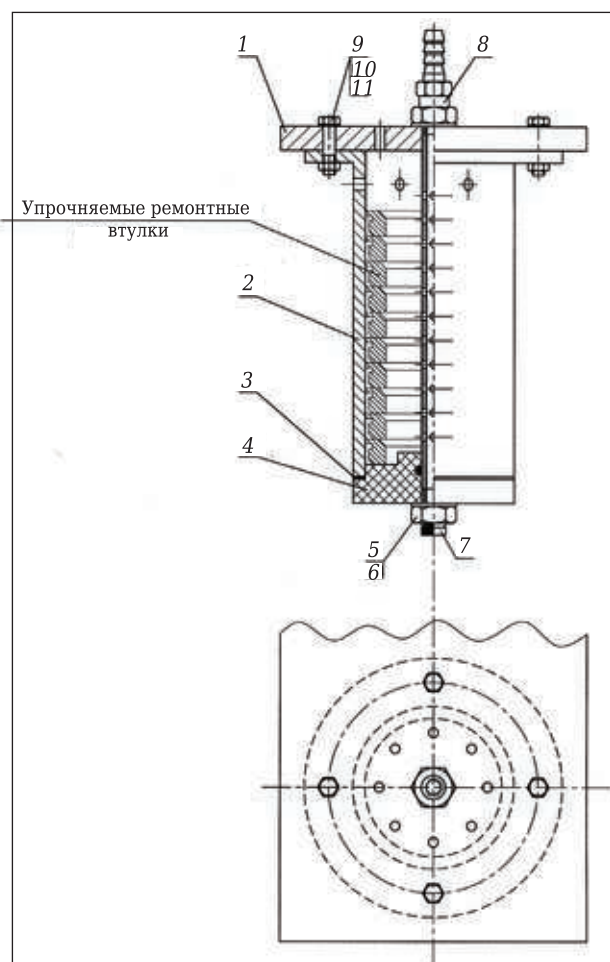


Рис. 4. Общий вид приспособления, используемого для закрепления и оксидирования втулок: 1 — фторопластовая пластина; 2 — цилиндрический электрод-1; 3 — прокладка; 4 — крышка; 5 — гайка; 6 — шайба; 7 — электрод-2 с пробкой; 8 — штуцер; 9 — болт; 10 — шайба; 11 — гайка

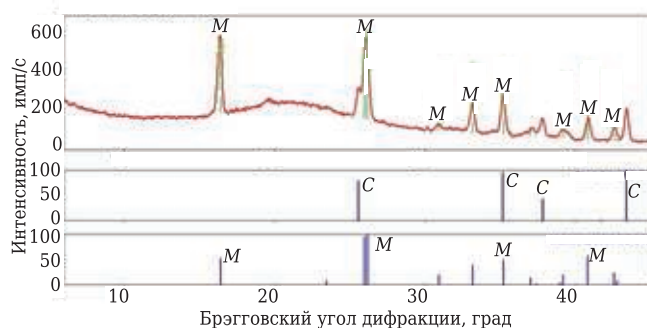


Рис. 5. Характерная рентгенограмма поверхности керамических покрытий: М — муллит; С — корунд

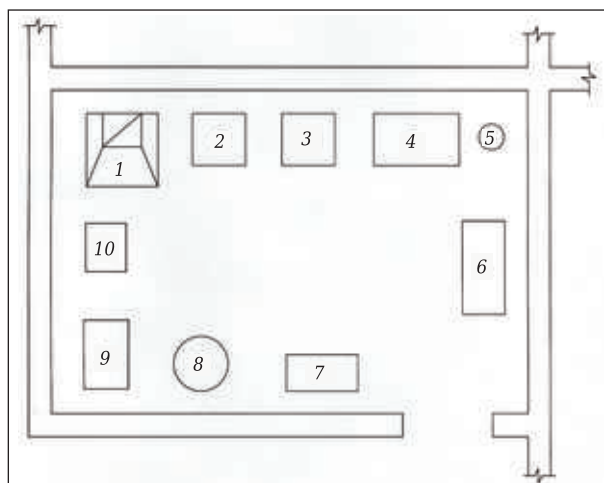


Рис. 6. Схема размещения оборудования на участке МДО: 1 — вытяжной шкаф со сборником электролита; 2 — ванна обезжиривания; 3 — ванна промывки; 4 — верстак; 5 — влагомаслоотделитель; 6 — стеллаж ремфонда; 7 — шкаф реактивов и приспособлений; 8 — дистиллятор; 9 — стол; 10 — источник питания установки МДО

верхностях алюминиевых изделий в процессе их восстановительного ремонта с применением проточного способа МДО авторами предложена схема расположения оборудования в условиях производственного участка (рис. 6).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена перспективная технология применения традиционной схемы реализации метода микродугового оксидирования (МДО) проточным способом на примере восстановления локальных поверхностей алюминиевых деталей — втулок.

Для рекомендуемых режимов упрочнения ремонтных втулок МДО по предложенному способу формируются керамические композиционные покрытия на основе корунда, которые характеризуются толщиной 70–110 мкм и твердостью 9500–10800 МПа.

Предложена схема расположения оборудования в условиях производственного участка для реализации МДО проточным способом.

Представленный материал получен в рамках реализации гранта Российского научного фонда «Проведение исследований научными лабораториями мирового уровня в рамках реализации приоритетов научно-технологического развития Российской Федерации» Президентской программы исследовательских проектов, реализуемых ведущими учеными, в том числе молодыми учеными по соглашению № 21-73-30019.

Библиографический список

1. **Суминов, И. В.** Микродуговое оксидирование (теория, технология, оборудование) / И. В. Суминов, А. В.

Эпельфельд, В. Б. Людин [и др.]. — М. : ЭКОМЕТ, 2005. — 368 с.

2. **Хенли, В. Ф.** Анодное оксидирование алюминия и его сплавов ; под ред. В. С. Синявского ; пер. с англ. / В. Ф. Хенли. — М. : Металлургия, 1986. — 152 с.

3. **Kumruoglu, L. C.** Micro arc oxidation of wire arc sprayed Al-Mg₆, Al-Si₁₂, Al coatings on low alloyed steel / L. C. Kumruoglu, F. Ustel, A. Ozel, A. Mimaroglu // Engineering. — 2011. — № 3. — P. 680–690. DOI: 10.4236/eng.2011.37081.

4. **Xue, W.-B.** Growth dynamics and performance analysis of MAO ceramic coating of 6061 aluminum alloy [J] / W.-B. Xue, X.-L. Jiang // Function Materials. — 2008. — № 39/4. — P. 603–606 (in Chinese).

5. **Барыкин, Н. В.** Разработка технологии восстановления и упрочнения деталей из алюминиевых сплавов микродуговым оксидированием : дис. ... канд. техн. наук : 05.20.03 / Барыкин Николай. — М., 1994. — 19 с.

6. **Kuznetsov, Yu. A.** Formation of wear- and corrosion-resistant ceramic coatings by combined technologies of spraying and micro-arc oxidation / Yu. A. Kuznetsov, M. A. Markov, A. V. Krasikov [et al.] // Russ. J. Appl. Chem. — 2019. — Vol. 92, № 7. — P. 875–882. DOI: 10.1134/S1070427219070012.

7. **Markov, M. A.** Investigation of the characteristics of ceramic coatings obtained by microarc oxidation on direct and alternating currents in an alkaline silicate electrolyte / M. A. Markov, Yu. A. Kuznetsov, A. V. Krasikov [et al.] // Journal of Machinery Manufacture and Reliability. — 2020. — Vol. 49, № 8. — P. 21–28. DOI: 10.1007/s11148-018-0207-3.

8. **Perevislov, S. N.** Evaluation of the crack resistance of reactive sintered composite boron carbide-based materials / S. N. Perevislov // Refract. Ind. Ceram. — 2019. — Vol. 60, № 3. — P. 168–173. DOI: 10.1007/s11148-019-00330-0.

Перевилов, С. Н. Структура, свойства и области применения графитоподобного гексагонального нитрида бора/ С. Н. Перевилов // Новые огнеупоры. — 2019. — № 6. — С. 35–40.

9. **Perevislov, S. N.** Hot-pressed ceramic SiC-YAG materials / S. N. Perevislov, A. S. Lysenkov, D. D. Titov, M. V. Tomkovich // Inorg. Mater. — 2017. — Vol. 53, № 2. — P. 220–225. DOI:10.1134/S0020168517020091.

10. **Perevislov, S. N.** Production of ceramic materials based on SiC with low-melting oxide additives / S. N. Perevislov, A. S. Lysenkov, D. D. Titov [et al.] // Glass and Ceramics. — 2019. — Vol. 75, № 9/10. — P. 400–407. DOI: 10.1007/s10717-019-00094-6.

11. **Гордиенко, П. С.** Образование покрытий на анодно-поляризованных электродах в водных электролитах при потенциалах искрения и пробоя / П. С. Гордиенко. — Владивосток : Дальнаука, 1996. — 216 с.

12. **Yerokhin, A. L.** Plasma electrolysis for surface engineering / A. L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland [et al.] // Surface and Coating Technology. — 1999. — Vol. 122. — P. 73–93. DOI: 10.1016/S0257-8972(99)00441-7.

13. **Ракоч, А. Г.** Анодирование легких сплавов при различных электрических режимах. Плазменно-электролитическая нанотехнология / А. Г. Ракоч, А. В. Дуб, А. А. Гладкова. — М. : Старая Басманная, 2012. — 496 с.

14. **Гордиенко, П. С.** Микродуговое оксидирование металлов и сплавов / П. С. Гордиенко, В. А. Достовалов, А. В. Ефименко. — Владивосток : ДВФУ, 2013. — 522 с. ■

Получено 10.05.21

© Ю. А. Кузнецов, М. А. Марков,
И. Н. Кравченко, А. В. Красиков,
А. Д. Быкова, 2021 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



13-я международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» (CFPMST 2021)

25–27 октября 2021 г.
г. Троицк, Россия

НАУЧНАЯ ПРОГРАММА:

- последние достижения в области синтеза алмазов
- методы исследования и компьютерного моделирования структуры и свойств алмазов и новых форм углерода (наноалмазов, фуллеренов, нанотрубок, онионов, карбинов, графенов и др.)
- углеродсодержащие композиты функционального и конструкционного назначения, перспективы создания и применения в разных областях
- новые физические и химические подходы при создании углеродных материалов, изучение взаимосвязи структуры и свойств, применение в биологии и медицине
- сорбционные и каталитические свойства углеродных, в том числе наноструктурированных, материалов
- методы синтеза наноструктурированных углеродных материалов

www.ruscarbon.org/2021

А. Н. Николаев¹ (✉), д. х. н. И. Б. Баньковская¹, д. х. н. Н. Н. Рожкова²

¹ ФГГБУН «Институт химии силикатов имени И. В. Гребенщикова РАН», Санкт-Петербург, Россия

² ФГБУН «Институт геологии ФИЦ «Карельский научный центр РАН», Петрозаводск, Республика Карелия, Россия

УДК 621.791.015:544.236.2]:661.66

КОМПОЗИТЫ И ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ СТЕКЛООБРАЗУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ $\text{Si-B}_4\text{C-ZrB}_2$, МОДИФИЦИРОВАННОЙ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИМИ МАТЕРИАЛАМИ

Изучено влияние углеродсодержащих материалов (графита, шунгитового углерода и ацетиленовой сажи) на свойства композитов и покрытий на основе стеклообразующей системы $\text{Si-B}_4\text{C-ZrB}_2$. Приведены результаты термогравиметрического и дифференциально-термического анализов, испытания на термостойкость, исследованы фазовый состав и морфология поверхности покрытий. Показано, что при введении углеродных добавок площадь остеклованной поверхности покрытия увеличивается, в связи с чем повышается сопротивление материала воздействию высоких температур и других агрессивных факторов.

Ключевые слова: кремний, карбид бора, борид циркония, графит, шунгит, ацетиленовая сажа, жаростойкое покрытие, стеклообразующий расплав, жаростойкость.

ВВЕДЕНИЕ

Графит является конструкционным материалом, обладающим рядом ценных свойств. Для него характерна высокая электропроводность, он легко поддается механической обработке, обладает высокой стойкостью к температурному воздействию в отсутствие кислорода. Однако в окислительной среде выше 500 °С графит нуждается в защите. Графит представляет интерес как материал для высокотемпературных применений из-за его высокой температуры плавления, повышенной прочности и вязкости разрушения, а также слоистой структуры, которая обеспечивает самосмазывающие характеристики и высокую термостойкость. Такие свойства делают графит широко применяемым в композиционных материалах.

Производство стали в России показывает уверенный рост, повышаясь каждый год в среднем на 5 %. Для получения 1 т стали в электродуговой печи графитовый электрод теряет 2,5 кг исходной массы. Поскольку электроды являются дорогостоящим расходным материалом,

стоит задача повысить срок их службы. Применяв жаростойкие покрытия, можно снизить расход электродов до 40 %. Для этого можно использовать жаростойкие покрытия на основе стеклообразующей композиции $\text{Si-B}_4\text{C-ZrB}_2$, свойства которой могут быть улучшены введением специальных добавок [1].

Для равномерного распределения исходных компонентов в составе покрытия (материала) могут применяться разные углеродные добавки [2]. При их окислении в процессе нагрева в покрытии наблюдаются два эффекта: дополнительное повышение температуры за счет экзотермической реакции окисления углерода и образование газообразной фазы (оксидов углерода), способствующей перемешиванию и более равномерному распределению компонентов покрытия. Локальное повышение температуры в печи на поверхности образцов в дальнейшем приводит к большей остеклованности поверхности и уменьшению ее пористости.

Авторы публикации [3] синтезировали композиты на основе $\text{ZrB}_2\text{-SiC}_w$ -графен при 1950 °С и 30 МПа в течение 1 ч в процессе спекания. По сравнению с монолитными материалами из ZrB_2 прочность на изгиб и вязкость разрушения композита повышаются за счет синергетического эффекта SiC и графена. При введении добавки графита [4] удалось также улучшить механические свойства материалов на основе $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$, синтезированных при помощи искрового плазменного спекания.



