



НОВЫЕ

ISSN 1683-4518

# ОГНЕУПОРЫ

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ

Огнеупоры в тепловых агрегатах

Сырьевые материалы

Производство и оборудование

Теплотехника

Научные исследования и разработки

Экология

Экономика и рынок

3

МАРТ 2021





**МАГНЕЗИТ**  
вместе создаем

20–21 мая  
2021 года

МОСКВА. НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСИС»

Информационная поддержка — журналы  
«Новые огнеупоры», «Сталь»

# МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ОГНЕУПОРЩИКОВ И МЕТАЛЛУРГОВ

ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ. МЕТАЛЛУРГИЯ И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПРОЦЕССЫ. ОГНЕУПОРНЫЕ И КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И ИЗДЕЛИЯ. СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ ОГНЕУПОРОВ И КЕРАМИКИ. ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТЬ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ.



## Среди постоянных участников и партнеров конференции:

Группа Магnezит, Cofermin Rohstoffe GmbH&Co, Almatiss GmbH, Elkem GmbH, АО «Боровичский комбинат огнеупоров»,  
ОАО «ДИНУР», Богдановичское ОАО «Огнеупоры», ООО «Кералит», ОАО «Сухоложский огнеупорный завод»,  
ООО НПП «Вулкан-ТМ», ЗАО «НТЦ «Бакор», ООО «ВПО Сталь», ООО «Феррокомплекс», ООО «Дружковский огнеупорный завод»,  
Imerys Metalcasting Germany GmbH, Zschimmer&Schwarz GmbH, Kerneos SA, LAEIS GmbH, Weerulin, ООО «РХИ ВОСТОК»,  
VGH Viktoria Garten, Посель Эрцконтор ГмбХ, Maschinenfabrik Gustav Eirich GmbH & Co KG,  
ПАО «Новолипецкий металлургический комбинат», ПАО «Северсталь», ЗАО «Росметаллкомплект»,  
ООО «Тайгинский горно-обогатительный комбинат», АО «Уральская Сталь», ПАО «Челябинский металлургический комбинат»,  
ООО «Техпром», ОАО «ЕВРАЗ ЗСМК», ОАО «Волжский абразивный завод», АО УК «Химический парк Тагил», ООО «Торнадо-Торкрет»

НИТУ «МИСИС», 119049, Москва, Ленинский проспект, д. 4

ТЕЛ.: +7 (963) 665-67-16, E-MAIL: OGNEMET@MISIS.RU, [WWW.KOM.MISIS.RU](http://WWW.KOM.MISIS.RU)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

|                   |                   |                                    |
|-------------------|-------------------|------------------------------------|
| БЕЛЯКОВ А. В.     | ПЕРЕПЕЛИЦЫН В. А. | ANEZIRIS CHRISTOS G.<br>(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.    | JACEK SZCZERBA (ПОЛЬША)            |
| ГОРБАНЕНКО В. М.  | СТОЛИН А. М.      | MARTYNENKO VALERY (УКРАИНА)        |
| ГОРОХОВСКИЙ А. М. | СУВОРОВ С. А.     | PISCHEK STEFAN PAUL (АВСТРИЯ)      |
| ДАВИДОВ 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<br>(ГЕРМАНИЯ)  |
| ЛЕБЕДЕВ Ю. Н.     | ЮРКОВ А. Л.       |                                    |
| ЛУКИН Е. С.       |                   |                                    |
| МОЖЖЕРИН В. А.    |                   |                                    |

Научные редакторы **Г. Г. Гаврик**  
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](mailto:ogneupor@imet.ru), [ognemet@mis.ru](mailto:ognemet@mis.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 25.03.21. Формат 60×84 1/8.  
Бумага мелованная.  
Цифровая печать. Усл. печ. л. 9,00.  
Заказ

## СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

## RAW MATERIALS

**Кононов В. А.** Графит: рынок, добыча, свойства, применение.....3

**Kononov V. A.** Graphite: market, mining, properties, application.....3

## ПРОИЗВОДСТВО И ОБОРУДОВАНИЕ

## MANUFACTURING AND EQUIPMENT

**Суслов Н. М., Давыдов С. Я., Суслов Д. Н., Чернухин С. А.** Использование энергии пневмогидроаккумуляторов в процессе передвижения экскаватора-драглайна.....11

**Suslov N. M., Davydov S. Ya., Suslov D. N., Chernukhin S. A.** Use of energy of pneumatic hydroaccumulators in the process of moving the excavator-dragline.....11

## НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

## SCIENTIFIC RESEARCH AND DEVELOPMENT

**Беляков А. В., Федотов А. В., Ванчурин В. И.** Наночастицы бёмита с разными функциональными свойствами для получения изделий с заданными параметрами.....16

**Belyakov A. V., Fedotov A. V., Vanchurin V. I.** Boehmite nanoparticles with different functional properties for manufacturing products with specified parameters.....16

**Кривобородов Ю. Р., Самченко С. В., Кузнецова Т. В.** Огнеупорный бетон на основе высокоглиноземистого цемента и клинкерного заполнителя.....25

**Krivoborodov Yu. R., Samchenko S. V., Kuznetsova T. V.** Refractory concrete based on high-alumina cement and clinker aggregate.....25

**Иванов К. С.** Экструзионный способ получения микрогранулированной пеностеклокерамики из цеолитовых пород.....29

**Ivanov K. S.** Extrusion method for producing microgranular foam-glass ceramic from zeolite rocks.....29

**Кукарцев В. А., Абкарян А. К., Темных В. И., Кукарцев В. В., Тынченко В. С., Кукарцев А. В.** Изменения кристаллической решетки первоуральского кварцита при нагреве от 25 до 600 °С.....34

**Kukartsev V. A., Abkaryan A. K., Temnykh V. I., Kukartsev V. V., Tynchenko V. S., Kukartsev A. V.** The changes of Pervouralsky quartzite crystal lattice under heating from up 25 to 600 °C.....34

**Кравченко И. Н., Карцев С. В., Величко С. А., Кузнецов Ю. А., Пастухов А. Г.** Влияние подготовки поверхности детали на прочность сцепления покрытия при плазменном напылении.....40

**Kravchenko I. N., Kartsev S. V., Velichko S. A., Kuznetsov Yu. A., Pastukhov A. G.** Influence of part surface preparation on the coating adhesion strength of during plasma spraying.....40

**Соловьева А. Е.** Образование оксидов кубической модификации с ОЦК-решеткой типа С в поликристаллических диоксидах гафния, циркония и церия при нагреве.....48

**Solovyeva A. E.** Formation of cubic modification oxides with BCC-lattice type C in polycrystalline dioxides of hafnium, zirconium and cerium upon heating.....48

**Долговечность керамических материалов возрастом более 100 лет**

**Durability of ceramic materials over 100 years old**

**Абдрахимова Е. С., Абдрахимов В. З.** Взаимосвязь фазового и химического составов с долговечностью керамического материала возрастом более 170 лет (Рождественская церковь, Самарская обл.).....59

**Abdrakhimova E. S., Abdrakhimov V. Z.** Relationship of phase and chemical compositions with the durability of ceramic bricks aged more than 170 years (Nativity church, Samara region).....59

**Кузин В. В., Григорьев С. Н., Волосова М. А.** Системный анализ напряженно-деформированного состояния поверхностного слоя шлифованной  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiC}$ -керамики.....64

**Kuzin V. V., Grigor'ev S. N., Volosova M. A.** Systematic analysis of stress-strain state of surface layer of ground  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiC}$  ceramics.....64

**Abstracts**.....71

**Abstracts**.....71



УДК 622.336:622.33

## ГРАФИТ: РЫНОК, ДОБЫЧА, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ

Рассмотрен мировой и отечественный рынок графита. Отмечено, что основным производителем и потребителем графита является Китай, который добывает 65 % графита и потребляет 35 % его мирового производства. Приведены месторождения графита, добыча графита в России, свойства графита, его применение. Указаны характеристики графена и области его применения.

**Ключевые слова:** рынок графита, природный графит, синтетический графит, чешуйчатый графит, сферический графит, огнеупорное производство, литейная промышленность, литий-ионные батареи, графен.

### АНАЛИЗ МИРОВОГО И ОТЕЧЕСТВЕННОГО РЫНКА ГРАФИТА

По итогам 2019 г. мировой рынок графита оценивался в 14,3 млрд долл. с перспективой увеличения его объема в 2020–2027 гг. на 5,6 % ежегодно и достижения общего объема рынка в 2027 г. 22 млрд долл. Основными потребителями графита являются: огнеупорное производство (29 % рынка), литейная промышленность и производство тиглей (22 %), производство литий-ионных батарей (19 %), специальные отрасли применения, в том числе атомная и др. (12 %), производство смазок и покрытий (11 %), другие отрасли (7 %).

В мире добывается около 650 тыс. т в год природного графита, причем производство чешуйчатого графита в мире составляет 59 %, добыча аморфного графита 41 %. В топ-10 стран — крупнейших разработчиков графитовых месторождений в мире входят (рис. 1):

**Китай.** Крупнейший производитель графита в мире, в стране в 2017 г. было добыто около 780 тыс. т графита. Доля Китая в мировом производстве графита составляет 65 % его добычи и 35 % его потребления. В результате технологических процессов, применяемых при добыче графита, происходит значительное загрязнение окружающей среды. Из-за возникших экологических проблем в 2017 г. были закрыты более



Рис. 1. Мировой рынок графита [1]

20 % месторождений по добыче графита, в том числе все графитовые предприятия в провинции Шаньдун. При получении лучших сортов графита образуется большое количество отходов и используются химические технологии, в том числе с применением вредных веществ (плавиковая кислота и др.). Из-за закрытия в Китае многих графитовых предприятий возникли перебои в огнеупорной отрасли не только в самом Китае, но и в тех странах, которые имеют производство или закупают углеродсодержащие огнеупоры в Китае. В уезде Любэй, который находится в 60 км от границы с Октябрьским районом Еврейской АО РФ (напротив месторождения Союзное), активно работает графитовая шахта «Юньшань», которая принадлежит крупнейшей китайской государственной корпорации China Minmetals. В 2019 г. на шахте было перерабо-



В. А. Кононов  
E-mail: kvant2404@mail.ru

тано более 3 млн т графитовых и попутных руд. В настоящее время предприятие приступило к строительству гигантского хвостохранилища на 1 млн м<sup>3</sup> отходов, поскольку существующее хвостохранилище заполняется за 24 ч и тормозит процесс добычи. С введением в эксплуатацию нового хвостохранилища планируется начать добычу графита без сбоев и вреда окружающей среде на ближайшие 5–10 лет. В уезде Любэй создан также поддерживаемый местными властями современный графитовый технопарк.

Стоимость в Китае лучшего чешуйчатого графита марки 196 в ноябре 2020 г. составила 3450 юаней/т, что на 150 юаней/т больше, чем месяцем ранее [1]. С 2018 г. Китай начал вкладывать инвестиции во многие проекты развития добычи графита за пределами страны.

**Индия.** В 2017 г. заняла второе место в мире по производству графита с объемом 170 тыс. т в год. Наибольшие запасы графита имеются в штате Аруначал-Прадеш (43 % запасов графита в Индии). В стране действуют основных производителей графита.

**Бразилия.** Является с 2018 г. третьей по добыче графита в мире с объемом производства 95 тыс. т продукции. Ведущие производители графита Бразилии — частные компании, главными из них считаются Extrativa Metalquimica и Nacional de Grafite.

**Канада.** Производство графита составляет около 30 тыс. т. Интерес к Канаде в качестве потенциального источника графита проявляет компания Tesla для производства литий-ионных батарей в штате Невада.

**Мозамбик.** В 2017 г. совершил большой скачок, добыв в 2016 г. 23 тыс. т графита. Причем фирма Syrah Resources начала свое производство только в начале 2017 г., другая фирма — Triton Minerals в первом полугодии 2020 г.

**Россия.** В 2017 г. объем производства графита остался на уровне 2016 г. и составил 19 тыс. т. Россия намеревается значительно увеличить добычу графита в течение следующих нескольких лет благодаря реализации трех новых инвестиционных проектов (Дальграфит, Уралграфит, месторождение графита Ихала в Карелии).

**Украина.** В течение последних пяти лет производит около 15 тыс. т природного графита. Крупнейшим производителем является предприятие «Завальевский графит», работающее с 1930-х годов и производившее ранее до 30 тыс. т натурального графита в год.

**Пакистан.** Занимает 8-е место в мире по производству графита. В 2017 г. произведено 14 тыс. т графита. Информация о добыче графита в Пакистане ограничена.

**Норвегия.** Добыча графита стабильна в течение 2015–2018 гг. и составляет 8 тыс. т. Графитовые месторождения страны имеют ограниченные запасы чешуйчатого графита.

**Мадагаскар.** В 2017 г. было произведено 7 тыс. т графита, что на 1000 т меньше, чем в 2016 г. В стране есть несколько компаний, добывающих графит (Bass Metals, BlackEarth Minerals и NextSource Materials).

**США.** Страна на 100 % зависит от импорта графита. В конце 2020 г. уходящий президент США Трамп подписал указ о развитии в стране производства критически важных полезных ископаемых (графит, ванадий и др.), которые закупаются у иностранных поставщиков. Компания Westwater Resources, Inc. (NASDAQ: WWR) начала разработку месторождения графита Куза (штат Алабама), которое признано властями страны стратегически важным. Этой компании уже предоставлены гранты, ссуды и другие виды государственной поддержки. Компания в конце 2020 г. заключила договор об опытной поставке природного чешуйчатого графитового концентрата, изготовленного в Германии. Будет изготовлено 10 т трех марок графита для аккумуляторных батарей по технологии, исключая применение плавиковой кислоты. Если полученный в Германии графит будет соответствовать требованиям по качеству и экологии, то по этой инновационной технологии в США будет построен новый завод.

## **ДОБЫЧА ГРАФИТА В РОССИИ**

На территории России имеется около 30 месторождений графита, но разведаны и эксплуатируются лишь немногие из них. Наиболее крупные месторождения графита находятся в Восточной Сибири (Ботогольское, Курейское), на Дальнем Востоке (Союзное) и Урале (Боевское, Полтавское, Кыштымское). Большинство разведанных месторождений относятся к скрытокристаллическим плотным или тонкочешуйчатым графитам. Залежи крупночешуйчатого (тигельного) графита на территории России по общим запасам сравнительно невелики [2].

В России в 2019 г. было произведено 16,6 тыс. т природного графита; произошло снижение объема производства на 6,7 % к уровню предыдущего года. Причем падение объема добычи происходит в течение трех последних лет. Однако, несмотря на пандемию коронавируса, в первом полугодии 2020 г. производство природного графита составило 12 тыс. т (увеличилось на 9,1 % к уровню июля прошлого года).

Эффективно развивается добыча графитов на действующем Тайгинском месторождении (Челябинская обл.), на котором ежегодно добывается около 10 тыс. т кристаллического графита. В Эвенкийском АО Красноярского края начинает восстанавливаться добыча кристаллического графита на Ботогольском месторождении с запасами 6 млн т графита.



На левом берегу Нижней Тунгуски располагается Ногинское месторождение с запасами около 2 млн т высококачественного аморфного графита с содержанием углерода 80–90 %. Добыча графита осуществляется основном в зимнее время, далее из Ногинска графит вывозится на баржах на графитовую фабрику в Красноярск, а с фабрики в разные районы страны и на экспорт за границу. В 2020 г. в Красноярском крае улучшили технологию переработки скрытокристаллического графита Ногинского месторождения с использованием новых методов обогащения (термическое измельчение). Разработаны также два сценария модернизации действующего производства: базовая модернизация — до 15 тыс. т в год с получением конечной продукции с содержанием 85–92 % углерода и 0,3–0,5 % серы и глубокая модернизация — до 46 тыс. т в год с содержанием 99 % углерода и 0,1 % серы.

В 2017 г. в России началась разработка графитового месторождения Союзное, которое является одним из самых крупных месторождений высококачественного графита в мире (см. таблицу). По прогнозам, общие ресурсы Тополинского участка месторождения Союзное составляют около 15 млн т графита. Добыча и переработка сырья рассчитаны на ближайшие 60 лет. Среднее содержание графита в месторождении Союзное 12,5 %, что значительно превосходит уровень качества большинства известных в мире месторождений (см. таблицу).

Общие запасы месторождения Союзное оцениваются в 116,0 млн т. Ориентировочно графита достаточно для добычи в течение 300 лет. В 2020 г. на месторождении было запланировано строительство основных производственных объектов: карьера мощностью 350 тыс. т руды в год и перерабатывающей фабрики мощностью 40 тыс. т графитовой продукции в год, а также объектов инфраструктуры: ВЛ-110 кВ, жилья для персо-

нала, прибывающего из других регионов страны, складского комплекса на железнодорожной станции Унгун. Запуск предприятия намечен на 2021 г. Объем инвестиций в первый этап проекта составит 120 млн долл. Для полного освоения месторождения требуются общие инвестиции в размере 19 млрд руб. [3].

На предприятии в перспективе будет организовано производство высокочистого графита для смазок, графитовых стержней атомных реакторов и графита для синтеза алмазов. Намечается также организация производства сферического графита для литий-ионных аккумуляторов. Большинство технологий с помощью ведущих научных организаций страны уже отработаны. Одним из главных акционеров вводимого предприятия стало ПАО «Комбинат «Магнезит». Сегодня на Дальнем Востоке России создано 18 территорий опережающего развития, и добыча графита на месторождении Союзный входит в их состав. На территориях действуют определенные льготы со стороны государства.

В Лахденпохском районе Республики Карелия на месторождении Ихала приступили к созданию горно-обогатительного комбината по производству графита. Инвестиционные затраты оцениваются 1,5 млрд руб. Срок реализации проекта 2022 г. Проектная мощность месторождения 20 тыс. т в год. По суммарным запасам данное месторождение является одним из крупнейших в Европе, прогнозные ресурсы графита превышают 17 млн т.

## ГРАФИТ, ЕГО СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

Графит (от др. греч. γράφω — пишу) — природный материал, относящийся к классу самородных элементов и являющийся аллотропной модификацией углерода. Имеет слоистую структуру, каждый слой его кристаллической

### Крупнейшие месторождения графита в мире [3]

| Месторождение             | Запасы руды, млн т | Содержание графита |       | Страна        |
|---------------------------|--------------------|--------------------|-------|---------------|
|                           |                    | %                  | млн т |               |
| Syrah Resources           | 1150,0             | 10,2               | 117,3 | Мозамбик      |
| Dalgraphite (Дальграфит)  | 116,0              | 12,5               | 14,5  | Россия        |
| Graphite One              | 284,7              | 4,5                | 12,8  | США (Аляска)  |
| Mason Graphite            | 50,0               | 15,6               | 7,8   | Канада        |
| Energizer Resources       | 123,0              | 6,3                | 7,75  | Магадаскар    |
| Triton Minerals           | 103,0              | 5,5                | 5,69  | Мозамбик      |
| Magnesita                 | 57,0               | 7,0                | 3,99  | Бразилия      |
| Talga Resources           | 11,9               | 18,2               | 2,17  | Швеция        |
| Focus Graphite            | 12,7               | 14,4               | 1,83  | Канада        |
| Northern Graphite         | 98,3               | 1,8                | 1,81  | »             |
| Alabava Graphite Corp.    | 65,2               | 2,7                | 1,76  | США (Алабама) |
| Kibaran                   | 14,9               | 10,5               | 1,56  | Танзания      |
| Filnder Resources         | 9,9                | 7,5                | 0,74  | Швеция        |
| Lambo Resources           | 9,2                | 5,1                | 0,47  | Австралия     |
| Valence Uley              | 6,4                | 7,1                | 0,45  | »             |
| Archer Exploration        | 5,7                | 7,6                | 0,43  | »             |
| Stratmin Global Resources | 5,7                | 4,1                | 0,23  | Магадаскар    |



Рис. 2. Образец природного графита

решетки может по-разному располагаться по отношению друг к другу. Химический состав природного графита не отличается высокой чистотой и в большинстве его сортов присутствует зола (10–20 %), которая состоит из примесей  $\text{FeO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{CaO}$  и др. Кроме того, в состав графита иногда входят газы (до 2 %), битумы и вода.

Графит имеет железно-черный или стально-серый цвет (рис. 2). Скрытокристаллические графиты имеют матовый оттенок и практически не блестят [4]. На ощупь графит жирный и оставляет след на бумаге и пальцах. Удельный вес графита, зависящий от дисперсности материала и присутствия в нем тончайших пор, составляет 2,09–2,23 г/см<sup>3</sup>.

Графит обладает неметаллическими и металлическими свойствами, что обеспечивает его широкое промышленное применение. Металлические свойства графита определяются показателями тепло- и электропроводности, а неметаллические связаны с его высокой термостойкостью, химической инертностью и смазывающей способностью.

Изделия из графита обладают высокими эксплуатационными характеристиками. Графит устойчив к химическим и природным воздействиям, достаточно прочен, хорошо проводит электрический ток, отличается низкой твердостью, относительной мягкостью и после воздействия высоких температур твердеет.

## ВИДЫ ПРИРОДНОГО ГРАФИТА

Природный графит бывает аморфный, кристаллический и жильный. В классификации графита учитывается также специфика его применения. По структуре применения *природный графит* бывает следующих видов.

**Графит тигельный.** Относится к распространенным видам природного графита и используется для производства огнеупорных изделий. Имеет повышенную теплопроводность и способен выдерживать резкие перепады тем-

пературы. В соответствии с ГОСТ 4596–75 — с изменениями № 1, 2, 3 существуют графиты марок ГТ-1, ГТ-2 и ГТ-3 с 7, 8,5 и 10 % зольности соответственно [4]. Высокая зольность даже лучшего отечественного графита марки ГТ-1 не позволяет обеспечить высокое качество огнеупоров ответственного назначения (плиты для шибберных затворов, изделия для МНЛЗ и др.). Поэтому многие потребители вынуждены закупать готовые изделия или сырье в Китае.

В Китае для производства ответственных огнеупоров используется графит серии LG, который содержит 98,0, 97,0 и 96,0 % углерода с низкой зольностью. Свойства графита в Китае определяются стандартом GB/T 3518–2008. Например, для огнеупоров ответственного назначения применяются лучшие графиты марки 196 с содержанием углерода более 97,0 %. Для серийных огнеупоров используются графиты с содержанием углерода 94,0–95,0 % с небольшой зольностью. В каждой марке чешуйчатого графита существует деление на 6–10 разных фракций, благодаря которым можно обеспечить необходимую структуру огнеупора.

В России тигельный графит марки ГМЗ-МГ используется для производства тиглей большой вместимости для плавки медных сплавов; графит марки ГМЗ-МТ предназначен для плавки тяжелых и цветных металлов при 2000 °С в вакуумных печах или в печах с защитной атмосферой [5]. Важное направление применения тигельного графита в России — сырье для огнеупорной продукции ответственного назначения: периклазоуглеродистой футеровки для электропечей и сталеразливочных ковшей, корундографитовых плит для шибберных затворов, изделий для разлива металла из сталеплавильных и промежуточных ковшей, плавильных тиглей и др.

**Графит литейный (серебристый).** Характеризуется устойчивостью к температурному расширению при высоких температурах. Эта особенность используется в литейной отрасли для получения изделий высокого качества. Материал имеет высокую шлакоустойчивость и устойчивость к выгоранию. Для снижения способности к окислению при высоких температурах (>700 °С) к литейному графиту рекомендуется добавлять небольшое количество огнеупорной глины. В соответствии с ГОСТ 5279–74 с изменениями № 1–2 в России производят несколько марок серебристого (литейного) графита. Графит марок ГЛ-1 и ГЛ-2 используют для изготовления красок и паст (припыла) в литейном производстве. Кроме того, его применяют в качестве термостойкой добавки к огнеупорным материалам; в качестве защитной смазки при выплавке стали; при обмазывании литейных форм смесью графита и воды; при обработке изложниц специальным составом из тонкомолото-



го графита; для изготовления противопригарных покрытий при получении отливок.

**Графит электродный.** Относится к малозольному крупнозернистому графиту и производится в соответствии с требованиями ТУ 48-20-86–81 с изменениями № 1–17. По способу получения и физико-механическим свойствам он аналогичен материалу графитированных электродов, используемых в электротермических печах. Из электродного графита можно изготовить широкий диапазон крупногабаритных изделий (блоки графитовые и др.) любых размеров. Применяется для изготовления графитовых электродов, используемых для резки толстых слоев металла в стали- и чугунолитейном производстве, а также графитовых тиглей для выплавки черных, цветных и драгоценных металлов и графитовых блоков для футеровки алюминиевых электролизеров и термических печей.

**Графит элементный.** В соответствии с ГОСТ 7478–75 с изменениями № 1–3 существуют четыре марки элементного графита. Графит марки ГЭ-1 содержит 10 % золы, ГЭ-2 14 %, ГЭ-3 10 %, ГЭ-4 14 %. Широко применяется в гальванике для изготовления высококачественных изделий повышенной тепло- и электропроводности.

**Графит аккумуляторный.** Используется для производства электродов с улучшенными техническими и химическими свойствами. В соответствии с ГОСТ 10273–79 производят три марки аккумуляторного графита (ГЭК-1, ГЭК-2 и ГЭК-3). Кроме того, графит используется в качестве добавки для изготовления активных масс щелочных аккумуляторов и графитированных антифрикционных изделий из цветных металлов. Угольные электроды из аккумуляторного графита применяются в электропечах для выплавки специальных сталей и ферросплавов и в электролизерах для выплавки магния, алюминия и других цветных металлов.

**Графит для изготовления смазок.** Этот вид графита производят в соответствии с ГОСТ 8295–72 с изменениями № 1–4. Применяется для изготовления консистентных смазок для открытых шестерен прокатных станов, рессор автомобилей, редукторов, червячных, шестеренчатых и цепных передач, домкратов и других высоконагруженных узлов трения, а также в качестве уплотнений в запорной и ходовой арматуре. В зависимости от технологических условий эксплуатации смазки производятся в виде низкодисперсного графитового порошка, суспензии на основе масла или консистентных смазок. Суспензии графита с органическими и минеральными маслами не только эффективно защищают механизмы от коррозии, но и имеют практически неограниченный срок годности.

## ВИДЫ ИСКУССТВЕННОГО ГРАФИТА

Искусственный графит широко применяют в металлургии, энергетике, атомной и химической промышленности, в производстве огнеупорных материалов и стекла. Благодаря ему создаются различные кислото- и термостойкие материалы с предсказуемыми характеристиками. Основные виды искусственного графита получают обработкой просеянной смеси нефтяного или антрацитового кокса и пека. На выходе получается однородный низкопористый материал, из которого можно изготовить сложнофасонные детали с минимальными допусками. Марки и характеристики графита зависят от соотношения кокса и пека. Производственный цикл включает отбор, рассев и смешивание исходных материалов; создание пресс-массы; прессование методом экструзии или изостатическое; обжиг в диапазоне 800–1200 °С; пропитку материала для получения заданных свойств с использованием пека, кремния или фенолоформальдегидных смол; графитацию при высокой температуре (до 3000 °С).

Существуют разные виды *искусственного графита*.

**Пиролитический графит** (пирографит, электрографит). Получается искусственным способом в процессе пиролиза газообразных углеводородов (метан и др.) при 1500 °С в вакууме. После образования пироуглерода нагревают до 3000 °С при давлении 50 МПа. Основной потребитель пироуглерода — электротехническая промышленность.

**Графит конструкционный.** Представляет собой специальный материал для производства фасонных изделий, используемых в металлургии и химической промышленности. Конструкционные материалы на основе графита обладают уникальными свойствами: высокими прочностью, термостойкостью (с возможностью нагрева до 4000 °С), теплопроводностью, электропроводностью (увеличивающейся при нагреве), способностью к механической обработке для получения изделий любой сложности. Порошок из конструкционного графита используют для изготовления износостойких полимеров, аккумуляторных батарей, жаропрочных красок, а также при выплавке чугуна, в ядерной промышленности.

**Графит изостатического прессования.** Эффективная замена традиционному и конструкционному графиту при изготовлении фасонных изделий. Графит получают помолом, смешиванием и последующим прессованием графитового сырья. После обжига при 1100 °С и последующей графитации при 2400–2800 °С материал приобретает правильную гексагональную структуру; повышается его стойкость к износу при высоких температурах, к окислению и



Рис. 3. Изделия из изостатического графита

воздействию агрессивных сред [6]. Из изостатического графита производят плавильные тигли, графитовые трубы, втулки и подшипники, кристаллизаторы, нагревательные элементы, матрицы и пуансоны для прессования и др. Изостатический графит марки ИГ-172 (IG-1SP) применяется для изготовления фильер, литейных и прессовых форм, штоков, стаканов, а также в атомной энергетике, металлургии, в производстве полупроводников (рис. 3).

**Силицированный графит.** Состоит из углерода и карбида кремния. Устойчив к воздействию химических веществ, имеет низкую степень окисления. Получают с помощью специальной обработки некоторых пористых сортов искусственного графита: внутрь структуры углерода вводят расплав кремния. При обработке выше 1600 °С происходит химический процесс, способствующий образованию карбида кремния. Силицированный графит имеет высокую стойкость к абразивному износу и способность самосмазываться, что позволяет использовать его в производстве радиальных и осевых подшипников, в соплах пескоструйных машин, а также долговечных тиглей, погружных чехлов термопар, форсунок, деталей горелок и др. (рис. 4).

**Сферический графит.** Получают из хлопьевидного концентрата природного графита,



Рис. 4. Изделия из силицированного графита

хлопья которого очищаются и в процессе обработки приобретают сферическую форму. При реализации этой цели используется совершенно новый процесс, включающий элементы химической обработки. Благодаря этому увеличиваются площадь поверхности частиц и проводимость материала. В этой технологии производители сферического графита должны обеспечить необходимую чистоту исходного сырья; в каждой партии контролируются содержание примесей и соблюдение требований по размерам и форме частиц. Сферический графит используется для производства литий-ионных аккумуляторов для смартфонов, компьютеров, планшетов, цифровых камер и современных транспортных средств (электромобили и др.). Для изготовления анодов в литий-ионных батареях для мобильных бытовых приборов и электромобилей используются в основном непокрытый сферический графит, сферический графит с покрытием (CSPG) и литий-ионная анодная паста.

Переход с бензиновых и дизельных двигателей на электрические рождает взрывной спрос на рынке аккумуляторов для электромобилей. В результате появился острый дефицит многих ключевых компонентов для производства современных литий-ионных аккумуляторов. Дополнительный фактор роста спроса — увеличение габаритных размеров батарей. В 2012 г. для батареи емкостью 5,4 Вт·ч требовалось около 9 г графита, в 2015 г. для батареи емкостью 11,1 Вт·ч 19 г, в настоящее время для батареи электромобиля среднего размера требуется около 25 г сферического графита. Для изготовления батарей используется как природный, так и синтетический графит. Однако большинство производителей автомобилей предпочитают батареи из синтетического графита, который имеет высокую степень чистоты. Поэтому более 55 % объема рынка общих поставок составляют батареи с искусственным графитом.

Мировой рынок электронных гаджетов и электромобилей, по прогнозам экспертов, к 2025 г. увеличится в 14 и 20 раз. К 2025 г. продажи электромобилей в мире достигнут 31 млн.

**Графит для солнечных батарей.** В последние годы на рынке альтернативных источников энергии быстро растет производство энергии с помощью солнечных батарей. В Европе в 2020 г. намечено получать от солнечных батарей около 25 % электроэнергии, а к 2040 г. увеличить до 40 %. Китай сегодня производит более 80 % мирового производства солнечных батарей и обеспечивает на своей территории производство более 43 ГВт солнечной генерации. У США и Европы также большие планы по получению «зеленой» энергии. По данным МЭА (Международное энергетическое агентство), с помощью фотоэлектрической солнечной энергетики общий мировой объем солнечной энер-



гетики в 2018 г. превысил 500 ГВт. В пятерку мировых лидеров по действующим мощностям солнечной энергетики входят Китай (176,1 ГВт), США (62,2 ГВт), Япония (56 ГВт), Германия (45,4 ГВт) и Индия (32,9 ГВт). В России в 2017 г. с помощью солнечных батарей получено 402,9 ГВт электроэнергии, причем максимальное количество автономных СЭС установлено в Якутии, Сибири и в других малодоступных регионах, в которых существуют проблемы из-за дороговизны доставки топлива.

**Графит для ядерных реакторов.** Разработаны специальные сорта синтетического графита (Gilsocarbon и др.), которые применяются в качестве матрицы и замедлителя нейтронов в ядерных реакторах. Такой графит имеет низкое нейтронное сечение и не должен содержать материалы, поглощающие нейтроны (бор и др.) [7].

## ГРАФЕН И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ

Традиционный графит представляет аллотропную модификацию и имеет слоистую структуру с несколькими слоями углерода, которые хорошо упакованы друг в друга. Отдельный слой из этих слоев называется графеном (рис. 5). В соответствии с его размерами (1–100 нм) лист графена считается наночастицей. За получение ультратонкого сверхпрочного материала в виде графена в 2010 г. российские ученые Андрей Гейм и Константин Новоселов получили Нобелевскую премию.

Графен обладает многими необычными свойствами [8]:

- является самым прочным материалом на Земле. Его прочность в 300 раз выше, чем у стали. Лист графена площадью в 1 м<sup>2</sup> и толщиной всего в 1 атом способен удерживать предмет массой 4 кг;
- имеет высокую удельную поверхность. Несколько граммов графена способны покрыть всю поверхность футбольного поля;
- является одним из самых легких материалов, в 6 раз легче пуха;
- обладает высокой теплопроводностью — 5000 Вт/(м·К), которая в 10 раз превышает теплопроводность меди;
- в виде пленки обладает способностью пропускать молекулы воды и задерживать все остальные;
- имеет высокую оптическую прозрачность в широком диапазоне (от ультрафиолетового до дальнего инфракрасного) при незначительной степени поглощения (2,3 %);
- благодаря высокой гибкости может быть использован для производства нитей и других веревочных структур. Тонкая графеновая «веревка» по прочности аналогична толстому стальному канату.

Исходя из уникальности свойств графена,

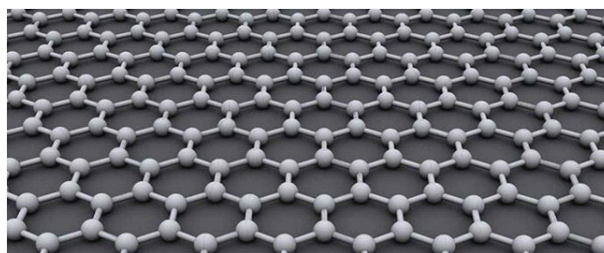


Рис. 5. Кристаллическая решетка графена

планируется широкое его использование, в том числе в области нанотехнологий, в космической индустрии, в атомной и солнечной энергетике.

**Электроника.** Создание гибких экранов, а также чипов и устройств, работающих на терагерцевых частотах, что позволяет повысить скорость быстрогодействия компьютеров при наличии тонких экранов (тоньше бумажного листа). Процессоры на основе графена обладают увеличенной мощностью (в 3–5 раз), а время зарядки батареи будет составлять несколько минут.

**Биомедицина и здравоохранение.** Диагностика онкологических заболеваний. Ученые Китая и США провели исследования по созданию биосенсоров для обнаружения раковых клеток и нашли способы поражения раковых стволовых клеток с помощью графена без нанесения вреда здоровым клеткам.