А. Н. Николаев
E-mail: stirborn@yandex.ru

Использование углерода в качестве спекающей добавки [5] способствует уплотнению синтезируемого материала за счет снижения оксидных примесей.

Для изучения эффекта добавления графита в ультравысокотемпературную керамику авторы статьи [6] изготовили керамику методом горячего прессования при 1950 °С и давлении 30 МПа. Установлено, что трещиностойкость и сопротивление термическому удару заметно увеличиваются с введением добавки графита, тогда как твердость и прочность на изгиб немного уменьшаются.

При помощи конденсации пара и уплотняющей цементации авторы статьи [7] синтезировали композиты SiC, армированные нанопроволокой из SiC, для углерод-углеродного композита. Введение нанопроволоки позволило улучшить вязкость разрушения и износостойкость покрытия из карбида кремния.

Авторы статьи [8] синтезировали многофазное стойкое к окислению покрытие на основе системы TaB₂-SiC-Si для углерод-углеродных композитов, покрытых SiC. Сформированный силикатный слой стекла, содержащий SiO₂ и оксиды тантала, может не только залечивать дефекты в покрытии, но и понижать диффузию кислорода, что, в свою очередь, увеличивает сопротивление окислению.

Авторы публикации [9] исследовали возможность создания многофункциональных композитных электромагнитных материалов на основе безобжиговой термостойкой механически прочной фосфатной керамики. Изучен потенциал использования недопированных и допированных бором многокамерных углеродных нанотрубок (МУНТ и В-МУНТ соответственно) в качестве функциональных добавок к фосфатной матрице. Использование углеродных нанотрубок позволило увеличить прочность и снизить температуру формирования, а также на порядок повысить электропроводность.

Все вышеизложенное позволяет судить о том, что углеродные материалы являются перспективным модификатором боросиликатных композитных материалов, которые улучшают их механические свойства — трещиностойкость и вязкость разрушения, способствуют залечиванию дефектов в покрытии, уплотнению композитов, повышают термостойкость и стойкость к окислению.

В этой связи в настоящей работе проведены сравнительные исследования влияния порошкообразных углеродных модификаторов — графита, шунгитового наноуглерода и ацетиленовой сажи на процессы формирования и свойства композитов основе стеклообразующей системы Si-B₄C-ZrB₂.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве основы для покрытия выбрана система Si-B₄C-ZrB₂, описанная ранее в публикациях [10, 11]. В качестве добавок использовали порошок графита ГМЗ (мельче 5 мкм), ацетиленовую сажу (~40 мкм), а также шунгитовый наноуглерод (C + SiO₂, мельче 1 мкм) в составе гибридного наполнителя [12], взятые в количестве 5–15 мас. % к общей массе шихты. Покрытия наносили шликерно-обжиговым методом на заранее подготовленные образцы графита размерами 10×5×2 мм. В качестве связующего вещества применяли 2 %-ный водный раствор карбоксиметилцеллюлозы. После каждого нанесения слоя образцы сушили на плитке при 80 °С. Удельную толщину покрытия доводили до 80–120 мг/см². Состав исследованных композиций приведен в таблице.

Состав образцов исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометрах Smartlab 3 (Rigaku) и ДРОН-2 с использованием Cu K_α-излучения и Ni-фильтра. Дифрактограммы были сняты с поверхности покрытий на графите. Анализ выполнен с помощью пакета прикладных программ ICDD (DDWiew2008). Термостойкость образцов определяли с помощью дифференциального термического анализа (ДТА) на приборе STA 449F1 (Netzsch) при скорости нагрева 10 град/мин на воздухе, ДТА проводили на приборе системы Paulik – Paulik – Erdey Q-1500C (MOM, Венгрия).

Покрытие формировали по так называемому «щадающему» неизотермическому режиму. Образцы помещали в печь при 1000 °С, далее температуру повышали до 1300 °С со скоростью 3 град/мин и выдерживали при этой температуре 10 мин. Обжиг проводили в воздушной атмосфере в печи с нагревателями из карбида кремния. После термообработки большая часть образцов выдержала испытания, выгорание графитовой подложки составило в среднем 5 %, что

Исходный состав исследуемых композиций

Состав	Содержание компонента*, мас. %					
	Si	ZrB ₂	B ₄ C	графит	шунгит	сажа
1	70	20	10	–	–	–
2	66,5	19	9,5	5	–	–
3	66,5	19	9,5	–	5	–
4	66,5	19	9,5	–	–	5
5	59,5	17	8,5	15	–	–
6	59,5	17	8,5	–	15	–
7	59,5	17	8,5	–	–	15

*Кремний марки Кр-1 (50 мкм), борид циркония квалификации ч. (5–30 мкм), карбид бора фракции 5–30 мкм.

находится в допустимых пределах; выгорание у остальных образцов не более 20 %.

Кроме покрытий на основе композиций, приведенных в таблице, испытания проводили на компактированных образцах. Образцы в виде таблеток прессовали под давлением 100 МПа и нагревали в воздушной атмосфере при 1000–1300 °С в течение 2,5 ч с 15-мин выдержкой при 1300 °С. Определяли кажущуюся плотность, открытую и общую пористость по ГОСТ 2409–67. Образцы выдерживали 24 ч в керосине, затем взвешивали. Среднее значение пористости образцов 50 %, кажущаяся плотность 2,59 г/см³.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Жаростойкость образцов графита с покрытиями и компактированных образцов показана на кривых термогравиметрического анализа, которые характеризуют изменение массы образцов на единицу поверхности при заданной температуре за определенное время испытаний t , г (рис. 1, а). Готовили по два образца каждого состава.

Если у образцов графита с покрытиями происходит некоторая убыль массы, а затем залечивание дефектов в покрытии и увеличение массы благодаря образованию новых фаз — продуктов окисления (см. рис. 1, б), то у компактированных образцов наблюдается постоянство массы в течение всего времени обжига благодаря образованию защитного слоя и стойкости исходных

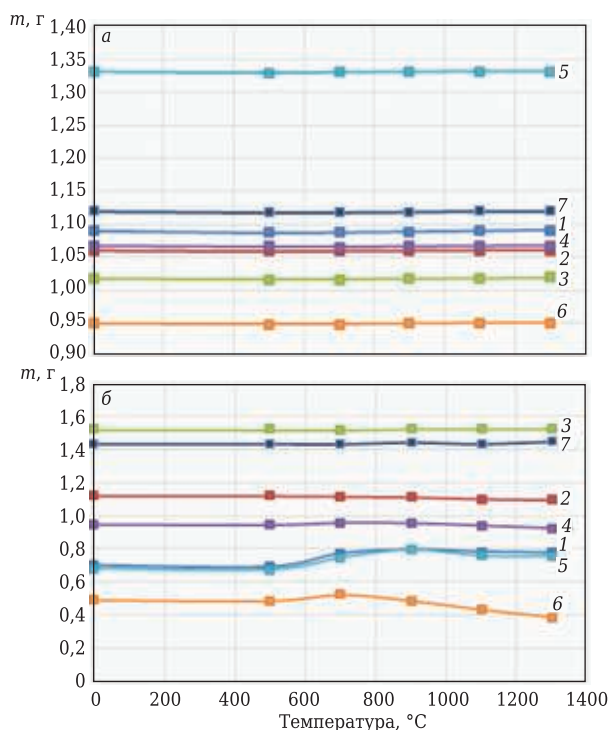


Рис. 1. Изменение массы m компактированных образцов (а) и образцов графита с покрытиями (б) составов 1–7 (см. таблицу) при термоциклировании (500–1300 °С в течение 90 мин)

компонентов к окислению под воздействием высокой температуры (см. рис. 1, а).

Как видно из рис. 1, б, все образцы успешно прошли испытания, серьезного выгорания графита не наблюдается на всем протяжении обжига. Лучшие результаты показывают образцы составов 1 (без добавок) и 5 (с 15 % графита), худший результат показал образец состава 6 (с 15 % шунгита), у которого наблюдается некоторая убыль массы после испытаний.

Определение фазового состава поверхности покрытий

На дифрактограммах образцов графита с покрытием (рис. 2) на малых углах θ четко видно гало, свидетельствующее об образовании стеклообразующего расплава. Наиболее ярко это выражено у образца состава 7, что свидетельствует о наибольшей остеклованности его поверхности. Кроме того, присутствуют две исходные фазы — кремний и борид циркония и еще не-

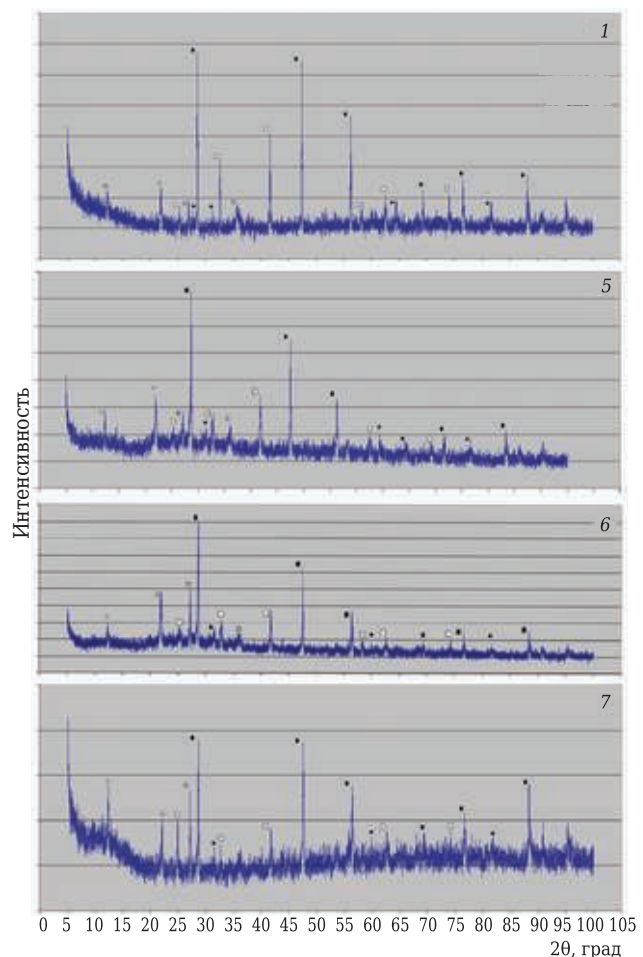


Рис. 2. Дифрактограммы поверхности образцов графита с покрытиями составов 1, 5, 6 и 7 (см. таблицу) после нагрева при 1000–1300 °С в течение 2,5 ч с 15-мин выдержкой при 1300 °С: ■ — Si; □ — ZrB₂; ■ — ZrSiO₄; ● — ZrO₂; ● — SiO₂; ○ — H₃BO₃

сколько фаз: диоксид циркония, силикат циркония и α -кristобалит; возможно также присутствие борной кислоты при $\theta = 12,5$ град.

Результаты ДТА

Окисление графита происходит при 550–560 °C, а окисление диборида циркония начинается уже при 580 °C и продолжается до 650 °C (рис. 3). На рис. 3, б видны два пика, что свидетельствует о наличии двух фаз графита.

Результаты РФА продуктов окисления порошков состава 5 после ДТА (термообработка при 20–1000 °C) показали присутствие исходных компонентов — кремния и диборида циркония.

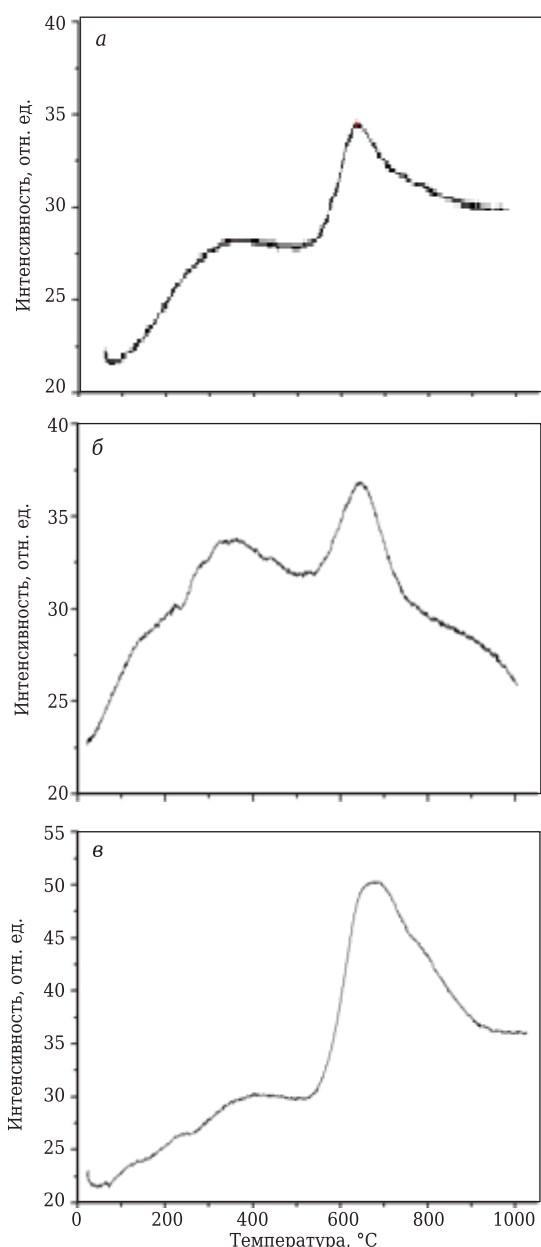
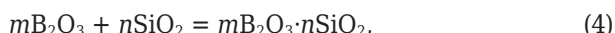


Рис. 3. Термограммы порошкообразной смеси исходных компонентов состава 1 (а), чистого порошка графита (б) и порошка состава 5 (в)

Основываясь на результатах РФА и данных литературы [9], можно предположить протекание следующих реакций:



Из данных ДТА (см. рис. 3) видно, что в порошке графита первый пик — образование CO_2 , затем происходит замедление реакции и вновь начинается окисление. В порошке состава 5 окисление графита совпадает с окислением ZrB_2 , поэтому виден только один пик. Результаты РФА после ДТА показали, что графит после термообработки не обнаружен. Кроме исходных компонентов был обнаружен моноклинный диоксид циркония, который образуется в процессе окисления ZrB_2 .

Взаимодействие шунгитового наноглерода с шихтой при термообработке иллюстрируют результаты синхронного термического анализа (рис. 5, 6). На кривой ДСК композиции (см. рис. 5, кривая 2) наблюдается несколько максимумов (при 668, 797 и 980 °C). Наложение термограммы гибридного наполнителя (см. рис. 5, кривая 1) позволяет связать максимум при 668 °C с горением шунгитового углерода. Завершение процесса горения при 718 °C сопровождается подъемом на кривой ТГ (см. рис. 5, кривая 3) и увеличением массы композиции на 10,5 %, связанным с образованием новых оксидных фаз.

Максимумы на кривых ДСК композиций после термообработки при 1200 °C (рис. 6) наблюдаются как с гибридным наполнителем (кривая 1), так и с шунгитовым углеродом (кривая 2). В про-

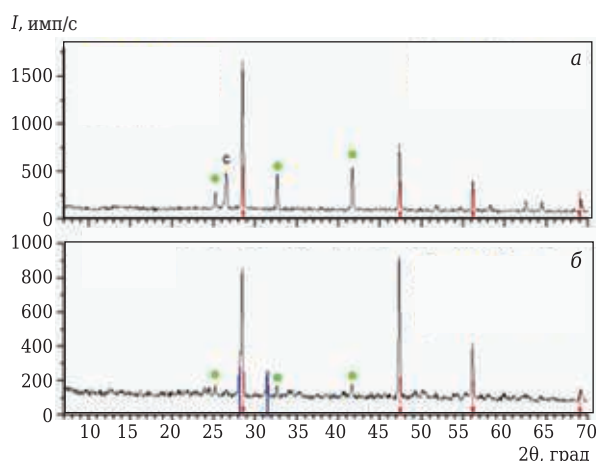


Рис. 4. Дифрактограммы порошков состава 5 (см. таблицу) до (а) и после термообработки при 20–1000 °C (б, измельченный спек): ● — ZrB_2 (75-7050); † — Si куб (75-0590); C — графит; ■ — ZrO_2 мон

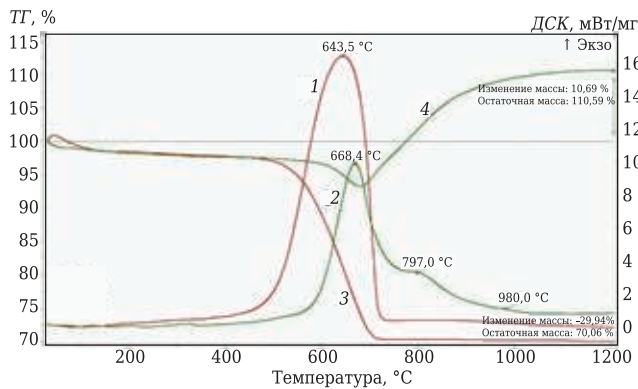


Рис. 5. Термограммы шунгита (1, 3) и композиции Si-B₄C-ZrB₂ с добавкой шунгита, термообработанной при 1200 °C (2, 4)

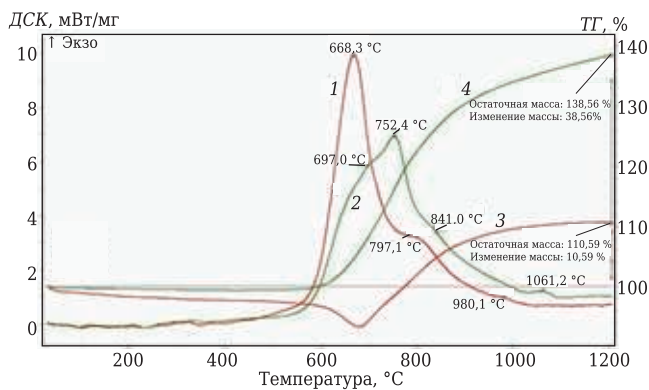


Рис. 6. Термограммы композиций Si-B₄C-ZrB₂ с добавками шунгита (1, 3) и шунгитового углерода (2, 4), термообработанных при 1200 °C

цессе обработки происходят выделение и упорядочение структурных элементов шунгитового углерода на контакте с зернами смеси (максимумы при 697, 751 и «плечо» при 840 °C). При завершении процесса наблюдается увеличение массы композиции на 38,6 %. В образовании новых фаз в композиции на основе Si-B₄C-ZrB₂ участвует лишь третья часть шунгитового углерода. Как видно из рис. 7, поверхность образцов обоих видов имеет темно-серый цвет с блеском, что свидетельствует о присутствии на их поверхности стеклофазы.



Рис. 7. Компактированные образцы (верхний ряд) и образцы графита с покрытиями составов 1, 5, 6 и 7 (нижний ряд) после нагрева в интервале 1000–1300 °C в течение 2,5 ч с 15-мин выдержкой при 1300 °C

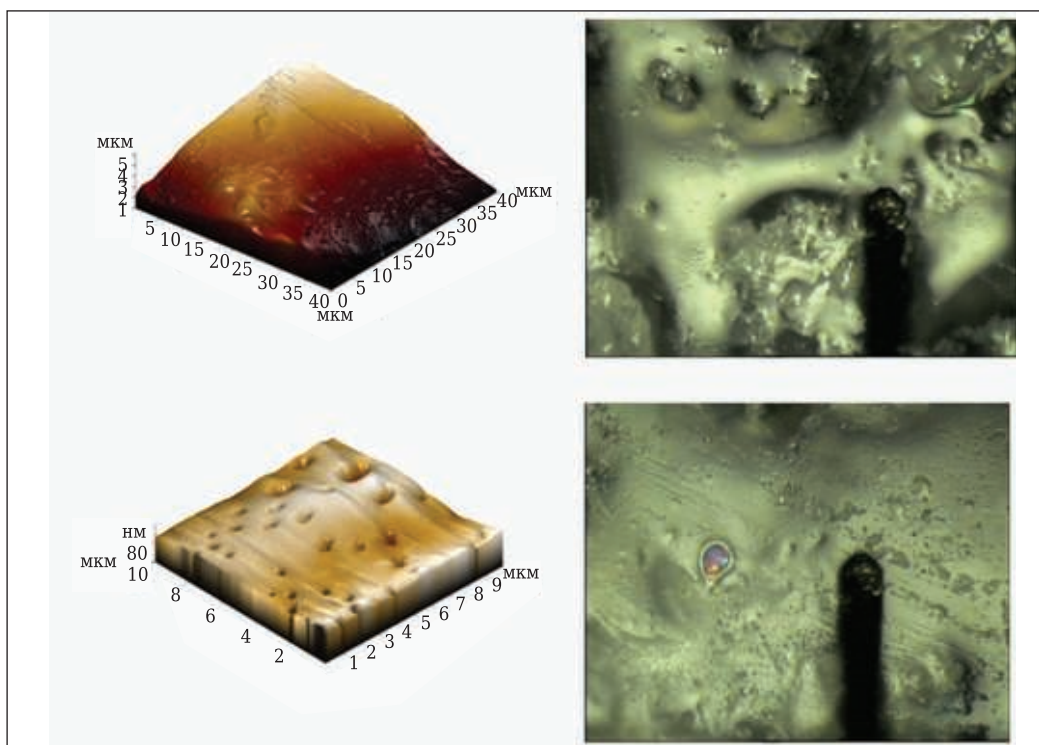


Рис. 8. АСМ-изображение (слева) и оптическое изображение (справа) поверхности покрытий на образцах составов 1 (верх) и 2 (низ); ширина кантилевера 35 мкм. Образцы нагревали в интервале 1000–1300 °C в течение 2,5 ч с 15-мин выдержкой при 1300 °C

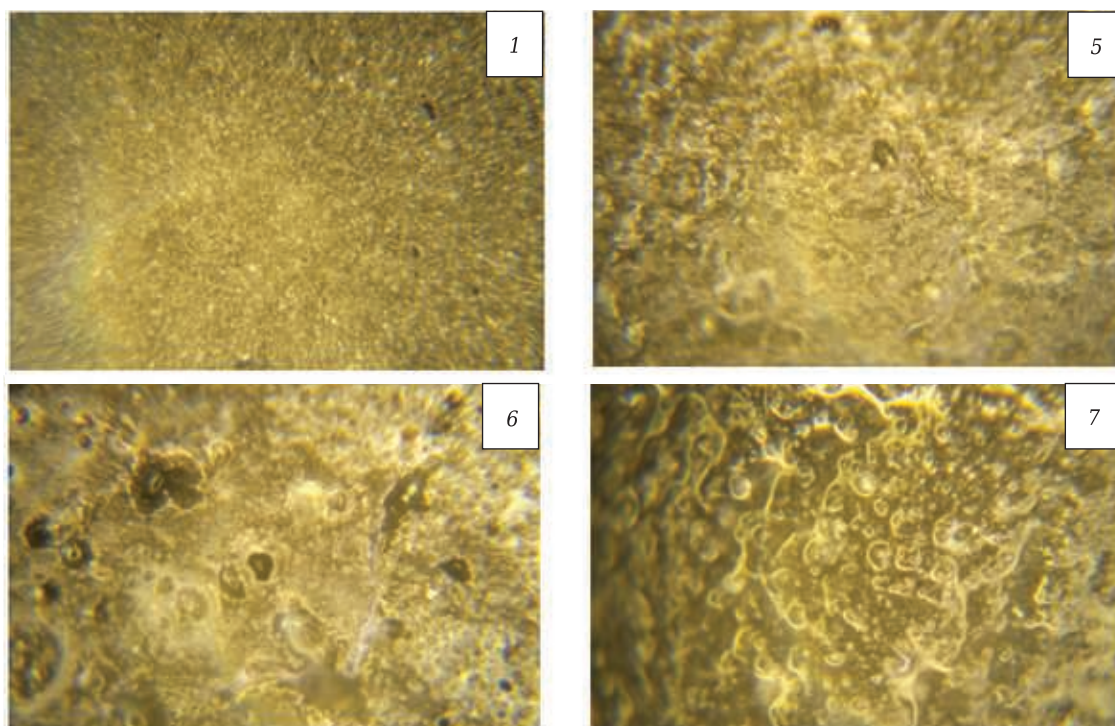


Рис. 9. Микроструктура образцов без добавок (состав 1) и образцов составов 5, 6 и 7 с углеродными добавками (см. таблицу). $\times 130$

Определение морфологии поверхности покрытий на атомно-силовом микроскопе

Исследования проводили на атомно-силовом микроскопе (АСМ) NTEGRA фирмы NT-MDT. Установлено, что поверхность образцов неоднородная — имеются как остеклованные гладкие участки, так и те, на которых отчетливо видны отдельные кристаллы. Белые пузыри на поверхности — следы выхода газообразных продуктов. На рис. 9 показана микроструктура образцов. Наибольшую остеклованность показывает образец состава 7 с добавкой 15 % сажи: на его поверхности видно большее количество остеклованных участков, чем у других образцов. Микроструктура поверхности образцов составов с углеродными добавками отличается от микроструктуры поверхности образцов без добавок большей неоднородностью, связанной с улетучиванием газообразных продуктов при термообработке.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе системы $\text{Si-B}_4\text{C-ZrB}_2$, модифицированной углеродсодержащими материалами (графитом, шунгитовым углеродом и ацетиленовой сажой), нагретыми при 1000–1300 °С на воздухе, получены композиты и покрытия с остеклованной поверхностью темно-серого цвета. Поверхность материала, состоящего из нескольких разных по составу слоев (поверхностного оксидного слоя и неокисленных исходных

частиц в подповерхностном слое), в результате введения углеродсодержащих модификаторов обладает наибольшей остеклованностью.

Модифицированные материалы могут быть использованы в разных отраслях промышленности, а также для защиты оксидной керамики от эрозионного воздействия и придания ей темной окраски.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН при поддержке Минобрнауки России (тема № АААА-А19-119022290090-1) и ААААА18118020690131-4 (РНН).

Библиографический список

1. **Николаев, А. Н.** Синтез и исследование жаростойких покрытий на основе композиции $\text{Si-B}_4\text{C-ZrB}_2\text{-ZrO}_2$ / А. Н. Николаев, И. Б. Баньковская, Д. В. Коловертнов // Физика и химия стекла. — 2020. — Т. 46, № 6. — С. 649–657.
2. **Красовский, А. Н.** Ближний порядок и фрактальная кластерная структура агрегатов микрочастиц титаната бария в композите на основе цианэтилового эфира поливинилового спирта / А. Н. Красовский, Д. В. Новиков, Е. С. Васина [и др.] // Физика твердого тела. — 2015. — Т. 57, № 12. — С. 2479–2484.
3. **Yumin, An.** Effect of SiC whiskers and graphene nanosheets on the mechanical properties of $\text{ZrB}_2\text{-SiC}_w\text{-Graphene}$ ceramic composites / An Yumin, Xu Xianghong, Gui Kaixuan // Ceram. Int. — 2016. — Vol. 42, № 12. — P. 14066–14070.
4. **Cheng, YeHong.** $\text{ZrB}_2\text{-SiC-G}$ composite prepared by spark plasma sintering of in-situ synthesized $\text{ZrB}_2\text{-}$

SiC-C composite powders / YeHong Cheng, Qi Yushi, Hu Ping, Zhou Shanbao // J. Am. Ceram. Soc. — 2016. — Vol. 99, № 6. — P. 2131–2137.

5. **Khoeini, M.** Comprehensive study on the effect of SiC and carbon additives on the pressureless sintering and microstructural and mechanical characteristics of new ultra-high temperature ZrB₂ ceramics / M. Khoeini, A. Nemati, M. Zakeri, M. Tamizifar, H. Samadi // Ceram. Int. — 2015. — Vol. 41. — P. 11456–11463.

6. **Wang, Zhi.** Fabrication, mechanical properties and thermal shock resistance of a ZrB₂-graphite ceramic / Zhi Wang, Wu Zhanjun, Shi Guodong // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. — 2011. — Vol. 29. — P. 351–355.