**Экология.** Благодаря графену можно внедрить мембраны для опреснителей морской воды и решить проблему нехватки воды во многих странах. Графеновая мембрана с мельчайшими отверстиями позволяет отфильтровывать частицы соли при фильтрации больших объемов воды.

**Аэрокосмическая отрасль.** Использование графена позволяет снизить расход топлива и повысить безопасность полетов за счет создания условий всепогодного использования.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- По итогам 2019 г. мировой рынок графита оценивался в 14,3 млрд долл. с перспективой увеличения его объема в 2020–2027 гг. на 5,6 % ежегодно и достижением общего объема рынка в 2027 г. 22 млрд долл.

- Крупнейшими странами — разработчиками графитовых месторождений являются: Китай (добыча 780 тыс. т), Индия (170 тыс. т), Бразилия (95 тыс. т), Канада (30 тыс. т), Мозамбик (23 тыс. т), Россия (17 тыс. т), Украина (13 тыс. т).

- Кристаллический графит в России добывается в основном на Тайгинском месторождении (~10 тыс. т/год). В 2021–2023 гг. намечено ввести в эксплуатацию два новых месторождения (Союзное и Ихала).

- В различных отраслях промышленности применяются разные виды графита: при-

родный (тигельный, литейный, электродный элементный, аккумуляторный и др.) и синтетический (пиролитический, конструкционный, изостатического прессования, силицированный, сферический и др.).

## Библиографический список

1. [https://marketpublishers.ru/report/industry/raw\\_materials\\_fillers/graphite\\_natural\\_market\\_review.html/](https://marketpublishers.ru/report/industry/raw_materials_fillers/graphite_natural_market_review.html/) Обзор мирового рынка графита и перспективы его развития до 2029 г.
2. **Кащеев, И. Д.** Исследование структуры и свойств графитов для производства огнеупоров. Часть 1. Физико-химические исследования графитов различных месторождений / И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной, В. М. Устьянцев, С. А. Поморцев // Новые огнеупоры. — 2015. — № 1. — С. 8–13. <https://doi.org/10.17073/1683-4518-2015-11-8-13>.
3. **Черепанов, А. А.** Минералого-геохимические свойства графита и благороднометалльная минерализация месторождения Союзного (Дальний Восток) / А. А. Черепанов, Н. В. Бердников // Тихоокеанская геология. — 2013. — Т. 32, № 4. — С. 80–87.
4. **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. <https://doi.org/10.17073/1683-4518-2016-1-17-21>.

5. **Земляной, К. Г.** Исследование возможности оценки технологических свойств графита / К. Г. Земляной, И. Д. Кащеев, В. М. Устьянцев // Новые огнеупоры. — 2015. — № 3. — С. 101–108.
6. **Черных, В. А.** 400 марок углеродных материалов и что из них можно изготовить : справ. пособие / В. А. Черных, К. П. Виноградова. — М. : Научные технологии, 2017. — 63 с.
7. **Жмуриков, Е. И.** Графит в науке и ядерной технике / Е. И. Жмуриков, И. А. Бубненко, В. В. Дрёмов [и др.]. — Новосибирск : изд-во Сибирск.отд-ния Рос. акад. наук, 2013. — 197 с.
8. **Арсенин, А.** Битва за графен: мировое состязание за лидерство в технологиях будущего / А. Арсенин, Ю. Стебунов. — М. : Технологии, 2017. — С. 74. ■

Получено 18.01.21  
© В. А. Кононов, 2021 г.

## НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



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

[www.expo-europe.ru](http://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. Н. М. Суслов, д. т. н. С. Я. Давыдов (✉), д. т. н. Д. Н. Суслов,  
С. А. Чернухин

ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный  
университет», Екатеринбург, Россия

УДК 621.879.323:62-82]:658.589

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭНЕРГИИ ПНЕВМОГИДРОАККУМУЛЯТОРОВ В ПРОЦЕССЕ ПЕРЕДВИЖЕНИЯ ЭКСКАВАТОРА-ДРАГЛАЙНА

Принято решение использовать аккумулированную энергию поднятой передней кромки машины в момент опускания ее на грунт для совершения манипуляций с опорными башмаками. Выполнен расчет параметров механизма шагания и выделяемой энергии при опускании передней кромки базы экскаватора. Рассчитано количество энергии, запасаемой в пневмогидроаккумуляторах. Результаты расчета показали, что запасенной энергии в пневмогидроаккумуляторах достаточно для проведения маневровых операций с опорными башмаками. Это повышает эффективность работы механизма шагания и работы экскаватора-драглайна в целом.

**Ключевые слова:** экскаватор-драглайн, тепловая энергия, механизм шагания, гидропривод, рабочая жидкость, пневмогидроаккумулятор.

Для оптимизации процесса шагания экскаватора-драглайна и снижения энергозатрат при его перемещении он постоянно подвергается конструктивным изменениям. Наибольшее распространение получил трехопорный гидравлический шагающий механизм, обеспечивающий минимальное удельное давление на грунт как при работе, так и при перемещении машины. Это важно при ведении работ на карьерах с низкой несущей способностью грунтов за счет больших опорных поверхностей механизма шагания.

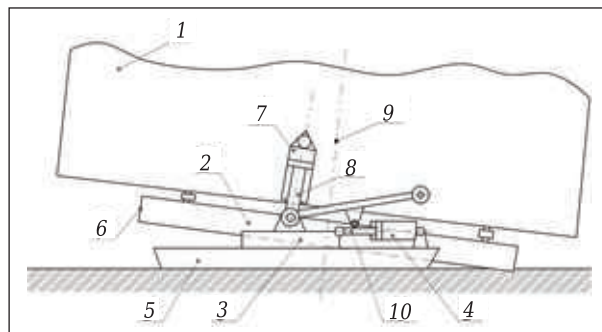
В известных экскаваторах-драглайнах [1, 2] потенциальная энергия поднятой над грунтом передней кромки базы переходит в тепловую и выбрасывается в атмосферу, не позволяя температуре рабочей жидкости превысить 60 °С.

В процессе подъема передней (по ходу движения) кромки базы на значительную высоту для обеспечения требуемой величины шага необходимо рекуперировать потенциальную энергию поднятой над грунтом передней кромки базы в момент опускания ее на грунт. Потенциальная энергия поднятой передней кромки базы в момент опускания переходит в тепловую энергию рабочей жидкости гидросистемы привода механизма шагания, так как плавное опускание передней кромки базы на грунт достигается дросселированием рабочей жидкости [1–3].

Установлено, что оптимальная температура рабочей жидкости, обеспечивающая корректную работу всей гидравлической системы, при установившемся температурном режиме составляет 55–60 °С [4]. Более высокие температуры рабочей жидкости снижают срок службы гидроагрегатов, вызывают пенообразование и отрицательно влияют на минеральные масла.

Механизм шагания трехопорного экскаватора-драглайна [5] показан на рис. 1. В корпусе 1 машины вместо гидроаккумуляторов размещены пневмогидроаккумуляторы, встроенные в гидравлическую систему механизма шагания [6], при помощи которых возможна рекуперация потенциальной энергии поднятой над грунтом передней кромки базы 2.

Использование скользящих 3 и горизонтальное размещение тяговых гидроцилиндров 4 на



**Рис. 1.** Трехопорный механизм шагания экскаватора-драглайна: 1 — корпус; 2 — база; 3 — скользящий элемент; 4 — тяговый гидроцилиндр; 5 — опорный башмак; 6 — передняя кромка базы; 7 — подъемный гидроцилиндр; 8 — шток подъемного гидроцилиндра; 9 — центр масс экскаватора-драглайна; 10 — шток тягового гидроцилиндра



С. Я. Давыдов  
E-mail: davidovtrans@mail.ru



опорных башмаках 5 механизма шагания [5] позволяет осуществить шаг с минимальным отрывом передней кромки 6 базы 2 не более 0,1 м. При этом работа дроссельной заслонки, установленной в гидросистеме механизма шагания, обеспечивает плавность опускания базы 2 на грунт. Применение пневмогидроаккумуляторов с поршнем 2 (рис. 2) в гидравлической системе механизма шагания [7, 8] дает возможность аккумуляции энергии при опускании машины на грунт. Аккумулирование энергии без выброса ее через тепло в атмосферу позволяет поддерживать оптимальную температуру рабочей жидкости [3], а также сократить энергозатраты на совершение манипуляций с опорными башмаками 5 за счет исключения приводного насоса гидравлической системы механизма шагания.

С учетом особенностей условий использования гидроаккумуляторов [9] в гидросистеме привода механизма шагания экскаватора-драглайна предложены поршневые пневмогидроаккумуляторы, показанные на рис. 2 (<http://www.hydro-pnevmo.ru/topic.php?ID=42>).

Поршневой пневмогидроаккумулятор (см. рис. 2) состоит из корпуса 1, в котором расположен поршень 2 с уплотнениями 3, обеспечивающими герметичное разделение газа и жидкости. Подвод рабочей жидкости с гидравлической системы механизма шагания в момент опускания передней кромки базы на грунт — через канал 4. Зарядка пневмогидроаккумуляторов газом осуществляется через запорный вентиль 5. В поршневом гидравлическом аккумуляторе на поршень 2 с одной стороны действует давление сжатого газа, с другой стороны — давление жидкости. Накопление энергии в поршневых пневмогидроаккумуляторах осуществляется за

счет сжатия газа, находящегося в них под давлением [8].

Использование поршня в качестве разделителя сред влечет за собой такие недостатки, как трение поршня в цилиндре и невысокое быстродействие в процессе работы (движение поршня ограничено скоростью 2 м/с). Эти недостатки существенно не сказываются на работе гидросистемы в целом.

Потери энергии, перешедшей в тепло, рассчитываются как разность между мощностью потребляемой насосом гидросистемы механизма шагания и полезной (отведенной) мощностью [9, 10]:

$$N_{\text{пот}} = N_{\text{под}} - N_{\text{отв}}, \quad (1)$$

где  $N_{\text{пот}}$  — тепловой эквивалент отведенной мощности, Вт;  $N_{\text{под}}$  — подведенная мощность к насосу, Вт;  $N_{\text{отв}}$  — отведенная мощность, Вт.

$$N_{\text{под}} = p \frac{Q_n}{\eta_n}, \quad (2)$$

$$N_{\text{отв}} = \Delta p_{\text{общ}} \cdot Q_n, \quad (3)$$

где  $p$  — давление на выходе из насоса, Н/м<sup>2</sup>;  $Q_n$  — массовый расход жидкости (подача насоса гидросистемы механизма шагания), кг/с;  $\eta_n$  — КПД насоса;  $\Delta p_{\text{общ}}$  — разница давления рабочей жидкости на входе и выходе гидросистемы, Н/м<sup>2</sup>.

$$N_{\text{отв}} = Q_n \cdot c \cdot \Delta t, \quad (4)$$

где  $c$  — удельная теплоемкость при постоянном давлении, Дж/(кг·град);  $\Delta t$  — перепад температуры, °С.

Согласно [11]  $\Delta t$  в гидросистеме рассчитывается по формуле

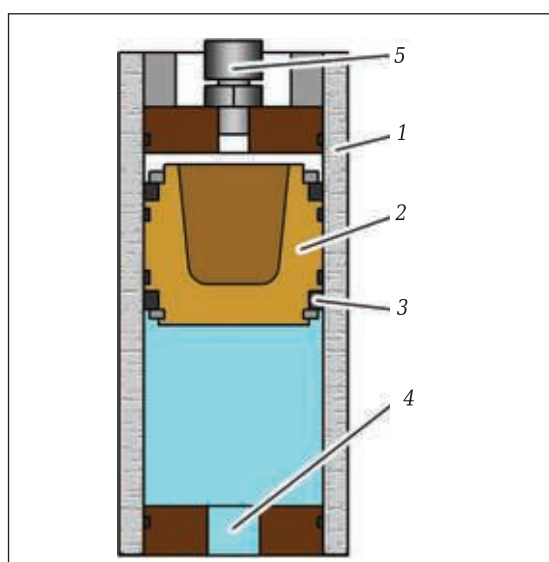
$$\Delta t = \frac{\Delta p}{\rho \cdot c} \left( \frac{1 - \eta_n}{\eta_n} \right), \quad (5)$$

где  $\Delta p$  — разница давления рабочей жидкости на входе и выходе из дросселя гидросистемы механизма шагания [12], Н/м<sup>2</sup>;  $\rho$  — плотность рабочей жидкости, кг/м<sup>3</sup>.

При прохождении жидкости через дроссельную заслонку, применяемую для плавного опускания передней кромки базы экскаватора-драглайна [12], потенциальная энергия давления рабочей жидкости преобразуется в тепло. При принятии того, что теплоотдача в дросселе минимальна, можно считать, что вся энергия, теряемая рабочей жидкостью, идет на повышение температуры  $\Delta t$ , тогда [11]:

$$\Delta t = \frac{\Delta p}{\rho \cdot c}. \quad (6)$$

Количество тепла  $Q_t$ , Дж/с, выделяемого в гидросистеме за 1 с, определяется приводной мощностью насоса привода гидросистемы механизма шагания [3, 11, 12]:



**Рис. 2.** Поршневой пневмогидроаккумулятор: 1 — корпус; 2 — поршень; 3 — уплотнения; 4 — канал подвода рабочей жидкости; 5 — запорный вентиль

$$Q_r = N_{пр} = \frac{p_k \cdot Q_n}{\eta_{общ}}, \quad (7)$$

где  $N_{пр}$  — приводная мощность насоса гидросистемы механизма шагания, Дж/с;  $p_k$  — давление жидкости в гидросистеме, Н/м<sup>2</sup>;  $\eta_{общ}$  — общий КПД насоса.

За счет установки пневмогидроаккумуляторов в гидравлическую систему механизма шагания появляется возможность рационального использования запасенной энергии в процессе плавного опускания базы экскаватора на грунт. Использование аккумулированной энергии возможно при осуществлении маневровых операций с опорными башмаками. Маневровые операции с башмаками состоят из выноса их в направлении движения драглайна, опускания на грунт и подъема опорных башмаков. Для расчета операции подъема опорных башмаков необходимо рассчитать усилия  $P_n$ , Н, на штоках подъемных гидроцилиндров [9]:

$$P_n = P'_n + P''_n, \quad (8)$$

где  $P'_n$  — составляющие усилий на штоках подъемных гидроцилиндров от действия силы тяжести опорных башмаков, Н;  $P''_n$  — составляющие усилий на штоках подъемных гидроцилиндров от действия силы тяжести штоков подъемных гидроцилиндров, штоков тяговых гидроцилиндров, корпусов тяговых гидроцилиндров и скользунов, расположенных на опорных башмаках, Н.

Работа  $A_n$ , Н·м, на подъем опорных башмаков тяговыми цилиндрами рассчитывается [9, 7] так:

$$A_n = P_n \cdot h_6, \quad (9)$$

где  $h_6$  — расстояние между уровнем грунта и опорной плоскостью башмаков драглайна в стационарном положении, м.

При выносе опорных башмаков (выдвижении вперед по ходу движения драглайна) работу выполняют только тяговые гидроцилиндры. Расстояние, на которое выносятся опорные башмаки, соизмеримо с длиной шага. Работа  $A_t$ , Н·м, совершаемая тяговыми гидроцилиндрами в этот момент, рассчитывается по формуле

$$A_t = L \cdot m_6 \cdot f_{тр} \cdot g, \quad (10)$$

где  $L$  — длина шага экскаватора-драглайна, м;  $m_6$  — масса опорных башмаков, кг;  $f_{тр}$  — коэффициент скольжения,  $f_{тр} = 0,07$ ;  $g$  — ускорение свободного падения, м/с<sup>2</sup>.

При опускании опорных башмаков на грунт за счет установки пневмогидроаккумуляторов в гидравлическую систему привода механизма шагания появляется возможность аккумулирования энергии  $A_{опуск}$ , Н·м:

$$A_{опуск} = (m_6 + m_{п.п} + m_t + m_{шт.т})h_6 \cdot g, \quad (11)$$

где  $m_{п.п}$  — масса штоков подъемных гидроцилиндров, кг;  $m_t$  — масса корпусов тяговых гидроцилиндров и скользунов, кг;  $m_{шт.т}$  — масса штоков и поршней тяговых пневмогидроаккумуляторов, кг.

Работа  $A$ , Н·м, расходуемая на подъем экскаватора [9]:

$$A = Kgmh, \quad (12)$$

где  $K$  — коэффициент, указывающий, какая часть массы экскаватора-драглайна передается на башмаки при шагании,  $K = 0,7 \div 0,8$ ;  $m$  — масса экскаватора, кг;  $h$  — высота подъема центра масс экскаватора, необходимая для совершения шага, м.

### РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ МЕХАНИЗМА ШАГАНИЯ [1, 10]

Зависимость массы  $m_6$ , кг, опорных башмаков от массы экскаватора-драглайна выражается формулой [9]

$$m_6 = 0,009 \cdot m^{1,2}. \quad (13)$$

Масса  $m_{п.п}$ , кг, штока подъемного гидроцилиндра:

$$m_{п.п} = k_1 \cdot m \cdot p_n^{-1}, \quad (14)$$

где  $k_1$  — коэффициент пропорциональности,  $k_1 = 0,114$ ;  $p_n$  — давление жидкости в рабочих полостях подъемного гидроцилиндра, Н/м<sup>2</sup>.

Масса  $m_t$ , кг, корпуса тягового гидроцилиндра и масса  $m_{шт.т}$ , кг, штока с поршнем тягового пневмогидроаккумулятора [9, 10]:

$$m_t = k_2 \cdot m \cdot p_t^{-1}, \quad (15)$$

$$m_{шт.т} = k_3 \cdot m \cdot p_t^{-1}, \quad (16)$$

где  $k_2$  и  $k_3$  — коэффициенты пропорциональности,  $k_2 = 0,18$ ,  $k_3 = 0,065$ ;  $p_t$  — давление рабочей жидкости в полостях тягового гидроцилиндра, Н/м<sup>2</sup>.

Произведен расчет параметров трехопорного гидравлического механизма шагания для основных типов экскаваторов-драглайнов Уральского завода тяжелого машиностроения (УЗТМ) по представленным зависимостям. Результаты расчетов, приведенные в табл. 1, будут использованы для определения энергозатрат на перемещение разных типов экскаваторов-драглайнов, оснащенных трехопорным механизмом шагания.

На примере экскаватора-драглайна ЭШ-14/75, оснащенного трехопорным механизмом шагания со скользунами и горизонтально расположенными тяговыми гидроцилиндрами на опорных башмаках, проведены расчеты совершаемой работы  $A$  на поднятие передней кромки опорной базы,  $A_n$  на подъем,  $A_{опуск}$  на опускание опорных башмаков и  $A_t$  на подачу опорных башмаков:

$$A = 0,75 \cdot 9,8 \cdot 1400 \cdot 10^3 \cdot 0,1 = 1029 \text{ кН·м},$$

Таблица 1. Результаты расчетов основных параметров трехопорных гидравлических механизмов шагания экскаваторов-драглайнов

| Тип экскаватора-драглайна | Масса машины, 10 <sup>3</sup> кг | Масса опорных башмаков, 10 <sup>3</sup> кг | Масса штока подъемного гидроцилиндра, 10 <sup>3</sup> кг | Масса поршня со штоком тягового гидроцилиндра, 10 <sup>3</sup> кг | Масса цилиндра тягового гидроцилиндра, 10 <sup>3</sup> кг | Длина шага, м |
|---------------------------|----------------------------------|--------------------------------------------|----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|---------------|
| ЭШ-14/75                  | 1400                             | 47,0                                       | 9,5                                                      | 5,2                                                               | 15,2                                                      | 1,9           |
| ЭШ-15/90                  | 1410                             | 65,8                                       | 9,5                                                      | 5,2                                                               | 15,2                                                      | 2,0           |
| ЭШ-15/90А                 | 1626                             | 6,8                                        | 10,7                                                     | 5,35                                                              | 18,25                                                     | 2,0           |
| ЭШ-25/100                 | 2600                             | 104,5                                      | 14,6                                                     | 9,31                                                              | 21,2                                                      | 2,5           |
| ЭШ-80/100                 | 10300                            | 776,3                                      | 25,8                                                     | 21,15                                                             | 51,5                                                      | 2,9           |

$$A_n = (9,5 + 5,2 + 15,2) \cdot 10^3 \cdot 0,5 \cdot 9,8 = 146,51 \text{ кН} \cdot \text{м},$$

$$A_{\text{опуск}} = A_n = 146,51 \text{ кН} \cdot \text{м},$$

$$A_t = 1,9 \cdot 47 \cdot 10^3 \cdot 0,07 \cdot 9,8 = 61,26 \text{ кН} \cdot \text{м}.$$

Затрачиваемая работа  $A_6$  на манипуляции с опорными башмаками:

$$A_6 = A_n + A_t = 146,51 + 61,26 = 207,77 \text{ кН} \cdot \text{м}.$$

За счет потерь на трение поршня, являющегося разделителем сред в пневмогидроаккумуляторе, а также потерь на преодоление сил трения по длине трубопроводов и местные гидравлические сопротивления в процессе зарядки пневмогидроаккумуляторов теряется доля аккумулируемой энергии. Следовательно, при опускании базы на грунт и при опускании опорных башмаков рекупируется не вся, а определенная часть затраченной энергии [13]. С учетом этих потерь произведен расчет энергозатрат на совершение одного шага и аккумуляцию энергии для шагающих экскаваторов-драглайнов УЗТМ. Результаты расчетов приведены в табл. 2. Из полученных расчетных данных видно, что запасенной в момент опускания передней кромки базы на грунт энергии в пневмогидроаккумуляторах достаточно для совершения манипуляций с опорными башмаками.

Параметры пневмогидроаккумуляторов, установленных в гидросистему трехопорного механизма шагания экскаватора-драглайна, рассчитываются по формуле [13, 14]

$$PV^N = \text{const}, \quad (17)$$

где  $P$  — давление в пневмогидроаккумуляторе, Н/м<sup>2</sup>;  $V$  — объем пневмогидроаккумулятора, м<sup>3</sup>;  $N$  — показатель политропы, принимается  $N = 1,4$  ([https://studopedia.ru/5\\_913\\_raschet-i-obsluzhivanie-pnevmogidroakkumulyatorov.html](https://studopedia.ru/5_913_raschet-i-obsluzhivanie-pnevmogidroakkumulyatorov.html)).

Для определения полезного объема  $V_n$ , м<sup>3</sup>, пневмогидроаккумулятора используется формула [13–15]:

$$V_n = V_k \left[ \left( \frac{P_n}{P_{\min}} \right)^{\frac{1}{N}} - \left( \frac{P_n}{P_{\max}} \right)^{\frac{1}{N}} \right], \quad (18)$$

где  $V_k$  — конструктивный объем аккумулятора, м<sup>3</sup>;  $P_n$  — начальное давление в пневмогидроаккумуляторе (выбирается равным  $0,9P_{\min}$ , Н/м<sup>2</sup>);  $P_{\min}$  — минимально допустимое давление в конце разрядки, Н/м<sup>2</sup>;  $P_{\max}$  — давление в пневмогидроаккумуляторе в конце зарядки, Н/м<sup>2</sup>.

В механизме шагания при осуществлении шага экскаватором-драглайном в момент плавного опускания передней кромки базы на грунт за счет дросселирования происходит нагрев рабочей жидкости и узлов гидросистемы. Установка пневмогидроаккумуляторов в гидравлическую систему привода механизма шагания, а также горизонтальное размещение тяговых гидроцилиндров на опорных башмаках позволяют аккумулировать энергию поднятой передней кромки базы экскаватора-драглайна. Произведенные расчеты на примере ряда экскаваторов-драглайнов УЗТМ позволяют утверждать, что запасенной энергии в пневмогидроаккумуляторах достаточно для осуществления манипуляций с опорными башмаками в процессе передвижения экскаватора-драглайна. Это значительно повышает эффективность работы механизма шагания и экскаватора-драглайна в целом.

#### Библиографический список

1. *Подэрни, Р. Ю.* Горные машины и комплексы для открытых работ : уч. для вузов / Р. Ю. Подэрни. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Недра, 1985. — 544 с.

Таблица 2. Энергозатраты за один шаг шагающих экскаваторов-драглайнов УЗТМ

| Тип машины | Расход энергии, кН·м          |                                     | Количество аккумулируемой энергии, Н·м |                                         |
|------------|-------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------------|-----------------------------------------|
|            | на отрыв передней кромки базы | на манипуляции с опорными башмаками | при опускании базы на грунт            | при опускании опорных башмаков на грунт |
| ЭШ-14/75   | 1029,0                        | 207,77                              | 720,3                                  | 102,56                                  |
| ЭШ-15/90   | 1036,35                       | 236,79                              | 725,45                                 | 102,56                                  |
| ЭШ-15/90А  | 1195,11                       | 177,4                               | 836,58                                 | 117,65                                  |
| ЭШ-25/100  | 1911,0                        | 400,26                              | 1337,7                                 | 154,73                                  |
| ЭШ-80/100  | 7570,5                        | 2026,78                             | 5299,35                                | 337,68                                  |



2. **А. с. 76031 СССР.** Двигатель для моторных повозок, преимущественно для экскаваторов / Т. Е. Исаев, Б. И. Сатовский. — № 379023; заявл. 24.05.1948; опубл. 1949.
3. **Чернухин, С. А.** Анализ и перспективы развития шагающего ходового оборудования горных машин // Вестник ЗабГУ. — 2018. — № 9. — С. 29–35.
4. **Гринчар, Н. Г.** Основы гидропривода машин : уч. пособие. В 2 ч. Ч. 2 / Н. Г. Гринчар, Н. А. Зайцева. — М. : [б. г.], 2016. — 565 с.
5. **А. с. 825806 СССР.** Механизм шагания экскаватора / П. А. Касьянов, Н. М. Суслов. — № 2809216; заявл. 24.08.1979; опубл. 30.04.1981, Бюл. № 16.
6. **А. с. 1121366 СССР.** Гидропривод ходового оборудования шагающего экскаватора / В. Р. Кубачек, П. А. Касьянов, Н. М. Суслов, В. С. Шестаков. — № 3565604; заявл. 11.03.1983; опубл. 30.10.1984, Бюл. № 40.
7. **Суслов, Н. М.** Гидравлический привод механизма шагания с гидроаккумуляторами / Н. М. Суслов, С. А. Чернухин // Горное оборудование и электромеханика. — 2018. — № 1. — С. 3–7.
8. **Руппель, Е. Ю.** Приложение рядов для расчета рекуперации кинетической энергии при использовании пневмогидроаккумулятора / Е. Ю. Руппель // Вестник СибАДИ. — 2015. — Вып. 5 (45). — С. 129–135.
9. **Суслов, Н. М.** Совершенствование шагающих механизмов, повышающее эффективность их использования / Н. М. Суслов, С. А. Чернухин // Изв. УГГУ. — 2018. — Вып. 3 (51). — С. 108–113.
10. **Доценко, А. И.** Машины для земляных работ : уч. для студентов вузов / А. И. Доценко, Г. Н. Карасев, Г. В. Кустарев, К. К. Шестопалов. — М. : БАСТЕТ, 2012. — 688 с.
11. **Suslov, N. M.** Thermal calculation of the hydraulic drive for a dragline walking mechanism / N. M. Suslov, S. Ya. Davydov, D. N. Suslov [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2020. — Vol. 60, № 6. — P. 558–560.
- Суслов, Н. М.** Тепловой расчет гидропривода механизма шагания драглайна / Н. М. Суслов, С. Я. Давыдов, Д. Н. Суслов [и др.] // Новые огнеупоры. — 2019. — № 12. — С. 10–12.
12. **Suslov, N. M.** Using the heat energy the hydraulic drive of a walking mechanism to remove frozen soil / N. M. Suslov, S. Ya. Davydov, D. N. Suslov // Refract. Ind. Ceram. — 2012. — Vol. 53, № 2. — P. 94–96.
- Суслов, Н. М.** Использование тепловой энергии гидропривода механизма шагания для удаления замерзшего грунта / Н. М. Суслов, С. Я. Давыдов, Д. Н. Суслов // Новые огнеупоры. — 2012. — № 3. — С. 143–145.
13. **Малыбаев, Н. С.** Рекомендации по выбору гидроаккумулятора для гидравлической системы / Н. С. Малыбаев, А. Ж. Касенов, К. К. Абишев [и др.] // Наука и техника Казахстана. — 2020. — № 1.
14. **Никитаев, И. В.** Выбор параметров гидроаккумулятора системы амортизации рабочего оборудования подъемно-транспортных машин с жесткой подвеской / И. В. Никитаев // Научные проблемы водного транспорта. — 2012. — № 30.
15. **Лагунова, Ю. А.** Применение гидропневмоаккумуляторов в горных машинах / Ю. А. Лагунова, А. Е. Кальянов // Сборка в машиностроении, приборостроении. — 2013. — № 12. — С. 39–41. ■

Получено 15.02.21

© Н. М. Суслов, С. Я. Давыдов,  
Д. Н. Суслов, С. А. Чернухин, 2021 г.

#### НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



19-я Международная выставка  
лабораторного оборудования  
и химических реактивов

**13–16.04.2021**

МВЦ «Крокус Экспо»



Д. х. н. **А. В. Беляков**<sup>1</sup> (✉), к. т. н. **А. В. Федотов**<sup>2</sup>, д. т. н. **В. И. Ванчурин**<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», Москва, Россия

<sup>2</sup> ФГБНУ «Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ», Москва, Россия

УДК 549.521.44-492.2.017:620.187

## НАНОЧАСТИЦЫ БЁМИТА С РАЗНЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ С ЗАДАНЫМИ ПАРАМЕТРАМИ

Приведены характеристики нанопорошков бёмита, изготовленных методами переосаждения тригидроксида алюминия, золь-гель методом путем гидролиза алкоксидов алюминия, гидротермальным синтезом из промышленных порошков алюминия. Способ получения нанопорошков бёмита оказывает решающее влияние на их структуру, дисперсность, химический и фазовый составы, технологические свойства. Показано, что при получении изделий с заданными показателями необходимо учитывать разное влияние нанопорошков бёмита на их функциональные свойства. Приведены примеры использования нанопорошков бёмита разных производителей в технологии керамики и катализаторов.

**Ключевые слова:** бёмит, псевдобёмит, нанопорошки, гидротермальный синтез (ГТС), золь-гель технология, метод переосаждения, катализаторы, эффект Хедвалла.

### ВВЕДЕНИЕ

Гидроксиды и оксиды алюминия являются многотоннажными продуктами рынка химических веществ в мире благодаря широким областям применения. Среди гидроксидов алюминия бёмит  $\text{AlOOH}$  и в большей степени псевдобёмит (с присутствием в структуре  $\text{AlOOH}$  дополнительной молекулы воды на каждую формульную единицу, связанной в межслоевом пространстве кристаллической решетки прочными водородными связями), а также тригидроксид алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (с 34,6 мас. %  $\text{H}_2\text{O}$ ) и аморфная фаза  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 1,8 \div 2,0$ ) являются ценными материалами для производства керамики и катализаторов. В отличие от других гидроксидов и оксидов бёмит и псевдобёмит обладают способностью к пептизации и образованию пластичных формовочных масс (пластичных паст), удобных для экструзии с получением заготовок, обладающих высокоразвитой поверхностью. Основными промышленными методами получения высокодисперсного бёмита для катализаторов являются переосаждение тригидроксида алюминия, полу-

ченного по методу Байера, и золь-гель метод путем гидролиза алкоксидов алюминия. Известны другие технологии получения бёмита: гидротермальные методы с использованием металлического алюминия и солей алюминия, осаждение из солей и другие, которые не вышли за рамки лабораторных технологий. Технология синтеза определяет структуру бёмита, его химический и фазовый составы, дисперсность. Это влияет на свойства изделий, получаемых с его использованием.

Цель настоящей работы — исследование физико-химических, механических, термомеханических и формовочных характеристик наночастиц бёмита разных производителей для получения керамики и катализаторов с заданными свойствами.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объектов исследования использовали бёмиты, полученные методом переосаждения в ЗАО «Промышленные катализаторы», г. Рязань, ОАО АЗКиОС, г. Ангарск, и ЗАО «Нижегородские сорбенты», Нижний Новгород. Фазовый состав продуктов не регламентирован, но они представлены бёмитом, псевдобёмитом, тригидроксидом алюминия и аморфной фазой. В продуктах присутствует большое количество свободной воды (до 65–70 %), поэтому в некоторых случаях материалы дополнительно высушивали. Это заметно повышает стоимость конечного продукта, что связано



А. В. Беляков  
E-mail: av\_bel@bk.ru

с увеличением затрат на транспортировку и удаление лишней воды. Большое количество воды нежелательно также при производстве, например, композиционных и керамических материалов, монокристаллов и др. В промышленности из бёмитов, изготовленных методом переосаждения, получают активный оксид алюминия для носителей катализаторов, сырья для производства осушителей, применяемых в разных процессах химических, нефтехимических и других производств [1, 2].

По золь-гель технологии исходный алюминий растворяют в изопропиловом спирте с получением изопропилата алюминия, который очищают перегонкой в несколько стадий. Очищенный изопропилат алюминия гидролизуют деионизированной водой с получением бёмита и изопропилового спирта [3]. Широкую номенклатуру оксигидроксидов алюминия, в том числе псевдобёмит, получаемых по золь-гель технологии, предлагает на российском рынке компания Sasol, Германия. В настоящей работе в качестве бёмита, полученного по золь-гель технологии гидролизом алкоксидов алюминия, использовали бёмит (образец) ООО «Прима» и для сравнения образец бёмита компании Sasol. Продукты компании Sasol отличаются высокой воспроизводимостью свойств, химическая и фазовая стабильность.

Помимо рассмотренных выше методов получения бёмита изучали также бёмит, синтезированный в гидротермальных условиях (ГТС) из промышленных порошков алюминия [4]. Суспензию в воде мелкодисперсного порошка алюминия ( $Al/H_2O = 1/8$ , размеры частиц до 20 мкм) распыляли в реактор, в котором при околокритических параметрах воды ( $T = 330\div 350\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P = 15\div 17\text{ МПа}$ ) происходило образование бёмита. Метод позволяет практически за одну технологическую операцию синтезировать нанопорошок с одновременным получением водорода и тепла без образования побочных продуктов и сточных вод.

Размер кристаллов определяли на рентгеновском дифрактометре XRD-6000 по величине области когерентного рассеивания (ОКР) из данных по изменению формы профиля дифракционного отражения [5, 6]. Химический состав порошков бёмита определяли с помощью атомно-эмиссионного спектрометра iCAP 6300 Duo (предварительно навеску

порошка растворяли в борфтористоводородной кислоте), удельную поверхность — методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе удельной поверхности Autosorb-1 [7], объем пор и их средний радиус — методом Дубинина–Астахова и методом BJH (Barrett – Joyner – Halenda) [8]. ИК-спектры образцов снимали на автоматическом спектрофотометре Thermo NICOLET 380 в диапазоне  $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$  с разрешением  $1\text{ см}^{-1}$ ; пределы допускаемой абсолютной погрешности шкалы волновых чисел  $\pm 0,5\text{ см}^{-1}$ . Образцы готовили пресованием навески с KBr.