7. **Hejun, Li.** Wear behavior of SiC nanowire-reinforced SiC coating for C/C composites at elevated temperatures / Li Hejun, Chen Zishan, Li Keshi [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2013. — Vol. 33. — P. 2961–2969.

8. **Xuanru, Ren.** TaB₂-SiC-Si multiphase oxidation protective coating for SiC-coated carbon/carbon composites / Ren Xuanru, Li Hejun, Fu Qiangang [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2013. — Vol. 33. — P. 2953–2959.

9. **Плющ, А. О.** Влияние допирования углеродных нанотрубок бором на электрические и электромагнит-

ные свойства фосфатных композитных материалов / А. О. Плющ, А. А. Сокол, К. Н. Лапко [и др.] // Вестник БГУ. Серия 1. Физика. Математика. Информатика. — 2014. — № 3. — С. 40–46.

10. **Николаев, А. Н.** Синтез и исследование жаростойких покрытий на основе композиции кремний-карбид бора – борид циркония – оксид алюминия / А. Н. Николаев, И. Б. Баньковская, Д. В. Коловертнов, И. Г. Полякова // Физика и химия стекла. — 2018. — Т. 44, № 5. — С. 450–454.

11. **Николаев, А. Н.** Исследование морфологии и твердости покрытий на основе композиции Si-B₄C-ZrB₂ / А. Н. Николаев, И. Б. Баньковская, К. Э. Пугачев, Д. В. Коловертнов // Физика и химия стекла. — 2019. — Т. 45, № 2. — С. 196–200.

12. **Пат. 2448899 Российская Федерация, МПК С 01 В 31/00, С 09 С 1/44.** Способ переработки шунгита / Рожков С. С., Рожкова Н. Н. — заявл. 05.08.10 ; опубл. 27.04.12. ■

Получено 09.03.21

© А. Н. Николаев, И. Б. Баньковская,
Н. Н. Рожкова, 2021 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



EGF 2021 — 6-й ЕВРОПЕЙСКИЙ ФОРУМ ПО ГРАФЕНУ
20–22 октября 2021 г. Милан, Италия

www.expo-europe.ru



Graphene 2021 — Европейская конференция и выставка графена и 2D-материалов
26–29 октября 2021 г. Гренобль, Франция

<http://www.grapheneconf.com/2021/venue.php>

Д. т. н. **В. В. Кузин** (✉), к. т. н. **М. А. Волосова**, к. т. н. **М. Ю. Федоров**

ФГБОУ ВО «Московский государственный технологический университет
«Станкин», Москва, Россия

УДК 666.3:546.28'171]:621.914.22

ТЕПЛОВОЙ АНАЛИЗ НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ Al_2O_3 –TiC-КЕРАМИКИ С ПОКРЫТИЯМИ AlN И TiN

Установлены закономерности влияния покрытий AlN и TiN на напряженно-деформированное состояние структурных элементов Al_2O_3 –TiC-керамики, формирующих ее поверхностный слой, под действием теплового потока. Выявлено образование микроструктурных концентраторов напряжений на границе покрытий AlN и TiN с исходной керамикой.

Ключевые слова: компьютерная инженерия, Al_2O_3 –TiC-керамика, поверхностный слой (ПС), покрытия AlN и TiN, тепловой поток, напряженно-деформированное состояние, интенсивность напряжений, микроструктурный концентратор напряжений.

ВВЕДЕНИЕ

Настоящая статья является продолжением статьи [1]. Численные эксперименты выполнены в автоматизированной системе термopочностных расчетов KS-SL v.1.0 с использованием расчетной схемы № 1 (рис. 1) [2] и метода контрольных точек (КТ) [3]. Конструкцию нагружали тепловым потоком $Q = 9 \cdot 10^8 \text{ Вт/м}^2$; коэффициент теплоотдачи в окружающую среду $h = 1 \cdot 10^5 \text{ Вт/(м}^2 \cdot \text{град)}$. Исследовали характер изменения интенсивности напряжений σ_i и температур T в шести поверхностях C1–C6 (см. таблицу) Al_2O_3 –TiC-керамики с покрытиями AlN и TiN четырех систем: № 1 — Al_2O_3 (зерно) – MgO (межзеренная фаза) – Al_2O_3 (матрица) – AlN (покрытие), № 2 — TiC–MgO– Al_2O_3 –AlN, № 3 — Al_2O_3 –MgO– Al_2O_3 –TiN и № 4 — TiC–MgO– Al_2O_3 –TiN.

По результатам расчетов с использованием программного комплекса Statistica определяли статистические характеристики для T и σ_i в КТ каждой поверхности: наименьшие $T_{\min}$ и $\sigma_{\min}$, наибольшие $T_{\max}$ и $\sigma_{\max}$, средние $T_{\text{ср}}$ и $\sigma_{\text{ср}}$; $\Delta\sigma_i$ — диапазон изменения σ_i ; медиану M_e для σ_i и стандартное отклонение s для T и σ_i .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Типичное температурное поле в ПС Al_2O_3 –TiC-керамики с покрытием, образовавшееся под

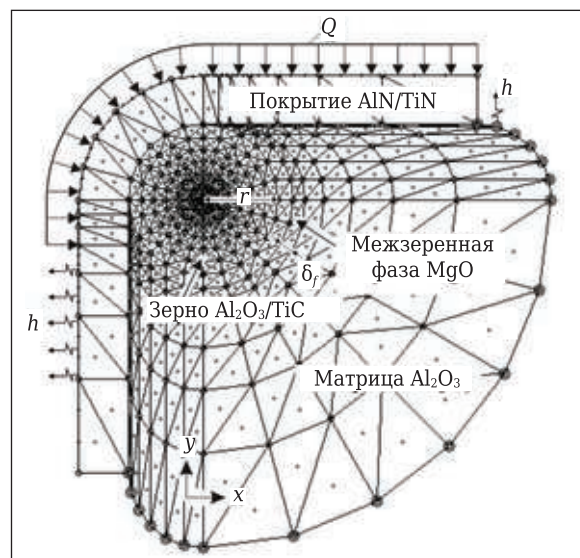


Рис. 1. Расчетная схема

Обозначение поверхности	Выделенные поверхности, формирующие ПС Al_2O_3 –TiC-керамики с покрытиями	Номер КТ
C1	Поверхность зерна, примыкающая к межзеренной фазе	КТ1–КТ18
C2	Поверхность межзеренной фазы, примыкающая к зерну	КТ19–КТ34
C3	Поверхность межзеренной фазы, примыкающая к матрице	КТ35–КТ50
C4	Поверхность матрицы, примыкающая к межзеренной фазе	КТ51–КТ66
C5	Поверхности зерна, межзеренной фазы и матрицы, примыкающие к слою покрытия	КТ67–КТ82
C6	Поверхность слоя покрытия, примыкающая к зерну, межзеренной фазе и матрице	КТ83–КТ98



В. В. Кузин
E-mail: dr.kuzinvalery@yandex.ru

действием теплового потока, показано на примере керамики с покрытием системы № 4 (рис. 2, а). Установлено, что вид системы не влияет на форму изотерм, ориентированных относительно точки 0, но существенно влияет на удаленность изотерм с одинаковой температурой от точки 0. Это означает сильную зависимость вида системы от градиента температур: в ПС керамики системы № 4 зафиксирован наибольший градиент температур, системы № 1 — наименьший. Наибольшая T формируется в поверхности Сб (рис. 2, б), причем максимальная T зафиксирована в системе № 1, а минимальная — в системе № 4. В поверхности Сб керамики системы № 1 T изменяется от 319 ($T_{\min}$) до 770 °С ($T_{\max}$) при $T_{\text{ср}} = 624,3$ °С и $s = 132,4$, системы № 2 — от 304 до 610 °С при $T_{\text{ср}} = 526,1$ °С и $s = 86,3$, системы № 3 — от 220 до 408 °С при $T_{\text{ср}} = 352,6$ °С и $s = 54,3$, системы № 4 — от 215 до 376 °С при $T_{\text{ср}} = 330,9$ °С и $s = 46$.

Схема деформации ПС Al_2O_3 -TiC-керамики с покрытием под действием теплового потока, типичная для всех систем, показана на рис. 3, а.

Деформация происходит в результате выдавливания локального поверхностного объема конструкции. Видно, что наибольшие горизонтальные u и вертикальные v перемещения имеет покрытие в точке 0, которая перемещается по стрелке в точку 0¹, причем значения u и v для выделенных КТ уменьшаются при увеличении расстояния между ними и точкой 0. Результаты расчетов u и v для одинаковых КТ в ПС керамики разных систем существенно различаются.

Установлено, что поля σ_i , сформировавшиеся в ПС Al_2O_3 -TiC-керамики с покрытием четырех систем под действием теплового потока, характеризуются наибольшими значениями на отдельных участках границы керамика – покрытие, в которых значения σ_i достигают максимума. В качестве примера на рис. 3, б показано поле σ_i в ПС керамики с покрытием системы № 2.

Характер изменения σ_i в разных поверхностях ПС Al_2O_3 -TiC-керамики с покрытием под действием теплового потока показан на рис. 4. Видно, что форма кривых для разных поверхностей существенно различается, за исключением

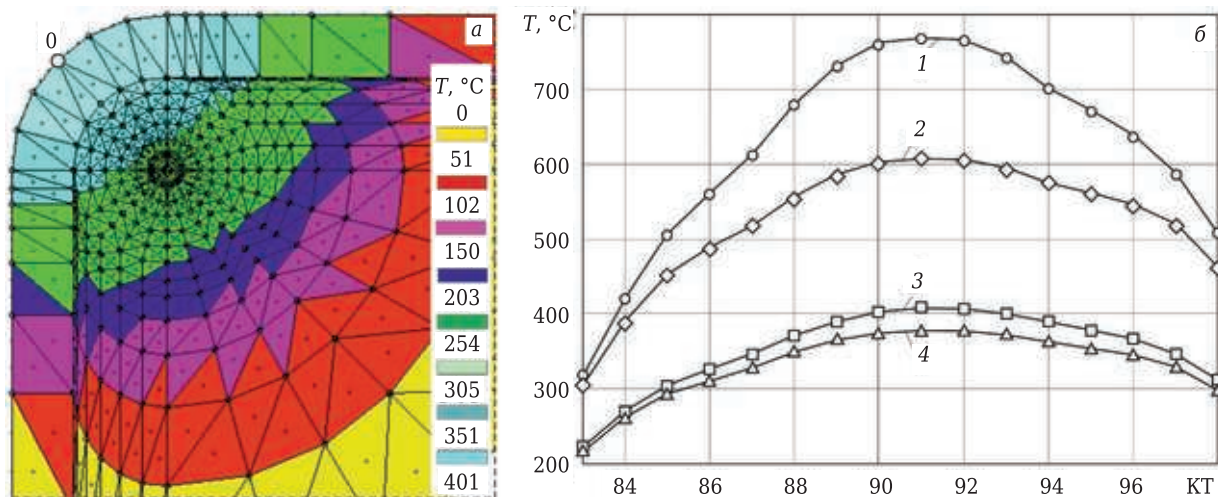


Рис. 2. Температурное поле в ПС Al_2O_3 -TiC-керамики с покрытием системы № 4 (а) и характер изменения T в поверхности Сб систем № 1–4 (1–4) под действием теплового потока (б)

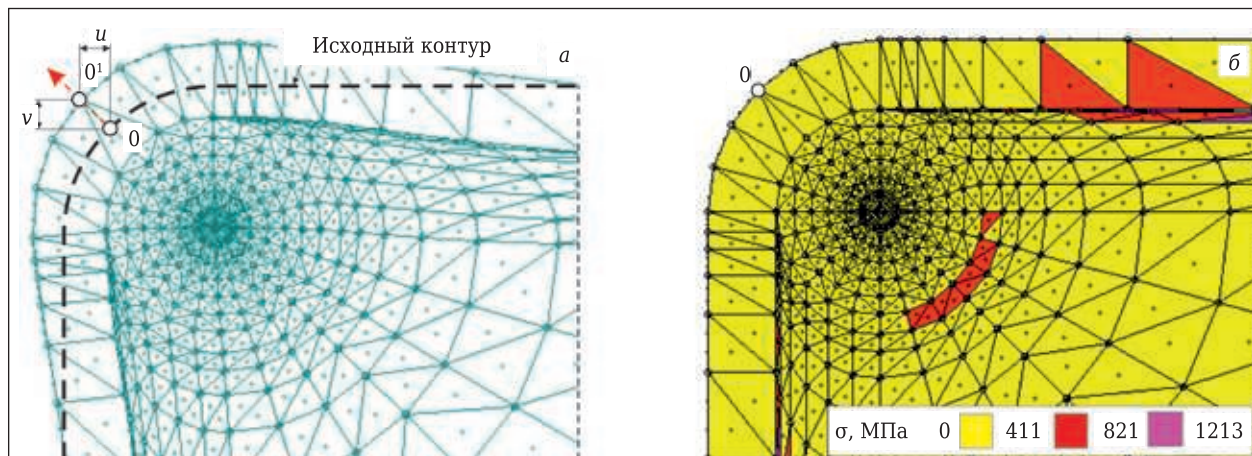


Рис. 3. Схема деформации (а) и поле σ_i в ПС Al_2O_3 -TiC-керамики с покрытием системы № 2 под действием теплового потока (б)