Образцы из нанопорошка бёмита формовали экструзией пластичной формовочной массы и одноосным статическим прессованием полусухих порошков. Для экструзии формовочную массу готовили смешением порошка с водой в мешалке Вернера (Z-образный смеситель). Заготовки формовали на лабораторном одношнековом экструдере. Диаметр отверстия фильеры 3 мм, длина сформованных заготовок (экструдатов) 10 мм. Полученные заготовки сушили и на тензометре модели H5 K-S (Hounsfield/Tinius Olsen, США) определяли их механическую прочность по образующей. Для этого высушенные заготовки нагружали с постоянной скоростью и измеряли разрушение каждой из них. Разрушающую нагрузку в килограммах фиксировали по показанию индикатора. Прочность рассчитывали как среднеарифметическое из результатов десяти измерений. Эта прочность характеризовала связывающую (клеящую) способность формовочной массы. Качество массы оценивали по 5-балльной шкале, принятой в технологии производства катализаторов [9]; цифра 5 характеризует хорошо формуемую массу и высокое качество получаемой заготовки. В массу для статического одноосного прессования вводили связку — карбоксиметилцеллюлозу (КМЦ). Влажность массы 11–13 %.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Некоторые характеристики исходных нанопорошков бёмита приведены в табл. 1. Их фазовый состав включает кроме псевдобёмита и бёмита примеси байерита  $Al(OH)_3$ , дойлита, гиббсита  $Al(OH)_3$  и  $\gamma$ -глинозема.

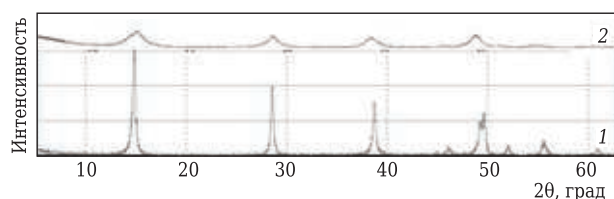
Таблица 1. Характеристики исходных нанопорошков бёмита

| Производитель бёмита, метод получения          | Фазовый состав                                   | Размер кристаллов, нм | $\Delta m_{\text{прк}}, \%$ | Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$ |
|------------------------------------------------|--------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------------|---------------------------------------------|
| ЗАО «Промышленные катализаторы», переосаждение | Псевдобёмит, примеси байерита, дойлита, гиббсита | 20–80                 | 21,6–22,5                   | 270–280                                     |
| ОАО АЗКиОС, переосаждение                      | Псевдобёмит, примеси байерита, гиббсита          | 10–20                 | 23,0                        | 240–260                                     |
| ЗАО «Нижегородские сорбенты», переосаждение    | Псевдобёмит, примеси $\gamma$ -глинозема         | –                     | 17,6                        | 200–220                                     |
| ООО «Прима», золь-гель (образец)               | Псевдобёмит                                      | –                     | 26,8                        | 160–180                                     |
| Sasol, золь-гель (образец)                     | Псевдобёмит                                      | 5–40                  | 24,2                        | 190–210                                     |
| ФНАЦ ВИМ, ГТС                                  | Бёмит                                            | 45–70                 | 15,0                        | 80–100                                      |

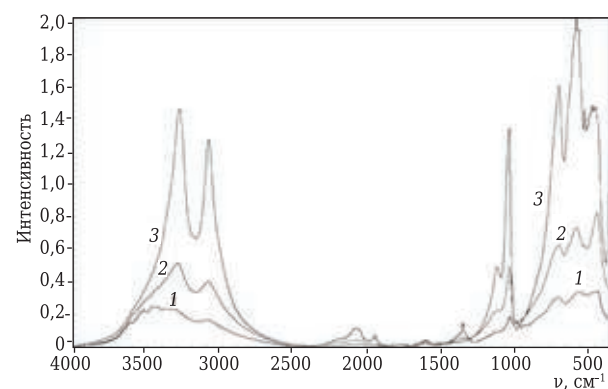


Из табл. 1 видно, что промышленные нанопорошки бёмита разных производителей, изготовленные методом переосаждения, в отличие от бёмита ГТС и бёмита, полученного по золь-гель технологии, не обладают фазовой однородностью и дополнительно могут содержать неконтролируемое количество примесей байерита, гиббсита, дойлита и других фаз. Кроме того, нанопорошки содержат не полностью закристаллизованный бёмит, а псевдобёмит, содержащий неконтролируемое количество воды (15 % сверх стехиометрического значения, исходя из формулы бёмита). Продукт золь-гель технологии представлен псевдобёмитом, о чем свидетельствуют расширенные пики на рентгенограмме и повышенные  $\Delta m_{\text{прк}}$  (см. табл. 1, рис. 1). Фазовая стабильность, чистота и стехиометрическое содержание воды характерны для бёмита ГТС, который отличается высокой степенью кристалличности нанопорошка по сравнению с порошком, полученным по золь-гель технологии (см. рис. 1).

Результаты рентгенофазового анализа (РФА) подтверждаются данными инфракрасной спектроскопии (рис. 2). На рис. 2 показаны ИК-спектры бёмита разных производителей; видны схожие пики, которые указывают на колебания одних и тех же связей в структуре бёмита. Пики в области 3000–3700  $\text{см}^{-1}$  отражают колебания свободных гидроксильных групп. Их концентрация в бёмите ГТС значительно превышает концентрацию аналогичных групп в других бёмитах. Пики в области 1900–2200  $\text{см}^{-1}$  соответствуют колебаниям межслоевых водородосвязанных гидроксидов, в области 1630 и 1631  $\text{см}^{-1}$



**Рис. 1.** Рентгенограмма образца бёмита, полученного ГТС (1) и по золь-гель технологии (2)



**Рис. 2.** ИК-спектры бёмитов (в масштабе общей шкалы): 1 — бёмит ОАО АЗКиОС; 2 — бёмит ЗАО «Промышленные катализаторы»; 3 — бёмит ГТС

— деформационным колебаниям молекул воды, в области 1070–1075  $\text{см}^{-1}$  — деформационным колебаниям гидроксильных групп, в области 740–744  $\text{см}^{-1}$  — колебаниям связи Al–O, в области 484–624  $\text{см}^{-1}$  — колебаниям связи Al–O, в которой Al находится в октаэдрической координации. Максимальное поглощение, наблюдаемое у бёмита ГТС, как наиболее окристаллизованного продукта, обусловлено высоким содержанием соответствующих функциональных групп в структуре соединения. Как следствие, продукт является более окристаллизованным (менее обводненным). Для бёмита ЗАО «Промышленные катализаторы» характерно наличие еще двух пиков при 1022 и 970  $\text{см}^{-1}$ , которые отвечают деформационным колебаниям OH-групп гидроксидов. Таким образом, ИК-спектры подтверждают, что бёмит содержит много разных OH-групп.

Максимальная фазовая однородность, отсутствие посторонних соединений характерны для бёмита ГТС. Менее закристаллизованы бёмиты, полученные методом переосаждения. Появление в их спектре дополнительных полос поглощения свидетельствует о присутствии других соединений гидроксидов алюминия, кроме бёмита. При этом поглощение тем больше, чем больше содержание соответствующих функциональных групп в структуре.

Химическая чистота порошков определяется технологией получения и чистотой исходного сырья (табл. 2). Наименьшее содержание примесей у нанопорошков, полученных методом ГТС и по золь-гель технологии. Бёмит ГТС содержит от 99,9 до 99,995 % основной фазы (при дополнительной очистке воды и использовании алюминия высокой чистоты). В результате тестирования корунда, полученного из бёмита ГТС в ОИВТ РАН, было установлено, что химическая чистота корунда составляет 99,997 %. Полученный образец корунда высокой чистоты прошел тестирование в ОАО «Монокристалл» (г. Ставрополь). Отличительная особенность исходного бёмита ГТС — высокая стабильность химического состава и структуры.

Все исходные порошки являются наноструктурными материалами (размер кристаллов менее 100 нм, см. табл. 1), и поэтому все они агрегативно неустойчивы. Агрегация первичных кристаллов происходит не только в процессе синтеза в водной среде, но и главным образом при высушивании суспензии, когда температура повышается, а образующиеся новые поверхности частично освобождаются от гидратных оболочек. Это способствует образованию агрегатов с прочными связями между наночастицами (рис. 3). Это закономерно, поскольку наночастицы обладают высокой поверхностной энергией и система стремится уменьшить ее за счет их агрегирования.

Как отмечено выше, нанопорошки бёмита седиментационно неустойчивы в водной среде. При этом высокая удельная поверхность частиц

Таблица 2. Содержание химических элементов в наночастицах бёмита разных производителей\*

| Элемент | Содержание элемента в наночастицах бёмита, полученного разными методами, мас. % |                         |                      |                |
|---------|---------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|----------------------|----------------|
|         | ГТС                                                                             | по золь-гель технологии |                      | пересаживанием |
|         |                                                                                 | компания Sasol          | ООО «Прима»          |                |
| Натрий  | $10 \cdot 10^{-4}$                                                              | $6 \cdot 10^{-4}$       | $23,3 \cdot 10^{-4}$ | 0,02–0,08      |
| Железо  | $5 \cdot 10^{-4}$                                                               | $14,7 \cdot 10^{-4}$    | $95,2 \cdot 10^{-4}$ | 0,03–0,07      |
| Калий   | $6 \cdot 10^{-4}$                                                               | Не обнаружен            | $7,6 \cdot 10^{-4}$  | –              |
| Кремний | $15 \cdot 10^{-4}$                                                              | $25,2 \cdot 10^{-4}$    | $26 \cdot 10^{-4}$   | –              |

\* По данным компании Sasol.

усиливает их агрегацию. Например, за 3 ч пребывания в воде в одинаковых условиях осаждался 94 % нанопорошка бёмита с высокой удельной поверхностью —  $220 \text{ м}^2/\text{г}$  (порошок ЗАО «Нижегородские сорбенты») и только 53 % нанопорошка закристаллизованного бёмита с меньшей удельной поверхностью —  $90 \text{ м}^2/\text{г}$  (нанопорошок ГТС).

При нагреве бёмита в результате дегидратации происходит перестройка структуры с уменьшением объема (~36 % при переходе наночастиц бёмита в корунд, 32 % при переходе в  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). Возникающие механические напряжения, которым способствует интенсивный поток испаряющейся воды, приводят к разрушению частиц. Разрушение кристаллической структуры при фазовых переходах сопровождается ростом  $S_{\text{уд}}$  нанопорошка (рис. 4). При дальнейшем нагреве  $S_{\text{уд}}$  уменьшается, что связано с процессами спекания и рекристаллизации агрегатов в материале. Такая зависимость характерна для наночастиц бёмита ГТС и для псевдобёмитов, полученных методом пересаживания, что определяется химической природой гидроксида. Максимальная  $S_{\text{уд}}$  нанопорошков достигается после термообработки в диапазоне 300–500 °С. В отличие от удельной поверхности размер нанокристаллов и агрегатов в этом диапазоне температур минимальный и начинает расти с повышением температуры, но с разной скоростью. Поэтому при некоторой температуре термообработки размеры кристаллов и агрегатов (при 1050 и 1300 °С) исходного бёмита и оксида алюминия начинают сближаться (табл. 3). Однако средний размер пор, их объем и особенно удельная поверхность уменьшаются в несколько раз. При этом  $S_{\text{уд}}$  после термообработки при 1300 °С уменьшается более чем на порядок (от 111,5 до  $6,9 \text{ м}^2/\text{г}$ ).

Такой сложный характер изменения текстурных свойств бёмита определяется протеканием многочисленных физико-химических процессов. Некоторые из них проходят одновременно, другие последовательно, накладываясь друг на друга. При нагреве определяющими являются дегидратация и сопровождающее ее изменение фазового состава. Разрушение структуры при дегидратации бёмита сопровождается образованием большого количества мелких пор, которые в первую очередь «залечиваются» при дальнейшем нагреве. В дальнейшем основными причинами изменения структуры частиц и агрегатов являются рекристаллизация и спекание материала.

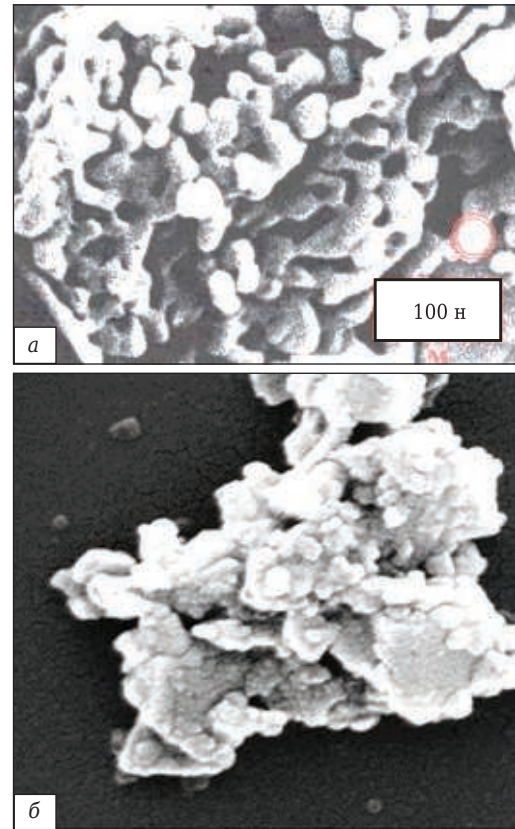


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки бёмита, полученного методами пересаживания (а) и ГТС (б). Скан 400×400 нм

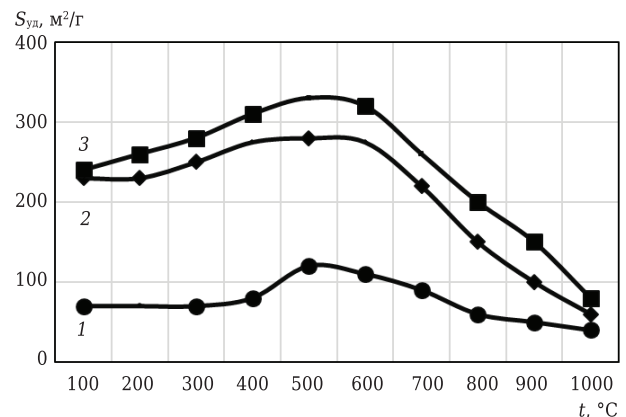


Рис. 4. Изменение удельной поверхности  $S_{\text{уд}}$  нанопорошков в зависимости от температуры  $t$ : 1 — бёмит ГТС; 2 — бёмит ОАО АЗКиОС; 3 — бёмит ЗАО «Промышленные катализаторы»

Таблица 3. Некоторые характеристики нанопорошка бёмита ГТС

| Образец               | Фазовый состав                                                                                                                 | $S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г | Размер, нм  |          | Размер пор, нм |
|-----------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|-------------|----------|----------------|
|                       |                                                                                                                                |                              | кристаллита | агрегата |                |
| Исходный бёмит        | $\gamma$ -AlOOH                                                                                                                | 75,2                         | 31,2        | 160      | 29             |
| После термообработки: |                                                                                                                                |                              |             |          |                |
| при 500 °С            | $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , $\delta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , $\gamma$ -AlOOH                          | 111,5                        | 7,3         | 75       | –              |
| при 900 °С            | $\delta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , $\theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                            | 50,9                         | 9,0         | 80       | –              |
| при 1050 °С           | $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , $\theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 31,8                         | 29,8        | 90       | –              |
| при 1300 °С           | $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                                                                       | 6,9                          | 83,9        | 130      | 8              |

Область применения порошков и композиций с добавками бёмита обширна, и ее полное рассмотрение выходит за рамки настоящей статьи. В качестве примера можно привести наноструктурный бёмит ГТС, который хорошо зарекомендовал себя в разных композициях: в керамике и бетоне, пластмассах, защитных покрытиях, фильтрующих элементах, абразивных материалах, клеевых пастах, металлических сплавах и т. д. [10]. В настоящей работе будет уделено основное внимание функциональным свойствам бёмитов для их применения в производстве катализаторов и керамики.

Распространенным способом формования заготовок для катализаторного производства является экструзия. В табл. 4 представлены результаты формования разных порошков бёмита. Видно, что наилучшими формовочными свойствами (качество массы и прочность заготовки) обладали массы из бёмита ЗАО «Промышленные катализаторы» и компании Sasol. Эти бёмиты наиболее активны в различных физико-химических процессах (адсорбция, катализ и др.) благодаря высокой  $S_{уд}$  и структуре псевдобёмита. Условия синтеза подбирают таким образом, чтобы получить нанопорошки с минимальным размером частиц. Псевдобёмитная структура и высокая  $S_{уд}$  определяют повышенную пластичность экструзионных паст и активность в катализе. Масса на основе бёмита ГТС обладала низкими показателями фор-

муемости и прочности высушенных заготовок, что связано с невысокой  $S_{уд}$  и более совершенной кристаллической структурой.

При гетерогенном катализе определяющим для каталитической активности является размер реакционной поверхности. Это видно из степени превращения CO в CO<sub>2</sub> в катализаторе (нейтрализаторе), под которой понимают отношение количества CO, превращенного в CO<sub>2</sub>, к исходному количеству CO в отработавших газах двигателей внутреннего сгорания (табл. 5). Авторы использовали суспензию бёмитного порошка, наносимого в виде покрытия на поверхность пор керамических блоков, для создания развитой поверхности. В качестве каталитического покрытия использовали оксиды металлов, наносимые на поверхность бёмитного покрытия. Оказалось, что температура нейтрализатора при одинаковой степени превращения CO в CO<sub>2</sub> намного ниже при использовании каталитических покрытий из бёмита с меньшей удельной поверхностью.

Несмотря на меньшие прочность и удельную поверхность, заготовки из бёмита ГТС по некоторым эксплуатационным свойствам оказались предпочтительнее заготовок из псевдобёмитных масс для катализаторного применения, например по термостойкости и постоянству свойств при повышенных температурах (поскольку изначально имеют термодинамически более ста-

Таблица 4. Связывающая (клеящая) способность формовочной массы из порошков на основе бёмита по 5-балльной шкале и прочность заготовок (экструдатов) после сушки

| Бёмит                           | Влажность массы, % | $S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г | Качество массы | Прочность*, кг |
|---------------------------------|--------------------|------------------------------|----------------|----------------|
| ГТС                             | 16,0               | 80–100                       | 2              | 2,46           |
| ЗАО «Промышленные катализаторы» | 20,4               | 270–280                      | 5              | 3,05           |
| ЗАО «Нижегородские сорбенты»    | 19,0               | 210                          | 4              | 2,70           |
| ООО «Прима»                     | 18,0               | 160–180                      | 4              | 2,40           |
| Sasol                           | 19,2               | 230–250                      | 5              | 3,00           |

\* Определяют по нагрузке в килограммах.

Таблица 5. Сравнительная температура нейтрализаторов при одинаковой степени превращения оксида углерода\*

| $S_{уд}$ бёмита, м <sup>2</sup> /г | Температура нейтрализатора, °С, при степени превращения CO, % |     |     |     |     |     |
|------------------------------------|---------------------------------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
|                                    | 10                                                            | 20  | 40  | 60  | 80  | 90  |
| 78,4 (ГТС)                         | 160                                                           | 170 | 185 | 200 | 215 | 225 |
| 170,2 (метод переосаждения)        | 70                                                            | 90  | 110 | 120 | 140 | 160 |

\* Табл. 5 построена из данных графика работы [11].



бильную кристаллическую структуру и высокую чистоту). В качестве примера можно привести результаты испытаний медьсодержащих катализаторов для дегидрирования циклогексанона в циклогексанон при производстве капролактама. Образцы катализаторов были изготовлены с использованием добавок разных бёмитов (содержание 17 мас. %). Один из бёмитов получен методом переосаждения в ЗАО «Промышленные катализаторы» (катализатор МАК-Р), другой синтезирован методом ГТС (катализатор МАК-М). Оба катализатора прошли испытания при рабочей температуре 250 °С в идентичных условиях на сертифицированной установке в ЦЗЛ ОАО «Гродно Азот». После завершения основных испытаний катализаторы исследовали на термостабильность, для чего их перегревали в течение 5 ч в токе паров циклогексанола при 350 °С, а затем повторно испытывали. Результаты испытаний приведены в табл. 6.

По итогам испытаний можно утверждать, что несмотря на то, что катализатор МАК-Р проявляет более высокую активность, он значительно менее селективен. Последнее для сложной реакции является основным критерием качества катализатора. При этом катализатор МАК-М по термостабильности превосходит катализатор МАК-Р, у него также в меньшей степени уменьшается  $S_{уд}$ . Таким образом, бёмитная составляющая в катализаторе не является инертным компонентом. По данным РФА и химических анализов, бёмит ЗАО «Промышленные катализаторы» содержит примеси исходного тригидроксида разных форм (гибсит, байерит, дойлит) и повышенное количество оксидов железа и натрия. Увеличенное содержание примесей в бёмите катализатора МАК-Р, видимо, ухудшает функциональные свойства катализатора как вещества, избирательно ускоряющего целевую реакцию. Бёмит ГТС отличается более высокой фазовой и химической чистотой, практически полностью окристаллизован и содержит до 100 % бёмита. Таким образом, в некоторых случаях эксплуатации удельная поверхность может не являться определяющим фактором. Априори не удастся предсказать поведение катализатора в конкретном процессе, необходимо проведение дальнейших экспериментов.

При сушке экструдатов происходит значительная линейная усадка (10,0 % у бёмита ГТС и до 16,0 % у бёмита ЗАО «Промышленные катализаторы», которая зависит от формовочной влажности порошков). Повышенная формовочная влажность массы приводит к росту усадки. Получение плотной керамики из чистых бёмитных порошков представляет значительные трудности, обусловленные большими объемными изменениями в результате удаления воды и уменьшения объема при полиморфных переходах оксидов алюминия при обжиге. Усадка в обжиге и рост прочности наблюдаются при температурах 1300 °С и выше (табл. 7) [12].

**Таблица 6. Результаты испытаний образцов катализаторов с разными видами бёмита в реакции дегидрирования циклогексанола при 250 °С и объемной скорости подачи циклогексанола 1 ч<sup>-1</sup>**

| Катализатор      | $S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г | Активность, % | Селективность, % |
|------------------|------------------------------|---------------|------------------|
| МАК-Р:           |                              |               |                  |
| до испытания     | 282                          | 63,5          | 93,2             |
| после перегрева* | 220                          | 42,1          | 91,2             |
| МАК-М:           |                              |               |                  |
| до испытания     | 173                          | 60,8          | 99,1             |
| после перегрева  | 148                          | 48,2          | 99,2             |

\* Для определения термостабильности катализаторы специально перегревали в токе паров циклогексанола при 350 °С 5 ч.

Прессование порошка бёмита ГТС, в том числе взрывное прессование при давлении 4 ГПа, не позволило получить плотность прессовки выше 75 %. Последующий обжиг в вакууме в течение 1,5 ч при 1800 °С мало изменил относительную плотность (76,2 %). Причины те же — большие объемные изменения (усадка) в материале при обжиге, возникающие при этом локальные уплотнения и находящиеся между ними более пористые области, которые замедляют дальнейшую усадку [13].

Получение плотной керамики из бёмитных порошков возможно только после их дегидратации и последующей термообработки для перевода в корунд, что уменьшает объемные изменения в обжиге, или при использовании специальных приемов, исключающих агрегативную структуру порошка. Однако полиморфный переход из  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в корунд приводит к эффекту Хедвалла, при котором резкое увеличение диффузионного массопереноса обуславливает быстрый рост кристаллов за пределы наноразмера. В керамическом производстве обычно проводят дополнительный обжиг порошка глинозема перед формованием изделий. Другие перспективные направления использования наноструктурных порошков бёмита в керамике заключаются в создании композиций с функциональными свойствами разного назначения [14]. В корундовой керамике добавка нанокластеров бёмита эффективно тормозит распространение трещин и увеличивает трещиностойкость на 25–40 %.

**Таблица 7. Характеристика образцов, полученных из бёмита ГТС (экструзионное формование)**

| Показатель                                    | Значение показателя образца после термообработки |            |             |
|-----------------------------------------------|--------------------------------------------------|------------|-------------|
|                                               | при 500 °С                                       | при 900 °С | при 1300 °С |
| Пористость, %                                 | 58,2                                             | 57,9       | 48,5        |
| Усадка, %                                     | 0,0                                              | 0,0        | 8,9         |
| Прочность на раздавливание по образующей, МПа | 10                                               | 13         | 51          |
| Размер кристаллов, нм                         | 5,3                                              | 10,2       | 80,6        |

При этом трещины, скорее всего, тормозятся на нанопорах. Применение нанопорошков бёмита открывает еще одно из направлений повышения активности при спекании и твердофазном синтезе новых фаз: дегидратация бёмита и полиморфные превращения безводных форм оксида алюминия приводят к появлению структур, далеких от состояния термодинамического равновесия. В результате эффекта Хедвалла повышается химическая и диффузионная активность. Для наноструктурных порошков бёмита активность обусловлена еще и малым размером частиц, что увеличивает реакционную поверхность, ускоряет диффузию, сокращает путь реагирующих веществ через слой новообразований.

Эффект Хедвалла наблюдали при синтезе огнеупорной связки из алюмомагнезиальной шпинели при разработке технологии огнеупоров на основе SiC. Синтез шпинели происходил из бёмита и гидроксида магния, которые разлагались в близком температурном диапазоне. В результате этого температура синтеза шпинели была на 300 °C ниже, чем при применении технического глинозема. Использование наноструктурного бёмита позволило не только снизить температуру обжига и спекания, повысить плотность, но и резко (в 3–4 раза) увеличить прочность огнеупора.

Эффект Хедвалла был реализован также при разработке технологии антипригарного покрытия [15]. Основным сырьевым компонентом покрытия являлся дистен-силлиманитовый порошокобразный концентрат с добавками бёмита. При нагревании концентрат разлагался на муллит и оксид кремния при температурах, превышающих температуру дегидратации бёмита. Однако образующийся при разложении бёмита оксид алюминия проходил через ряд полиморфных превращений, при которых кристаллическая решетка оксида алюминия становится временно нестабильной, что повышает скорость реакции образования муллита. Активное спекание «первичного», образующегося при разложении кианита, и синтезированного муллита приводит к созданию мелкокристаллической структуры, повышению прочности и износостойкости материала.

Учитывая высокую усадку при дегидратации бёмита, эффективно его применение для получения высокопористой керамики. Такую керамику используют, например, в тепло- и звукоизоляции, для фильтрации жидкостей и газов, в качестве носителей катализаторов, для изготовления композиционных материалов пропиткой пор полимерами или металлами. Бёмит можно добавлять в формовочную массу, изготовленную из зернистого наполнителя и высокодисперсной связки. Связка может состоять из смеси высокодисперсного корунда и наноразмерных частиц бёмита. Можно формовать заготовки из высокодисперсных порошков и термообрабатывать их при температурах, когда упрочнение будет

достаточным для их применения, а открытые поры еще сохраняются. Введение бёмита снизит температуру обжига для достижения достаточной прочности и позволит получить мелкокристаллическую структуру. Высокая открытая пористость, если получать ее при использовании бёмита, позволит сохранить размер кристаллов, близкий к наноразмерным, и это может повысить прочность керамики [16–18].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены физико-химические и технологические свойства нанопорошков бёмита, полученных методом переосаждения тригидроксида алюминия, по золь-гель технологии при гидролизе алкоксидов алюминия и гидротермальным синтезом (ГТС) из промышленных порошков алюминия. Способ получения оказывает решающее влияние на структуру, дисперсность, химический и фазовый составы, а также технологические свойства нанопорошков бёмита. Высокую фазовую и химическую чистоту показывают порошки, полученные ГТС и по золь-гель технологии. Высокой удельной поверхностью обладают порошки, полученные методом переосаждения и по золь-гель технологии. Хорошие формовочные свойства пластичных масс для керамики и катализаторов, а также прочность изделий из них обеспечивают бёмиты, полученные методом переосаждения и по золь-гель технологии.

Плотную керамику из порошков бёмита без применения внешнего давления при обжиге получить не представляется возможным вследствие больших объемных изменений при спекании. Добавки бёмита в формовочные массы благодаря уменьшению объема при удалении воды и фазовых переходах позволяют получать высокопористую керамику. При использовании бёмитовых масс можно получить высокопористую керамику с размерами кристаллов, близкими к наноразмерным.

Перспективно использование нанопорошков бёмита для создания инновационных композиционных материалов с новыми свойствами. Наночастицы бёмита модифицируют свойства материала или активируют синтез и спекание новых фаз благодаря наноструктуре и проявлению эффекта Хедвалла. Заполняя открытые поры высокопористой керамики полимером или металлом, можно получить композиты с этими матрицами. Пористая керамика применяется в разных областях техники.

В технологии катализаторов для улучшения формовочных свойств, обеспечения высокой удельной поверхности и прочности материала эффективны нанопорошки, полученные методом переосаждения и по золь-гель технологии. Для достижения высокой фазовой и химической чистоты катализаторных изделий целесообразно использовать порошки ГТС и полученные по

золь-гель технологии. Отмечено, что более закристаллизованные и содержащие меньше примесей порошки, полученные из бёмита, имеют меньшие удельную поверхность и каталитическую активность, но позволяют повысить селективность, температуру и срок службы катализатора. Выполнение специфических требований

конкретного каталитического процесса требует проведения исследований на порошках бёмита разных производителей.

Необходимы дальнейшие исследования по оптимальному применению бёмитных порошков в перспективных областях техники, в том числе для каталитических процессов.

# Библиографический список

1. **Иванова, А. С.** Оксид алюминия и системы на его основе, применение / А. С. Иванова // Кинетика и катализ. — 2012. — Т. 53, № 4. — С. 446–460.
2. **ГОСТ 8136–85.** Оксид алюминия активный. Технические условия. — М. : ИПК Издательство стандартов, 1986. — 8 с.
3. **Шефер, К. И.** Структурные особенности высокодисперсного псевдобёмита, полученного золь-гель методом / К. И. Шефер, Д. А. Яценко, С. В. Цыбуля [и др.] // Журнал структурной химии. — 2010. — Т. 51, № 2. — С. 337–341.
4. **Пат. 2223221 Российская Федерация.** Способ получения гидроксидов или оксидов алюминия и водорода / Берш А. В., Жуков Н. Н., Иванов Ю. Л., Иконников В. К., Мазалов Ю. А., Рыжкин В. Ю., Трубочев О. А. ; опубл. 10.02.2004, Бюл. № 4.
5. **Lee, M.** X-ray diffraction for materials research. From fundamentals to applications / M. Lee. — Oakville : Apple Academic Press, Inc., 2016. — 282 p.
6. **Лупо, В. А.** Рентгеновская дифрактометрия / В. А. Лупо, В. В. Война. — Гродно, 2003. — С. 31–35.
7. **ГОСТ 23401–90.** Порошки металлические. Катализаторы и носители. Определение удельной поверхности. — М. : Изд-во стандартов, 1991. — 12 с.
8. **Barrett, E. P.** The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms / E. P. Barrett [et al.] // J. Am. Chem. Soc. — 1951. — Vol. 73. — P. 373–380.
9. **ASTM D6175-03(2019).** Standard Test Method for Radial Crush Strength of Extruded Catalyst and Catalyst Carrier Particles. Active Standard ASTM D6175 | Developed by Subcommittee: D32.02. Book of Standards Volume: 05.06. — 11 p.
10. **Витязь, П. А.** Функциональные материалы на основе наноструктурированных порошков гидроксида алюминия / П. А. Витязь, А. Ф. Ильюшенко, Л. В. Судник [и др.]. — Минск : Беларус. Навука, 2010. — 183 с.
11. **Пат. 2515727 Российская Федерация.** Способ получения наноструктурных каталитических покрытий на керамических носителях для нейтрализации отработавших газов двигателей внутреннего сгорания / Черноиванов В. И., Мазалов Ю. А., Меренов А. В., Берш А. В., Дунаев А. В., Пронская Т. В. ; опубл. 20.05.2014, Бюл. № 14.
12. **Bersh, A. V.** Corundum composite ceramic prepared using boehmite nanoparticles / A. V. Bersh, A. V. Belyakov, D. Y. Mazalov [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2017. — Vol. 57, № 5. — P. 545–550.
13. **Берш, А. В.** Формование и спекание нанопорошков бёмита и оксида алюминия / А. В. Берш, А. В. Беляков, Д. Ю. Мазалов [и др.] // Новые огнеупоры. — 2016. — № 12. — С. 46–51.
14. **Belyakov, A. V.** Synergetic and quasicheical approaches in ceramic technology (a review) / A. V.

Belyakov // Glass and Ceramics. — 2003. — Vol. 60, № 9/10. — P. 274–279.

**Беляков, А. В.** Синергетический и квазихимический подходы в технологии керамики (обзор) / А. В. Беляков // Стекло и керамика. — 2003. — № 9. — С. 21–27.

14. **Федотов, А. В.** Нанопорошки оксигидроксида алюминия и области их применения / А. В. Федотов, В. И. Ванчурина, А. В. Беляков // Материалы IV Всероссийской заочной научно-практической молодежной конференции с международным участием «Современные технологии композиционных материалов», Уфа, 15 апреля 2019 г. — С. 236–242.

15. **Bersh, A. V.** Influence of nanocrystalline boehmite additive on the properties of non-stick coating / A. V. Bersh, Yu. A. Mazalov, L. V. Sudnik, A. V. Fedotov // Technology of metals. — 2010. — № 12. — P. 22–26.

**Берш, А. В.** Влияние добавки нанокристаллического бёмита на свойства антипригарного покрытия / А. В. Берш, Ю. А. Мазалов, Л. В. Судник, А. В. Федотов // Технология металлов. — 2010. — № 12. — С. 22–26.

16. **Belyakov, A. V.** High-density micro- and nano-grain size ceramics. Transition from open into closed pores. Part 1. Powder preparation, molding mixture, molding / A. V. Belyakov // Refract. Ind. Ceram. — 2020. — Vol. 60, № 6. — P. 574–581.

**Беляков, А. В.** Высокоплотная микро- и нанозернистая керамика. Переход открытых пор в закрытые. Часть 1. Подготовка порошка, формовочной массы, формование / А. В. Беляков // Новые огнеупоры. — 2019. — № 11. — С. 49–58.

17. **Belyakov, A. V.** High-density micro- and nano-grain size ceramics. Transition from open into closed pores. Part 2. Binder removal from a workpiece / A. V. Belyakov // Refract. Ind. Ceram. — 2020. — Vol. 60, № 6. — P. 582–589.

**Беляков, А. В.** Высокоплотная микро- и нанозернистая керамика. Переход открытых пор в закрытые. Часть 2. Удаление связки из заготовки / А. В. Беляков // Новые огнеупоры. — 2019. — № 12. — С. 19–27.

18. **Belyakov, A. V.** High-density micro- and nano-grain size ceramics. Transition from open into closed pores. Part 3. Workpiece sintering without external pressure / A. V. Belyakov // Refract. Ind. Ceram. — 2020. — Vol. 61, № 1. — P. 40–49.

**Беляков, А. В.** Высокоплотная микро- и нанозернистая керамика. Переход открытых пор в закрытые. Часть 3. Спекание заготовок без внешнего давления / А. В. Беляков // Новые огнеупоры. — 2020. — № 1. — С. 39–50. ■

Получено 20.01.21

© А. В. Беляков, А. В. Федотов,  
В. И. Ванчурина, 2021 г.



# ПАМЯТКА ДЛЯ АВТОРОВ

## ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

## RULES OF DRAWING UP OF ARTICLES

- 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 оттиск 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.

- 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.

- 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](mailto: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.

- 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.

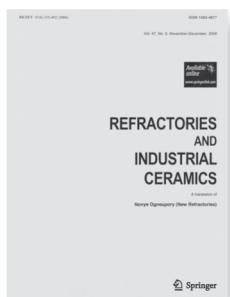
• DataCite <https://www.datacite.org/>

«Springer Nature» provides a research data policy support service for authors and editors, which can be contacted at [researchdata@springernature.com](mailto: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!



Springer



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

Д. т. н. Ю. Р. Кривобородов<sup>1</sup> (✉), д. т. н. С. В. Самченко<sup>2</sup>,  
д. т. н. Т. В. Кузнецова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», Москва, Россия

<sup>2</sup> ФГБОУ ВО НИУ «Московский государственный строительный университет», Москва, Россия

УДК 666.974.2:691.421.24].001.891

## ОГНЕУПОРНЫЙ БЕТОН НА ОСНОВЕ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТОГО ЦЕМЕНТА И КЛИНКЕРНОГО ЗАПОЛНИТЕЛЯ

Приведены результаты исследования возможности использования клинкера в качестве заполнителя для получения огнеупорного бетона на основе высокоглиноземистого цемента (ВГЦ). Клинкер использован для получения цемента и заполнителя. Исследованы основные свойства клинкера как заполнителя. На основе ВГЦ и его клинкера разработан состав огнеупорного бетона, обладающего пределом прочности при нормальном твердении 50–55 МПа, усадкой 0,2 %, термостойкостью более 35 теплосмен (1300 °С – вода). Особое внимание уделено формированию контактной зоны между заполнителем и цементом. Огнеупорный бетон относится к классу 16 и рекомендован для футеровки тепловых агрегатов химической промышленности.

**Ключевые слова:** огнеупорный бетон, высокоглиноземистый цемент (ВГЦ), клинкерный заполнитель, контактная зона.

### ВВЕДЕНИЕ

**И**ntenсификация температурных процессов и эффективность работы тепловых агрегатов в разных отраслях промышленности связаны с применением материалов, способных выдерживать совместное воздействие высокой температуры, теплового удара, прочности при нагревании, когда происходит переход гидратов в безводные соединения и т. д. Для этих целей весьма эффективно применение огнеупорных бетонов.

Вопросы теории и практики жаростойких бетонов в нашей стране разработаны К. Д. Некрасовым и его учениками [1–4], показавшими, что качество бетона зависит как от вида вяжущего, так и от заполнителя. Разнообразие конструкций тепловых агрегатов, условия их эксплуатации предопределили разработку различных вяжущих и заполнителей.

Большое значение придается бетонам на основе алюминатных цементов и высококачественному заполнителю [5–8]. Заполнители подбирают в зависимости от химического состава вяжущего, его реакционной способности

и изменения свойств при воздействии высоких температур. Наличие высококачественного заполнителя необходимо для решения проблем, возникающих при работе жаростойкого бетона в условиях повышенных температур и давления, а также в агрессивных газовых средах (H<sub>2</sub>, CO).

Достижение высокой прочности бетона осуществляется за счет монолитности его структуры, что обеспечивается прочным сцеплением цементного камня и заполнителя, т. е. формированием контактной зоны между ними [9, 10]. Изучением контактной зоны в обычном бетоне занимались многие исследователи [11–14], которые объясняют прочность контактной зоны механическим взаимодействием заполнителя с твердеющей цементной пастой и пористостью заполнителя. Огнеупорный бетон в отличие от обычного эксплуатируется в условиях высокой температуры, влияние которой необходимо учитывать при создании футеровки тепловых агрегатов.

Цель настоящей работы — разработка огнеупорного бетона на основе высокоглиноземистого цемента и гидратационно-активного заполнителя, определение свойств бетона.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

#### Материалы

Огнеупорный бетон готовили из высокоглиноземистого цемента (ВГЦ) и заполнителя, в качестве которого использовали клинкер ВГЦ и корунд.



Ю. Р. Кривобородов  
E-mail: ykriv@rambler.ru

Для получения клинкера использовали природный мел и технический глинозем. Минеральный состав клинкера представлен  $Ca$ ,  $Ca_2$  и свободным  $Al_2O_3$ . Высокоглиноземистый цемент получали путем помола клинкера в шаровой мельнице до удельной поверхности частиц  $400 \text{ м}^2/\text{кг}$ . Химический состав материалов приведен в табл. 1, гранулометрический состав заполнителей — в табл. 2.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для определения состава клинкера использовали химический, рентгенофазовый, спектральный, сканирующий электронно-микроскопический (СЭМ) методы, а также метод оптической микроскопии [15]. Эти же методы применяли при исследовании гидратации цемента и формирования контактной зоны между заполнителем и гидратирующимся цементом. Для исследования готовили прозрачные и полированные шлифы; большое внимание было уделено препарированию бетона перед проведением анализа. При изготовлении шлифов для микроскопического анализа из бетонов выпиливали участки контактной зоны, выделенные под бинокулярным микроскопом в процессе предварительного микроскопического исследования.

Свойства цемента, заполнителя и бетона (прочность, огнеупорность, термостойкость и др.) оценивали по национальным стандартам. Для цемента определяли сроки схватывания, прочность при твердении в стандартных условиях и после нагревания до заданной температуры. Клинкер как заполнитель оценивали по его плотности, зерновому составу, пористости и огнеупорности.

Подбор состава бетона и определение его свойств осуществляли в соответствии с Руководством по возведению тепловых агрегатов из жаростойкого бетона [16]. Были приготовлены две

пробы бетона: проба 1 в качестве заполнителя содержала клинкер, проба 2 — корунд (контрольная проба). Обе пробы испытывали на прочность при нормальном твердении и после нагрева образцов до  $100$ ,  $800$  и  $1200$  °C, а также определяли усадку, термостойкость и теплопроводность бетона. В образцах каждой пробы изучали формирование контактной зоны между заполнителем и цементным камнем и изменение плотности бетона.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Прочность, плотность и усадка бетона

При оценке свойств огнеупорного бетона исследовали его «холодную» прочность — предел прочности при сжатии после формования и твердения в течение 7 сут. Кроме того, различали прочность после сушки и после нагрева до рабочей температуры. Прочность затвердевших образцов после сушки при  $100$ – $110$  °C в течение 32 ч определяет марку огнеупорного бетона, прочность образцов после нагревания до рабочей температуры — минимально допустимую остаточную прочность при нагреве.

Результаты испытаний образцов показали, что прочность бетона с клинкерным заполнителем намного выше прочности бетона с корундовым заполнителем (табл. 3). Остаточная прочность бетона на основе клинкера при нагревании до  $800$  и  $1200$  °C составляет  $52,6$  и  $49$  %, бетона на основе корунда —  $47$  и  $35$  % соответственно.

Огнеупорный бетон с корундовым заполнителем обладает высокой плотностью. Замена корунда на клинкер уменьшает плотность бетона более чем на  $30$  %. Значительное изменение плотности наблюдается при нагреве до  $800$  °C у обоих составов бетона, но у бетона на клинкерном заполнителе степень ее снижения почти в 2 раза больше. Это связано с тем, что при тверде-

Таблица 1. Химический состав исходных материалов, %

| Материал    | $SiO_2$ | $Fe_2O_3$ | $Al_2O_3$ | $CaO$ | $MgO$ | $R_2O$ | $\Delta m_{прк}$ |
|-------------|---------|-----------|-----------|-------|-------|--------|------------------|
| Мел         | 1,56    | 0,40      | 0,66      | 54,10 | 0,22  | 0,20   | 43,26            |
| Глинозем    | 0,10    | 0,13      | 96,56     | 0,63  | 0,15  | 0,34   | —                |
| Клинкер ВГЦ | 0,80    | 0,15      | 74,30     | 24,70 | 0,42  | 0,45   | —                |
| Корунд      | 1,35    | 0,15      | 98,00     | —     | —     | 0,20   | —                |

Таблица 2. Гранулометрический состав заполнителей

| Заполнитель | Содержание, %, полного остатка на сите с размером ячейки, мм |      |      |      |      |      |      |
|-------------|--------------------------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|
|             | 10                                                           | 5    | 2,5  | 1,2  | 0,6  | 0,3  | 0,15 |
| Клинкер ВГЦ | 10                                                           | 52,8 | 76,6 | 90,0 | 95,0 | 97,3 | 99,2 |
| Корунд      | —                                                            | —    | 22,5 | 39,0 | 57,8 | 82,1 | 94,3 |

Таблица 3. Свойства бетонов при нагревании

| Проба | Предел прочности при сжатии, МПа    |               |              | Плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$ , при температуре, °C |      |      | Усадка, %, при температуре, °C |      |
|-------|-------------------------------------|---------------|--------------|---------------------------------------------------------|------|------|--------------------------------|------|
|       | после нормального твердения (7 сут) | после нагрева |              | 20                                                      | 800  | 1200 | 800                            | 1200 |
|       |                                     | до $800$ °C   | до $1200$ °C |                                                         |      |      |                                |      |
| 1     | 55                                  | 30,0          | 28,8         | 2300                                                    | 1525 | 1500 | 0,4                            | 0,5  |
| 2     | 36                                  | 16,0          | 12,0         | 2715                                                    | 2500 | 2420 | 0,2                            | 0,27 |



нии бетона на клинкерном заполнителе образуется большее количество гидратных соединений в результате гидратации цемента и самого заполнителя. Их дегидратация с выделением кристаллохимической связанной воды из бетона при нагреве вызывает большее снижение плотности бетона. Дальнейшее повышение температуры до 1200 °С сопровождается незначительным изменением этого показателя. При нагреве образцов выше 800 °С начинается их спекание. Это подтверждается также результатами определения усадки образцов. Как видно из табл. 3, наибольшая усадка бетонов начинается при нагреве до 800 °С. Дальнейшее повышение температуры нагрева сопровождается меньшими изменениями размеров образцов. Отмечено, что усадка бетона на клинкерном заполнителе больше, чем у бетона на корундовом заполнителе.

### Формирование контактной зоны

Результаты исследований показали, что при использовании в бетонной смеси клинкерного заполнителя при обычной температуре наблюдается гидратация минералов как цемента, так и заполнителя. Минералы СА и СА<sub>2</sub> цемента и заполнителя образуют одинаковые гидратные соединения  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (САН<sub>10</sub>),  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (С<sub>2</sub>АН<sub>8</sub>) и гидроксид алюминия  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ; происходит их срастание и, соответственно, формируется плотный контактный слой (рис. 1).

При нагреве бетона до высоких температур дегидратация кристаллогидратов приводит к разрушению кристаллической решетки, аморфизации продуктов дегидратации и их взаимодействию с образованием исходных минералов. Высокая реакционная способность аморфизированных компонентов, присутствие паров воды, выделившейся из кристаллогидратов, способствуют формированию алюминатов кальция. Практически дальнейшее повышение температуры сопровождается спеканием материала. Поскольку при использовании клинкерного заполнителя формируется плотная контактная зона, то и дальнейшее спекание происходит быстрее и полнее, соответственно, прочность бетона сохраняется при нагревании сравнительно высокой (50 % достигнутой при 100 °С).

При использовании корунда в качестве заполнителя в связи с меньшей адгезионной прочностью контактной зоны при гидратации и твердении бетона в процессе нагрева возникшие напряжения в структуре бетона приводят к отрыву цементной связки от зерен корунда. При этом вокруг его частиц возникают микротрещины и поры, зарастание которых в процессе спекания происходит медленно и полностью не достигается. На рис. 2 видна разница в структуре бетона на корундовом и клинкерном заполнителе.

В результате отрыва цементной связки от частиц корунда образовалась трещина, зарастание

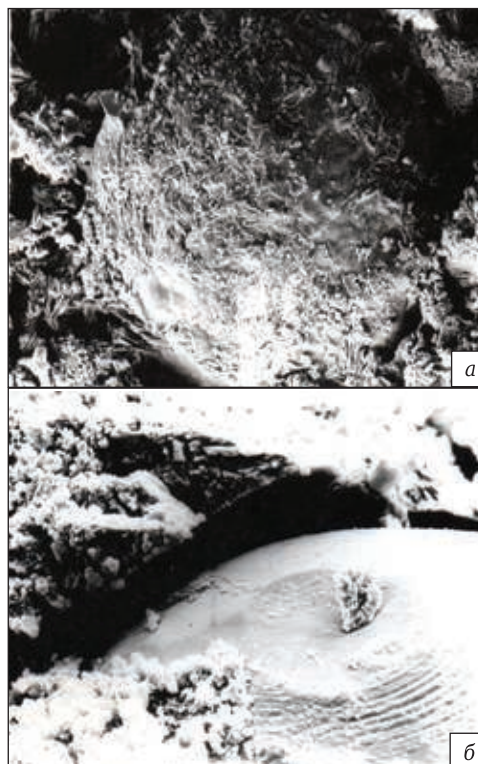


Рис. 1. Поверхность скола бетона на клинкерном заполнителе (а) и корундовом (б) после твердения бетона в течение 7 сут. СЭМ, ×400

которой не происходит даже при 1200 °С. В этих же условиях бетон на клинкерном заполнителе характеризуется присутствием сросшихся кри-

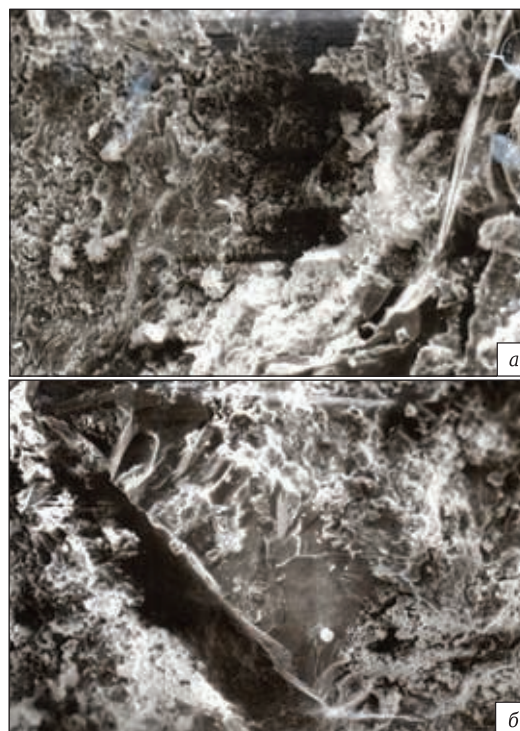


Рис. 2. Микроструктура образцов бетона после нагрева до 1200 °С: а — бетон на клинкерном заполнителе; б — бетон на корундовом заполнителе. СЭМ, ×400

Таблица 4. Огнеупорные свойства бетонов

| Бетон | Термостойкость, теплосмены | Температура деформации под нагрузкой 0,2 МПа, °С |                    |                     |
|-------|----------------------------|--------------------------------------------------|--------------------|---------------------|
|       |                            | начало размягчения                               | 4 %-ная деформация | 40 %-ная деформация |
| 1     | 37                         | 1320                                             | 1510               | 1590                |
| 2     | 30                         | 1400                                             | 1550               | 1650                |

сталлов  $Ca$  и  $Ca_2$ , между которыми имеются поры, зарастающие кристаллами алюминатов кальция.

### Термостойкость и деформация бетона под нагрузкой

Термостойкость является весьма важной характеристикой огнеупорного бетона. Термостойкость определяет его работоспособность в тепловых агрегатах в условиях резких колебаний температуры, которые бетон должен выдерживать без значительных структурных изменений. Испытания показали, что этот показатель для обоих составов бетона близок и составляет 30–37 теплосмен (табл. 4).

Из табл. 4 видно, что деформация бетона на клинкерном заполнителе проявляется при более низкой температуре, чем у бетона на корундовом заполнителе. Это вызвано тем, что бетон 1 на клинкерном заполнителе содержит большее количество гидратных соединений, чем бетон 2 на корундовом заполнителе. В процессе нагрева упругие свойства гидратных фаз ухудшаются; при нагреве бетона выше 150 °С это происходит из-за процессов дегидратации. Несмотря на то, что в дальнейшем начинается срастание безвод-

ных кристаллов, их упругие свойства остаются хуже в сравнении с корундом, однако различие в температурах деформации невелико. Бетон на основе клинкерного заполнителя относится к классу И16, а бетон с корундовым заполнителем — к классу И17 в соответствии с ГОСТ 20910–2019.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований установлена высокая эффективность использования клинкера ВГЦ в качестве заполнителя огнеупорного бетона. Клинкерный заполнитель обеспечивает формирование прочного контактного слоя между гидратирующимся цементом и заполнителем, и, соответственно, прочность бетона после твердения и нагрева до 800 и 1200 °С выше, чем у бетона на корундовом заполнителе. Испытания бетона на клинкерном заполнителе позволяют отнести бетон к классу И16 в соответствии с действующим стандартом (ГОСТ 20910–2019).

Применение клинкера взамен корунда дает возможность расширить ассортимент заполнителей и снизить потребность в дорогостоящем корундовом заполнителе.

### Библиографический список

1. Некрасов, К. Д. Жароупорный бетон / К. Д. Некрасов. — М. : Промстройиздат, 1957. — 200 с.
2. Тарасова, А. П. Жаростойкие вяжущие на жидком стекле и бетоны на их основе / А. П. Тарасова. — М. : Стройиздат, 1982. — 133 с.
3. Некрасов, К. Д. Легкие жаростойкие бетоны на пористых заполнителях / К. Д. Некрасов, М. Г. Масленникова. — М. : Стройиздат, 1982. — 152 с.
4. Некрасов, К. Д. Тяжелый бетон в условиях повышенных температур / К. Д. Некрасов, В. В. Жуков, В. Ф. Гуляева. — М. : Стройиздат, 1972. — 128 с.
5. Кривобородов, Ю. Р. Влияние минеральных добавок на гидратацию глиноземистого цемента / Ю. Р. Кривобородов, А. А. Бойко // Техника и технология силикатов. — 2011. — № 4. — С. 12–15.
6. Кузнецова, Т. В. Глиноземистый цемент / Т. В. Кузнецова, И. Талабер. — М. : Стройиздат, 1988. — 272 с.
7. Абзаев, Ю. А. Анализ структурно-фазового состояния моноалюмината кальция / Ю. А. Абзаев, Ю. С. Саркисов, Т. В. Кузнецова [и др.] // Инженерно-строительный журнал. — 2014. — № 3. — С. 56–62.
8. Абызов, А. Н. Жаростойкие и огнеупорные бетоны на основе вяжущих и заполнителей из шлаков ферросплавного производства / А. Н. Абызов, В. М. Рытвин, В. А. Абызов [и др.] // Строительные материалы. — 2012. — № 11. — С. 67–69.
9. Шейкин, А. Е. Структура и свойства цементных бетонов / А. Е. Шейкин, Ю. В. Чеховский, М. И. Бруссер. — М. : Стройиздат, 1979. — 344 с.

10. Ярлушкина, С. Х. Физико-химические процессы, их роль в формировании прочности цементного камня с заполнителями / С. Х. Ярлушкина // Структурообразование бетонов и физико-химические методы его исследования : сб. тр. НИИЖБа. — М., 1980. — С. 60–69.
11. Monteiro, P. J. M. Interaction between carbonate rock and cement paste / P. J. M. Monteiro, P. K. Mehta // Cem. Concr. Res. — 1986. — № 2. — P. 127–134.
12. Struble, L. Microstructure and fracture at the cement paste-aggregate interface / L. Struble // Bond. Cementitious Compos. : Symp., Boston, Mass., Dec. 2–4, 1987. — Pittsburgh (Pa), 1988. — P. 11–20.
13. Scrivener, Karen L. A study of the interfacial region between paste and aggregate in concrete / Karen L. Scrivener, Alison K. Crumbie, P. L. Pratt // Bond. Cementitious Compos. : Symp., Boston, Mass., Dec. 2–4, 1987. — Pittsburgh (Pa), 1988. — P. 87, 88.
14. Taylor, H. F. W. Cement chemistry / H. F. W. Taylor. — London : Academic Press, 1990. — 475 p.
15. Кузнецова, Т. В. Микроскопия материалов цементного производства / Т. В. Кузнецова, С. В. Самченко. — М. : МИКХиС, 2007. — 304 с.
16. Руководство по возведению тепловых агрегатов из жаростойкого бетона. — М. : Стройиздат, 1983. — 64 с. ■

Получено 01.09.20

© Ю. Р. Кривобородов, С. В. Самченко,  
Т. В. Кузнецова, 2021 г.

<sup>1</sup> ФГБУН «Институт криосферы Земли Тюменского научного центра СО РАН», г. Тюмень, Россия

<sup>2</sup> АНО «Губернская академия», г. Тюмень, Россия

УДК 691.618.93+666.3-492]:678.027.39

## ЭКСТРУЗИОННЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МИКРОГРАНУЛИРОВАННОЙ ПЕНОСТЕКЛОКЕРАМИКИ ИЗ ЦЕОЛИТОВЫХ ПОРОД

Предложен новый способ синтеза пористых стеклокерамических гранул размерами менее 1 мм из цеолитовых пород. Способ состоит в продавливании шихты шнеком через гранулирующую решетку, что позволяет интенсифицировать реакцию силикатообразования. В результате были установлены оптимальная кратность экструзии шихты и ее влияние на конечные свойства материала после обжига. К достигнутым преимуществам относятся вовлечение в производство местных цеолитовых пород, простота экструзионного способа и снижение содержания в шихте щелочного компонента. Полученный материал имеет широкую перспективу применения в высокопрочных бетонах специального назначения, в сферах обеспечения энергосбережения и пожаробезопасности.

**Ключевые слова:** цеолитовая порода, пеностеклокерамика, экструзия, кратность экструзии, реакция силикатообразования, микрогранулированный материал, пористая структура.

Освоение удаленных от промышленно развитых регионов территорий (например, Арктической зоны) требует максимальной локализации производств для сокращения объема перевозок. Как известно, наименее рентабельна транспортировка теплоизоляционных материалов из-за их сравнительно низкой плотности. Сегодня стоимость транспортировки пенополистирола из центральной части России в Якутиюкратно превышает его отпускную стоимость. Таким образом, применение местных сырьевых ресурсов для производства теплоизоляционных материалов является актуальной задачей, способствующей рациональному развитию промышленности и экономики при освоении Арктической зоны Российской Федерации [1].

Известно, что Арктическая зона России обладает собственным сырьевым потенциалом для получения востребованных экологически чистых теплоизоляционных материалов. Например, Ямало-Ненецкая опорная зона освоения Арктики обладает крупнейшими в стране запасами опал-кristобалитовых пород с ресурсным

потенциалом выше 300 трлн м<sup>3</sup> [2]. Согласно публикациям последних лет эти породы являются перспективной сырьевой базой керамической промышленности и индустрии теплоизоляционных материалов для получения пеностеклокерамики [3–7]. В отличие от традиционных органических теплоизоляторов пеностеклокерамика является негорючим и безопасным материалом с температурой применения до 600 °С. Наиболее перспективно применение пеностеклокерамики в виде гранул размерами от 5 до 20 мм, что делает материал полифункциональным, позволяя применять его в насыпном виде в сооружениях транспортной инфраструктуры для теплоизоляции оснований или отвода дренажных вод в зимний период [8].

Еще одной сферой применения гранулированной пеностеклокерамики могут стать специальные виды бетонов и растворов с заданными функциональными свойствами. Использование гранул с размерами, равными долям миллиметра, позволяет получать облегченные высокопрочные бетоны, бетоны с требуемыми реологическими свойствами, тампонажные растворы для цементирования скважин и т. п.

Другим перспективным сырьем для получения пеностеклокерамики являются цеолитовые породы благодаря их пористому строению и высокой реакционной способности к взаимодействию со щелочами с образованием щелочных силикатов. Крупные месторождения цеолитовых пород прослеживаются в приарктических



К. С. Иванов  
E-mail: sillicium@bk.ru



районах Красноярского края, Якутии и Чукотки. Например, Кемпендяйский цеолитоносный район западной Якутии насчитывает прогнозные запасы около 3,5 млрд т цеолитового сырья [9]. Освоение сырьевой базы цеолитовых пород за счет использования перспективных технологий пеностеклокерамики способствует концепции обеспечения экологической безопасности и устойчивого экономического развития Арктической зоны России.

Однако анализ литературных источников последних лет [3–7] не позволяет сделать вывод о полной исчерпанности проблемы получения пеностеклокерамики из цеолитовых пород. В общем случае суть синтеза пеностеклокерамики сводится к смешиванию измельченной в порошок цеолитовой либо опал-кристобалитовой породы с раствором щелочи с образованием на первом этапе гидратированных щелочных силикатов. На втором этапе происходит нагрев смеси до 750–900 °С, сопровождаемый плавлением и дегидратацией гидратированных щелочных силикатов, сопровождаемой вспениванием. Материал представляет собой пористую силикатную массу в виде комбинации стекловидной и кристаллической фаз, которая

не вступает во взаимодействие со щелочью на первом этапе.

Несмотря на известные способы синтеза [3–7], на сегодняшний день отсутствует методология, позволяющая синтезировать пеностеклокерамику в виде мелкодисперсных гранул размерами менее 1 мм. Кроме того, необходимость использования для синтеза материала гидроксида натрия (каустик) требует применения способов, позволяющих снизить его содержание до 10 % и менее для удешевления материала. С учетом перечисленных недостатков цель настоящей работы состояла в исследовании особенностей экструзионного способа синтеза и свойств микрогранулированной пеностеклокерамики на основе цеолитовых пород.

В исследованиях применяли цеолитовую породу месторождения Хонгуруу Кемпендяйского цеолитоносного района Якутии (рис. 1). Химико-минеральный состав породы исследовали с применением рентгенофлуоресцентного спектрометра S2 Ranger (фирмы Bruker, Германия) и дифрактометра ДРОН-6. Химический состав породы, мас. %: SiO<sub>2</sub> 66,2, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 13,1, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1,0, MgO 0,8, CaO 1,4, Na<sub>2</sub>O 3,6, K<sub>2</sub>O 1,2, TiO<sub>2</sub> 0,2, Δm<sub>прк</sub> 12,5.

Идентификацию кристаллических фаз проводили с использованием базы данных American Mineralogist Crystal Structure Database. В составе цеолитовой породы идентифицируются в основном природные цеолиты типа клиноптилолита и гейландита, имеющие на дифрактограмме (рис. 2) схожие рефлексы в диапазоне 9–30 град. Остальная минеральная часть породы с общим содержанием около 20 % представлена кварцем, альбитом и иллитом. По химико-минеральному составу пробы цеолитового сырья относятся к клиноптилолит-гейландитовому типу. Высокое содержание аморфного кремнезема, а также природных цеолитов (клиноптилолита и гейландита) характеризует цеолитовую породу как потенциально пригодную для синтеза пеностеклокерамики. Природные цеолиты обладают высокой реакционной способностью к образованию гидратированных щелочных силикатов при взаимодействии со щелочами.

Анализ литературных источников свидетельствует, что качественные характеристики пеностеклокерамики напрямую зависят от протекания реакции силикатообразования на первой стадии синтеза. Процесс взаимодействия цеолитовой породы с раствором щелочи может быть интенсифицирован с применением механизированных способов, одним из которых является экструзия. В ее основе лежит процесс продавливания сырьевой смеси с помощью шнека сквозь калиброванные отверстия гранулирующей решетки. Обоснованием выбора этого способа являются простота и непрерывность процесса, при котором одновременно происхо-

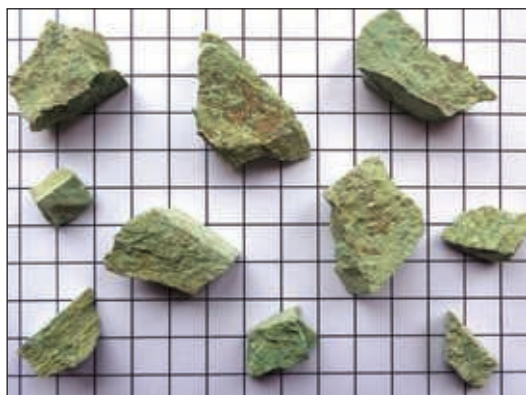


Рис. 1. Цеолитовая порода месторождения Хонгуруу

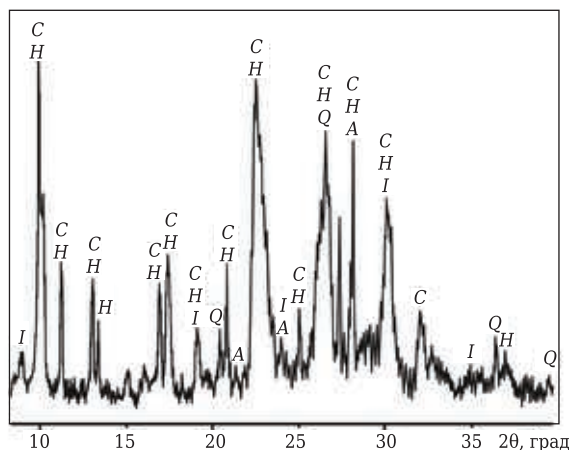


Рис. 2. Дифрактограмма цеолитовой породы: А — альбит; С — клиноптилолит; Н — гейландит; I — иллит; Q — кварц

дят смешивание компонентов, интенсификация реакции силикатообразования за счет интенсивного механизированного воздействия, а также уплотнение шихты с получением гранулированного полуфабриката.

Лабораторный экструдер (рис. 3) имел следующие характеристики: диаметр шнека 80 мм, число витков шнека 6, шаг витка 80 мм, число оборотов шнека 45 мин<sup>-1</sup>, номинальный крутящий момент привода 490 Н·м, диаметр отверстий в гранулирующей решетке 5 мм; последний параметр задает диаметр гранул на выходе из экструдера. Под воздействием шнека шихта интенсивно перемешивается и уплотняется, превращаясь в тугопластичную массу. После ее продавливания сквозь отверстия гранулирующей решетки формируется полуфабрикат в виде гранул диаметром 5 и длиной 5–12 мм.

Породу высушивали до постоянной массы при 100 °С и измельчали в щековой дробилке до получения частиц размерами не более 5 мм. Затем с помощью вибрационной мельницы породу измельчали в порошок до полного прохода через сито с размером ячейки 0,16 мм. Шихту из порошка цеолитовой породы и раствор NaOH концентрации 40 % обрабатывали в экструдере. Содержание в смеси NaOH (в пересчете на сухое вещество) было принято равным 10 %, так как более высокое содержание NaOH не оправдано экономически и удорожает материал. При более низком содержании щелочи не достигается требуемая кратность вспенивания шихты, в результате чего ухудшаются теплоизоляционные свойства пеностеклокерамики.

После обработки в экструдере шихту в виде гранулированного полуфабриката высушивали при 80 °С до достижения им твердости, равной 3 ед. по шкале Мооса. В дальнейшем полуфабрикат измельчали с помощью молотковой дробилки до получения частиц с максимальным размером 0,5 мм. Вспенивание материала производили во вращающейся трубе из жаростойкой стали длиной и диаметром 3 и 0,15 м соответственно, установленной с небольшим горизонтальным уклоном. Снаружи были установлены электронагреватели, позволяющие поддерживать в затрубном пространстве температуру 800 °С. Осевое вращение трубы обеспечивало подачу материала вдоль трубы и его вспенивание за счет косвенного нагрева.

Для устранения взаимного слипания частиц материала при обжиге использовали разделяющую среду в виде тонкомолотого каолина. После отсеивания каолина с помощью сита с размером ячейки 0,1 мм были получены гранулы пеностеклокерамики полифракционного состава размерами от 0,1 до 1 мм. Основные свойства гранул (гранулометрический состав, насыпную плотность и эффективную теплопроводность) определяли по стандартным методикам [10, 11].

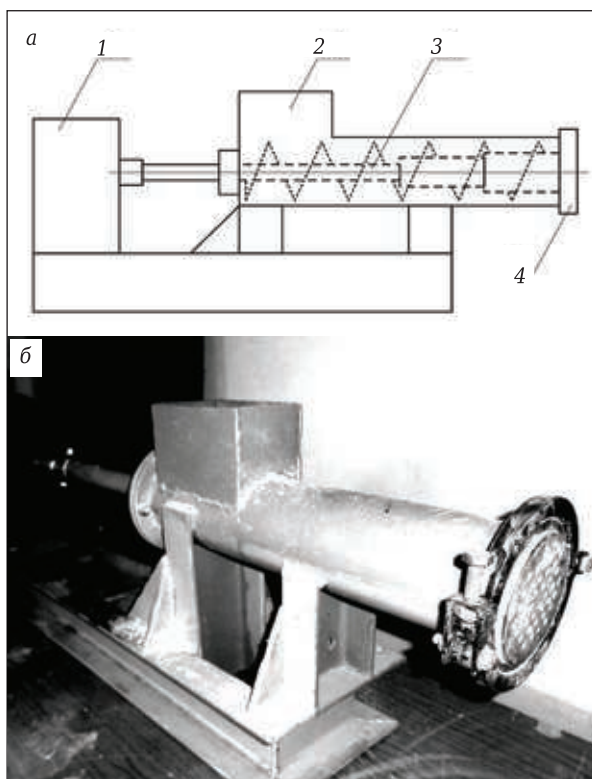


Рис. 3. Лабораторный экструдер в разрезе (а) и общий вид (б): 1 — механизм электропривода; 2 — загрузочное отверстие; 3 — шнек; 4 — гранулирующая решетка

Как было отмечено выше, кратность вспенивания шихты, а следовательно, и средняя плотность пеностеклокерамики напрямую зависят от условий протекания процесса силикатообразования. В этой связи одним из основных факторов, качественно характеризующих процесс химического взаимодействия цеолитовой породы со щелочью, является гомогенизация шихты. Очевидно, что в экструдере этот параметр будет зависеть от числа проходов шихты через гранулирующую решетку, т. е. кратности экструзии. Для этого исследовали влияние кратности экструзии шихты на конечные свойства гранул после вспенивания.

Результаты, приведенные в табл. 1, свидетельствуют о резком снижении насыпной плотности и эффективной теплопроводности гранул при кратности экструзии шихты более 1, однако ее увеличение более 3 невозможно из-за высоких адсорбционных свойств цеолитовой породы. В результате происходит резкое снижение пластичности и ее отвердевание, что вызывает перегрев и аварийную остановку экструдера. Из табл. 1 следует, что оптимальной является двукратная экструзия шихты, так как при трехкратной экструзии достигается одинаковый результат. В этой связи дальнейшие исследования проводили с применением гранулированной пеностеклокерамики, полученной из шихты с оптимальной кратностью экструзии.



Таблица 1. Влияние кратности экструзии на свойства материала

| Кратность экструзии | Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup> | Эффективная теплопроводность, Вт/(м·°C) |
|---------------------|---------------------------------------|-----------------------------------------|
| 1                   | 570                                   | 0,124                                   |
| 2                   | 340                                   | 0,078                                   |
| 3                   | 340                                   | 0,78                                    |
| 4                   | Экструзия невозможна                  |                                         |

Гранулы из цеолитовой породы показаны на рис. 4, а. Средний размер гранулы составляет 0,3 мм. Гранулы имеют окатанную сферическую форму, цвет изменяется от серого до светло-коричневого. С помощью ситового анализа был установлен гранулометрический состав материала. Частные остатки гранул на ситах с размерами ячейки 0,1, 0,315, 0,63 и 1 мм составили 54, 28, 7 и 1 % соответственно. Следовательно, более половины гранул представлено частицами размерами 0,1–0,315 мм, что позволяет рассматривать полученный материал как мелкодисперсный или микрогранулированный.