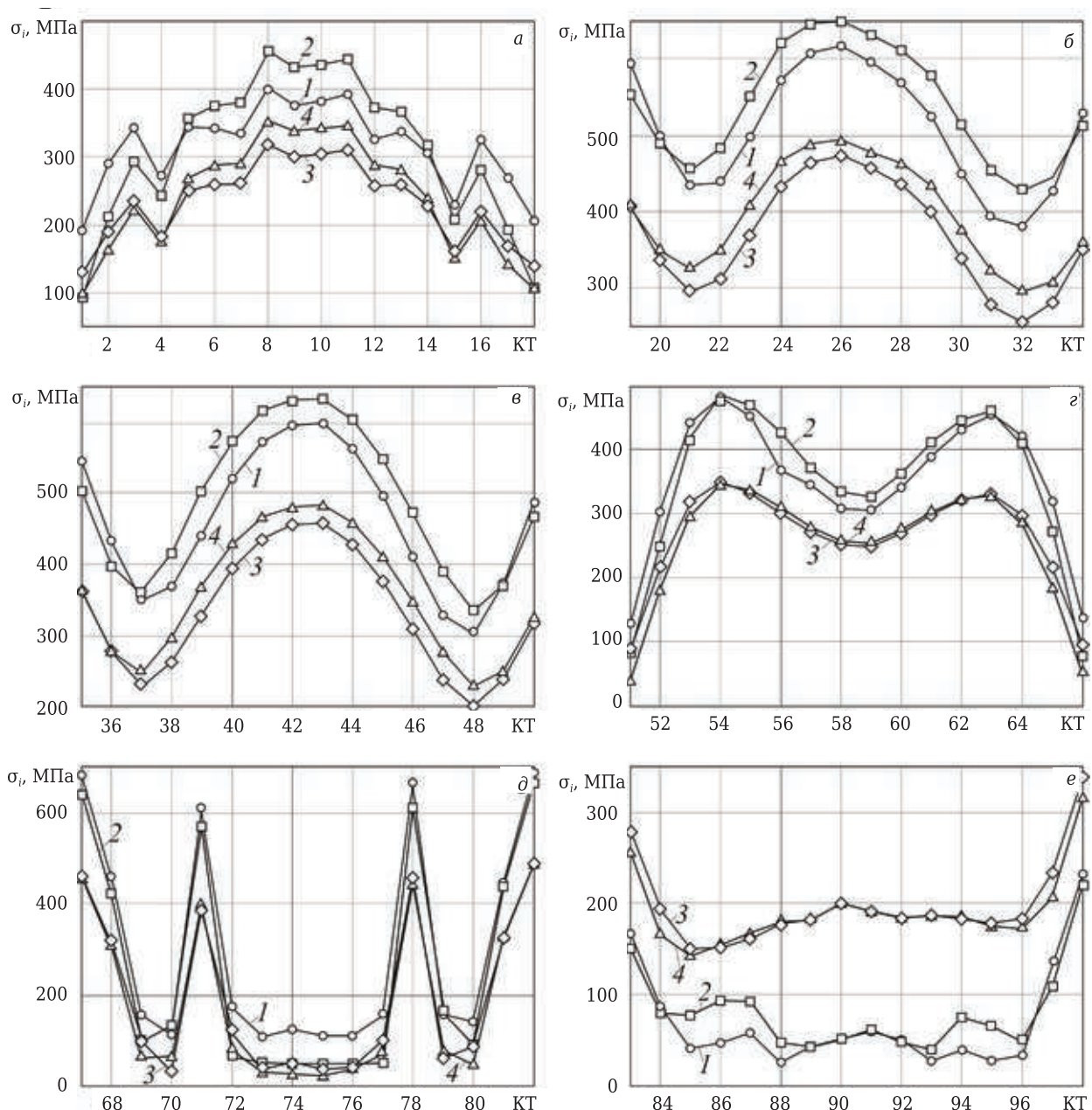


Рис. 4. Характер изменения σ_i в поверхностях C1 (а), C2 (б), C3 (в), C4 (г), C5 (д) и C6 (е) Al_2O_3 -TiC-керамики с покрытием систем № 1–4 (1–4) под действием теплового потока

кривых для поверхностей C2 и C3 (см. рис. 4, б и в), на которых форма кривых совпадает. Общий признак графиков, описывающих характер изменения σ_i в поверхностях Al_2O_3 -TiC-керамики с покрытием, — парное расположение кривых для систем № 1, 2 и 3, 4 для поверхностей C2, C3, C4 и C6 (см. рис. 4, б, в, г и е).

Кривые изменения σ_i в КТ поверхности C1 ПС керамики систем № 1–4 показаны на рис. 4, а. Видно, что кривые для всех систем имеют однотипную ломаную форму с наибольшими значениями σ_i в КТ8. Установлено, что в поверхности C1 ПС керамики системы № 1 σ_i изменяется от 193 ($\sigma_{\min}$) до 403 МПа ($\sigma_{\max}$) при $\Delta\sigma_i = 210$ МПа и

$M_e = 331$ МПа, системы № 2 — от 92 до 456 МПа при $\Delta\sigma_i = 364$ МПа и $M_e = 338,5$ МПа, системы № 3 — от 127 до 317 МПа при $\Delta\sigma_i = 190$ МПа и $M_e = 241,5$ МПа, системы № 4 — от 95 до 352 МПа при $\Delta\sigma_i = 257$ МПа и $M_e = 251,5$ МПа. Наибольшими значениями $\Delta\sigma_i$ и M_e характеризуется система № 2, наименьшими — система № 3. Наибольшим коэффициентом корреляции для σ_i (0,99), значимым на уровне 0,05, обладает связь систем № 2, 3, наименьшим (0,95) — связь систем № 1, 4.

Характер изменения σ_i в КТ поверхности C2 ПС керамики систем № 1–4 показан на рис. 4, б. Видно, что имеются две пары однотипных кривых сглаженной формы: первая для систем № 1, 2,

вторая для систем № 3, 4. Особенностью кривых для систем № 1–4 является наибольшая σ_i в КТ26 и наименьшая σ_i в КТ32. В поверхности С2 ПС керамики системы № 1 σ_i изменяется от 383 до 620 МПа при $\Delta\sigma_i = 237$ МПа и $M_e = 515,5$ МПа, системы № 2 — от 428 до 650 МПа при $\Delta\sigma_i = 222$ МПа и $M_e = 535,5$ МПа, системы № 3 — от 255 до 473 МПа при $\Delta\sigma_i = 218$ МПа и $M_e = 361,5$ МПа, системы № 4 — от 295 до 495 МПа при $\Delta\sigma_i = 200$ МПа и $M_e = 391$ МПа. Наибольшими значениями $\Delta\sigma_i$ и M_e характеризуются системы № 1 и 2, наименьшими — системы № 4 и 3 соответственно. Связь систем № 1, 2 по σ_i характеризуется коэффициентом корреляции 0,93, систем № 3, 4 — коэффициентом корреляции 0,99.

Характер изменения σ_i в КТ поверхности С3 ПС керамики систем № 1–4 показан на рис. 4, в. Видно, что имеются две пары однотипных кривых для систем № 1, 2 и № 3, 4. Особенностью кривых для систем № 1–4 является наибольшая σ_i в КТ43 и наименьшая σ_i в КТ48. Установлено, что связь систем № 1, 2 по σ_i характеризуется коэффициентом корреляции 0,95, а систем № 3, 4 — коэффициентом корреляции 0,99. В поверхности С3 ПС керамики системы № 1 σ_i изменяется в диапазоне от 302 до 598 МПа при $\Delta\sigma_i = 296$ МПа и $M_e = 467,5$ МПа, системы № 2 — от 336 до 633 МПа при $\Delta\sigma_i = 297$ МПа и $M_e = 487$ МПа, системы № 3 — от 200 до 457 МПа при $\Delta\sigma_i = 257$ МПа и $M_e = 323,5$ МПа, системы № 4 — от 228 до 484 МПа при $\Delta\sigma_i = 256$ МПа и $M_e = 355,5$ МПа. Наибольшими значениями $\Delta\sigma_i$ и M_e характеризуется система № 2, наименьшими — системы № 4 и 3 соответственно.

Характер изменения σ_i в КТ поверхности С4 ПС керамики систем № 1–4 показан на рис. 4, г. Видно, что присутствуют две пары кривых одинаковой формы для систем № 1, 2 и № 3, 4. Кривые имеют два периферийных участка: на левом участке (КТ51–КТ54) напряжения интенсивно увеличиваются, на правом (КТ63–КТ66) уменьшаются.

В поверхности С4 ПС керамики системы № 1 σ_i изменяется от 129 до 484 МПа при $\Delta\sigma_i = 355$ МПа и $M_e = 358$ МПа, системы № 2 — от 69 до 479 МПа при $\Delta\sigma_i = 410$ МПа и $M_e = 384$ МПа, системы № 3 — от 86 до 349 МПа при $\Delta\sigma_i = 263$ МПа и $M_e = 283$ МПа, системы № 4 — от 41 до 348 МПа при $\Delta\sigma_i = 307$ МПа и $M_e = 284$ МПа. Наибольшими значениями $\Delta\sigma_i$ и M_e характеризуется система № 2, наименьшими — система № 3. Наибольшим коэффициентом корреляции (0,99) для σ_i обладает связь систем № 2, 3, наименьшим (0,95) — связь систем № 1, 4.

Характер изменения σ_i в КТ поверхности С5 ПС керамики систем № 1–4 показан на рис. 4, д. Видно, что присутствуют четыре близкие по форме кривые сложной ломаной формы с пиковыми значениями σ_i в КТ67, КТ71, КТ78 и КТ82. Это свидетельствует о формировании мощных

структурных концентраторов напряжений в этой поверхности. Связь систем № 1–4 по σ_i характеризуется коэффициентом корреляции не менее 0,98. В поверхности С5 ПС керамики системы № 1 σ_i изменяется от 107 до 684 МПа при $\Delta\sigma_i = 577$ МПа и $M_e = 156,5$ МПа, системы № 2 — от 49 до 668 МПа при $\Delta\sigma_i = 619$ МПа и $M_e = 117,5$ МПа, системы № 3 — от 92 до 485 МПа при $\Delta\sigma_i = 456$ МПа и $M_e = 96$ МПа, системы № 4 — от 25 до 491 МПа при $\Delta\sigma_i = 466$ МПа и $M_e = 77$ МПа. Наибольшими значениями $\Delta\sigma_i$ и M_e характеризуются системы № 2 и 1, наименьшими — системы № 3 и 4 соответственно.

Характер изменения σ_i в КТ поверхности С6 ПС керамики систем № 1–4 показан на рис. 4, е. Видно, что кривые для всех систем имеют сходную форму — наибольшие значения σ_i распределяются на периферийных участках в КТ83 и КТ98 и на участке в центральной части кривых от КТ85 до КТ96, на котором напряжения изменяются незначительно. В поверхности С6 керамики системы № 1 σ_i изменяется в диапазоне от 27 до 232 МПа при $\Delta\sigma_i = 205$ МПа и $M_e = 49$ МПа, системы № 2 — от 40 до 220 МПа при $\Delta\sigma_i = 180$ МПа и $M_e = 71,5$ МПа, системы № 3 — от 150 до 337 МПа при $\Delta\sigma_i = 187$ МПа и $M_e = 184$ МПа, системы № 4 — от 144 до 318 МПа при $\Delta\sigma_i = 174$ МПа и $M_e = 184,5$ МПа. Наибольшими значениями $\Delta\sigma_i$ и M_e характеризуются системы № 1 и 4, наименьшими — системы № 4 и 1 соответственно. Наибольшим коэффициентом корреляции (0,98) для σ_i обладает связь систем № 3, 4, наименьшим (0,83) — связь систем № 2, 3.

Гистограммы распределения σ_i в КТ поверхностей С1–С6 ПС Al_2O_3 –TiC-керамики с покрытием систем № 1–4 под действием теплового потока показаны на рис. 5. Видно, что значения σ_i во всех поверхностях можно считать нормально распределенными, однако значения статистических характеристик для разных систем существенно различаются.

Распределение σ_i в КТ поверхностей С1–С6 ПС керамики системы № 1 показано на рис. 5, а. Установлено, что в поверхности С1 $\sigma_{ср} = 316,4$ МПа при $s = 61,5$, в поверхности С2 $\sigma_{ср} = 509,6$ МПа при $s = 80,2$, в поверхности С3 $\sigma_{ср} = 461,6$ МПа при $s = 98,9$, в поверхности С4 $\sigma_{ср} = 353,6$ МПа при $s = 104,3$ в поверхности С5 $\sigma_{ср} = 303,3$ МПа при $s = 235,7$, в поверхности С6 $\sigma_{ср} = 70,7$ МПа при $s = 57,7$. Наибольшими значениями $\sigma_{ср}$ и s в системе № 1 характеризуются поверхности С2 и С5, наименьшими — поверхность С6. Наибольшие значения $\sigma_{ср}$ и s выше, чем наименьшие, соответственно в 7,2 и 4,1 раза.