На рис. 4, б показана электронная микроскопия внутреннего строения гранулы. Скол гранулы характеризуется неупорядоченной пористой структурой, имеющей двухуровневую иерархию. На первом уровне преобладают хаотично распределенные поры со средним размером 20 мкм, часть из которых сообщаются между собой. Поры второго уровня более равномерно распределяются между порами первого уровня, имея более округлую форму и размеры от 0,5 до 8 мкм. Благодаря такой структуре пеностекло-

керамика из цеолитовой породы имеет низкую плотность наряду со сравнительно высокой механической прочностью, что предопределяет применение микрогранулированного материала в качестве наполнителя бетонов специального назначения.

Для обоснования перспективы применения микрогранулированной пеностеклокерамики были изготовлены образцы мелкозернистых бетонов. Их основные свойства были исследованы в сравнении с полыми алюмосиликатными микросферами (табл. 2), которые традиционно применяются в бетонах как облегчающая добавка. К основным недостаткам алюмосиликатных микросфер относится их высокая стоимость, которая может в несколько раз превышать стоимость цеолитовых микрогранул. Строение микросфер, представляющих собой полые пузырьки диаметром 0,03–0,5 мм, также является их существенным недостатком. В отличие от более развитой пористой структуры микрогранулированной пеностеклокерамики (см. рис. 4, б) полые микросферы склонны к разрушению и схлопыванию при высоких нагрузках, которые испытывают бетоны.

Для изготовления образцов применяли портландцемент марки 500. Бетонную смесь литой консистенции помещали в стальные призматические формы размерами 4×4×16 см. Как следует из табл. 2, бетоны на основе полученных микрогранул не уступают по теплопроводности бетонам на традиционном облегчающем наполнителе, имея более высокий предел прочности

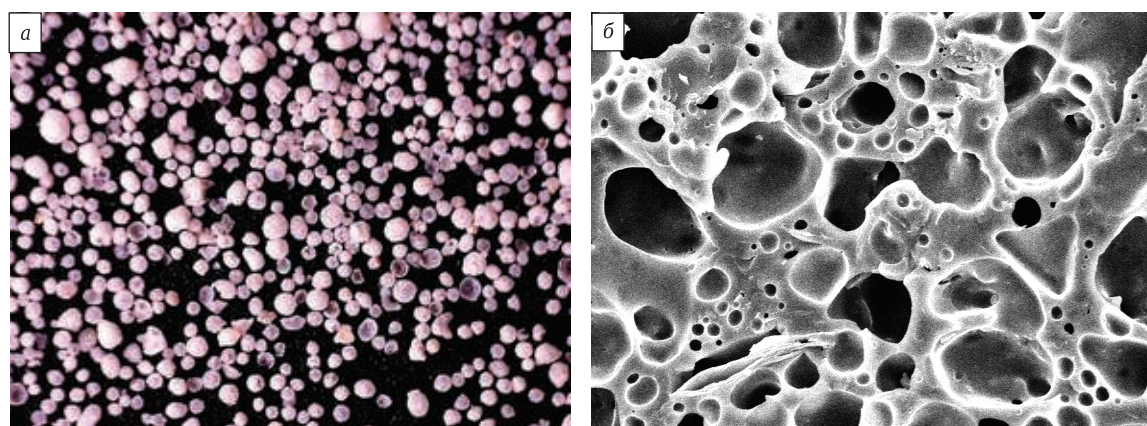


Рис. 4. Микрогранулированная пеностеклокерамика из цеолитовой породы, ×7 (а) и электронная микроскопия внутреннего строения гранулы, ×200 (б)

Таблица 2. Свойства мелкозернистых бетонов с облегчающей добавкой

| Соотношение цемент :<br>: наполнитель           | Плотность бетона,<br>кг/м³ | Предел прочности, МПа |            | Теплопроводность,<br>Вт/(м·°C) |
|-------------------------------------------------|----------------------------|-----------------------|------------|--------------------------------|
|                                                 |                            | при изгибе            | при сжатии |                                |
| Наполнитель — микрогранулы из цеолитовой породы |                            |                       |            |                                |
| 2 : 1                                           | 1290                       | 5,8                   | 21,0       | 0,254                          |
| 1 : 1                                           | 830                        | 1,9                   | 13,2       | 0,196                          |
| Наполнитель — алюмосиликатные микросферы        |                            |                       |            |                                |
| 2 : 1                                           | 1410                       | 4,5                   | 20,2       | 0,262                          |
| 1 : 1                                           | 850                        | 1,5                   | 12,8       | 0,202                          |



при сжатии и изгибе. По-видимому, это объясняется существенной разницей в строении цеолитовых микрогранул (см. рис. 4, б) и микросфер. Таким образом, перспективной сферой применения микрогранул из цеолитовой породы могут стать тампонажные растворы, специальные виды мелкозернистых бетонов для строительства плавучих нефтедобывающих платформ, облегченных железобетонных конструкций и т. п.

Сравнивая результаты исследований с данными других авторов [6], синтезировавших пеностеклокерамику из цеолитовых пород, необходимо отметить преимущества предлагаемого способа синтеза:

механизированное воздействие шнека на сырьевую смесь способствует интенсификации реакции силикатообразования, что в сравнении с известными способами позволяет снизить содержание щелочи в 1,8 раза и существенно удешевить материал;

благодаря объединению процессов смешивания компонентов, интенсификации реакции силикатообразования и грануляции шихты в экструдере достигнуто существенное упрощение синтеза материала.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованная цеолитовая порода имеет широкую перспективу применения для синтеза

микрогранулированной пеностеклокерамики экструзионным методом в удаленных от промышленно развитых регионов Арктических зонах. Достигнуты существенное упрощение процесса и удешевление материала за счет снижения содержания щелочного компонента в сравнении с известными способами синтеза. К преимуществам экструзионного способа относится возможность разделения технологического процесса на две части, что позволяет сконцентрировать выпуск гранулированного полуфабриката вблизи месторождений сырья, а его вспенивание организовать на месте потребления, т. е. вблизи объектов строительства. Учитывая значительную протяженность Арктической зоны России такой подход более рационален и экономически целесообразен в сравнении с транспортировкой легковесных теплоизоляционных материалов на дальние расстояния. В этой связи особую актуальность приобретают мобильные комплексы для вспенивания гранулированного полуфабриката. Например, такой комплекс может быть разработан на базе железнодорожной платформы с применением серийно выпускаемого технологического оборудования, работающего на разных видах жидкого и газообразного топлива.

\*\*\*

*Работа выполнена в рамках темы госзадания: рег. № НИОКТР АААА-А17-117051850061-9.*

## Библиографический список

1. **Смирнова, О. О.** Формирование опорных зон в Арктике: методология и практика / О. О. Смирнова, С. А. Лунина, Е. В. Кудряшова [и др.] // Арктика и Север. — 2016. — № 25. — С. 148–157.
2. **Нестеров, И. И.** Западно-Сибирская провинция кремнисто-опаловых пород / И. И. Нестеров, П. П. Генералов, Л. Л. Подсосова // Советская геология. — 1984. — № 3. — С. 3–10.
3. **Yatsenko, E. A.** Peculiarities of foam glass synthesis from natural silica-containing raw materials / E. A. Yatsenko, B. M. Goltsman, L. V. Klimova, L. A. Yatsenko // J. Therm. Anal. Calorim. — 2020. — Vol. 142. — P. 119–127.
4. **Goltsman, B. M.** Production of foam glass materials from silicate raw materials by hydrate mechanism / B. M. Goltsman, L. A. Yatsenko, N. S. Goltsman // Solid State Phenomena. — 2020. — Vol. 299. — P. 293–298.
5. **Erofeev, V. T.** Biostable silicic rock-based glass ceramic foams / V. T. Erofeev, A. I. Rodin, A. S. Kravchuk [et al.] // Magazine of Civil Engineering. — 2018. — Vol. 84, № 8. — P. 48–56.
6. **Kazantseva, L. K.** Optimization of porous heat-insulating ceramics manufacturing from zeolitic rocks /

*L. K. Kazantseva, S. V. Rashchenko // Ceram. Int. — 2016. — Vol. 42, № 16. — P. 19250–19256.*

7. **Ivanov, K. S.** Preparation and properties of foam glass-ceramic from diatomite / K. S. Ivanov // Journal Wuhan University of Technology, Mater. Sci. Ed. — 2018. — Vol. 33, № 2. — P. 273–277.

8. **Ivanov, K. S.** Granulated foam-glass ceramics for ground protection against freezing / K. S. Ivanov // Magazine of Civil Engineering. — 2018. — № 3. — P. 95–102.

9. **Колодезников, К. Е.** Цеолитоносные провинции востока Сибирской платформы / К. Е. Колодезников. — Новосибирск : Наука, 2003. — 204 с.

10. **ГОСТ 9758–2012.** Заполнители пористые неорганические для строительных работ. Методы испытаний. — М. : Стандартинформ, 2014. — 84 с.

11. **ГОСТ 7076–99.** Материалы и изделия строительные. Метод определения теплопроводности и термического сопротивления при стационарном тепловом режиме. — М. : Стандартинформ, 2000. — 24 с. ■

*Получено 22.12.20  
© К. С. Иванов, 2021 г.*

К. т. н. **В. А. Кукарцев**<sup>1</sup> (✉), к. т. н. **А. К. Абкарян**<sup>1</sup>, к. т. н. **В. И. Темных**<sup>1</sup>,  
к. т. н. **В. В. Кукарцев**<sup>1,2</sup>, к. т. н. **В. С. Тынченко**<sup>1,2</sup>, к. э. н. **А. В. Кукарцев**<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

<sup>2</sup> ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнева», г. Красноярск, Россия

УДК 544.223:666.363.3.046.4].017:548.734

## ИЗМЕНЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ ПЕРВОУРАЛЬСКОГО КВАРЦИТА ПРИ НАГРЕВЕ ОТ 25 ДО 600 °С

Кварцит является горной магматической осадочной породой, образовавшейся сплавлением кварцевого песка с другими минералами. Объемы его потребления постоянно растут. По этой причине решение вопроса о целесообразности разработки нового месторождения или новой площадки (жилы) существующего месторождения кварцита напрямую зависит от его свойств. Особенно это касается применения кварцита в металлургической отрасли, где он подвергается воздействию высоких температур. Как правило, водопоглощение, открытую пористость и кажущуюся плотность кварцита исследуют при комнатной температуре, макро- и микроструктуру — до и после обжига при 1450 °С с использованием оптических микроскопов, которые позволяют провести также рентгенофазовый анализ.

**Ключевые слова:** кварцит, ячейка кристаллической решетки, межплоскостное расстояние, огнеупорные материалы, объем элементарной ячейки.

### ВВЕДЕНИЕ

**К**варцит является горной породой, которая состоит из нескольких минералов. Основой являются кварцит и примеси в виде корунда, топаза, серицита, талька, полевого шпата, топаза, гематита и алунита. Минеральный состав кварцита преимущественно кварцевый (количество кварца в породе достигает 88–98 %) с содержанием гидроксидов железа (2–3 %), кремния и халцедона (4–5 %).

Технологические свойства кварцита определяются его химическим составом и в еще большей степени структурой и минеральным составом. На сегодняшний день в России разрабатываются следующие месторождения кварцита, используемые для нужд металлургии [1]:

- *месторождение Гора Караульная* (Свердловская обл.) — разработчик Первоуральский динасовый завод;
- *Бобровское месторождение* (Южный Урал, Троицкий район) — разработчик предприятие «Бобровский кварцит»;

- *Антоновское месторождение* (Кемеровская обл.) — разработчик Антоновское рудоуправление (филиал «Кузнецкие ферросплавы»);
- *месторождение Черемшанское* (Бурятия) — разработчик Черемшанский рудник предприятия «Кремний».

К наиболее мощным месторождениям кварцитов относятся Гора Караульная и Бобровское.

Кварциты *месторождения Гора Караульная* представлены большим массивом горы Караульная, имеют кристаллическое строение, размер зерен кварца от 0,05 до 0,2 мм с извилистыми контурами. Зерна плотно соприкасаются между собой; цемент отсутствует. По перерождаемости кварца кварциты относятся к группе с замедленной скоростью перерождения. Применяются для производства динаса на Первоуральском динасовом заводе и в огнеупорных цехах металлургических предприятий Урала, а также в качестве основного материала для изготовления кислой футеровки индукционных печей.

Кварциты *Бобровского месторождения* залегают в виде пласта мощностью более 20 м, в котором широко распространены прожилки жильного белого кварца. Бобровские кварциты — кристаллические, с размерами зерен кварца от 0,03 до 0,34 мм, не содержат аморфного цемента. В кварцитах имеются включения серицита и углистых веществ, придающих породе слоистую структуру. По скорости перерождения кварциты относятся к весьма медленно пере-



В. А. Кукарцев  
E-mail: sarabernar777@mail.ru

рождающимся структурам. Применяются для производства динаса в огнеупорном цехе Магнитогорского металлургического комбината и в качестве огнеупорного материала для изготовления кислой футеровки индукционных тигельных плавильных печей. Кварциты — криптокристаллические, состоят из мельчайших волокон халцедонового кремнезема. Из примесей в заметном количестве присутствуют глинистое вещество и оксиды железа, окрашивающие кварцит в желтоватый цвет.

Кварциты *Антоновского месторождения* отличаются постоянством минерального и химического составов. Содержание кремнезема в них составляет 96–99,5 %, в товарной руде 97,1 %. Применяются в металлургии, при производстве огнеупорных изделий, в том числе динасовых, стекла, керамики, силикосплавов, абразивов, а также при изготовлении фильтров для воды и др. Месторождение разрабатывается открытым способом. Негативным фактором при эксплуатации и использовании руды является повышенная трещиноватость кварцитов, что резко (до 50 %) снижает выход высокоценной товарной руды. Малотрещиноватые плотные кварциты характеризуются низким содержанием железа ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,05–0,15 %).

Кварциты *Черемшанского месторождения* пригодны в качестве сырья для цветной и черной металлургии, в производстве стекла, керамики и в других отраслях. Наиболее эффективно получение из них технического кремния высших марок, карбида кремния, ферросилиция и огнеупорных материалов. Основной потребитель кускового кварцита в настоящее время — предприятие «Кремний» (г. Шелехов Иркутской обл.), входящее в состав Сибирско-Уральской алюминиевой компании. Небольшая часть продукции (15–20 %) отгружается Братскому алюминиевому заводу.

Одна из основных потребителей кислых огнеупорных материалов — металлургия, в которой они применяются в качестве флюса, а также как огнеупорный кислотостойкий материал (динас), в производстве ферросплавов. Кроме того, из кварцитов производят неформованные огнеупоры для футеровки индукционных печей, чугуноплавильных и сталеразливочных ковшей. Химический состав кварцитов приведен в табл. 1.

Объемы потребления кварцита постоянно растут. По этой причине решение вопроса о целесообразности разработки нового месторождения или новой площадки (жила) существующего месторождения кварцита напрямую зависит от его свойств. Особенно это касается применения кварцита в металлургии, где он подвергается воздействию высоких температур. Как правило, водопоглощение, открытую пористость и кажущуюся плотность кварцита исследуют при комнатной температуре, макро- и микрострук-

туру — до и после обжига при температуре 1550 °C с использованием оптических микроскопов. Наименее изучены изменения, происходящие в кварците, при его нагреве от 25 до 600 °C. При исследованиях кварцита используется диаграмма С. Н. Феннера (рис. 1) [2]. На основании этой диаграммы считалось, что изменения, происходящие в кварците при его нагреве до 870 °C, незначительны и на технологию его дальнейшего использования не влияют. Это было отмечено также в последующих публикациях [3, 4].

В настоящей работе исследовали изменения в кристаллической ячейке кварцита (месторождение Гора Караульная) при его нагреве от 25 до 600 °C с использованием рентгенофазового анализа (РФА) [5, 6], обладающего рядом преимуществ по сравнению с другими методами исследований. С его применением можно исследовать фазовый состав непосредственно в конкретных условиях (температура, давление, газовая среда), а также получить по дифрактограмме материала наряду с данными о его фазовом составе структурные характеристики отдельных фаз; последнее имеет особое значение, так как позволяет получать разностороннюю информацию из одной дифракционной картины. Другие дифракционные методы (электронография, нейтронография) в силу своей специфики не могут быть массовыми; в отдельных случаях они могут только дополнять данные РФА и больше используются как структурные методы.

Для исследований использовали дифрактометр D8 ADVANCE (Bruker, Германия) с фокусировкой по Брэггу – Брентано, с высокотемпературной камерой НТК 16, с рентгеновской трубкой с медным анодом. Регистрацию дифракционного спектра осуществляли с помощью высокоскоростного позиционно-чувствительного детектора VANTEC-1. Съемку проводили при  $2\theta = 10\div 90$  град с шагом 0,007 град [7]. Исследовали средние значения параметров решетки кварцита: межплоскостное расстояние  $d_{\text{ср}}$ , объем элементарной ячейки  $V_{\text{ср}}$ , плотность элементарной ячейки  $D_{\text{ср}}$ , молекулярную массу  $M_{\text{ср}}$ . Результаты исследований приведены в табл. 2; все

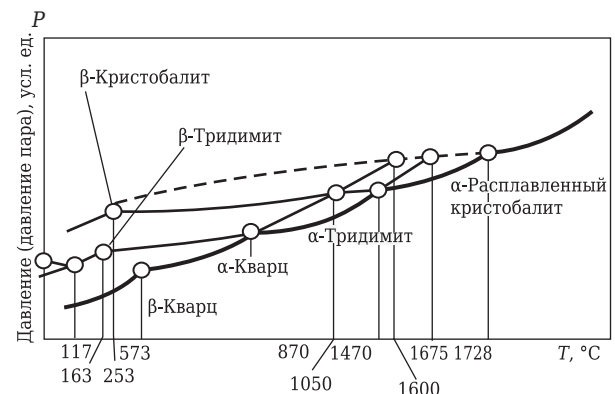


Рис. 1. Диаграмма однокомпонентной системы  $\text{SiO}_2$  [2]



Таблица 1. Химический состав разработанных месторождений кварцита, используемого в промышленности России, %

| Месторождение   | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO      | MgO       | TiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> |
|-----------------|------------------|--------------------------------|----------|-----------|------------------|--------------------------------|-------------------------------|
| Гора Караульная | 99,0–99,4        | 0,5–0,86                       | 0,01–0,3 | 0,01–0,02 | 0,01–0,09        | 0,15–0,4                       | 0,015–0,025                   |
| Бобровское      | 98,7             | 0,02                           | 0,16     | –         | –                | 0,78                           | –                             |
| Антоновское     | 98,4             | 0,53                           | 0,45     | 0,6       | 0,025            | 0,45                           | 0,008                         |
| Черемшанское    | 99,3             | 0,3                            | 0,6      | 0,3       | 0,06             | 0,55                           | 0,02                          |

данные получены из дифрактограмм и карточек ячеек кварцита.

На рис. 2, а, б показаны дифрактограмма кварцита при 25 °С и фрагменты карточек ячеек кварцита. Судя по дифрактограмме (см. рис. 2, а), кварцит состоит из ячеек, характеризующихся карточками 012–0708 и 070–7344. Фрагменты ячеек (см. рис. 2, б) показывают, что ячейка 012–0708 имеет следующие параметры:  $a = b = 4,994 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,438 \text{ \AA}$ ,  $M = 60,08 \text{ г/моль}$ ,  $V = 117,45 \text{ \AA}^3$  и  $D_x = 2,548 \text{ г/см}^3$ , а ячейка 070–7344 —  $a = b = 4,91458 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,40649 \text{ \AA}$ ,  $M = 60,08 \text{ г/моль}$ ,  $V = 113,09 \text{ \AA}^3$  и  $D_x = 2,647 \text{ г/см}^3$  ( $D_x$  — плотность элементарной ячейки).

При 70 °С решетка также состоит из двух разновидностей ячеек кварцита (карточка 012–0708 68,4 %, карточка 070–7344 31,6 %), при 100 °С продолжает меняться содержание ячеек,

характеризующихся теми же карточками (карточка 012–0708 66,9 %, карточка 070–7344 33,1 %), при 120 °С содержание ячеек, характеризующихся карточкой 012–0708, составляет 68,35 %, а карточкой 070–344 31,65 %. Нагрев кварцита до 130 °С приводит к увеличению содержания ячеек, характеризующихся карточкой 012–0708, до 69,39 %, а карточкой 070–7344 до 30,61 %. Характеристики решетки кварцита при нагреве при 25, 70, 100, 120 и 130 °С приведены в табл. 2.

При 200 °С содержание ячеек, характеризующихся карточкой 012–0708, составляет 4,75 %, а карточкой 070–7344 10,3 %. Появляются ячейки, характеризующиеся карточкой 083–2187 в количестве 74,84 % и карточкой 071–0911 с  $M = 59,4 \text{ г/моль}$  в количестве 10,11 %. Характеристики решетки приведены в табл. 2. Дифрактограмма кварцита при 200 °С и фрагменты карто-

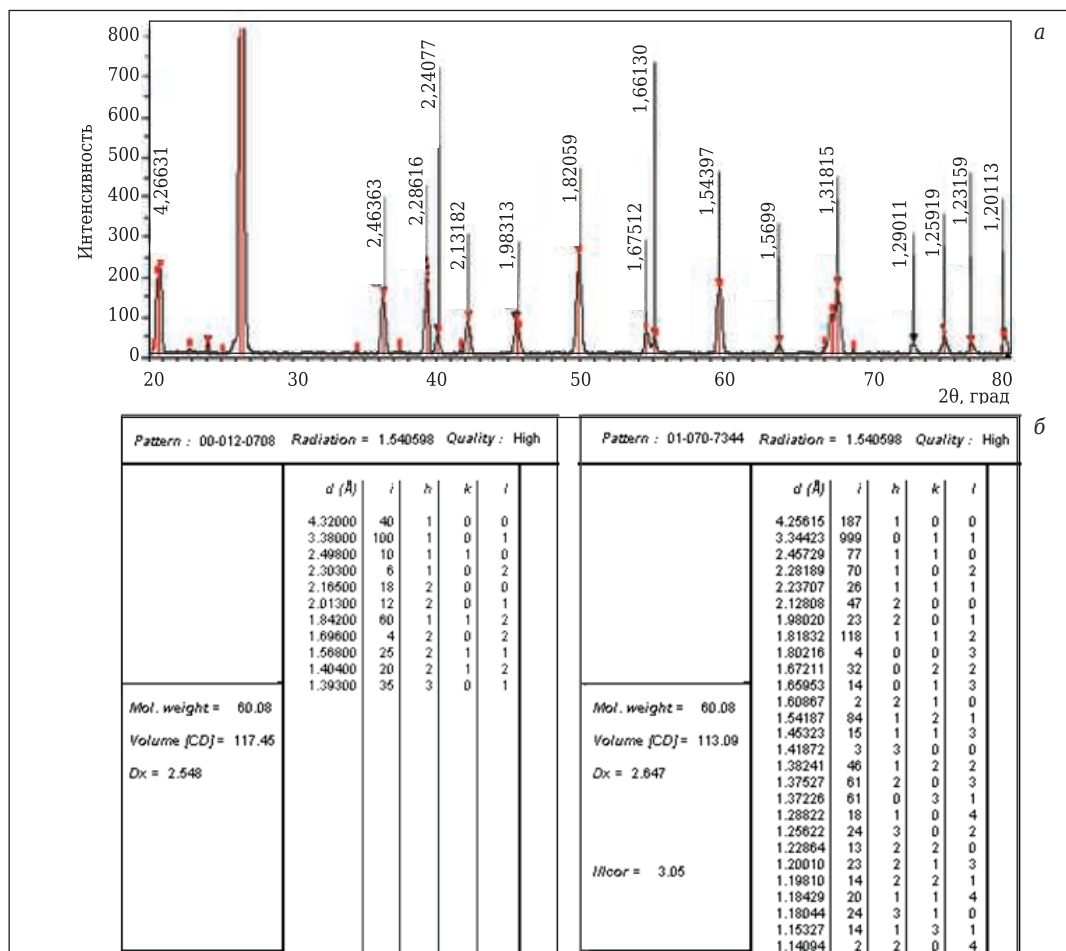


Рис. 2. Дифрактограмма кварцита при 25 °С (а) и фрагменты карточек ячеек кварцита 012–0708 и 070–7344 (б)

Таблица 2. Изменения параметров решетки кварцита при нагреве от 25 до 600 °С

| Параметр решетки*              | Значение параметра при температуре, °С |         |         |         |         |         |         |         |
|--------------------------------|----------------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
|                                | 25                                     | 70      | 100     | 120     | 130     | 200     | 400     | 600     |
| $d_{\text{ср}}, \text{\AA}$    | 2,6763 [8]                             | 2,77037 | 2,82132 | 2,84001 | 2,85237 | 2,90864 | 2,98305 | 2,9888  |
|                                | –                                      | (3,5)   | (5,6)   | (6,1)   | (6,6)   | (8,68)  | (11,5)  | (11,68) |
| $V_{\text{ср}}, \text{\AA}^3$  | 115,4                                  | 116,074 | 116,007 | 116,07  | 116,11  | 116,55  | 116,82  | 118,53  |
|                                | –                                      | (0,58)  | (0,52)  | (0,58)  | (0,61)  | (0,99)  | (1,23)  | (2,7)   |
| $D_{\text{ср}}, \text{г/см}^3$ | 2,590                                  | 2,579   | 2,581   | 2,5794  | 2,578   | 2,5523  | 2,547   | 2,2394  |
|                                | –                                      | (0,43)  | (0,45)  | (0,46)  | (0,47)  | (1,5)   | (1,69)  | (15,66) |
| $M_{\text{ср}}, \text{г/моль}$ | 60,08                                  | 60,08   | 60,08   | 60,08   | 60,08   | 59,4    | 59,2    | 53,9    |
|                                | –                                      | –       | –       | –       | –       | (1,15)  | (1,49)  | (11,47) |

\*В скобках указано изменение параметра в %.

чек показаны на рис. 3, а, б. Из дифрактограммы (см. рис. 3, а) видно, что в решетке появилась ячейка 083–2187, характеризующаяся следующими параметрами:  $a = b = 4,9650 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,4340 \text{ \AA}$ ,  $M = 60,08 \text{ г/моль}$ ,  $V = 115,79 \text{ \AA}^3$  и  $D_x = 2,585 \text{ г/см}^3$ , и ячейка 01–071–0911 с параметрами  $a = b = 5,0000 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,4900 \text{ \AA}$ ,  $M = 52,87 \text{ г/моль}$ ,  $V = 118,86 \text{ \AA}^3$  и  $D_x = 2,216 \text{ г/см}^3$ .

Нагрев кварцита до 400 °С приводит к изменению содержания ячеек, характеризующихся карточкой 012–0708 до 6,75 % и карточкой 070–7344 до 14,73 %. Появляются ячейки, характеризующиеся карточкой 074–1811 в количестве 66,41 % и карточкой 071–0911 с  $M = 52,87 \text{ г/моль}$

в количестве 12,11 %; остальные характеристики решетки приведены в табл. 2. Дифрактограмма кварцита при 400 °С и фрагмент карточки показаны на рис. 4, а, б. На дифрактограмме (см. рис. 4, а) фиксируется появление новой ячейки 074–1811 с параметрами:  $a = b = 4,9650 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,4240 \text{ \AA}$ ,  $M = 60,08 \text{ г/моль}$ ,  $V = 115,79 \text{ \AA}^3$  и  $D_x = 2,585 \text{ г/см}^3$ .

При 600 °С содержание ячеек, характеризующихся карточкой 012–0708, составило 8,8 %, карточкой 083–2187 6,5 %, карточкой 071–0911 с  $M = 52,87 \text{ г/моль}$  в количестве 84,7 %. Решетка имеет характеристики, приведенные в табл. 2. Дифрактограмма (рис. 5) показывает значительное уве-

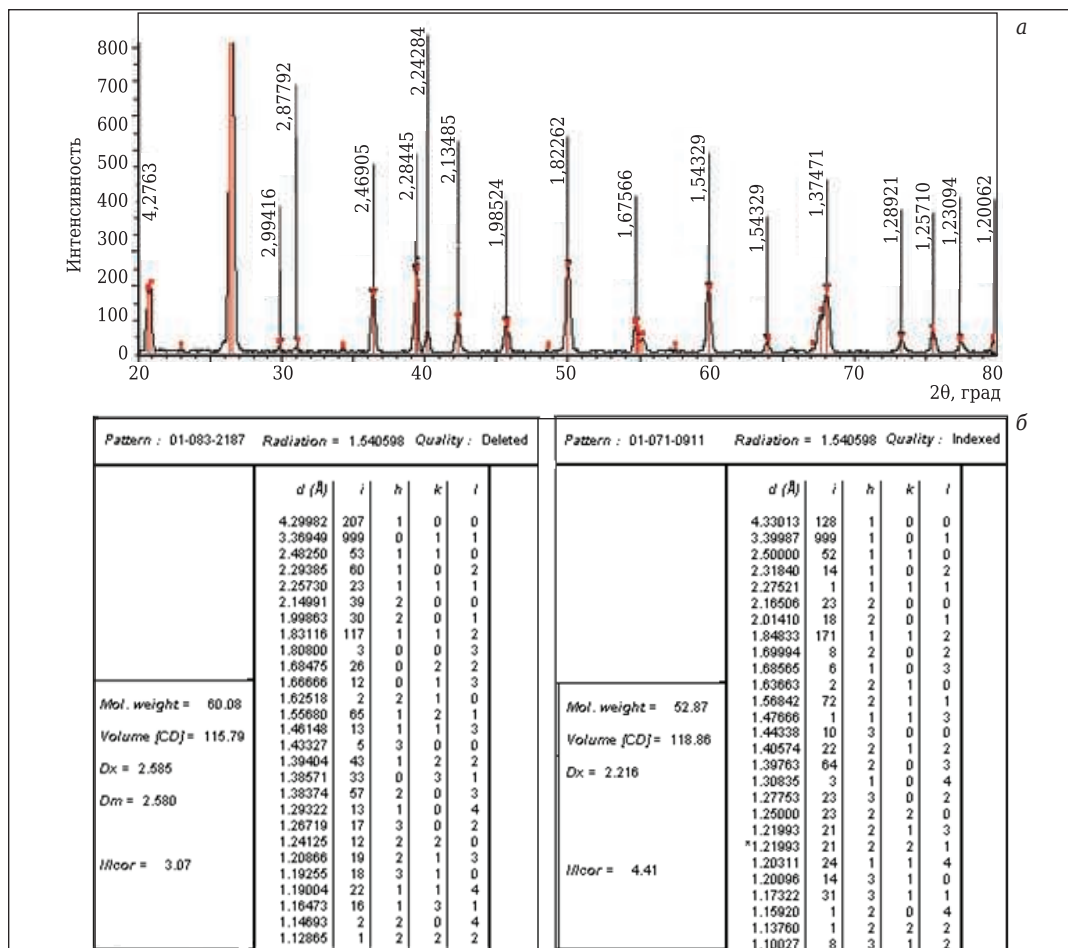


Рис. 3. Дифрактограмма кварцита при 200 °С (а) и фрагменты карточек ячеек кварцита 083–2187 и 071–0911 (б)

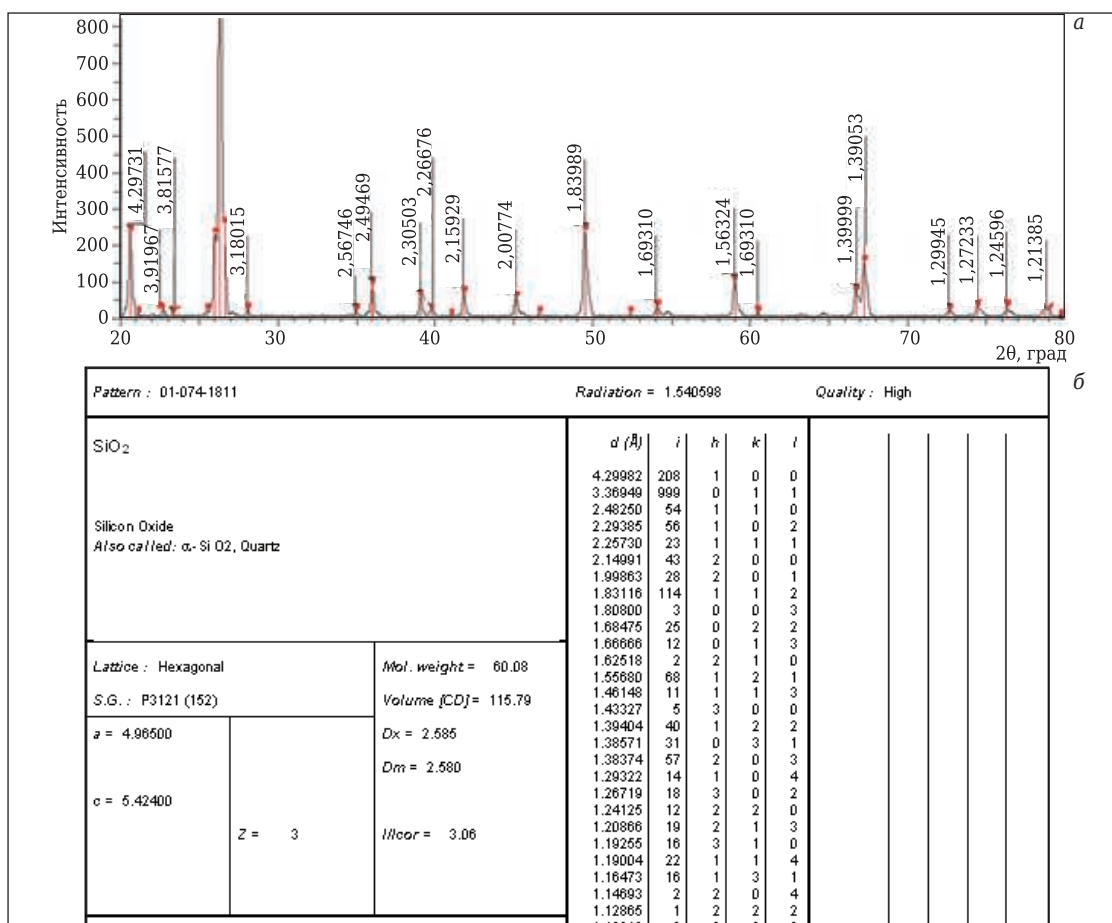


Рис. 4. Дифрактограмма кварцита при 400 °С (а) и фрагмент карточки ячеек кварцита 074–1811 (б)

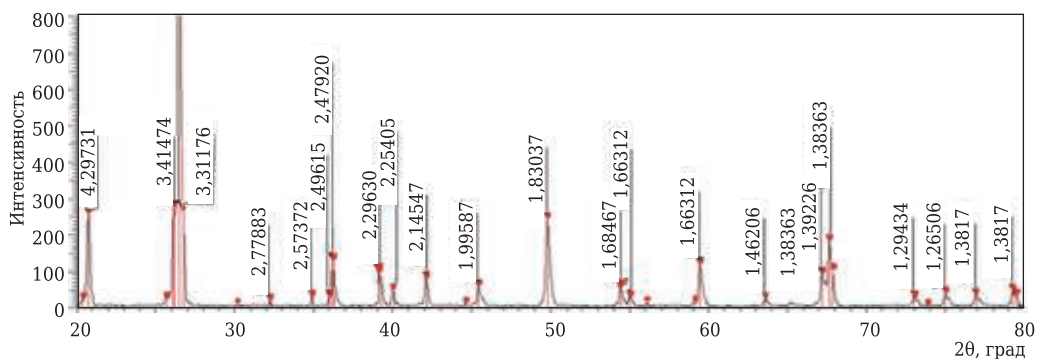


Рис. 5. Дифрактограмма кварцита при 600 °С

личение содержания ячеек 071–0911 с  $M = 52,87$  г/моль (84,7 %) и величину  $M_{\text{ср}}$ , равную 53,9 г/моль.

Таким образом, проведенные исследования показали, что при нагреве кварцита от 25 до 600 °С происходят изменения его кристаллической решетки. При этом  $d_{\text{ср}}$  изменяется от 2,6763 при 25 °С до 2,9888 Å при 600 °С. Причем эти изменения наблюдаются уже при 70 °С, а при 400 и 600 °С они практически одинаковы (увеличение составляет соответственно 11,5 и 11,68 %). Кроме того, происходят изменения  $V_{\text{ср}}$  от 115,4 до 118,53 Å<sup>3</sup>; максимальные изменения (2,7 %) наблюдаются при 600 °С.  $D_{\text{ср}}$  уменьшается от 2,590

до 2,2394 г/см<sup>3</sup> (на 15,66 %). Основная причина этих изменений — появление в решетке кварцита ячеек 071–0911 с  $M_{\text{ср}} = 52,87$  г/моль.

Знание всех этих процессов, а также предварительные исследования новых месторождений (или жил) имеют большое значение для разработки технологии сушки кварцита [8, 9] при его подготовке к дальнейшему использованию.

#### Библиографический список

1. Обзор рынка технического кремния в СНГ. — 6-е изд., доп. и перераб. — М.: ИнфоМайн (на основе данных CRU, Asian Metal), 2015, сентябрь. — 16 с.



2. **Fenner, C. N.** The various forms of silica and their mutual relations / C. N. Fenner // J. Wash. Acad. Sci. — 1912. — Vol. 2. — P. 471–480.
3. **Thompson, Alan Bruce.** Heat capacities and inversions in tridymite, cristobalite, and tridymite-cristobalite mixed phases / Alan Bruce Thompson, Mechthild Wennemer // American Mineralogist. — 1979. — Vol. 64. — P. 1013–1026.
4. **Wenk, H. R.** Dauphiné twinning and texture memory in polycrystalline quartz. Part 3. Texture memory during phase transformation / H. R. Wenk, N. Barton, M. Bortolotti [et al.] // Physics and Chemistry of Minerals. — 2009. — Vol. 36, № 10. — P. 567–583.
5. **Jung, L.** High purity natural quartz / L. Jung. — Quartz Technology, Inc., New Jersey, 1992. — 550 p.
6. **Benmore, C. J.** A review of high-energy X-ray diffraction from glasses and liquids / C. J. Benmore // ISRN Materials Science. — 2012. — № 11. — P. 1–19. DOI: 10.5402/2012/852905.
7. **Kukartsev, V. A.** Study by X-ray methods of the effect of temperature on crystal lattice interplanar distances of pervoural'sk quartzite used for induction furnace lining / V. A. Kukartsev, A. K. Abkaryan // Refract. Ind. Ceram. — 2014. — Vol. 54, № 5. — P. 413–415.

**Кукарцев, В. А.** Исследование рентгеновскими методами влияния температуры на межплоскостные расстояния кристаллической решетки первоуральского кварцита, используемого для футеровки индукционных печей / В. А. Кукарцев, А. К. Абкарян // Новые огнеупоры. — 2013. — № 10. — С. 44–46.

8. **Kukartsev, V. A.** Effect of the temperature treatment of quartzite on the lining resistance of commercial-frequency induction crucible furnaces / V. A. Kukartsev, V. V. Kukartsev, A. V. Kukartsev // Refract. Ind. Ceram. — 2018. — Vol. 59, № 3. — P. 252–256.

**Кукарцев, В. А.** Влияние температурной обработки кварцита на стойкость футеровки индукционных тигельных печей промышленной частоты / В. А. Кукарцев, В. В. Кукарцев, А. В. Кукарцев // Новые огнеупоры. — 2018. — № 5. — С. 28–33.

9. **Кащеев, И. Д.** Химическая технология огнеупоров / И. Д. Кащеев, К. К. Стрелов, П. С. Мамыкин. — М.: Интернет Инжиниринг, 2007. — 752 с. ■

Получено 06.02.21

© В. А. Кукарцев, А. К. Абкарян,  
В. И. Темных, В. В. Кукарцев,  
В. С. Тынченко, А. В. Кукарцев, 2021 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



[www.Unitecr2021.org](http://www.Unitecr2021.org)

## 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

Д. т. н. **И. Н. Кравченко**<sup>1,2</sup> (✉), к. т. н. **С. В. Карцев**<sup>2</sup>, д. т. н. **С. А. Величко**<sup>3</sup>,  
д. т. н. **Ю. А. Кузнецов**<sup>4</sup>, д. т. н. **А. Г. Пастухов**<sup>5</sup>

<sup>1</sup> ФГБОУ ВО «Российский государственный аграрный университет — МСХА имени К. А. Тимирязева», Москва, Россия

<sup>2</sup> ФГБУН «Институт машиноведения имени А. А. Благонравова Российской академии наук» (ИМАШ РАН), Москва, Россия

<sup>3</sup> ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет имени Н. П. Огарёва», Саранск, Республика Мордовия, Россия

<sup>4</sup> ФГБОУ ВО «Орловский государственный аграрный университет имени Н. В. Парахина», г. Орел, Россия

<sup>5</sup> ФГБОУ ВО «Белгородский государственный аграрный университет имени В. Я. Горина», Белгород, Россия

УДК 621.793/795:621.793.74

## ВЛИЯНИЕ ПОДГОТОВКИ ПОВЕРХНОСТИ ДЕТАЛИ НА ПРОЧНОСТЬ СЦЕПЛЕНИЯ ПОКРЫТИЯ ПРИ ПЛАЗМЕННОМ НАПЫЛЕНИИ

Исследовано влияние подготовки поверхности детали на прочность сцепления покрытия с основой. Предложен новый способ подготовки поверхности для плазменного напыления, позволяющий снизить удельные затраты и трудоемкость восстановления изношенных деталей, а также повысить качество покрытий. Отличительной особенностью предложенного способа является воздействие на обрабатываемую поверхность термоабразивной струи с одновременным нагревом этой поверхности, что обеспечивает высокую прочность сцепления покрытия с поверхностью детали.

**Ключевые слова:** плазменное напыление, прочность сцепления, качество покрытия, струйно-абразивная обработка, термоабразивный инструмент.

### ВВЕДЕНИЕ

**П**одготовка поверхности деталей перед плазменным нанесением покрытий имеет важнейшее значение в активизации процессов образования связей между напыляемыми частицами и основой [1–7]. При этом нестабильность свойств обработанной поверхности является следствием несоблюдения необходимых режимов обработки, что часто приводит к получению покрытий с низкими адгезионными свойствами.

В настоящее время применяют следующие способы подготовки поверхности основы перед нанесением покрытий: струйно-абразивный, механический (накатка, нарезка «рваной резьбы» и т. п.), термический (предварительный подогрев поверхности), химический (избирательное травление), электроискровая обработка

и поверхностное легирование для повышения химической активности основы [8–11]. Наиболее распространенным и перспективным способом является струйно-абразивная обработка [12–16], заключающаяся в воздействии на обрабатываемую поверхность струи твердых частиц, движущихся с высокой скоростью. В результате на поверхности образуется новый микрорельеф с пластически деформированным слоем.

Основными параметрами, определяющими свойства обработанной поверхности детали, являются [17–20]: вид, размер, форма применяемых частиц, их расход на единицу обрабатываемой поверхности, скорость соударения с основой и угол атаки. При струйно-абразивной обработке применяют корунд, стальной порошок, кварцевый песок, чугунную или стальную дробь, «рубленую» дробь или кусочки стальной проволоки диаметром 0,3–1,2 мм, карбид кремния, графит и др. Материал частиц, используемых для подготовки поверхности, выбирают в зависимости от его плотности, твердости, ударной вязкости, размера и формы частиц, а также стоимости. При этом исходят из следующих соображений:



И. Н. Кравченко  
E-mail: kravchenko-in71@yandex.ru

необходимо выбирать такой материал, частицы которого, ударяясь об обрабатываемую поверхность, не разбиваются и не деформируются. Оптимальный размер частиц любого материала должен составлять порядка 350–550 мкм; частицы должны иметь угловатую форму.

При использовании корунда, кварцевого песка и графита следует учитывать их низкую сцепляемость с поверхностью, поскольку часть материала остается на обрабатываемой поверхности из-за содержащихся в нем легко разрушаемых минералов. Энергетические параметры струи абразива, воздействующие на материал детали, можно регулировать изменением диаметра сопла и диаметра инжектора воздуха струйного пистолета, расхода сжатого воздуха, расстояния от среза сопла до обрабатываемой поверхности и длительности обработки [21].

Цель данной работы — оптимизация режимов струйно-абразивной обработки, рекомендуемых при подготовке поверхностей деталей перед плазменным напылением, для получения прочно сцепленных покрытий высокого качества.

## ОБЪЕКТ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследовали способ струйно-абразивной обработки поверхности детали [22] на примере ножа колодезного бура (рис. 1). Для подготовки поверхности под плазменное напыление использовали чугунную крошку размерами 60–125 мкм и крошку из карбида кремния размерами 63–100 мкм [23].

Основное воздействие на обрабатываемую деталь оказывает кинетическая энергия частиц. При этом скорость частиц  $V$ , м/с, используемых для струйно-абразивной обработки, определяли из уравнения

$$mV = C_x \frac{\rho V_r^2}{2}, \quad (1)$$

где  $m$  — масса частицы, кг;  $C_x$  — коэффициент гидродинамического сопротивления;  $\rho$  — плотность воздуха, кг/м<sup>3</sup>;  $V_r$  — скорость газа, определяемая в зависимости от давления и диаметра сопла пистолета, м/с.

При исследовании влияния степени наклепа на прочность сцепления покрытий за переменный фактор струйно-абразивной обработки был принят удельный расход абразивного материала [9, 24], т. е. массовый расход  $q$ , г/см<sup>2</sup>, обрабатывающих частиц на единицу обработанной площади, который определяли по эмпирической зависимости

$$q = \frac{3\pi d^2 V \alpha \rho \beta}{4S}, \quad (2)$$

где  $d$  — диаметр сопла струйно-абразивного пистолета, мм;  $V$  — средняя скорость частиц при струйно-абразивной обработке, м/с;  $\alpha$  — коэффициент заполнения струи при струйно-абразивной обработке;  $\rho$  — плотность материала



Рис. 1. Струйно-абразивная обработка перед напылением ножа колодезного бура

частиц, кг/м<sup>3</sup>;  $\beta$  — коэффициент использования частиц;  $S$  — площадь поверхности обрабатываемой детали, м<sup>2</sup>.

Для оценки величины съема материала при струйной обработке образцы размерами 100×100×3 мм изготавливали из стали марки Ст3. Обработку осуществляли термоабразивным инструментом при давлении 0,6 МПа [8, 25, 26]. В качестве абразива использовали крошку карбида кремния. Дистанцию обработки поддерживали постоянной в пределах 100 мм. До и после обработки образцы взвешивали на лабораторных весах, что позволило определить величину съема металла [27, 28].

Для количественной оценки получаемой степени шероховатости применяли способ регистрации профиля обработанной поверхности на диаграммной ленте профилографа-профилометра с последующей обработкой результатов в соответствии с ГОСТ 19300–86 и ГОСТ Р 8.651–2009 по методикам, принятым в машиностроении [29–31]. Профилограф-профилометр использовали для получения калибровочных зависимостей характеристик шероховатости от режимов струйно-абразивной обработки.

При выборе конструкции сопла в соответствии с рекомендациями [32] использовали характеристики работы аппарата струйно-абразивной обработки, приведенные в табл. 1, 2.

Зависимость количества выбрасываемой дроби от диаметра сопла приведена ниже:

|                          |     |      |      |      |      |      |
|--------------------------|-----|------|------|------|------|------|
| Диаметр сопла, мм.....   | 4   | 6    | 8    | 10   | 11   | 12   |
| Количество дроби, кг/ч.. | 560 | 1000 | 1500 | 1900 | 2500 | 3400 |

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Фактическая площадь поверхности после струйно-абразивной обработки определяется как высотой микровыступов, так и их числом. Увеличение высоты микровыступов приводит к росту температуры в контакте, что улучшает теплофизические условия для протекания акти-



Таблица 1. Зависимость расхода сжатого воздуха от диаметра сопла струйного пистолета

| Давление сжатого воздуха, МПа | Расход сжатого воздуха, м³/мин, при диаметре сопла струйного пистолета, мм |      |      |      |      |      |      |      |
|-------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
|                               | 4                                                                          | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    | 10   | 11   |
| 0,5                           | 0,90                                                                       | 1,42 | 2,04 | 2,77 | 3,62 | 4,58 | 5,65 | 6,84 |
| 0,6                           | 1,05                                                                       | 1,62 | 2,32 | 3,16 | 4,12 | 5,22 | 6,44 | 7,99 |

Таблица 2. Зависимость производительности сопла струйного пистолета от его диаметра и давления сжатого воздуха

| Давление сжатого воздуха, МПа | Производительность сопла струйного пистолета, см³/мин, при его диаметре, мм |     |      |      |
|-------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|-----|------|------|
|                               | 5                                                                           | 6   | 8    | 10   |
| 0,4                           | 460                                                                         | 570 | 660  | 810  |
| 0,5                           | 550                                                                         | 660 | 840  | 1000 |
| 0,6                           | 640                                                                         | 800 | 1000 | 1140 |

вационных процессов. Кроме того, увеличение шероховатости поверхности улучшает ее сцепляемость с напыляемым материалом с точки зрения «заклинивания» расплава в микровыступах шероховатости. Увеличение числа пиков повышает суммарную площадь участков приваривания, а также общую площадь контакта напыляемых частиц с материалом детали.

При использовании одного и того же абразивного материала при одном и том же сопле струй-

Таблица 3. Шероховатость  $R_z$  материала основы при скорости частиц абразивного материала 50 м/с

| Диаметр частиц, мм | $R_z$ , мкм, материала основы (твердость $HV$ ) |                 |                 |
|--------------------|-------------------------------------------------|-----------------|-----------------|
|                    | 30Х4Г (350–450)                                 | 18ХГС (220–270) | Г13Н4 (170–230) |
| 0,35               | 27                                              | 31              | 34              |
| 0,70               | 43                                              | 47              | 52              |

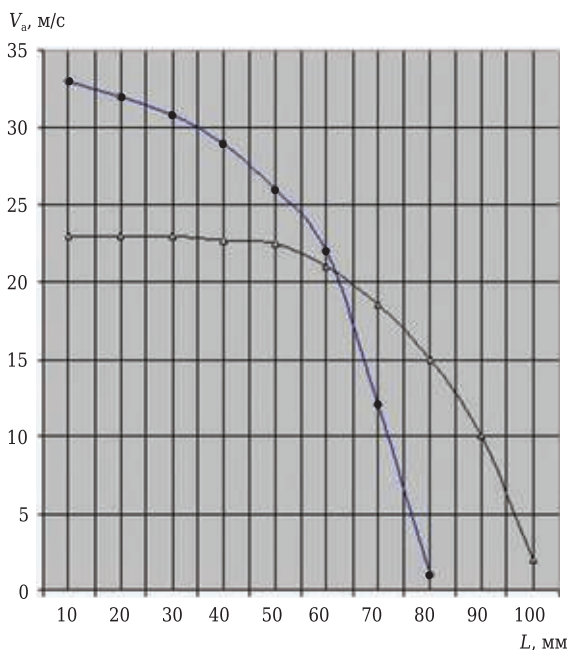


Рис. 2. Зависимость средней скорости частиц абразива  $V_a$  от расстояния до среза сопла струйного пистолета  $L$ : ● — частицы корунда (1,0–1,6 мм); △ — чугунная дробь (0,5–1,0 мм)

ного пистолета с ростом давления сжатого воздуха увеличивается производительность процесса обдувки. С повышением размера частиц абразивного материала производительность обдувки возрастает, однако увеличивается расстояние между выступами или впадинами шероховатой поверхности. Поэтому целесообразно использовать смесь, состоящую из мелких и крупных зерен. При давлении воздуха от 0,4 до 0,6 МПа скорость частиц чугунной крошки диаметром 0,34–0,71 мм изменяется в пределах 40–60 м/с.

Для материалов с разной твердостью влияние режимов обработки на шероховатость поверхностей различное. Шероховатость  $R_z$  при диаметре частиц 0,35 и 0,70 мм приведена в табл. 3, из которой видно, что размер частиц сильно влияет на высоту микронеровностей.

Для заданных расхода воздуха, плотности и размера частиц существует некоторое критическое расстояние от среза сопла струйного пистолета до обрабатываемой поверхности, превышение которого ведет к резкому снижению скорости частиц (рис. 2). Критическое расстояние увеличивается с ростом расхода сжатого воздуха, размеров и плотности частиц. На очень близких расстояниях эффективность обработки уменьшается из-за экранирующего влияния отраженных от поверхности сжатого воздуха и частиц. При разных расстояниях от сопла струйного пистолета до обрабатываемой поверхности шероховатость при общем возрастании изменяется по-разному, что указывает на необходимость экспериментального подбора расстояния в каждом конкретном случае.

С увеличением продолжительности обработки шероховатость основы изменяется незначительно, а степень наклепа растет пропорционально длительности обработки вплоть до насыщения.

Прочность сцепления покрытия с основой при увеличении удельного расхода абразивного материала (степени наклепа) значительно возрастает (рис. 3), несмотря на некоторое снижение шероховатости поверхности основы. На наш взгляд, прирост прочности сцепления наклепанных образцов следует отнести на счет образования межзатомных связей. Некоторое снижение прочности сцепления при стабилизации степени наклепа можно объяснить тем, что деформированный слой полностью отдает ту часть энергии, которая идет на межзатомные связи, и поступление энергии прекращается, а уменьшение шероховатости приводит к снижению прочности сцепления. Увеличение удель-

ного расхода абразивного материала приводит к росту прочности сцепления покрытий.

Влияние диаметра и скорости частиц на глубину и степень наклепа основы (табл. 4) показывает, что глубина наклепанного слоя  $L$  зависит от тех же факторов, что и шероховатость поверхности, и может быть приближенно оценена эмпирической зависимостью вида

$$L = \gamma \cdot Rz, \quad (3)$$

где  $\gamma$  — коэффициент, зависящий от формы частиц абразива и свойств обрабатываемой поверхности ( $\gamma = 4,2$ ).

Из табл. 3, 4 видно, что для получения оптимальных параметров основы ( $Rz$ ,  $L$ ,  $\eta$ ) обработку материалов основы твердостью 170–230 HB необходимо вести частицами диаметром до 0,7 мм, а основы твердостью 350–450 HB — частицами диаметром 0,7–1,2 мм.

При определении изменения прочности сцепления покрытия с основой в зависимости от технологических факторов процесса напыления возникает необходимость получения заданного уровня шероховатости поверхности, предназначенной под плазменное напыление. Рассматриваемые характеристики шероховатости (высота и количество микровыступов) довольно просто регулируются, поскольку определяются в основном размером абразивных зерен и длительностью обработки. Профилограммы образцов, имеющих разную степень шероховатости, показаны на рис. 4.

На рис. 5, 6 показаны результаты, полученные после обработки диаграмм профилографа-профилометра. Общие данные об изменении характеристик шероховатости образцов из стали Ст3 в зависимости от режимов струйно-абразивной обработки показаны в табл. 5. Следует отметить, что величина  $n$ , полученная с помощью измерений на профилографе-профилометре, возможно, будет несколько меньше действительного количества пиков, поскольку наиболее мелкие пики и провалы не регистрируются. Однако

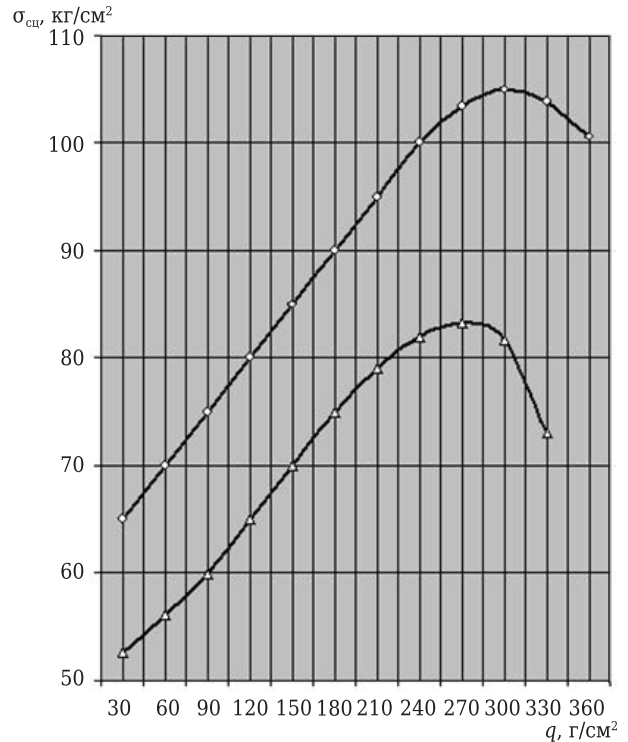


Рис. 3. Зависимость прочности сцепления  $\sigma_{сц}$  от удельного расхода абразивного материала  $q$ :  $\circ$  — основа 30X4Г;  $\triangle$  — основа Г13Н4

для качественных сравнений полученная величина  $n$  имеет определенный интерес. Для обоих видов обрабатываемого материала  $n$  умень-

Таблица 4. Влияние диаметра и скорости частиц на глубину  $L$  и степень наклепа  $\eta$

| Диаметр частиц, мм | Скорость частиц, м/с     |                  |                  |                  |                  |                  |
|--------------------|--------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
|                    | 50                       | 55               | 50               | 55               | 50               | 55               |
|                    | при твердости основы, HB |                  |                  |                  |                  |                  |
|                    | 350–450                  |                  | 220–270          |                  | 170–230          |                  |
| 0,35               | $L = 112$<br>мкм         | $L = 120$<br>мкм | $L = 126$<br>мкм | $L = 138$<br>мкм | $L = 137$<br>мкм | $L = 150$<br>мкм |
|                    | $\eta = 43\%$            | $\eta = 47\%$    | $\eta = 20\%$    | $\eta = 24\%$    | $\eta = 15\%$    | $\eta = 17\%$    |
| 0,70               | $L = 180$<br>мкм         | $L = 200$<br>мкм | $L = 214$<br>мкм | $L = 222$<br>мкм | $L = 237$<br>мкм | $L = 247$<br>мкм |
|                    | $\eta = 52\%$            | $\eta = 57\%$    | $\eta = 30\%$    | $\eta = 32\%$    | $\eta = 24\%$    | $\eta = 26\%$    |

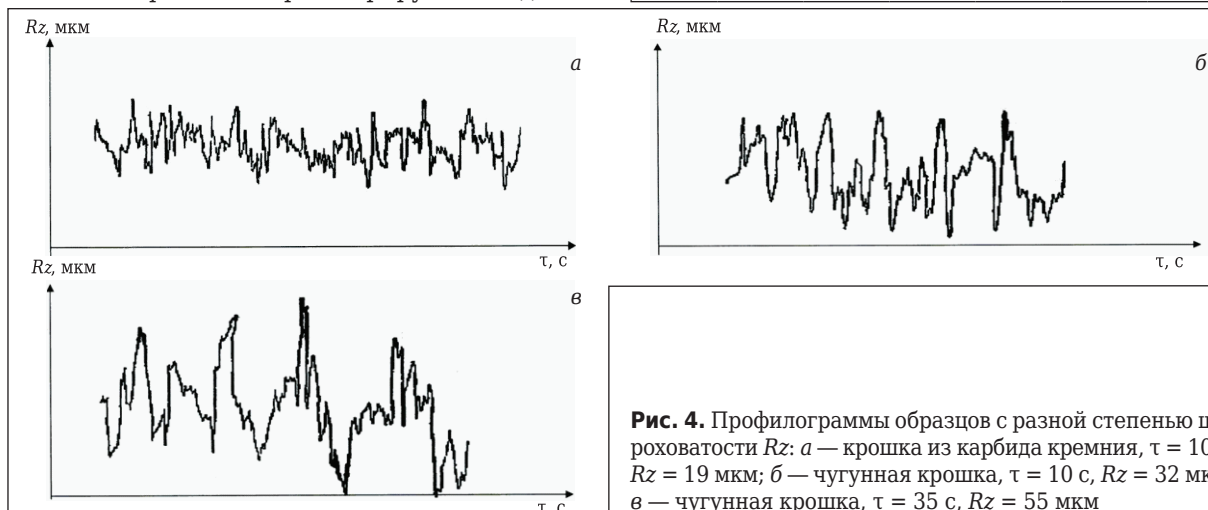
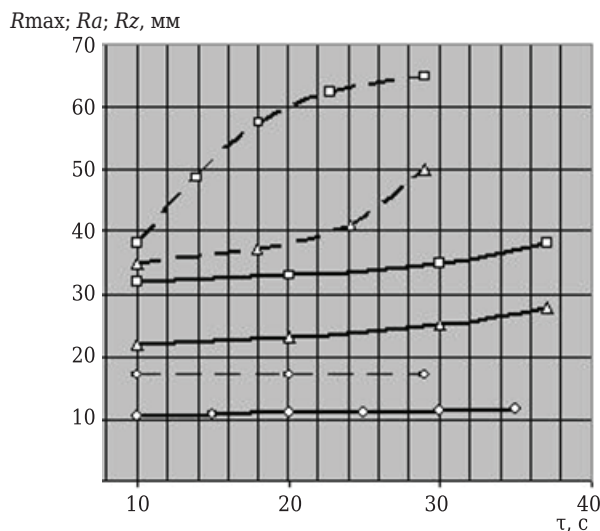
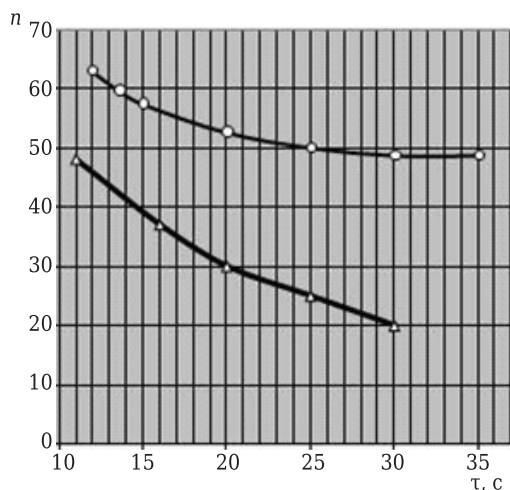


Рис. 4. Профилограммы образцов с разной степенью шероховатости  $Rz$ : а — крошка из карбида кремния,  $\tau = 10$  с,  $Rz = 19$  мкм; б — чугунная крошка,  $\tau = 10$  с,  $Rz = 32$  мкм; в — чугунная крошка,  $\tau = 35$  с,  $Rz = 55$  мкм

шается с увеличением  $\tau$  (см. рис. 6). Видно, что при использовании чугунной крошки значение  $n$  изменяется в 1,8 раза интенсивнее, чем при обработке крошкой из карбида кремния. При этом после 30 с обработки крошкой из карбида кремния значение  $n$  выходит на некоторый постоянный уровень, чего не наблюдается при обработке чугунной крошкой.



**Рис. 5.** Зависимости  $Rz$  поверхности от длительности струйно-абразивной обработки  $\tau$  и вида обрабатываемого материала:  $\bigcirc$  —  $Ra$ ;  $\triangle$  —  $Rz$ ;  $\square$  —  $Rmax$ ; ---- — чугунная крошка; — — крошка из карбида кремния



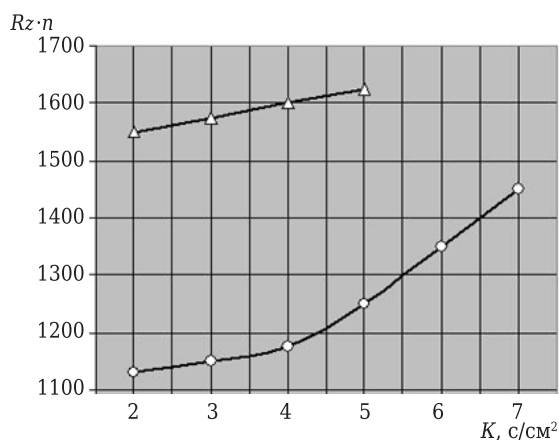
**Рис. 6.** Зависимость  $n$  на длине 2,5 мм от  $\tau$  и вида обрабатываемого материала:  $\bigcirc$  — чугунная крошка;  $\triangle$  — крошка из карбида кремния

Для удобства сравнения развитости профиля, получаемого при обработке поверхностей разной площади, введем коэффициент интенсивности обработки  $K$ , величина которого характеризует длительность обработки единицы площади рабочей поверхности.

Одновременно с сокращением  $n$  при увеличении  $\tau$  шероховатость поверхности возрастает, что характеризуется повышением степени пластической деформации обрабатываемой поверхности. При значительном увеличении  $\tau$ , когда  $K$  более 60 с, кривые зависимости  $Rz$  от  $\tau$  имеют минимальные значения (см. рис. 4). Это можно объяснить появлением наклепа и уносом материала с поверхности при длительном воздействии струи абразива.

Фактическая площадь поверхности образца после струйно-абразивной обработки, которая, как мы предполагаем, более обоснованно характеризуется функцией  $Rz \cdot n$ , монотонно возрастает с увеличением  $\tau$  и размера абразивных зерен. При этом темп ее роста при использовании чугунной крошки гораздо ниже, чем при использовании крошки из карбида кремния (рис. 7).

Из табл. 5 следует, что это обусловлено резким сокращением  $n$  (более чем в 1,5 раза) при определенном росте высоты микровыступов. При более высоких значениях  $K$  произойдет некоторая стабилизация значений функции  $Rz \cdot n$ , т. е. стабилизация фактической площади поверхности под напыление.

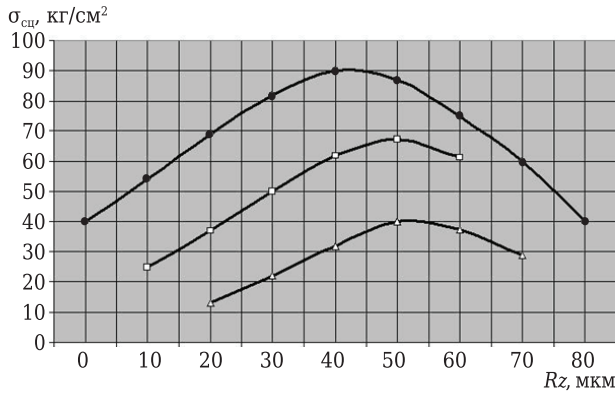


**Рис. 7.** Зависимость фактической площади поверхности под напыление  $Rz \cdot n$  от  $K$ :  $\triangle$  — чугунная крошка;  $\bigcirc$  — крошка из карбида кремния

**Таблица 5. Характеристики шероховатости поверхности образцов из конструкционной стали в зависимости от режимов струйно-абразивной обработки**

| Материал абразива         | $\tau$ , с | $Ra$ , мкм | $Rmax$ , мкм | $Rz$ , мкм | $n$ | $Rz \cdot n$ |
|---------------------------|------------|------------|--------------|------------|-----|--------------|
| Крошка из карбида кремния | 10         | 4,7        | 23           | 19         | 59  | 1103         |
|                           | 25         | 5,4        | 29           | 22         | 52  | 1165         |
|                           | 40         | 5,9        | 34           | 29         | 50  | 1460         |
| Чугунная крошка           | 10         | 8,8        | 35           | 32         | 48  | 1535         |
|                           | 20         | 9,2        | 56           | 37         | 34  | 1258         |
|                           | 30         | 9,5        | 71           | 51         | 31  | 1593         |





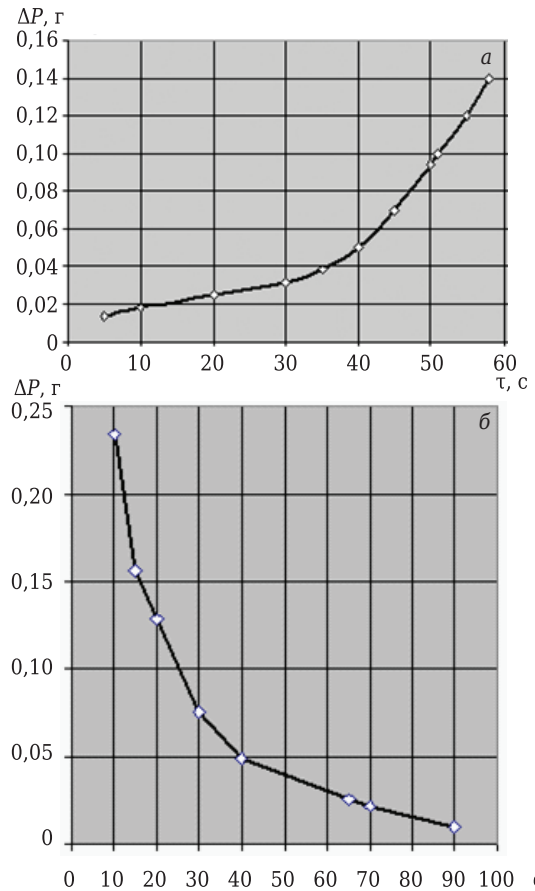
**Рис. 8.** Зависимость прочности сцепления  $\sigma_{сц}$  покрытия с основой от  $Rz$  поверхности (Ст3): ● — сплав на основе хрома; □ — сплав на основе никеля; △ — сплав на основе железа

Такой подход позволяет объяснить экстремальный характер зависимостей, показанных на рис. 8. Возрастание прочности сцепления происходит в результате увеличения площади фактического контакта поверхности образца с покрытием и, следовательно, от числа единичных связей между ними. С увеличением  $\tau$  наряду с ростом  $Rz$  поверхности образцов число пиков  $n$  на поверхности сокращается, при этом на данном этапе величина второй функции ( $n$ ) превалирует над первой ( $Rz$ ), что приводит к сокращению фактической площади поверхности. Отсюда следует наблюдаемое снижение прочности сцепления покрытия с основой.

При абразивно-струйной обработке струя абразива направляется нормально к обрабатываемой поверхности, что дает минимум съема материала детали [27] и позволяет не принимать во внимание изменение размеров детали. При изменении угла обработки утонение настолько возрастает, что пренебрежение учетом съема материала детали приводит к браку. Поэтому при малых углах обработки необходимо давать припуск на обработку.