Распределение σ_i в КТ поверхностей С1–С6 ПС керамики системы № 2 показано на рис. 5, б. Установлено, что в поверхности С1 $\sigma_{ср} = 310,7$ МПа при $s = 112,4$, в поверхности С2 $\sigma_{ср} = 539,9$ МПа при $s = 77,1$, в поверхности С3 $\sigma_{ср} = 488,8$ МПа при $s = 103$, в поверхности С4

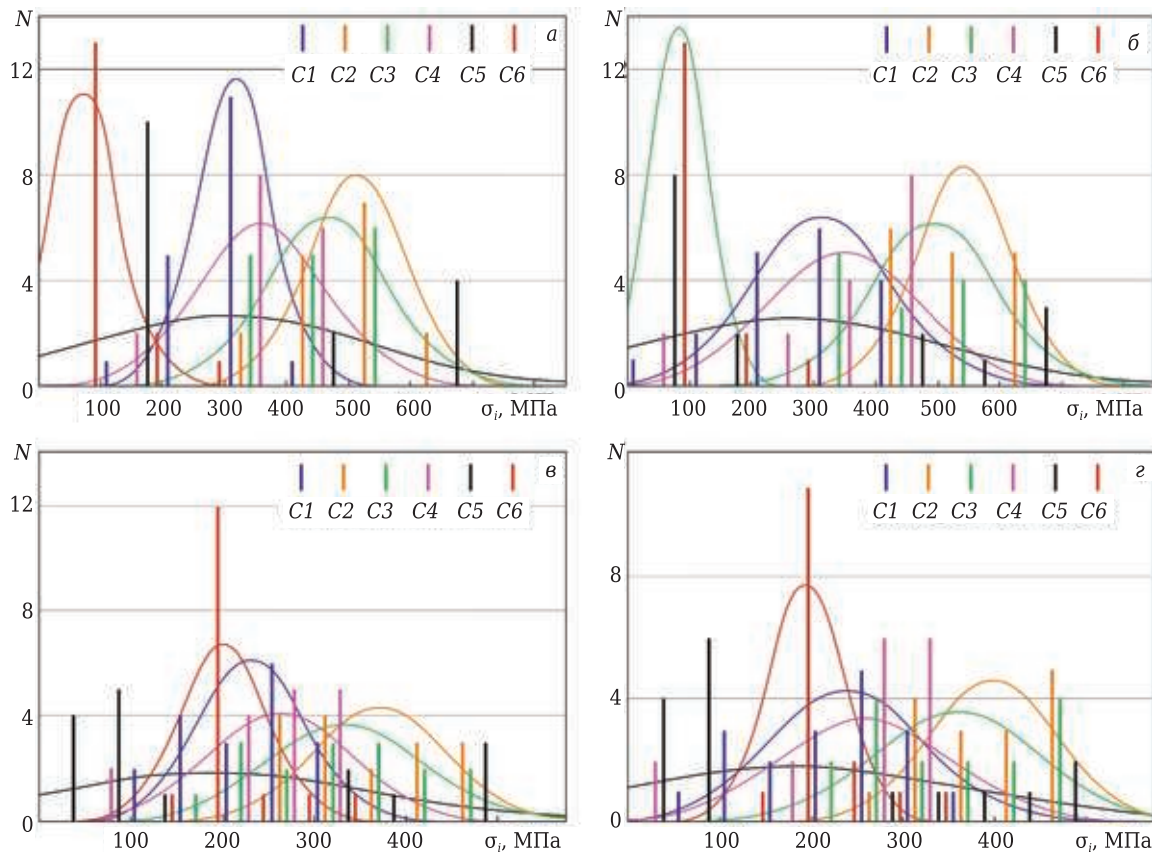


Рис. 5. Гистограммы распределения σ_i в КТ поверхностей C1–C6 Al_2O_3 –TiC-керамики с покрытием систем № 1–4 (а–г) под действием теплового потока

$\sigma_{\text{ср}} = 344,4$ МПа при $s = 125$, в поверхности C5 $\sigma_{\text{ср}} = 260,1$ МПа при $s = 248,2$, в поверхности C6 $\sigma_{\text{ср}} = 82$ МПа при $s = 46,9$. Наибольшими значениями $\sigma_{\text{ср}}$ и s в системе № 2 характеризуются соответственно поверхности C2 и C5, наименьшими — поверхность C6. Наибольшие значения $\sigma_{\text{ср}}$ и s выше, чем наименьшие, соответственно в 6,6 и 5,3 раза.

Распределение σ_i в КТ поверхностей C1–C6 ПС керамики системы № 3 показано на рис. 5, в. Установлено, что в поверхности C1 $\sigma_{\text{ср}}$ составляет $\sigma_{\text{ср}} = 230,3$ МПа при $s = 59,1$, в поверхности C2 $\sigma_{\text{ср}} = 367,5$ МПа при $s = 72,7$, в поверхности C3 $\sigma_{\text{ср}} = 331,8$ МПа при $s = 86,7$, в поверхности C4 $\sigma_{\text{ср}} = 261,9$ МПа при $s = 78,1$, в поверхности C5 $\sigma_{\text{ср}} = 191,5$ МПа и $s = 176,7$, в поверхности C6 $\sigma_{\text{ср}} = 198,3$ МПа при $s = 48$. Наибольшими значениями $\sigma_{\text{ср}}$ и s в системе № 3 характеризуются поверхности C2 и C5, наименьшими — поверхности C5 и C6 соответственно. Наибольшие значения $\sigma_{\text{ср}}$ и s выше, чем наименьшие, соответственно в 1,9 и 3,7 раза.

Распределение σ_i в КТ поверхностей C1–C6 ПС керамики системы № 4 показано на рис. 5, г. Установлено, что в поверхности C1 $\sigma_{\text{ср}} = 236,9$ МПа при $s = 84,6$, в поверхности C2 $\sigma_{\text{ср}} = 395,9$ МПа при $s = 69,2$, в поверхности C3 $\sigma_{\text{ср}} = 357,9$ МПа при $s = 89,1$, в поверхности C4 $\sigma_{\text{ср}} = 255,2$ МПа

при $s = 94,6$, в поверхности C5 $\sigma_{\text{ср}} = 185,2$ МПа при $s = 180,4$, в поверхности C6 $\sigma_{\text{ср}} = 193$ МПа при $s = 41,7$. Наибольшими значениями $\sigma_{\text{ср}}$ и s в системе № 4 характеризуются поверхности C2 и C5, наименьшими — поверхности C5 и C6 соответственно. Наибольшие значения $\sigma_{\text{ср}}$ и s выше, чем наименьшие, соответственно в 2,1 и 4,3 раза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате теплового анализа напряженно-деформированного состояния ПС Al_2O_3 –TiC-керамики с покрытиями AlN и TiN установлено, что под действием теплового потока наибольшая T формируется в поверхности C6, причем максимальная T зафиксирована в системе № 1, а минимальная в системе № 4. Деформация ПС керамики происходит путем выдавливания локального поверхностного объема конструкции. Наибольшие напряжения зафиксированы на границе керамика – покрытие.

Выявлено существенное влияние покрытий AlN и TiN на характер изменения σ_i в поверхностях C1–C6, формирующих ПС Al_2O_3 –TiC-керамики. Наиболее благоприятное напряженно-деформированное состояние под действием теплового потока формируется в ПС

керамики с покрытием системы № 3. Для этой системы фиксировали наименьшие значения показателей $\sigma_{\text{макс}}$, $\Delta\sigma_i$, M_e , $\sigma_{\text{ср}}$ и s в поверхностях C1, C2, C3 и C4. В поверхности C5 наименьшие значения показателей $\sigma_{\text{макс}}$, $\Delta\sigma_i$ и s зафиксированы в ПС керамики системы № 3, а показателей M_e и $\sigma_{\text{ср}}$ — в ПС керамики системы № 4. В поверхности C6 распределение наименьших статистических показателей по системам керамики неоднозначно.

Наименее благоприятное напряженно-деформированное состояние ПС под действием теплового потока создается в ПС керамики системы № 2, что подтверждается наибольшими значениями основных показателей $\sigma_{\text{макс}}$, $\Delta\sigma_i$, M_e , $\sigma_{\text{ср}}$ и s в поверхностях C1, C2, C3 и C4. В поверхности C5 наибольшие значения аналогичных показателей отмечены у керамики систем № 1 и 2. Выявлено также образование микроструктурных концентраторов напряжений на границе покрытий AlN и TiN с исходной керамикой.

Настоящая работа финансируется в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект № 0707-2020-0025.

Библиографический список

1. Кузин, В. В. Силовой анализ напряженно-деформированного состояния поверхностного слоя Al_2O_3 -TiC-керамики с покрытиями AlN и TiN / В. В. Кузин, М. А. Волосова, М. Ю. Федоров // Новые огнеупоры. — 2021. — № 6. — С. 64–69.
2. Кузин, В. В. Основы компьютерной инженерии поверхностного слоя шлифованной керамики / В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, М. А. Волосова // Новые огнеупоры. — 2020. — № 6. — С. 64–69.
3. Kuzin, V. Method of investigation of the stress-strain state of surface layer of machine elements from a sintered nonuniform material / V. Kuzin, S. Grigoriev // Applied Mechanics and Materials. — 2014. — Vol. 486. — P. 32–35. ■

Получено 24.06.21

© В. В. Кузин, М. А. Волосова,
М. Ю. Федоров, 2021 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

IV международная научно-практическая конференция «ГРАФЕН И РОДСТВЕННЫЕ СТРУКТУРЫ: СИНТЕЗ, ПРОИЗВОДСТВО И ПРИМЕНЕНИЕ»

6–8 октября 2021 г.

г. Тамбов, Россия

ТЕМАТИКА КОНФЕРЕНЦИИ

- углеродные нанотрубки и нановолокна
- графен, нанографит
- наноматериалы функционального и конструкционного назначения
- метрология, стандартизация и контроль продуктов углеродной nanoиндустрии

Конференция пройдет в Тамбовском государственном техническом университете. Рабочие языки конференции — русский и английский. Форма участия в конференции — очная, заочная, дистанционная. Типы сообщений — пленарные, секционные и стендовые доклады.

www.graphene-tambov.ru



УДК 666.76+669].061.3(470)

XVIII МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ОГНЕУПОРЩИКОВ И МЕТАЛЛУРГОВ (20–21 мая 2021 г.)



В Москве, в НИТУ МИСиС 20–21 мая 2021 г. состоялась восемнадцатая Международная конференция огнеупорщиков и металлургов, организованная НИТУ МИСиС и Группой «Магnezит».

ТЕМАТИКА КОНФЕРЕНЦИИ:

- **Огнеупоры и керамика.**
- **Высокотемпературные процессы в металлургии.**
- **Огнеупорные материалы и футеровка металлургических тепловых агрегатов.**
- **Технологии улучшения качества сырья, производства и эффективного применения огнеупоров.**
- **Эксплуатация высокотемпературных агрегатов и служба огнеупоров.**
- **Энерго- и экономическая эффективность применения высокотемпературных материалов.**
- **Сырьевые материалы огнеупорного производства.**

В конференции приняли участие руководители и ведущие специалисты крупных огнеупорных предприятий России — ОАО «Комбинат «Магnezит», АО «Боровичский комбинат огнеупоров», АО «Богдановичские огнеупоры», ООО «Огнеупор», ОАО «Суходолжский огнеупорный завод», ОАО «Волжский абразивный завод»; предприятий черной металлургии — ПАО «Новолипецкий металлургический комбинат», ПАО ЧМК, АО «Северсталь-Менеджмент», АО ЕВРАЗ НТМК, АО ЕВРАЗ ЗСМК, АО «ОЭМК имени А. А. Угарова», АО «Северский трубный завод», АО «Волжский трубный завод», ООО «Тулачермет-Сталь», ООО «Мечел-Материалы», ООО «ВПО Сталь», ПАО «Северсталь центр «Промсервис», АО «Чепецкий механический завод; сотрудники институтов РАН, научно-исследовательских институтов, кафедр высших учебных заведений России — Института структурной макрокинетики и проблем материаловедения имени А. Г. Мерджанова Российской академии наук (ИСМАН), Института физики прочности и материаловедения Сибирского отделения РАН (ИФПМ СО РАН), Института химии ФИЦ Коми НЦ Уральского отделения РАН, АО «НИИгра-

фит», Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова (МГУ), НИТУ МИСиС, Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева (РХТУ), Московского государственного строительного университета, Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета (СПбГТИ(ТУ)), Томского политехнического университета, Уральского федерального университета, Южно-Уральского государственного университета, Тамбовского государственного университета имени Г. Р. Державина; торговые дома, научно-технические центры, научно-производственные предприятия, объединения и фирмы, производящие сырье, огнеупорные и теплоизоляционные материалы и изделия, вспомогательные материалы, приборы и оборудование для огнеупорного производства, а также представительства в России зарубежных компаний. Всего на конференции присутствовали 197 человек из 92 предприятий, организаций, компаний и фирм. В процессе подготовки к конференции в адрес оргкомитета пришло 97 тезисов, которые опубликованы в специальном выпуске журнала «Новые огнеупоры» № 5 за 2021 г.

• Конференцию открыл проректор по науке и инновациям НИТУ МИСиС профессор **М. Р. Филонов**. Он приветствовал участников конференции и пожелал успешной работы.

• С докладом «Огнеупорная отрасль в 2020 г. и тенденции ее развития» выступил зам. главного редактора журнала «Новые огнеупоры», председатель оргкомитета конференции **Л. М. Аксельрод**.

• О новых видах огнеупорных изделий для сталеплавильного производства, их службе в тепло-

вых агрегатах рассказали: к. т. н. **В. В. Скурихин** (АО «Боровичский комбинат огнеупоров») в докладе «Инновационные огнеупорные изделия для воздушнонагревателей доменных печей»; **В. А. Мусевич** (к. т. н. А. В. Сакулин, к. т. н. С. И. Гершкович, к. т. н. Ф. Р. Иксанов, к. э. н. Д. А. Михайлов, А. В. Витовский, к. т. н. В. А. Мусевич, А. А. Никитин, ООО «Торговый дом «БКО») в докладе «Тонкостенная керамика АО «БКО»; **М. В. Краснянский** (к. т. н. М. В. Краснянский,

И. В. Егоров, А. Ю. Попов, ООО «Кералит») в докладе «Оксидно-углеродистые огнеупорные изделия ООО «Кералит» для сталеплавильного производства»; **О. Ю. Данилова** (к. т. н. Д. В. Данилов, О. Ю. Данилова, Г. И. Кулёмина, О. А. Попов, Н. В. Ушакова, ОАО «Волжский абразивный завод») в докладе «Служба карбидкремневых изделий производства ОАО «Волжский абразивный завод».

Тезисы докладов В. А. Мусевича и О. Ю. Даниловой опубликованы в специальном выпуске журнала «Новые огнеупоры» № 5 за 2021 г.