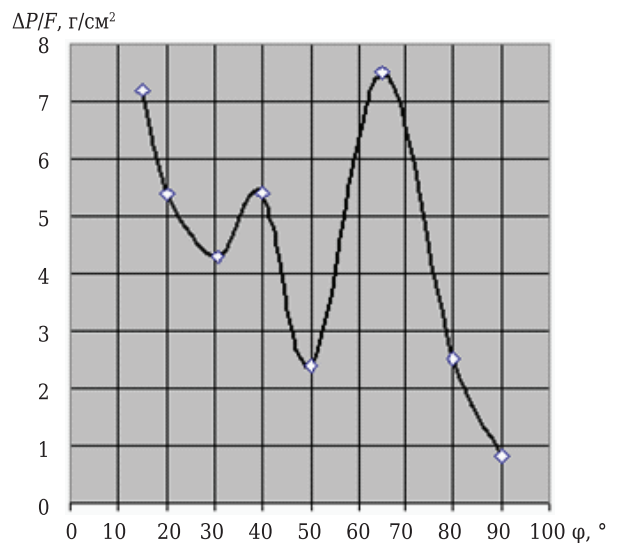
На рис. 9, а показана кривая съема металла от  $\tau$  при угле наклона струи абразива к поверхности образца  $\varphi = 45^\circ$ . При обработке более 40 с резко возрастает интенсивность съема металла, что можно объяснить возникновением наклепа поверхности образцов. Это ведет к уменьшению вязкости, и поверхность становится более хрупкой и податливой для съема металла. Следовательно, обработку единицы площади детали целесообразно вести не более 40 с.

Результаты исследований влияния угла струйной обработки отчетливо показывают (рис. 9, б), что при углах от 35 до 45° наблюдается заметное снижение съема материала. Это дает возможность рекомендовать их при обработке на малых углах. При уменьшении угла струйной обработки пятно обработки вытягивается и приобретает форму эллипса. Площадь пятна обработки при этом увеличивается.



**Рис. 9.** Зависимости съема металла  $\Delta P$  от  $\tau$  при  $\varphi = 45^\circ$  (а) и от угла струйной обработки  $\varphi$  при  $\tau = 60$  с (б)

На рис. 10 показана зависимость средней величины съема металла по поверхности пятна обработки детали с единицы площади  $\Delta P/F$  от угла  $\varphi$ . Наиболее опасным с точки зрения съема металла является угол  $\varphi = 65^\circ$ , при котором съем металла по сравнению с углом  $\varphi = 90^\circ$  возрастает более чем в 8 раз.



**Рис. 10.** Зависимость  $\Delta P/F$  от угла  $\varphi$

Следует отметить, что нанесение покрытия следует производить непосредственно после обработки поверхности. При этом перерыв по возможности должен быть минимальным и не превышать 2 ч, так как длительная выдержка активированной поверхности сопровождается активным ее окислением, снижающим прочность сцепления покрытия с основой.

Для основы и разных типов покрытий необходимо экспериментально выбирать и оптимизировать способ подготовки поверхности для напыления. Кроме того, при оценке влияния характеристик поверхности на прочность сцепления с покрытием следует учитывать возможные механизмы сцепления.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные экспериментальные исследования позволяют заключить, что для подготовки

поверхности детали под плазменное напыление рациональным способом является абразивная обработка термоабразивным инструментом.

Для получения прочно сцепленных покрытий при упрочнении и восстановлении изношенных деталей плазменным напылением рекомендованы следующие режимы абразивно-струйной обработки поверхностей: дистанция от сопла струйного пистолета до обрабатываемой поверхности 35–40 мм, продолжительность обработки единицы площади поверхности детали не более 40 с, угол наклона струйного пистолета по отношению к поверхности детали 40–45°.

Для достижения оптимальных параметров основы ( $R_z$ ,  $L$ ,  $\eta$ ) струйно-абразивную обработку материалов твердостью 170–230 *HV* необходимо проводить абразивными частицами диаметром до 0,7 мм, а материалов твердостью 350–450 *HV* — частицами диаметром 0,7–1,2 мм.

## Библиографический список

1. **Хасуи, А.** Наплавка и напыление / А. Хасуи, О. Мори-гаки ; под ред. И. С. Степана, Н. Г. Шестеркина ; пер. с яп. В. Н. Попова. — М. : Машиностроение, 1985. — 240 с.
2. **Сидоров, А. И.** Восстановление деталей напылением и наплавкой / А. И. Сидоров. — М. : Машиностроение, 1987. — 192 с.
3. **Кудинов, В. В.** Нанесение покрытий напылением. Теория, технология и оборудование / В. В. Кудинов, Г. В. Бобров. — М. : Металлургия, 1992. — 432 с.
4. **Лашенко, Г. И.** Плазменное упрочнение и напыление / Г. И. Лашенко. — Киев : Экотехнология, 2003. — 64 с.
5. **Соснин, Н. А.** Плазменные технологии : руководство для инженеров / Н. А. Соснин, С. А. Ермаков, П. А. Тополянский. — СПб. : Изд-во Политехн. ун-та, 2008. — 406 с.
6. **Калита, В. И.** Плазменные покрытия с нанокристаллической и аморфной структурой / В. И. Калита, Д. И. Комлев. — М. : Лидер М, 2008. — 388 с.
7. **Кравченко, И. Н.** Ресурсосберегающие плазменные технологии при ремонте перерабатывающего оборудования / И. Н. Кравченко, М. А. Глинский, С. В. Карцев [и др.]. — М. : ИНФРА-М, 2021. — 202 с. DOI: 10.12737/1083289.
8. **Пузряков, А. Ф.** Технологии нанесения защитных и износостойких покрытий повышенной прочности / А. Ф. Пузряков, И. Н. Кравченко, И. К. Соколов [и др.]. — М. : Эко-Пресс, 2013. — 300 с.
9. **Балдаев, Л. Х.** Газотермическое напыление / Л. Х. Балдаев, В. Н. Борисов, В. А. Вахалин [и др.]. — 2-е изд. — М. : Старая Басманная, 2015. — 539 с.
10. **Ковтунов, А. И.** Влияние температуры подогрева основного металла на прочность сцепления покрытия при газопламенном напылении / А. И. Ковтунов, И. С. Нестеренко, Ю. Ю. Юриков // Инновационные внедрения в области технических наук : сб. науч. тр. — М. : Эвенсис, 2018. — С. 12–15.
11. **Шарая, О. А.** Инженерия поверхности упрочненных деталей / О. А. Шарая, А. Г. Пастухов, И. Н.

- Кравченко. — М. : ИНФРА-М, 2020. — 124 с. DOI: 10.12737/1031713.
12. **Проволоцкий, А. Е.** Струйно-абразивная обработка деталей машин / А. Е. Проволоцкий. — Киев : Техника, 1989. — 279 с.
13. **Проволоцкий, А. Е.** Механизация отделки деталей с использованием струйно-абразивной обработки / А. Е. Проволоцкий // Механизация и автоматизация производства. — 1990. — № 5. — С. 7–10.
14. **Баранов, М. Н.** Прочностные показатели обрабатываемого материала при струйно-абразивной обработке / М. Н. Баранов, М. Г. Исупов, Г. П. Исупов // Вестник машиностроения. — 2009. — № 5. — С. 62–66.
15. **Андилахай, А. А.** Теоретические и экспериментальные исследования динамики струйно-абразивной обработки / А. А. Андилахай, Ф. В. Новиков // Вестн. Приазов. гос. техн. ун-та. — 2010. — № 20. — С. 206–212.
16. **Захаров, О. В.** Струйно-абразивная обработка крупногабаритных деталей / О. В. Захаров, Л. В. Худобин, Н. И. Веткасов [и др.] // Вестник машиностроения. — 2016. — № 3. — С. 79–81.
17. **Андилахай, А. А.** Теоретический анализ параметров струйно-абразивной обработки деталей / А. А. Андилахай // Вестн. Нац. техн. ун-та «ХПИ». — 2009. — № 1. — С. 15–22.
18. **Новиков, Ф. В.** Теоретический анализ параметров силовой напряженности струйно-абразивной обработки / Ф. В. Новиков, А. А. Андилахай // Науч. тр. Донецк. нац. техн. ун-та. Сер. Машиностроение и машиноведение. — 2010. — Вып. 7 (166). — С. 46–53.
19. **Ширшов, В. С.** Исследование влияния параметров подготовки поверхности металлоконструкций на прочность сцепления покрытия с основой / В. С. Ширшов // Сварочное производство. — 2012. — № 7. — С. 23–26.
20. **Новиков, Ф. В.** Определение параметров силовой напряженности процессов механической обработки деталей из цветных металлов / Ф. В. Новиков, А. А. Андилахай, О. С. Кленов // Вестн. Приазов. гос. техн. ун-та. Сер. Технические науки. — 2013. — № 26. — С. 174–181.

21. Пат. 92238 РФ, МПК Н 01 J 1/02. Плазматрон для плазменной наплавки / Карцев С. В. — № 2009123241/22 ; заявл. 18.06.2009 ; опубл. 10.03.2010, Бюл. № 7.
  22. Пат. 2737909 РФ, МПК В24С 1/00. Способ подготовки поверхности для нанесения износостойких покрытий / Карцев С. В., Ерофеев М. Н., Карцева И. В., Кравченко И. Н. — № 2020121911 ; заявл. 02.07.2020 ; опубл. 04.12.2020, Бюл. № 34.
  23. *Muneer, S. M.* Wear characterization and microstructure evaluation of silicon carbide based nanocomposite coating using plasma spraying / *S. M. Muneer, M. Nadeera* // *Materials Today : Proceedings*. — 2018. — Vol. 5, № 11, part 3. — P. 23834–23843. DOI: 10.1016/j.matpr.2018.10.175.
  24. Пузряков, А. Ф. Теоретические основы технологии плазменного напыления / А. Ф. Пузряков. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2008. — 360 с.
  25. Кравченко, И. Н. Особенности подготовки поверхности деталей для нанесения износостойких плазменных покрытий / И. Н. Кравченко, Т. А. Чеха, А. О. Федоров, А. Ф. Слизов // Ремонт. Восстановление. Модернизация. — 2020. — № 2. — С. 27–32. DOI: 10.31044/1684-2561-2020-0-2-27-32.
  26. Кравченко, И. Н. Очистка поверхностей деталей при их восстановлении / И. Н. Кравченко, А. Ф. Слизов, В. М. Корнеев, Ю. В. Катаев // Сельский механизатор. — 2019. — № 8. — С. 38–40.
  27. Исупов, М. Г. Прогнозирование съема металла при струйно-абразивной обработке / М. Г. Исупов // Изв. вузов. Машиностроение. — 2004. — № 6. — С. 37–46.
  28. Исупов, М. Г. Расчет съема металла при струйно-абразивной обработке / М. Г. Исупов // Вестн. Донск. гос. техн. ун-та. — 2005. — Т. 5, № 1 (23). — С. 84–88.
  29. Машиностроение. Энциклопедия / В. В. Клюев, Ф. Р. Соснин, В. Н. Филинов [и др.] ; под общ. ред. В. В. Клюева. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Машиностроение, 2001. — 464 с.
  30. Строганов, А. И. Влияние шероховатости стальной подложки на прочность сцепления с плазменным покрытием / А. И. Строганов, А. С. Дробышевский, А. Б. Гоц // Порошковая металлургия. — 1982. — № 10. — С. 91–95.
  31. Красный, В. А. Оценка влияния шероховатости поверхности на повышение прочности сцепления износостойкого напыляемого покрытия / В. А. Красный, В. В. Максarov // Металлообработка. — 2014. — № 5 (83). — С. 47–51.
  32. *Kravchenko, I. N.* Use of hot hydrocarbons in a plasma installation for application of wear-resistant coatings / *I. N. Kravchenko, S. V. Kartsev, Yu. A. Kuznetsov* // *Refract. Ind. Ceram.* — 2020. — Vol. 61, № 4. — P. 399–403. DOI: 10.1007/s11148-020-00492-2.
- Кравченко, И. Н.** Применение горячих углеводородов для плазменной установки при нанесении износостойких покрытий / И. Н. Кравченко, С. В. Карцев, Ю. А. Кузнецов // Новые огнеупоры. — 2020. — № 7. — С. 51–56. ■

Получено 12.01.21

© И. Н. Кравченко, С. В. Карцев, С. А. Величко,  
Ю. А. Кузнецов, А. Г. Пастухов, 2021 г.

#### НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

**NANOTECH 2021 --- Всемирный конгресс по нанотехнологиям и материаловедению**

26—27 июля 2021 г.,

Дубай, ОАЭ



**Тематика конгресса:**

- Передовые наноматериалы, наночастицы, материаловедение и нанотехнологии
- Молекулярные нанотехнологии и передовые биоматериалы и биоустройства
- 2D- и 3D-материалы, «умные материалы»
- Полимеры и аналитическая химия
- Применение нанотехнологий в науке и в разных отраслях, в защите окружающей среды
- Наноструктуры, наноустройства и наносенсоры
- Материаловедение и химия материалов, нанофизика, наука и инженерия полимеров
- Нанотехнологический риск и безопасность
- Материалы для экологически чистых технологий и передовой керамики, композитные материалы

[www.nanotechnologyexpo.conferenceseries.com](http://www.nanotechnologyexpo.conferenceseries.com)



УДК 546.82-31+5346.831-31+546.655-31].017:620.181.4

## ОБРАЗОВАНИЕ ОКСИДОВ КУБИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ С ОЦК-РЕШЕТКОЙ ТИПА С В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ДИОКСИДАХ ГАФНИЯ, ЦИРКОНИЯ И ЦЕРИЯ ПРИ НАГРЕВЕ

При исследовании структурных свойств образцов  $\text{HfO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$  с добавкой 5 мол. %  $\text{In}_2\text{O}_3$  при нагреве в интервале 25–1600 °С в вакууме обнаружены фазовые превращения  $\text{M} \rightarrow \text{T} \rightarrow \text{F}^1 \rightarrow (\text{F} + \text{C})$ . Фазовые превращения в образцах  $\text{CeO}_2$  без добавки и с добавкой 1 мол. %  $\text{SrO}$  протекают в последовательности  $\text{F} \rightarrow \text{F}^1 \rightarrow (\text{F} + \text{C})$ . Проведено сравнение этих фазовых превращений с фазовыми превращениями структурных аналогов:  $\text{CeO}_2$  и от  $\text{TbO}_2$  до  $\text{ThO}_2$ . Для диоксидов от  $\text{HfO}_2$  до  $\text{ThO}_2$  определены ионные радиусы и обнаружена их линейная зависимость от параметров кристаллической решетки. Построена линейная зависимость параметров элементарных ячеек от ионных радиусов катионов соединений  $\text{Me}_2\text{O}_3$  со структурой типа С (от  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  до  $\text{Th}_2\text{O}_3$ ). Обнаружены соединения  $\text{Hf}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Zr}_2\text{O}_3$  и  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  типа С-*Ia3*, которые по параметрам элементарных ячеек и ионным радиусам катионов попадают на эту линейную зависимость. Приведены межплоскостные расстояния структуры и параметры элементарной ячейки как диоксидов, так и оксидов гафния, циркония и церия. Полученные результаты подтверждают существование оксидов  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ,  $(\text{Hf}, \text{In})_2\text{O}_3$ ,  $(\text{Zr}, \text{In})_2\text{O}_3$  с ОЦК-структурой кристаллической решетки типа С-*Ia3*.

**Ключевые слова:**  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ , добавка  $\text{In}_2\text{O}_3$ , структурные свойства, фазовые превращения, кристаллическая решетка, ОЦК-решетка, ГЦК-решетка, твердый раствор.

### ВВЕДЕНИЕ

Тугоплавкие материалы на основе  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{CeO}_2$  используются в МГД-генераторах, как датчики-газоанализаторы, как материалы в преобразователях энергии, твердого топлива, для режущих инструментов при высоких температурах, для электронной и электрохимической промышленности, в медицинских инструментах и т. д. [1–9]. В литературе появляются новые сведения [10–16] об изменении структуры в диоксидах  $\text{HfO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$ , полученных различными методами при нагреве в разных средах.

Технологии получения  $\text{HfO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$  со структурой типа флюорита указывают на сложные механизмы структурных изменений в этих соединениях. Параметры кристаллической решетки типа флюорита чистых  $\text{HfO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$  при 25 °С не найдены до настоящего времени. Информация о последовательности фазовых превращений при нагреве этих соединений в разных средах противоречива [7–16]. Имеются сведения [8, 14–16] о

присутствии в диоксидах циркония и гафния при растворении в них двухвалентных и трехвалентных оксидов: орторомбической фазы  $\text{HfO}_2$ , новой тетрагональной модификации  $\text{ZrO}_2$ , кубической фазы типа С-*Ia3* оксида циркония. Поиск новых материалов на основе диоксидов со структурой типа флюорита *Fm3m* остается важной задачей, которую трудно решить без знаний об изменении структурных свойств материалов при нагреве.

Диоксиды гафния и циркония со структурой флюорита являются структурными аналогами соединений  $\text{TbO}_2$ ,  $\text{PrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{UO}_2$ ,  $\text{ThO}_2$  с аналогичной структурой типа флюорита — *Fm3m*. Отличительная особенность  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{HfO}_2$  — присутствие в них моноклинной и тетрагональной модификаций, устойчивых при нагреве в разных средах до высоких температур. По-видимому, такое различие в структурных аналогах связано с неодинаковыми размерами радиусов катиона, а следовательно, с разными искажениями в структуре диоксидов. Стабилизирующие добавки ( $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) с кубической структурой типа С, которая по спектру рентгеновских отражений от плоскостей решеток совпадает со спектром отражений кубических структур РЗЭ типа С-*Ia3*, являются структурными аналогами (всемирная картотека рентгеновских данных ASTM). Стабилизирующие добавки как с мень-



А. Е. Соловьева  
E-mail: aesolovyeva39@gmail.com

шими радиусами катионов ( $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ), так и с большими ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ – $\text{R}_2\text{O}_3$ ,  $R$  — редкоземельный элемент) вызывают искажения в структуре  $\text{HfO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$ . Стабилизирующие добавки с кубической структурой, подобной типу флюорита, отличаются от нее присутствием 25 % анионных вакансий в кислородной подрешетке и удвоенным размером элементарной ячейки.

В структуре типа флюорита диоксидов  $\text{TbO}_2$ ,  $\text{PrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$  связи  $\text{Me}-\text{O}$  намного длиннее, чем связи в моноклинной структуре  $\text{HfO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$ , в которых кислород в некоторых направлениях находится в сжатом состоянии. При нагреве образцов этих диоксидов существуют разные пределы критической длины связи  $\text{Me}-\text{O}$ , при которой атом кислорода отрывается и испаряется. При этом появляются анионные вакансии и структурные напряжения, которые при определенных концентрациях и условиях контролируют фазовые превращения. По-видимому, структура типа флюорита  $\text{HfO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$  не может существовать без анионных вакансий при комнатной температуре. Такую структуру можно получить для чистого  $\text{HfO}_2$  при нагреве до  $2750^\circ\text{C}$  [6], при введении стабилизирующих добавок оксидов с меньшей валентностью катиона, при обработке разными способами материалов на основе диоксидов. Авторы публикаций [1, 2] изучали полиморфные М–Т-превращения в системе  $\text{HfO}_2$ – $\text{ZrO}_2$  при нагреве на воздухе в интервале  $25$ – $1500^\circ\text{C}$ , а также процессы сдвигового механизма фазового перехода М–Т, сопровождаемого расщеплением рентгеновских линий, и влияние размерного фактора катионов гафния и циркония на температуру фазового превращения. Концентрация кислорода в кристаллической решетке твердых моноклинных растворов не меняется. Фазовые превращения обратимы при охлаждении и являются полиморфными. Сложность установления правильной последовательности фазовых превращений в  $\text{HfO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$  заключается в том, что истинные значения параметров кубической структуры типа флюорита без стабилизирующих добавок при комнатной температуре в литературе не найдены.

Настоящая работа посвящена изучению структурных свойств образцов на основе  $\text{HfO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$  с добавкой 5 мол. %  $\text{In}_2\text{O}_3$  при нагреве в интервале  $25$ – $1600^\circ\text{C}$  в вакууме, а также  $\text{CeO}_2$  без добавки и с добавкой 1 мол. %  $\text{SrO}$  при нагреве на воздухе, определению правильной закономерности фазовых превращений, а также сравнению структурных изменений в других структурных аналогах и теоретическому обоснованию закономерности фазовых превращений в этих диоксидах. Для снижения температур фазовых превращений и уменьшения искажений в структуре  $\text{HfO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$  в раствор вводили добавку  $\text{In}_2\text{O}_3$  с катионом, близким к катионам циркония и гафния.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследуемые образцы содержали 95 мол. %  $\text{ZrO}_2$  + 5 мол. %  $\text{In}_2\text{O}_3$ ; 95 мол. %  $\text{HfO}_2$  + 5 мол. %  $\text{In}_2\text{O}_3$ ; 100 мол. % чистого  $\text{CeO}_2$ ; 99 мол. %  $\text{CeO}_2$  + 1 мол. %  $\text{SrO}$ . Образцы готовили из следующих порошков:  $\text{In}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZrO}_2$  квалификации ос. ч.,  $\text{HfO}_2$  марки ГО-2,  $\text{CeO}_2$  марки ЦО-1,  $\text{SrO}$  квалификации х. ч. а. Сухие порошки (без связки) перемешивали с последующим прессованием при  $400^\circ\text{C}$  под давлением 0,5 ГПа в среде воздуха. Полученные образцы (в виде таблеток) на основе  $\text{HfO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$  содержали моноклинную модификацию, образцы на основе  $\text{CeO}_2$  — структуру типа флюорита F. Образцы на основе  $\text{HfO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$  исследовали методом высокотемпературной рентгенографии с помощью приставки УВД-2000 к модернизированной установке ДРОН-0,5 в  $\text{Cu K}_\alpha$ -излучении в вакууме ( $10^{-3}$ – $10^{-4}$  Па) в интервале  $25$ – $1600^\circ\text{C}$  через каждые  $100^\circ\text{C}$ . Образцы при каждой температуре выдерживали до равновесного состояния: выдержка в течение 1 ч, определение фазового состава в диапазоне углов  $10$ – $70^\circ$  для определения индексов линий. Основные сильные линии исследовали в интервале углов  $10$ – $30^\circ$ . Изменение формы линий кристаллической решетки кубических модификаций проводили методом медленной съемки профиля линии (311) до постоянной величины; затем профиль линий измеряли 3 раза. После охлаждения образцов в камере приставки проводили юстировку и измеряли параметры кристаллической решетки методом построения профиля линий по точкам. Точность определения параметров элементарной ячейки  $\pm 5 \cdot 10^{-5}$  нм.

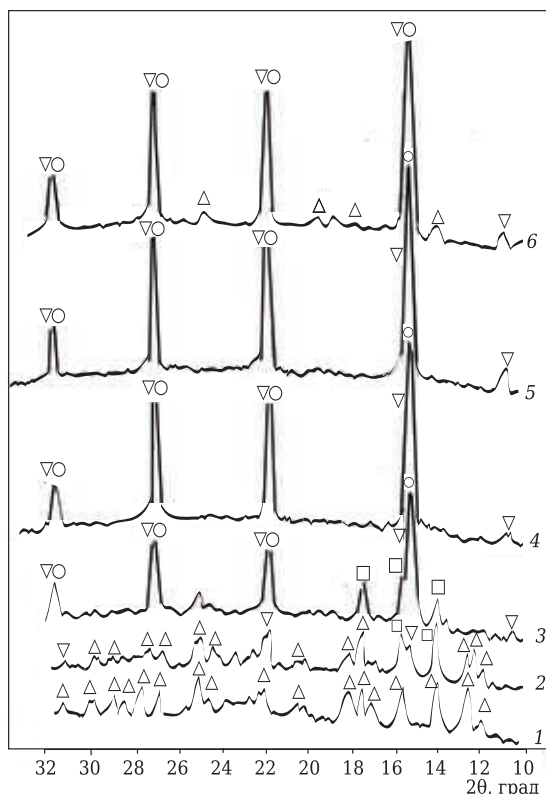
Образцы на основе  $\text{CeO}_2$ , содержащие фазу типа флюорита  $F^1$ , отжигали на воздухе при  $1900^\circ\text{C}$  с последующей закалкой в воде. Такой способ получения образцов применяли в связи со сложными кинетическими условиями фазовых превращений, протекающих в  $\text{CeO}_2$  при нагреве в вакууме. Для сравнения с фазовыми превращениями в твердых растворах на основе  $\text{HfO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$  устойчивость фазы  $F^1$   $\text{CeO}_2$  исследовали на воздухе в интервале  $25$ – $1500^\circ\text{C}$ .

Микроструктуру образцов  $\text{CeO}_2$  исследовали на микроскопе МБИ-11; изменение микроструктуры образцов на основе  $\text{HfO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$  из-за технических сложностей исследовать не удалось. Коэффициенты преломления определяли иммерсионным методом с помощью рефрактометра.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Рентгенограмма образца на основе  $\text{ZrO}_2$  при нагреве в вакууме в интервале  $25$ – $1600^\circ\text{C}$  показана на рис. 1.

Моноклинная фаза  $\text{ZrO}_2$  переходит в тетрагональную фазу при  $1100^\circ\text{C}$ . Нагрев образцов до



**Рис. 1.** Рентгенограмма образца 95 мол. %  $\text{ZrO}_2$  + 5 мол. %  $\text{In}_2\text{O}_3$  при нагреве в вакууме в интервале 25–1600 °C: 1 — при 1000 °C; 2 — при 1100 °C; 3 — при 1200 °C; 4 — при 1300 °C; 5 — при 1600 °C; 6 — при 25 °C после нагрева;  $\Delta$  — моноклинная фаза;  $\square$  — тетрагональная фаза;  $\nabla$  — кубическая фаза типа С;  $\circ$  — кубическая фаза типа флюорита F

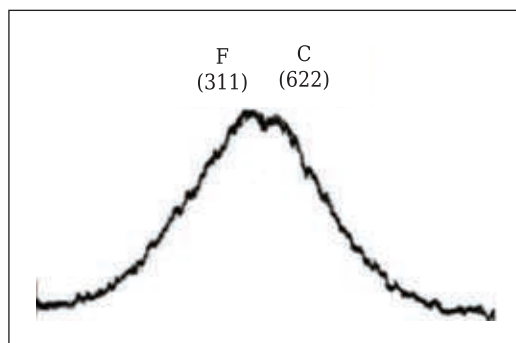
1200 °C приводит к появлению смеси фазы типа флюорита, слабых сверхструктурных линий от плоскостей (211), (332), (510) и следов тетрагональной фазы. Этот фазовый переход протекает по сдвиговому механизму. На это указывает присутствие высокой интенсивности расщепленных линий (111), (200), (202) и (311), характерных для кубической фазы типа флюорита F. При 1300 °C образцы состоят из смеси двух кубических фаз: типа флюорита F и типа С. На присутствие кубической фазы типа С указывают дополнительные сверхструктурные линии (211), (332) и (510), от-

личающиеся от линий фаз типа флюорита F, а также расщепление интенсивных линий типа флюорита F на две. Интенсивность первой линии, характерной для С-фазы, меньше, чем второй, на 1–2 % (рис. 2). Такая смесь фаз сохраняется в интервале 1300–1600 °C. При охлаждении до 25 °C в смеси появляются следы моноклинной модификации  $\text{ZrO}_2$ , что указывает на частичный распад фазы типа флюорита. Профиль рентгеновской линии от плоскости (311) для образца на основе  $\text{ZrO}_2$  после охлаждения от 1600 °C до комнатной температуры показан на рис. 2.

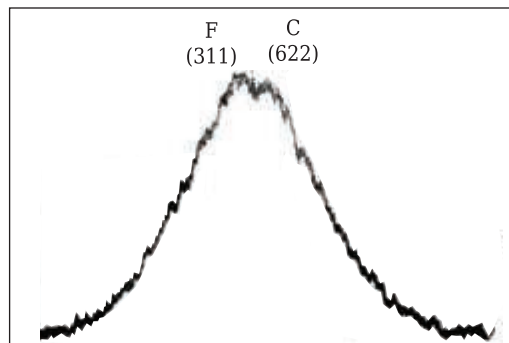
Полученные результаты указывают на образование твердого раствора на основе  $\text{ZrO}_2$  с добавкой  $\text{In}_2\text{O}_3$ , в структуре которого происходят сдвиговые превращения (см. рис. 2). Фаза F<sup>1</sup> типа флюорита, которая образуется в результате возникновения анионных вакансий при растворении  $\text{In}_2\text{O}_3$ , распадается на фазу F и кубическую фазу типа С- $Ia\bar{3}$ , что, по-видимому, связано с перераспределением атомов кислорода и анионных вакансий в кислородной подрешетке и упорядочением.

Аналогичные изменения структуры наблюдаются в образцах состава 95 мол. %  $\text{HfO}_2$  + 5 мол. %  $\text{In}_2\text{O}_3$  при нагреве в интервале 25–1600 °C в вакууме. Различие структурных свойств образцов твердого раствора на основе  $\text{HfO}_2$  заключается в повышении температуры превращений моноклинной фазы в тетрагональную фазу до 1200 °C. Смесь двух фаз типа флюорита F и типа С существует в интервале 1400–1600 °C, а при охлаждении до комнатной температуры сохраняется с меньшим уширением рентгеновских линий от плоскостей (311) и (622), что видно на рис. 3. Это указывает на меньшее искажение кристаллических решеток диоксида и оксида гафния, которое связано с меньшим радиусом катиона гафния по сравнению с катионом циркония и имеет размер, близкий к радиусу катиона индия.

Аналогичные результаты наблюдали в системе  $\text{HfO}_2$ – $\text{Eu}_2\text{O}_3$  на образцах, полученных методом осаждения и закаленных на воздухе от 960–1900 °C. Фаза типа флюорита появляется в



**Рис. 2.** Твердый раствор на основе  $\text{ZrO}_2$  с добавкой 5 мол. %  $\text{In}_2\text{O}_3$  содержит смесь двух кубических фаз: типа С и типа флюорита F



**Рис. 3.** Твердый раствор на основе  $\text{HfO}_2$  с добавкой 5 мол. %  $\text{In}_2\text{O}_3$  содержит смесь двух кубических фаз: С — типа  $Ia\bar{3}$ ; F — типа флюорита



образцах с содержанием 5 мол. %  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  после отжига и закалки от 1000 °С. Смесь твердого раствора на основе фаз типа флюорита F и типа C наблюдали в образцах состава 42–45 мол. %  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  после отжига при 1400 °С [6].

Подобное изменение структуры  $\text{ZrO}_2$  наблюдали авторы статей [10, 11] после воздействия на образцы импульсным лазерным излучением. Параметры кристаллической решетки типа флюорита образцов чистого  $\text{ZrO}_2$ , полученные после облучения и рассчитанные по приведенным межплоскостным расстояниям, составляют 0,5040, 0,4960, 0,5062 и 0,5042 нм [10, 11]. На рентгенограмме основные рентгеновские линии, характерные для фазы типа флюорита F диоксида циркония, расщеплены; интенсивность расщепленных линий различается незначительно. В смеси присутствуют дополнительные слабые линии с межплоскостными расстояниями 0,295, 0,255, 0,181 и 0,154 нм. Эти линии указывают на присутствие фазы, характерной для оксида циркония состава  $\text{Zr}_2\text{O}_3$  с кубической решеткой типа C в смеси с кубической решеткой типа F диоксида циркония [10, 11].

Авторы публикации [13] с помощью компьютерного моделирования на основе квантово-механического подхода исследовали устойчивость частиц кубической фазы  $\text{ZrO}_2$  и получили теоретический параметр решетки фазы типа флюорита  $F a = 0,522$  нм. При оптимизации геометрии в кубической фазе F получили параметр решетки  $\text{ZrO}_2 a = 0,505$  нм, который совпал с экспериментальным значением параметра [10, 11] и в то же время отличался от теоретического показателя [13]. Таким образом, компьютерное моделирование на основе квантово-механического подхода в определении параметра элементарной ячейки  $\text{ZrO}_2$  может приводить к ошибочным результатам, возможно, из-за размера радиуса катиона циркония, используемого в моделировании.

Характерное расщепление основных линий фазы типа флюорита и их интенсивность в образцах на основе  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{HfO}_2$  с добавкой 5 мол. %  $\text{In}_2\text{O}_3$ , обнаруженные авторами настоящей статьи (см. рис. 1–3), подтверждаются данными, приведенными в публикациях [8, 10, 11, 13].

Существование двух кубических фаз типа F и типа C наблюдается в структурных аналогах:  $\text{TbO}_2$ ,  $\text{PrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{UO}_2$ ,  $\text{ThO}_2$ . В литературе [16–23] приводятся результаты исследований соединений со степенью окисления тория +2, +3, +4 и урана +2, +3, +4, +5, +6; обнаружены и показаны их структурные параметры. Устойчивыми соединениями тория и урана с кислородом являются  $\text{ThO}_2$  и  $\text{UO}_2$  со структурой типа флюорита с ГЦК-решеткой, которые в восстановительных условиях переходят в  $\text{Th}_2\text{O}_3$  и  $\text{U}_2\text{O}_3$  с кубической структурой типа C с ОЦК-решеткой; проводится их сравнение с лантаноидами; указываются

ионные радиусы и энергии ионизации от оксида до диоксида как для тория, так и для урана.

Фазовые превращения в соединениях структурных аналогов, имеющих модификацию типа флюорита, при нагреве должны протекать в следующей последовательности:  $F \rightarrow F^1 \rightarrow (F + C)$ . Фаза F типа флюорита без анионных вакансий считается упорядоченной, фаза  $F^1$  типа флюорита с содержанием анионных вакансий — неупорядоченной по содержанию анионных вакансий, фаза типа C — кубическая с ОЦК-решеткой с содержанием упорядоченных анионных вакансий. Примером такой последовательности фазовых превращений являются  $\text{CeO}_2$  и твердые растворы на его основе. Образование фазы  $F^1$  типа флюорита и фазы типа C в образцах чистого  $\text{CeO}_2$  и твердого раствора на основе  $\text{CeO}_2$  с добавкой 1 мол. %  $\text{SrO}$  типа флюорита наблюдали в образцах, полученных методом закалки в воде от 1900 °С на воздухе. Образование C-фазы в обоих случаях протекает в следующей последовательности:  $F \rightarrow F^1 \rightarrow (F + C)$ . Температура появления фазы  $F^1$  в  $\text{CeO}_2$  и в твердых растворах на его основе зависит от среды нагрева [24]. Фазовое превращение  $F^1 \rightarrow (F + C)$  в чистом  $\text{CeO}_2$  протекает в интервале 1800–2000 °С на воздухе с образованием краевых и винтовых дислокаций и испарением фазы типа C по винтовым дислокациям [24, 25].