• О применении собственных разработок для агрегатов металлургического производства доложили компании и предприятия — производители высокостойких циркониевых изделий для разливки стали, уникальных бетонов, в том числе на основе техногенных отходов, эффективных теплоизоляционных изделий из техногенного сырья — золы-уноса, экзотермических вставок для литейного машиностроения, а также разработчики методов брикетирования металлургических отходов и оборудования для механической обработки огнеупоров: **Т. А. Дьячек** (Т. Лейтзел, Дж. Махоски, К. Штойер, Р. Тейлор, Т. А. Дьячек, к. ф.-м. н. А. В. Шуклинов, компания *Zircoa Inc.*, компания *Dyson Technical Ceramics*, ООО «Циркоа-РУС») в докладе «Циркониевые огнеупоры компаний «Циркоа Инк.» и «Дайсон Текникал Керамикс» для МНЛЗ, производства металлических порошков и для других областей применения»; **Д. Е. Денисов** (к. т. н. Д. Е. Денисов, О. К. Некрасова, ООО «Алитер-Акси») в докладе «Бетоны с регулируемой плотностью и бетоны на кремнезольных связующих — особенности применения»; **И. Ю. Бурлов** (д. т. н. Ю. Р. Кривобородов, к. т. н. Е. Н. Потапова, Е. А. Дмитриева, к. т. н. И. Ю. Бурлов, РХТУ имени Д. И. Менделеева, АО «Подольск-Цемент») в докладе «Высокоалюминатные низкоцементные огнеупорные бетоны на основе техногенных отходов»; **К. И. Иконников** (д. т. н. Б. Л. Красный, к. т. н. К. И. Иконников, к. т. н. Д. О. Лемешев, А. Л. Галганова, А. С. Сизова, ООО «НТЦ «Бакор», РХТУ имени Д. И. Менделеева) в докладе «Огнеупорные теплоизоляционные материалы, полученные с использованием техногенного сырья — легких алюмосиликатных компонентов летучей золы»; **А. А. Котенко** (А. А. Котенко, к. т. н. И. А. Чугунова, ООО «ЕТМ», ООО «ЕвроТехМет») в докладе «Экзотермические вставки — влияние на производственный процесс»; **А. А. Кийк** (А. А. Кийк, И. В. Кормина, ООО «Полипласт-УралСиб») в докладе «Брикетирование углеродсодержащих материалов»; **С. И. Церман** (к. х. н. А. В. Беляков, С. И. Церман, РХТУ имени Д. И. Менделеева, ООО «Дельта» группы компаний «Адель») в докладе «Влияние обрабатываемости хрупкого неметаллического материала на выбор оптимальной структуры алмазного инструмента».

• Группа «Магнезит» представила на конференции четыре доклада, касающиеся исследование трещинообразования в сталеразливочных ковшах и характера разрушения их футеровки, а также моделирования химического износа футеровки вельц-печи и высоты слоя при переходе на кольцевой конвейер: «Вертикальные трещины в сталеразливочных ковшах как фактор преждевременного вывода из эксплуатации. Варианты решения на практике» (**А. О. Мигашкин** — докладчик, к. т. н. Т. В. Ярушина, к. т. н. М. Ю. Турчин, к. т. н. А. В. Заболотский); «О характере разрушения огнеупоров рабочего слоя футеровки сталеразливочных ковшей» (к. т. н. **А. В. Заболотский** — онлайн-докладчик, В. Т. Хадыев, А. О. Мигашкин, к. т. н. М. Ю. Турчин); «Термодинамическое моделирование химического износа огнеупорных изделий рабочего слоя футеровки вельц-печи» (к. т. н. **И. В. Кушнерев** — докладчик, А. В. Кочу, А. А. Платонов); «Моделирование высоты слоя материала при переходе с ленточного на кольцевой конвейер» (к. т. н. **А. В. Борзов**).

Тезисы докладов Т. А. Дьячек, Д. Е. Денисова, И. Ю. Бурлова, К. И. Иконникова, А. А. Котенко, А. А. Кийк, С. И. Цермана, а также А. О. Мигашкина, А. В. Заболотского, И. В. Кушнерева и А. В. Борзова опубликованы в специальном выпуске журнала «Новые огнеупоры» № 5 за 2021 г.

• На конференции выступили сотрудники научно-исследовательских институтов, институтов РАН, высших учебных заведений: **И. А. Бубненко** (д. т. н. И. А. Бубненко, Ю. И. Кошелев, В. В. Волков, Д. Б. Вербец, Е. Г. Чеблакова, В. И. Сапожников, Д. Ю. Сеницын, АО «НИИГрафит») с докладом «Новый силицированный графит класса СГМ для применения в металлургии»; **А. П. Чижиков** (к. т. н. А. П. Чижиков, А. С. Константинов, М. С. Антипов, д. т. н. П. М. Бажин, д. ф.-м. н. А. М. Столин, ИСМАН) с докладом «Получение полых стержней на основе алюмомagneзильной шпинели и диборида титана методом СВС-экструзии»; **А. И. Дмитриев** (д. ф.-м. н. А. И. Дмитриев, А. С. Григорьев, д. ф.-м. н. Е. В. Шилько, К. Андреев, ИФПМ СО РАН, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, *Ceramic Research Centre*, *Tata Steel*) с докладом «Развитие формализма метода дискретных элементов для динамического анализа разрушения и прогнозирования состояния огнеупорных материалов при термомеханических воздействиях»; **Е. И. Истомина** (к. х. н. Е. И. Истомина, к. х. н. П. В. Истомин, к. т. н. А. В. Надуткин, к. г.-м. н. В. Э. Грасс, И. М. Беляев, Институт геологии ФИЦ Коми УрО РАН) с докладом «Карбосиликотермическое восстановление оксидов переходных металлов IV–V групп», **А. Л. Юрков** (д. т. н. А. Л. Юрков, к. т. н. А. П. Малахо, д. х. н. В. В. Авдеев, МГУ имени М. В. Ломоносова) с до-

кладом «Материалы на основе терморасширенного графита»; **В. В. Козлов** (д. т. н. С. А. Суворов, к. т. н. В. В. Козлов, СПбГТИ(ТУ)) с докладом «Моделирование процесса обезуглероживания оксидно-углеродистых материалов»; **Д. С. Суворов** (Д. С. Суворов, Б. Б. Хайдаров, Д. В. Лысов, В. И. Казаков, к. т. н. Горчаков, к. т. н. Д. В. Кузнецов, МИСиС) с докладом «Влияние добавок нанодисперсного диоксида кремния на структурные и физико-механические характеристики огнеупорной керамики»; к. т. н. **Н. И. Полушин** (МИСиС) с докладом «Наномодифицированный алмазный инструмент для обработки керамики».

Тезисы докладов И. А. Бубненко, А. П. Чижикова, А. И. Дмитриева, Е. И. Истоминой, А. Л. Юркова, В. В. Козлова и Д. С. Суворова опубликованы в специальном выпуске журнала «Новые огнеупоры» № 5 за 2021 г.

• Представителями зарубежных фирм были сделаны три доклада: «Мировой опыт применения кианита и муллита из Вирджинии (США) в огнеупорных материалах» (**С. Эшлок** — онлайндокладчик, к. т. н. Лебедев, компания Cofermin, Германия), «Технология монолитной футеровки горна доменной печи бесцементными бетонами марки Metputr компании Magnesco/Metrel» (**Э. В. Гончаров** — региональный директор компании Magnesco/Metrel, США), «Рентгенофлуоресцентный анализ оксидных порошковых материалов, подготовленных методом сплавления с флюсом» (к. ф.-м. н. **Н. Н. Герасименко** — официальный представитель японской компании Rigaku Corp. в РФ и СНГ (филиал АК «И-Глобалэдж

Корп.» в Москве). С докладом «Исследование деформации жаростойкого шамотного бетона при его резком нагреве и охлаждении» выступил (онлайн) **Р. Стонис** (д. т. н. В. Антонович, П. Зданявичюс, д. т. н. Р. Стонис, д. т. н. Э. Спудулис, д. т. н. А. Корякинс, д. т. н. Г. Шахменко, д. т. н. А. Татаринов, Институт строительных материалов, Вильнюсский технический университет им. Гедиминаса, Литва).

Доклад и тезисы доклада Э. В. Гончарова, а также тезисы докладов С. Эшлока и Р. Стониса опубликованы в специальном выпуске журнала «Новые огнеупоры» № 5 за 2021 г.

• С заключительным словом выступил Л. М. Аксельрод. На конференции зарегистрированы 197 участников. В конференции приняли участие делегации Германии, США, Японии и Китая. Всего было заслушано 28 докладов. В адрес редакции журнала «Новые огнеупоры» поступило 97 тезисов, которые опубликованы в специальном выпуске журнала № 5 за 2021 г. Презентации некоторых докладов будут представлены на сайте НИТУ МИСиС www.kom.misis.ru. Доклады, которые поступят в редакцию журнала «Новые огнеупоры», будут опубликованы в последующих номерах журнала. ■

Получено 02.06.21

© **Г. Г. Гаверик**

(ООО «Функциональные наноматериалы»), 2021 г.

Фото — **Т. П. Кошкина**

(ООО «Функциональные наноматериалы»)





М. Р. Филонов



Л. М. Аксельрод



А. О. Мигашкин



М. В. Краснянский



Д. Е. Денисов



В. В. Скурихин



Н. И. Полушин



В. В. Козлов



А. А. Котенко



Э. В. Гончаров



А. В. Заболотский



И. Ю Бурлов



О. Ю. Данилова



В. А. Мусевич



А. Л. Юрков



Н. Н. Герасименко



К. И. Иконников



А. А. Кийк



Т. А. Дьячек





И. Третьяков задает вопрос



А. П. Чижиков



С. И. Церман



А. И. Дмитриев



Д. С. Суворов



А. Н. Борзов

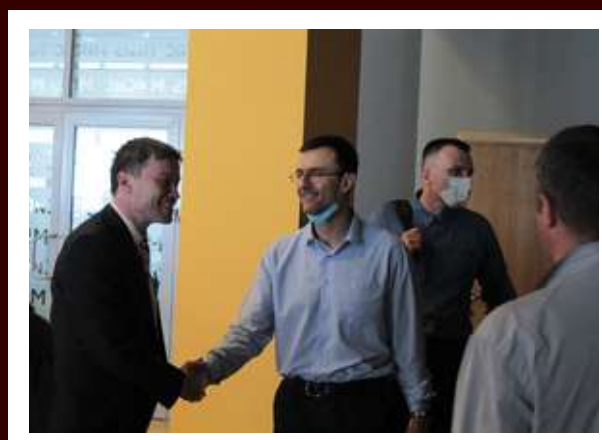


Е. И. Истомина

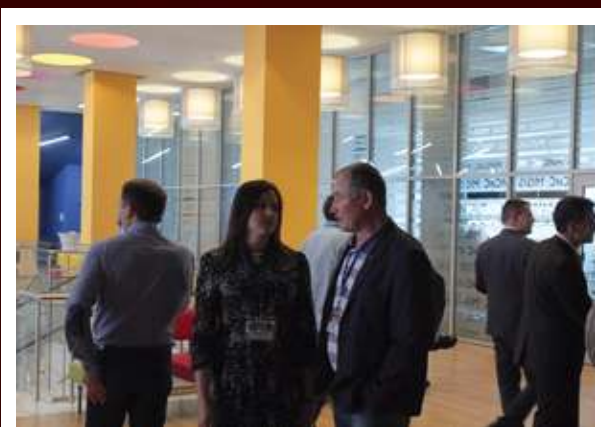


И. А. Бубненко









ПАМЯТКА ДЛЯ АВТОРОВ

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

- В статье следует сообщить цель проведения работы, привести фактические данные, их анализ и дать заключение (выводы). Текст статьи должен быть дополнен кратким рефератом и ключевыми словами. Для оформления рукописи используйте 12-й размер шрифта через 1,5 интервала. Рекомендованное максимальное число страниц рукописи (A4) — 15. Формулы, оформляемые отдельной строкой, должны набираться с использованием редактора формул (Equation). Библиографический список следует оформлять в соответствии с ГОСТ 7.1–2003. Использование в библиографическом списке DOI обязательно. Рисунки должны быть четкими, упрощенными и не загроможденными надписями. На графики желательно не наносить масштабную сетку (за исключением номограмм).
- В статье должны быть указаны ученая степень, адрес и телефон каждого автора. Также следует указать контактное лицо, чей E-mail будет указан при публикации. Все материалы редакция просит предоставлять в электронном виде.
- Если статья отправлена по E-mail, допускается оформление изображений в виде отдельных файлов формата TIF (цветные и тоновые — 300 dpi, штриховые — 600 dpi), JPEG, EPS. Изображения (за исключением диаграмм Excel), внедренные в файлы формата DOC, в качестве оригиналов не принимаются, как не обеспечивающие стандартного качества полиграфического исполнения.
- Представляя рукопись в редакцию, авторы передают издателю авторское право на публикацию ее в журнале. В качестве гонорара авторы могут получить отклик своей статьи в формате PDF, который высылается первому автору или любому другому (по указанию авторов). Направление в редакцию работ, опубликованных или посланных для напечатания в редакции других журналов, не допускается.
- Статья, пришедшая в редакцию от зарубежных авторов, вначале отдается на рецензирование, редактируется, переводится на русский язык и публикуется в журнале «Новые огнеупоры». Затем статья отправляется на публикацию в журнал «Refractories and Industrial Ceramics» вместе с английской версией, присланной автором. Таким образом, конечный вариант статьи, опубликованной в журнале «Refractories and Industrial Ceramics», может немного отличаться от первоначального, присланного авторами.

- Журнал приветствует, если авторы, в тех случаях, когда это возможно и применимо, помещают данные, подтверждающие результаты их исследований, на общедоступных ресурсах (репозиториях). Авторам и редакторам, которые не располагают предпочитаемыми репозиториями, рекомендуется ознакомиться со списком таких ресурсов, представленным издательством «Springer Nature», а также с политикой издательства в отношении исследовательских данных.

- Список ресурсов

<http://www.springernature.com/gp/group/data-policy/repositories>

- Политика в отношении исследовательских данных

<http://www.springernature.com/gp/group/data-policy/faq>

Общие репозитории, такие как figshare и Dryad, также могут быть использованы. Массивы данных, которым репозитории присваивают DOI (идентификаторы цифровых объектов), могут приводиться в списках цитируемых источников. Ссылки на данные должны включать минимум информации, рекомендованной DataCite: авторы, название, издатель (название репозитория), идентификатор.

- **DataCite** <https://www.datacite.org/>

«Springer Nature» предоставляет службу поддержки в отношении исследовательских данных для редакторов и авторов, с которой можно связаться по адресу researchdata@springernature.com. Эта служба дает рекомендации по соответствию политике в области исследовательских данных и поиску ресурсов для их размещения. Она независима от редакций журналов, книг и конференций и не дает советов по рукописям.

RULES OF DRAWING UP OF ARTICLES

- It is necessary to state in the article the aim of the research work, to cite factual data, to give their analysis and conclusions. The text of the article should be supplemented with a short abstract and key words. To make out the manuscript, use the 12th font size in 1.5 intervals. The recommended maximum number of pages of the manuscript (A4) is 15. Formulas formed by an individual line should be typed using the Equation Editor. Please use the DOI number in the bibliographic list. Don't make references to sources which are difficult of access. Figures should be distinct, simplified and not overloaded with inscriptions. It is desirable not to scribe a graticule on the diagrams (with the exceptions of nomograms).
- Scientific degree, address and telephone of every author should be given in the article. All the materials of the articles are required to be present to the editorial board in electronic form.
- If the article is sent by e-mail it is required to draw up the images only in the form of separate files in format TIF (tone images — 300 dpi, stroke images — 600 dpi), JPEG, EPS. Images (with the exception of Excel diagrams), introduced into files of format DOC are not accepted as originals because they don't ensure the required standard polygraphic quality.
- Providing the article to Editorial office the authors thereby convey the copyright of publication to the publisher. The authors get either one copy of the article in format PDF. It is not allowed offering the Editorial office an article which has been published by other journals or was sent to other publishing houses.
- The article sent to the Editorial office by foreign author is refereed firstly by an independent reviewer. Then it is edited and red-penciled, then it is translated into Russian and published in the journal «Novye Ogneupory». Further both the article and the original author's article are sent off to be published in the journal «Refractories and Industrial Ceramics». Thus the final article published in the journal «Refractories and Industrial Ceramics» can vary slightly from the original variant sent by the author.

- The journal encourages authors, where possible and applicable, to deposit data that support the findings of their research in a public repository. Authors and editors who do not have a preferred repository should consult «Springer Nature's» list of repositories and research data policy.

• List of Repositories

<http://www.springernature.com/gp/group/data-policy/repositories>

• Research Data Policy

<http://www.springernature.com/gp/group/data-policy/faq>

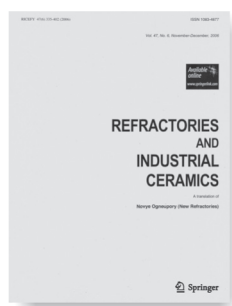
General repositories — for all types of research data — such as figshare and Dryad may also be used.

Datasets that are assigned digital object identifiers (DOIs) by a data repository may be cited in the reference list. Data citations should include the minimum information recommended by DataCite: authors, title, publisher (repository name), identifier.

• **DataCite** <https://www.datacite.org/>

«Springer Nature» provides a research data policy support service for authors and editors, which can be contacted at researchdata@springernature.com. This service provides advice on research data policy compliance and on finding research data repositories. It is independent of journal, book and conference proceedings editorial offices and does not advise on specific manuscripts.

ВНИМАНИЕ!



Просим в библиографическом списке статей, опубликованных в журнале «Новые огнеупоры», после русской версии дополнительно приводить библиографическое описание статьи в английской версии из журнала **«Refractories and Industrial Ceramics»** (информационно-издательский консорциум «Springer»), если она была в нем опубликована.

Содержание журнала «Refractories and Industrial Ceramics» с указанием авторов, названия статьи, года издания, номера выпуска, страниц, номера журнала публикуется в Интернете:

<http://link.springer.com/journal/11148>

Редакция

ABSTRACTS

UDC 691.54:628.4.038(574)

Low-base cement, problems and advantages of its use

Khudyakova T. M., Kolesnikova O. G., Zhanikulov N. N., Botabaev N. E., Kenzhibaeva G. S., Iztleuov G. M., Suigenbaeva A. Zh., Kutzhanova A. N., Ashirbaev H. A., Kolesnikova V. A. // *New Refractories*. — 2021. — No 7. — P. 3–9.

An analytical review of the problems and advantages of using low-base cements is given. In particular, the issues of reducing the energy and specific costs of raw materials in the production of low-base cements, replacing mineral raw materials with man-made raw materials in the production cycle, as well as environmental protection in the production of low-base cements by reducing the emission of carbon and nitrogen oxides while saving energy costs are considered. Based on the results of the analytical review, conclusions are drawn. Ref. 54.

Key words: cement industry, low-base cement, technogenic raw materials, cement clinker, alite, belite, tricalcium aluminoferrite, short-term high-temperature alloying.

UDC 666.762.11.001.8

Alumina-periclase-carbon refractories production of «Ogneupor» LCC

Bosyakova N. A., Pomortsev S. A., Gizatullin R. G., Klyosov Yu. L., Laptov S. V., Kashcheev I. D., Zemlyanoy K. G. // *New Refractories*. — 2021. — No 7. — P. 10–13.

The technology of production of alumina-periclase-carbon refractories of the brands of Apk-D and APU-D was developed and implemented. The use of complex antioxidant and carbon-binding additives made it possible to improve the strength characteristics of these refractories after reducing firing. The experimental tests of the developed refractories in the lining of the working layer of the explosive buckets were confirmed, a decrease in the flow rate of the lining compared with the lining of serial periclazogenic refractories is 1,2–1,5 times. Ill. 3. Ref. 12. Tab. 3.

Key words: alumina-periclase-carbon (APC) refractories, periclase-carbon (PC) refractories, lining, steel casting ladle, antioxidant, carbon binder additive, lining wear.

UDC 536.63:165.412.3

Some problems of the parameter heat capacity

Barsky E. // *New Refractories*. — 2021. — No 7. — P. 14, 15.

In science, sometimes the so-called «problem tasks» arise, over the solution of which a long time is fighting several generations of scientists. Sometimes these problems are not solved for decades, such as the farm theorem, Poincare hypothesis or entropy paradoxes. And the longer the problem is not a solution to the decision, the unexpected its overcoming for development is not only in the industry of knowledge in which it was formulated, but also for all science. There are smaller nonsense, which are trying not to notice. Sometimes finding solutions to tasks that seem small, opens ways to overcome global problems.

Key words: heat capacity, entropy, paradox, specific energy consumption, system mobility.

UDC 661.682:544.022.822]:[549.613.4:66.046.514

Research of the kinetics of synthesis and peculiarities of solid-phase formation of mullite

Eminov A. M., Kadyrova Z. R., Eminov Azizjon A., Eminov Afzal A., Bayjanov I. R. // *New Refractories*. — 2021. — No 7. — P. 16–20.

The article presents the production of ash silica during heat treatment and the schemes of modification transformation at different temperatures. On the basis of ash silica and aluminum oxide in the alumina-silica system, mullite $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ was synthesized for the first time at a relatively low firing temperature. Ill. 3. Ref. 22. Tab. 1.

Key words: ash silica, rice husk, aluminosilicates, mullite, natural quartz, X-ray phase analysis (XRF), scanning electron microscopy (SEM).

UDC 661.657.5-492.2:678.026.38

Cladding cubic boron nitride powders with Ti-compounds

Rudenok L. P., Suvorov S. A., Rumyantsev V. I. // *New Refractories*. — 2021. — No 7. — P. 21–25.

The paper provides the reasoning behind the choice of an iodine-transport method for vapor phase deposition of a Ti-compounds' layer with uniform thickness on the surface of cubic boron nitride powder grains, to be used as a precursor for subsequent formation of a nitride-boride binder phase for the final composite material, which is promising candidate for thermally stable, high-hardness cutting tools, resistant to impacts and corrosion. The process of plating cubic boron nitride (CBN) powder with titanium compounds via vapor phase transport method was studied experimentally. The paper presents the results of microstructure imaging and XRD analysis of phase composition of the processed powders. Ill. 4. Ref. 14. Tab. 1.

Key words: cubic boron nitride (CBN), titanium compounds, vapor phase deposition, iodine transport method, cladding.

UDC 666.943:666.974.2].001.891(62)

Feasibility of alkali-activated materials as a binder for refractory castables

Abdel-Aziem A., Ewais E., El-Gamal S., Meawad A. // *New Refractories*. — 2021. — No 7. — P. 26–32.

This study aims to investigate the feasibility of alkali-activated slag as a sole binder for refractory castables. The prepared castable samples were subjected to different firing temperatures at 850, 1100 and 1300 °C. The mineralogical compositions of the fired castables were investigated using X-ray diffraction (XRD). The microstructure was examined using scanning electron microscope (SEM). Also, sintering parameters, mechanical properties as well as refractory properties in terms of permanent linear change (PLC), refractoriness under load (RUL) and thermal shock resistance (TSR) were tested. A variation in sintering parameters and mechanical properties is observed by changing firing temperatures. The geopolymer-based castables show a significant PLC only at 1300 °C, maximum expansion of 0,56 % under load and raising temperature and finally a good TSR up to 15 cycles. Phase analysis of

fired castables confirmed, besides the main phases in aggregates, the formation of low melting phases at 850 and 1100 °C. Hibonite and anorthite were obviously observed with increasing the firing temperature. A needle-shaped structure is noticed embedded in glassy matrix at 110 °C, but plat-like structure of hibonite is observed at higher temperature. Overall, the results revealed that alkali-activated slag cement is a promising binder for refractory castables at high temperature. Ill. 7. Ref. 44. Tab. 1.

Key words: alkali-activated slag cement, calcium aluminate cement, refractory castable.

UDC 666.974.2:546.623-31]:001.891.5

Low-cement refractory castables of aluminum-silicate composition based on submicron aluminum oxide of the NK-Alumina 14 brand

Kuzin V. I., Zubashchenko R. V., Trubitsyn M. A. // New Refractories. — 2021. — No 7. — P. 33–36.

The properties of submicron aluminum oxide developed in JSC «PKF «NK» for low-cement refractory castables are presented. The properties of low-cement refractory castables of aluminum-silicate composition based on it are investigated. It is shown that the properties of castables made on the basis of the developed alumina are not inferior to domestic and imported analogues. Ill. 1. Ref. 11. Tab. 1.

Key words: submicron aluminum oxide, low-cement refractory castable, refractory castable matrix, aluminum-silicate refractories.

UDC 661.862'027+546.34]:621.352.6

LiAlO₂ prepared by nitrates-free synthesis for carbon capture by MCFCs

Tolkacheva A. S., Porotnikova N. M., Farlenkov A. S., Il'ina E. A., Konopelko M. A. // New Refractories. — 2021. — No 7. — P. 37–44.

The pure crystalline phase of alpha lithium aluminate, the state-of-the-art matrix support material, was directly prepared by two nitrates-free methods at 650 °C. A sol-gel method included pyrolysis of a colloidal mixture of aluminum hydroxide sol and lithium formate. The advantages of the used formate pyrolysis are the absence of nitrogen oxide emission in comparison to other combustion methods as well as it provides high homogeneity of a product. The solid-state reaction is a conventional method used in industry so the optimal powder-to-ball weight ratio was found in this study to give a high surface area. Described methods of synthesis are easy, economic and low-emission methods for the preparation of submicron α -LiAlO₂ powders with the surface area of about 25–27 m²/g which is optimal for application as matrix material in molten carbonate fuel cells. Ill. 5. Ref. 20. Tab. 1.

Key words: molten carbonate fuel cells (MCFC), matrix material, lithium aluminate LiAlO₂, synthesis.

UDC 621.794.61

Technological aspects of the synthesis of ceramic coatings by the flow-through method of plasma electrolytic oxidation

Kuznetsov Yu. A., Markov M. A., Kravchenko I. N., Krasikov A. V., Bykov A. D. // New Refractories. — 2021. — No 7. — P. 45–49.

A promising technology for using the traditional flow-through plasma electrolytic oxidation scheme is presented on the example of restoring local surfaces of aluminum bushing parts. Ceramic composite coatings based on corundum were formed, which are characterized by a thickness of 70–110 μ m and a hardness of 9500–10800 MPa. Ill. 6. Ref. 14.

Key words: ceramic coatings, plasma electrolytic oxidation (PEO), restoration, repair, electrolyte, aluminum oxide.

UDC 621.791.015:544.236.2]:661.66

Composites and coatings based on the Si–B₄C–ZrB₂ glass-forming system modified with carbon-containing materials

Nikolaev A. N., Ban'kovskaya I. B., Rozhkova N. N. // New Refractories. — 2021. — No 7. — P. 50–56.

The paper studies the effect of carbon-containing materials (graphite, shungite carbon and acetylene soot) on the properties of composites and coatings based on the Si–B₄C–ZrB₂ glass-forming system. Thermogravimetric and differential thermal analyzes, thermal resistance tests were carried out, the phase composition was determined, and the surface morphology of the coatings was also studied. It is shown that with the introduction of carbon additives, the area of the vitrified surface of the coating increases, in connection with this, the resistance of the material to high temperatures and other aggressive media improves. Ill. 9. Ref. 12. Tab. 1.

Key words: silicon, boron carbide, zirconium boride, graphite, shungite, acetylene soot, heat-resistant coating, glass-forming melt, heat resistance.

UDC 666.3:546.28'171]:621.914.22

Thermal analysis of stress-strain state of Al₂O₃–SiC ceramics surface layer with AlN and TiN coatings

Kuzin V. V., Volosova M. A., Fedorov M. Yu. // New Refractories. — 2021. — No 7. — P. 57–62.

The regularities of influence of AlN and TiN coatings on stress-strain state of Al₂O₃–TiC ceramics structural elements, which forming its surface layer, under influence of heat flow are established. The formation of microstructural stress concentrators at the boundary of AlN and TiN coatings with the initial ceramics is revealed. Ill. 5. Ref. 3. Tab. 1.

Key words: computational engineering, Al₂O₃–TiC ceramic, surface layer, coatings AlN и TiN, heat flow, stress-strain state, stress intensity, microstructural stress concentrator.



KYANITE MINING CORPORATION

ЭКСПЕРТЫ ПО КИАНИТУ



Новые задачи —

Новые технические
решения

Применения Кянита:

Лёточные массы

Набивные/Торкрет массы

Низкоцементные/
Бесцементные бетоны

Сталеразливочные/
чугуновозные ковши

Кирпичи/формованные
огнеупоры

Теплоизоляционные кирпичи



Наш представитель в России и СНГ:
Cofermin Rohstoffe GmbH & Co. KG, офис в Москве
Телефоны: +7(499)110 60 32; +7(926)371 86 25
lebedev@cofermin.ru; www.cofermin.de



Kyanite Mining Corporation 30 Willis Mtn. Plant Lane, Dillwyn, VA 23936, USA www.kyanite.com