Устойчивость  $F^1$ -фазы чистого  $\text{CeO}_2$  и твердого раствора на основе  $\text{CeO}_2$  с добавкой 1 мол. %  $\text{SrO}$  исследовали при нагреве в интервале 25–1500 °С на воздухе. Распад фазы  $F^1$  типа флюорита чистого  $\text{CeO}_2$  происходит при 1500 °С. Фазовый состав  $\text{CeO}_2$  изменяется при 1500 °С (4 ч выдержки), что указывает на механизм сдвига в решетке фазы типа флюорита при превращении диоксида церия. Кинетика распада фазы типа  $F^1$ , которая показывает процесс расщепления рентгеновских линий, характерных для линий фазы типа флюорита, приведена ниже:

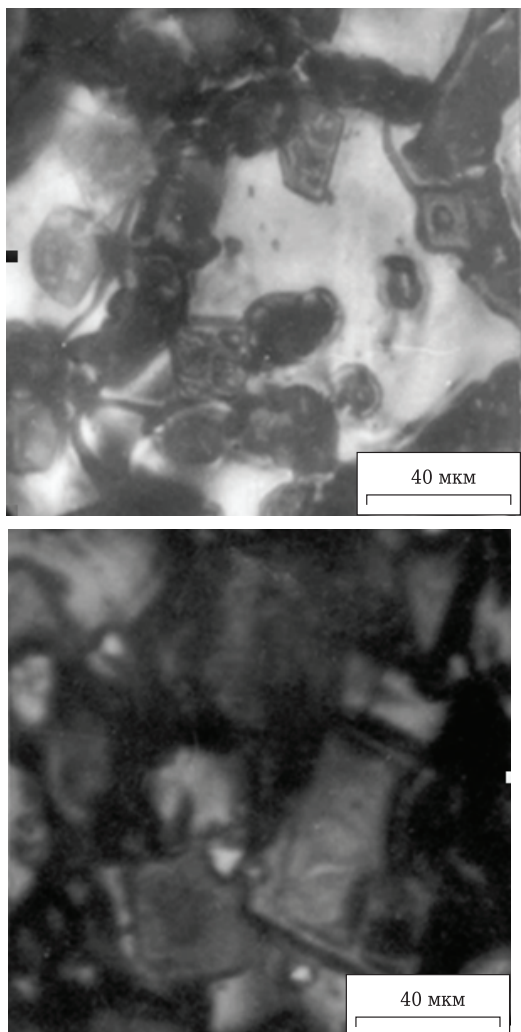
|                                                                                  |        |        |        |        |        |        |
|----------------------------------------------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Выдержка $\text{CeO}_2$ -образцов с фазой $F^1$ при 1500 °С на воздухе, мин..... |        |        |        |        |        |        |
| 30                                                                               | 60     | 120    | 180    | 240    | 300    |        |
| $a$ , нм.....                                                                    | 0,5528 | 0,5528 | 0,5526 | 0,5525 | 0,5521 | 0,5521 |

\*Отражение от плоскости (311).

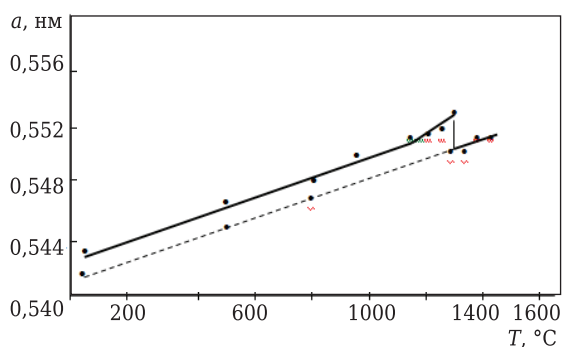
Микроструктура образцов  $\text{CeO}_2$  без добавки после нагрева при 1500 °С на воздухе изменяется (рис. 4). При 1500 °С и выдержке 4 ч в образцах по границам зерен фазы типа флюорита появляются зерна кубической формы, характерные для фазы типа C; увеличение выдержки до 6 ч приводит к росту этих зерен.

Определены показатели преломления фазы  $F^1$  образцов  $\text{CeO}_2$ , закаленных от 1900 °С на воздухе в воду. Зерна в образцах с кубической фазой  $F^1$  типа флюорита имели серую окраску с показателем преломления  $N = 2,38 \pm 0,003$ . После

распада этой фазы при 1500 °C на фазы (F + C) показатель преломления изменился: для фазы типа F (светлое)  $N = 2,4 \pm 0,003$ , для фазы типа C (темно-серое)  $N = 2 \pm 0,003$ .



**Рис. 4.** Микроструктура образца чистого  $\text{CeO}_2$  после распада фазы типа флюорита  $F^1$  при 1500 °C с выдержкой при этой температуре 4–6 ч: светлое — фаза типа F; темное — фаза типа C

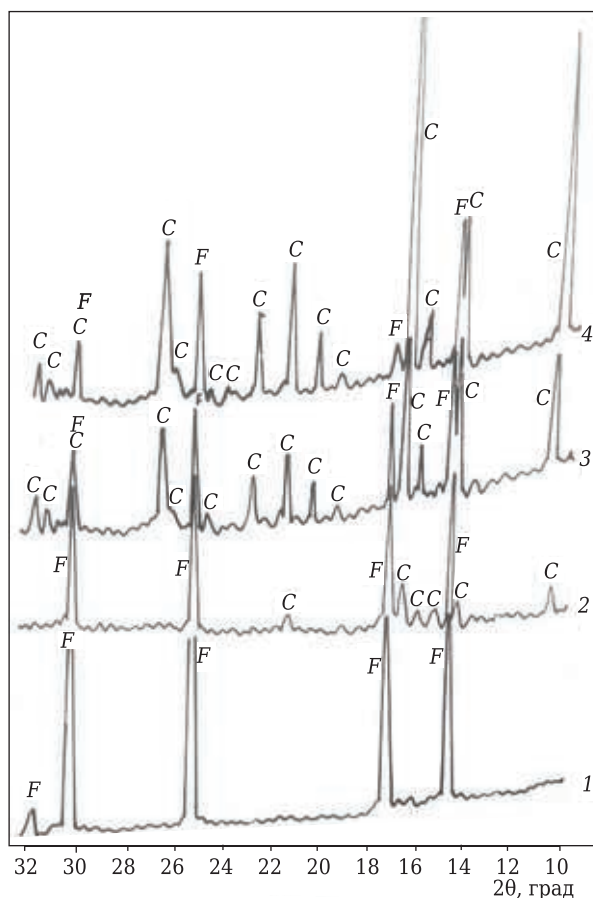


**Рис. 5.** Изменение параметра  $a$  элементарной ячейки твердого раствора  $\text{CeO}_2$  на основе фазы  $F^1$  с содержанием 1 мол. %  $\text{SrO}$  при нагреве в интервале 25–1500 °C на воздухе: сплошная линия — нагрев; пунктирная — охлаждение до 25 °C

Исследование образцов твердого раствора на основе  $\text{CeO}_2$  с добавкой 1 мол. %  $\text{SrO}$  проводили при нагреве через каждые 100 °C до 1200 °C и каждые 50 °C в интервале 1200–1500 °C. Твердый раствор на основе  $\text{CeO}_2$  с добавкой 1 мол. %  $\text{SrO}$  при нагреве на воздухе в интервале 25–1500 °C распадается с выделением кубических фаз:  $\text{CeO}_2$  типа флюорита F и фазы типа C  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ . При 1350 °C наблюдались скачкообразное уменьшение параметра элементарной ячейки фазы типа  $F^1$  (рис. 5) и изменение фазового состава (рис. 6).

Дальнейшее повышение температуры приводило к росту параметра решетки  $a$  прямой зависимости. При охлаждении образца до комнатной температуры наблюдалось уменьшение параметра  $a$ , что указывает на выделение фазы типа флюорита с измененной концентрацией анионных вакансий.

Структура типа флюорита  $F^1$  распадается на две фазы: типа флюорита  $F-Fm\bar{3}m$  и типа C— $Ia\bar{3}$ . На рентгенограмме (см. рис. 6) наблюдается перераспределение интенсивности линий фазы типа C. Увеличение интенсивности рентгеновских линий фазы типа C  $\text{CeO}_2$  от плоскости (211)



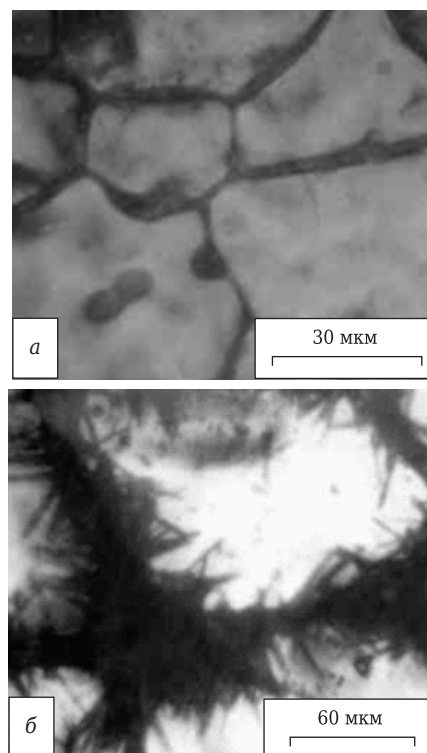
**Рис. 6.** Рентгенограмма образца состава  $\text{CeO}_2 + 1$  мол. %  $\text{SrO}$  при нагреве в интервале 25–1500 °C на воздухе: 1 — при 25 °C; 2 — при 1350 °C; 3 — при 1500 °C; 4 — при 25 °C после нагрева; F — фаза флюорита с ГЦК-решеткой; C — фаза с ОЦК-решеткой

связано с разными напряженностью и ориентацией кристаллов этой фазы. Микроструктура образца твердого раствора  $\text{CeO}_2$  с добавкой 1 мол. %  $\text{SrO}$  на основе фазы  $F^1$  содержит зерна серого цвета (рис. 7) с  $N = 2,36 \pm 0,003$ . Это свидетельствует о наличии в структуре  $F^1$  анионных вакансий и центров окраски, которые при определенных концентрациях приводят к распаду и образованию фазы типа  $F$  твердого раствора  $\text{CeO}_2$  с уменьшением анионных вакансий в решетке; цвет центра зерен изменяется от серого до белого.

Уменьшение анионных вакансий в кристаллической решетке фазы типа  $F$  приводит к росту отражательной способности структуры этой фазы, кубическая фаза типа  $C$  в виде нитевидных кристаллов выделяется по границам зерен. Нитевидные кристаллы появляются за счет напряжений в кристаллической решетке, возникающих в зависимости от химического состава оксида. Снимки (см. рис. 4 и 7) сделаны с одних и тех же зерен образца до нагрева и после охлаждения до комнатной температуры от  $1500^\circ\text{C}$ . Появление фазы типа  $C$  по границам зерен, в которых наблюдаются высокие напряжения, связанные со стоком дефектов к границам зерен, окрашены в темно-серый и черный цвет. Увеличение выдержки при  $1500^\circ\text{C}$  приводит к рекристаллизации зерен фазы типа  $C$ . Распад фазы  $F^1$  происходит при  $1350^\circ\text{C}$ , параметр кристаллической решетки фазы  $F^1$  скачкообразно уменьшается (см. рис. 5). На рентгенограмме появляются две фазы:  $F$  и  $C$  (см. рис. 6).

Цвет в центральной части зерен образцов твердого раствора изменяется от серого до белого,  $N = 2,38 \pm 0,003$ ; показатель преломления темно-серой фазы, которая выделяется по границам зерен,  $1,98 \pm 0,003$ . Изменения  $N$  фаз ( $F+C$ ) и параметра кристаллической решетки как чистого  $\text{CeO}_2$ , так и твердого раствора указывают на изменение химического состава диоксида церия. Это связано с образованием анионных вакансий в кислородной подрешетке чистого  $\text{CeO}_2$  и дополнительных напряжений в твердом растворе замещения, которые изменяют температуру распада фазы  $F^1$  на  $\text{CeO}_2$  и  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ . Следовательно, определенные концентрации дефектов контролируют фазовые превращения и в диоксиде церия, и в твердом растворе на его основе.

По данным [10, 11], микроструктура образцов  $\text{ZrO}_2$  состоит из частиц, середина которых имеет светлую фазу, окруженную темной фазой по контуру, аналогично как у зерен чистого  $\text{CeO}_2$ , так и твердого раствора  $\text{CeO}_2$  с добавкой 1 мол. %  $\text{SrO}$  после нагрева на воздухе. Такое различие окраски частиц в отражениях указывает на разные коэффициенты преломления и присутствие разных фаз. Можно утверждать, что облучение лазером образцов  $\text{ZrO}_2$  [10, 11] приводит к испарению кислорода из решетки  $\text{ZrO}_2$  и появлению



**Рис. 7.** Микроструктура однофазного твердого раствора типа  $F^1$  на основе  $\text{CeO}_2$  с добавкой 1 мол. %  $\text{SrO}$  после закалки в воде от  $1900^\circ\text{C}$  (а) и распад твердого раствора на две фазы при нагреве в интервале  $25\text{--}1500^\circ\text{C}$  на воздухе (б): сверху — темно-серые зерна; снизу — фазы типа  $F$  (светлое) и типа  $C$  (черное) при двукратном увеличении

анионных вакансий в структуре, которые влияют на фазовые превращения. Аналогичные изменения структуры должны протекать в структурных аналогах диоксидов, имеющих кубическую решетку типа флюорита.

Авторы [26] исследовали нанопорошки  $\text{ZrO}_2$  с добавкой 9,8 мол. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$  после лазерного облучения. Размер частиц полученных нанопорошков составлял 9–10 нм. Цвет частиц был в основном серым; отдельные частицы имели черный цвет. По цвету полученных наночастиц можно, по-видимому, предположить, что образуется твердый раствор типа флюорита с неупорядоченной фазой типа  $F^1$  (основная масса — частицы серого цвета). Цвет зерен образцов фазы  $F^1$  аналогичен цвету зерен образцов  $\text{CeO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$  (см. рис. 4 и 7 [10, 11]). Единичные частицы  $\text{ZrO}_2$  черного цвета, возможно, имеют фазу типа  $C$ . Эти данные подтверждают изменение химического состава  $\text{ZrO}_2$  при растворении добавки  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и появление в структуре  $\text{ZrO}_2$  анионных вакансий, которые образуются при облучении частиц лазером [26]. Подобные закономерности фазовых превращений  $F^1 \rightarrow (F + C)$  должны наблюдаться как у чистых, так и у легированных диоксидов циркония, гафния и других структурных аналогов типа флюорита.



# ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В ДИОКСИДАХ СТРУКТУРЫ ТИПА ФЛЮОРИТА

Для построения правильной модели образования твердого раствора на основе диоксидов гафния, циркония с добавками оксидов типа  $Me_2O_3$  необходимо определить точные значения радиусов катионов циркония, гафния, церия, индия, образующих твердый раствор. Значения ионных радиусов в диоксидах и оксидах нельзя рассматривать как абсолютные: каждая шкала ионных радиусов пригодна для описания определенного структурного типа соединений. Основой такой пригодности может служить линейность зависимости параметров кристаллической решетки соединений от радиуса катиона (при фиксированном анионе). Ионные радиусы катионов по шкале Белова – Бокия наиболее пригодны для структур типа NaCl. Параметр элементарной ячейки по этой шкале можно определить по формуле

$$a = 2(r_k + r_a), \frac{\Delta a_F}{\Delta r_k} = 2, \quad (1)$$

где  $r_k$  — радиус катиона;  $r_a$  — радиус аниона.

Для структур типа флюорита (F-фаза) используется шкала Темплтона и Добена, по которой выполняется соотношение

$$\frac{\Delta a_F}{\Delta r_k} = \frac{4}{\sqrt{3}} = 2,3094 = D_F, \quad (2)$$

где  $\Delta a_F$  — изменения параметра решетки фазы типа флюорита;  $\Delta r_k$  — изменение радиуса катиона;  $D_F$  — коэффициент для кубических структур типа флюорита.

Каждая устойчивая структура может отклоняться от стехиометрии при нагреве в разных средах. Актиниды  $ThO_2$  и  $UO_2$  имеют ГЦК-структуру и являются структурными аналогами лантаноидов  $TbO_2$ ,  $PrO_2$  и  $CeO_2$ , а следовательно, должны обладать такими же низшими оксидами. Диоксиды  $HfO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $TbO_2$ ,  $PrO_2$ ,  $CeO_2$ ,  $UO_2$  и  $ThO_2$  являются структурными аналогами по структуре типа флюорита. Зависимость параметра решетки этих диоксидов от ионного радиуса катиона должна быть линейной. Параметр решетки фазы F по шкале Темплтона и Добена для каждого вышеуказанного соединения определяется по формуле

$$a_F = D_F(r_k + r_a). \quad (3)$$

По значениям параметра кристаллической решетки для каждого соединения можно найти радиус катиона по шкале Темплтона и Добена.

ГЦК-структура  $HfO_2$  типа флюорита с параметром элементарной ячейки  $a_F = 0,53$  нм существует при 2750 °С, а при более низких температурах — в виде твердого раствора с добавками других оксидов [6]. Истинный параметр чистой

кубической структуры типа флюорита  $HfO_2$  при 25 °С неизвестен. По данным [17], ионный радиус катиона гафния совпадает с ионным радиусом катиона циркония, в то время как они должны различаться.

Стабилизирующие добавки типа  $Me_2O_3$  имеют кубическую структуру типа С, близкую к типу флюорита и отличающуюся от него содержанием 0,25 анионных вакансий и удвоенным параметром кристаллической решетки. Вакантные и занятые анионные позиции закономерно чередуются. Для одного октанта элементарной ячейки упорядоченной структуры типа С можно записать параметр решетки оксидов типа  $Me_2O_3$  через ионные радиусы по формуле

$$0,5a_C = D_C(r_k + 0,75r_A + 0,25r_{v(O)}), \quad (4)$$

где  $a_C$  — параметр решетки;  $D_C$  — коэффициент для кубических структур типа  $Me_2O_3$  и редкоземельных оксидов по шкале Темплтона и Добена;  $r_k$  — ионный радиус катиона;  $r_A$  — радиус аниона;  $r_{v(O)}$  — радиус анионной вакансии.

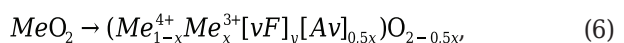
Коэффициент  $D_C$  для этих известных структур как для типа флюорита, так и для типа С определяется по зависимости

$$a_C/2a_F = D_C/D_F, \quad (5)$$

где  $D_C$  — коэффициент для кубических соединений с ОЦК-решеткой,  $D_C = 2,336$ .

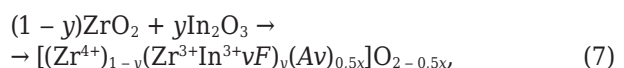
По найденным значениям параметров элементарных ячеек  $ZrO_2$  и  $HfO_2$  можно определить радиусы катионов циркония и гафния.

Соединения  $MeO_2$  со структурой типа флюорита при нагреве в зависимости от среды устойчивы до определенных температур, выше которых происходят испарение кислорода из решетки и образование анионных вакансий:



где  $Av$  — анионные вакансии;  $vF$  — центры окраски, которые образуются по реакции  $Me^{3+} + Av \rightarrow Me^{4+} + \text{центр окраски}$ .

Образование твердого раствора замещения на основе  $ZrO_2$  с добавками  $In_2O_3$  протекает по реакции замещения двух катионов  $Zr^{4+}$  катионами  $In^{3+}$ ; при таком замещении образуется одна анионная вакансия в кислородной подрешетке:



где  $y$  — концентрация добавки;  $x$  — концентрация анионных вакансий.

Приведенный теоретический расчет параметров элементарных ячеек диоксидов типа флюорита (как растворителя) и оксидов типа С (как добавки в твердый раствор) можно использовать для предсказания возможного растворения и получения аналогичных фаз определяемых составов.

# **СРАВНЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ С ЛИТЕРАТУРНЫМИ ДАННЫМИ ПО ДИОКСИДАМ ГАФНИЯ, ЦИРКОНИЯ И ЦЕРИЯ**

В настоящей работе определены величины: для диоксида гафния (параметр элементарной ячейки  $a = 0,50183$  нм, размер зерен 7–8 мкм,  $N = 2,09 \pm 0,005$ ) и диоксида циркония ( $a = 0,50590$  нм, размер зерен 8–10 мкм,  $N = 2,13 \pm 0,005$ ). Параметр решетки  $a = 0,50590$  нм для диоксида циркония совпадает с параметром элементарной ячейки, указанным в данных [8, 10, 11, 13]. По экспериментально найденным и литературным значениям параметров элементарных ячеек фазы типа флюорита для структурных аналогов были рассчитаны ионные радиусы катионов соединений  $MeO_2$  типа флюорита  $CaF_2$  по шкале Темплтона и Добена (табл. 1).

Полученная зависимость линейная, что указывает на принадлежность всех аналогов соединений типа  $MeO_2$  к структуре типа флюорита. Сравнительные значения межплоскостных расстояний и параметры элементарных ячеек фазы типа флюорита  $HfO_2$ ,  $ZrO_2$  и  $CeO_2$  приведены в табл. 2.

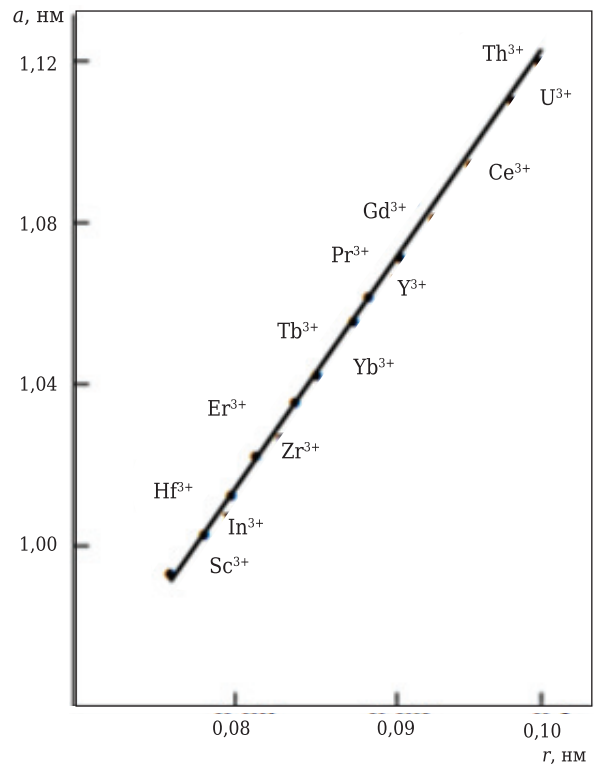
В смеси с фазой типа флюорита диоксидов гафния, циркония и церия была обнаружена фаза типа С оксидов гафния, циркония и церия и проведено сравнение их структур. Оксиды типа  $Me_2O_3$  имеют кубическую структуру типа С, которая близка к типу флюорита. В структуре, которой содержится 0,25 анионных вакансий с удвоенным параметром кристаллической решетки. Параметры решетки оксидов со структурой типа С должны прямолинейно зависеть от ионного радиуса по шкале Темплтона и Добена.

Определены параметры решеток, показатели преломления оксидов гафния ( $a = 1,01522$  нм, размер зерен 7–8 мкм,  $N = 1,96 \pm 0,005$ ), оксида циркония ( $a = 1,02345$  нм, размер зерен 8–10 мкм,  $N = 1,97 \pm 0,005$ ) и оксида церия ( $a = 1,0944$  нм). Зависимость параметра решетки таких структур типа С от ионного радиуса по шкале Темплтона и Добена показана на рис. 8. Значения радиусов катионов попадают на прямолинейную зависимость от параметров решетки соединений как для структуры типа флюорита, так и для структурных аналогов с ОЦК-решеткой типа С (см. табл. 1, рис. 8).

Вероятность попадания на линейную зависимость (см. рис. 8) для оксида циркония  $P = 0,833$ , для оксида гафния  $P = 0,875$ . Высокие вероятности подтверждают существование фазы типа С этих соединений при фазовых превращениях диоксидов циркония, гафния и церия при нагреве в

разных средах до высоких температур. Межплоскостные расстояния фазы типа С гафния, циркония, церия и радиусы анионных вакансий, рассчитанные по формуле (4), приведены в табл. 3.

Авторы статьи [8] приводят фрагменты рентгенограммы новой тетрагональной фазы  $t^1$ , которую обнаружили в образцах твердого рас-



**Рис. 8.** Зависимость параметра  $a$  кристаллической решетки от радиуса катиона  $r$  структурных аналогов соединений типа С по шкале Темплтона и Добена

**Таблица 2. Межплоскостные расстояния рентгеновских линий  $hkl$  и параметр  $a$  кристаллической решетки соединений с ГЦК-структурой типа флюорита**

| Показатель  | $HfO_2$ | $ZrO_2$ | $CeO_2$ | $I/I_0$ , имп/с |
|-------------|---------|---------|---------|-----------------|
| <i>hkl:</i> |         |         |         |                 |
| 111         | 0,2892  | 0,2921  | 0,3120  | 100             |
| 200         | 0,2509  | 0,2529  | 0,2705  | 60              |
| 202         | 0,1773  | 0,1788  | 0,1912  | 80              |
| 311         | 0,1513  | 0,1525  | 0,1631  | 60              |
| 222         | 0,1449  | 0,1460  | 0,1562  | 12              |
| 400         | 0,1254  | 0,1264  | 0,1352  | 10              |
| 331         | 0,1151  | 0,1161  | 0,1241  | 25              |
| 420         | 0,1122  | 0,1131  | 0,1210  | 16              |
| 422         | 0,1024  | 0,1032  | 0,1104  | 20              |
| 520         | 0,0932  | 0,09395 | 0,1004  | 14              |
| 521         | 0,0916  | 0,09237 | 0,0988  | 13              |
| $a$ , нм    | 0,5018  | 0,5059  | 0,5410  | –               |

**Таблица 1. Параметр  $a$  кристаллической решетки и ионные радиусы  $r_k$  структурных аналогов соединений типа флюорита по шкале Темплтона и Добена**

| Показатель | $HfO_2$ | $ZrO_2$ | $TbO_2$ | $PrO_2$ | $CeO_2$ | $UO_2$ | $ThO_2$ |
|------------|---------|---------|---------|---------|---------|--------|---------|
| $a$ , нм   | 0,5018  | 0,5059  | 0,522   | 0,528   | 0,541   | 0,547  | 0,554   |
| $r_k$ , нм | 0,0800  | 0,0817  | 0,089   | 0,091   | 0,096   | 0,098  | 0,110   |

Таблица 3. Межплоскостные расстояния рентгеновских линий  $hkl$ , параметр  $a$  кристаллической решетки и радиусы  $r_{v(o)}$  анионных вакансий структурных соединений с ОЦК-решеткой типа С

| Показатель      | Hf <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Zr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | $I/I_0$ , имп/с |
|-----------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------|
| $hkl$ :         |                                |                                |                                |                 |
| 211             | 0,4145                         | 0,4179                         | 0,4468                         | 20              |
| 222             | 0,2930                         | 0,2954                         | 0,3159                         | 98              |
| 400             | 0,2538                         | 0,2558                         | 0,2736                         | 58              |
| 411             | 0,2393                         | 0,2412                         | 0,2579                         | 15              |
| 332             | 0,2164                         | 0,2182                         | 0,2333                         | 10              |
| 510             | 0,1991                         | 0,2007                         | 0,2146                         | 25              |
| 440             | 0,1801                         | 0,1809                         | 0,1935                         | 78              |
| 611             | 0,1647                         | 0,1661                         | 0,1775                         | 10              |
| 541             | 0,1566                         | 0,1593                         | 0,1638                         | 8               |
| 622             | 0,1530                         | 0,1543                         | 0,1650                         | 57              |
| 631             | 0,1497                         | 0,1509                         | 0,1614                         | 12              |
| 444             | 0,1465                         | 0,1477                         | 0,1579                         | 10              |
| 800             | 0,1269                         | 0,1279                         | 0,1368                         | 8               |
| 662             | 0,1164                         | 0,1174                         | 0,1255                         | 18              |
| 840             | 0,1135                         | 0,1144                         | 0,1224                         | 13              |
| 844             | 0,1036                         | 0,1044                         | 0,1117                         | 18              |
| 1040            | 0,0943                         | 0,0950                         | 0,1016                         | 12              |
| 1041            | 0,0938                         | 0,0946                         | 0,1011                         | 13              |
| $a$ , нм        | 1,01522                        | 1,02345                        | 1,0944                         | –               |
| $r_{v(o)}$ , нм | 0,1373                         | 0,1375                         | 0,1380                         | –               |

твор на основе ZrO<sub>2</sub> с добавками 2,8–4,0 мол. % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, после нагрева при 1600 °С на воздухе. Рентгеновские линии (600) и (006)  $t^1$ -фазы расщеплены незначительно, интенсивность первой линии этой фазы меньше, чем второй, примерно на 2 %, как и у исследуемых в настоящей статье диоксидов гафния, циркония и церия (см. рис. 2, 3). В индексах для тетрагональной фазы  $t^1$ , показанных на рентгенограмме, параметры решетки новой тетрагональной фазы  $t^1$  в твердом растворе на основе ZrO<sub>2</sub> авторы не указывают (приводят только  $c/a = 1,004$ ).

Эта величина близка к двум кубическим решеткам аналогично (см. рис. 2, 3) настоящему исследованию. Рассчитанные параметры решетки для фазы  $t^1$  по данным [8]: для плоскости (600)  $a = 0,5678$  нм, для плоскости (006)  $c = 0,5699$  нм;  $c/a = 1,004$ . Полученные значения для параметров новой ( $t^1$ ) тетрагональной модификации слишком высоки для ZrO<sub>2</sub>, поэтому возникает сомнение, что эта фаза принадлежит к тетрагональной модификации. По данным [8] для моноклинной модификации  $d$  (100) межплоскостное расстояние 0,508 нм, для тетрагональной модификации  $d$  (200) межплоскостное расстояние 0,256 нм. Таким образом, авторы статьи [8] получили противоречивые результаты: новая фаза типа  $t^1$  не может принадлежать к тетрагональной модификации.

Если индцировать полученные межплоскостные расстояния фазы  $t^1$  в кубической индексации (1040) и (520), то получим следующие параметры решетки твердого раствора, состоящего из двух фаз: типа флюорита на основе ZrO<sub>2</sub>  $a = 0,5091$  нм и фазы типа С на основе Zr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $a = 1,0236$  нм. Оба значения сравнительно хоро-

шо совпадают с полученными результатами (см. табл. 2, 3) и данными [10, 11, 13] по параметру кристаллической решетки циркония. Увеличение параметров кристаллических решеток фазы типа флюорита ZrO<sub>2</sub> и фазы типа С Zr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [8] связано с большим радиусом катиона растворимой добавки Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В статье [8] показана микроструктура твердого раствора на основе ZrO<sub>2</sub> с добавкой 2,8 мол. % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в котором одновременно присутствуют фазы моноклинная и тетрагональная, а также зерна размерами примерно 5 нм, которые отличаются как от моноклинной, так и от тетрагональной фазы. По нашим предположениям, эти зерна содержат смесь двух кубических фаз (F + C).

Приведенный в настоящей работе теоретический расчет параметров элементарных ячеек диоксидов типа флюорита как растворителя и оксидов типа С как добавки в твердый раствор можно использовать для предположений о возможном растворении и получении аналогичных фаз в других аналогичных системах.

Полученные результаты в настоящем исследовании указывают на правильную последовательность фазовых превращений M–T–F<sup>1</sup>–(F + C) в диоксидах гафния, циркония и церия при нагреве. Образование анионных вакансий в структуре типа флюорита F приводит к появлению неупорядоченной фазы типа F<sup>1</sup> с содержанием анионных вакансий и центров окраски, которые изменяют цвет образцов и отражательную способность за счет напряжений в решетке, которые являются источниками рассеяния отраженных световых лучей от поверхности образцов. Увеличение в решетке диоксида анионных вакансий приводит к их упорядочению. Появление двух упорядоченных анионных вакансий в кислородной подрешетке диоксида приводит к сдвиговому механизму и появлению фазы типа С оксида. Смесь двух кубических фаз типа флюорита и типа С существует до 1600 °С и сохраняется при охлаждении до комнатной температуры.

По найденным величинам радиусов анионных вакансий для диоксидов, а также оксидов гафния ( $r_{v(o)} = 0,1373$  нм), оксидов циркония ( $r_{v(o)} = 0,1375$  нм) и оксидов церия ( $r_{v(o)} = 0,1380$  нм) можно утверждать, что в стабилизированных диоксидах циркония и церия должна существовать ионная проводимость, так как радиус кислорода меньше радиуса анионной вакансии. Эти данные могут объяснить механизм двухступенчатой миграции кислорода в стабилизированном диоксиде циркония, выражающейся в формировании активных кислородных вакансий и перескоков ионов кислорода по анионным вакансиям [27]. В стабилизированном диоксиде гафния может существовать только протонная проводимость, так как кислород не может смещаться в анионную вакансию. Понимание таких



изменений структуры в диоксидах важны в технике приборостроения.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследования образцов на основе диоксида гафния и циркония с добавками 5 мол. %  $\text{In}_2\text{O}_3$  при нагреве в интервале 25–1600 °C в вакууме обнаружены фазовые превращения:  $\text{M} \rightarrow \text{T} \rightarrow \text{F}^1 \rightarrow (\text{F} + \text{C})$ . Появление неупорядоченной фазы типа флюорита  $\text{F}^1$  связано с образованием анионных вакансий как при растворении добавки оксида индия, так и при испарении кислорода из кристаллической решетки диоксидов при нагреве. Фаза типа  $\text{F}^1$  неустойчива и при нагреве распадается на фазы  $\text{F}$  и  $\text{C}$ , аналогично фазовым превращениям в диоксиде церия при нагреве в среде воздуха. Определены параметры элементарных ячеек фаз типа флюорита и типа  $\text{C}$  диоксидов гафния, циркония и церия. По значениям определенных параметров решеток фаз типа флюорита и типа  $\text{C}$  диоксидов и оксидов гафния, циркония и структурных аналогов были определены ионные радиусы катионов. На прямолинейной зависимости параметров кубиче-

ческой структуры типа  $\text{C}$  от радиуса катиона для структурных аналогов показано, что полученные значения параметров кристаллической решетки и радиусы катионов для оксидов  $\text{Hf}_2\text{O}_3$  и  $\text{Zr}_2\text{O}_3$  попадают на эту прямую. Полученные результаты подтверждают существование соединений  $\text{Hf}_2\text{O}_3$  и  $\text{Zr}_2\text{O}_3$ .

Для оксидов гафния, циркония и церия приведены межплоскостные расстояния, параметры элементарных ячеек и радиусы анионных вакансий. Эти данные могут использоваться в рентгенографии для обнаружения кубических модификаций диоксидов типа флюорита и оксидов типа  $\text{C}$  в структурных аналогах соединений. По найденным величинам анионной вакансии в оксидах гафния, циркония и церия можно разделить эти оксиды с анионной проводимостью для оксидов циркония и церия и протонной проводимостью для оксида гафния.

Полученные экспериментальные и теоретические результаты настоящей работы могут использоваться для получения тугоплавких материалов с заданными свойствами на основе соединений типа флюорита  $\text{CaF}_2$  с добавками оксидов типа  $\text{C}$ – $\text{Ia3}$ .

## Библиографический список

1. **Сухаревский, Б. Я.** Осевое термическое расширение твердых растворов в системе  $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2$  / Б. Я. Сухаревский, А. М. Гавриш, Е. И. Зоз, А. Е. Соловьева // Доклады АН СССР. — 1971. — Т. 199, № 4. — С. 1086–1088.
2. **Сухаревский, Б. Я.** Полиморфное превращение твердых растворов системы и границы флюоритоподобных кубических твердых растворов в системе  $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2$  / Б. Я. Сухаревский, А. М. Гавриш, Е. И. Зоз, А. Е. Соловьева // Сб. науч. работ «Электронное строение и физические свойства твердого тела». — Киев : Наукова думка, 1971. — Ч. 2. — С. 9–16.
3. **Сухаревский, Б. Я.** Определение границ флюорита — кубических растворов  $\text{HfO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$  / Б. Я. Сухаревский, А. М. Гавриш, Е. И. Зоз, А. Е. Соловьева // Доклады АН СССР. — 1973. — Т. 208, № 5. — С. 1386–1388.
4. **Гавриш, А. М.** Рентгенографическое изучение фазовых соотношений в системах  $\text{HfO}_2\text{--CaO}$ ,  $\text{HfO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$  / А. М. Гавриш, Б. Я. Сухаревский, Е. И. Зоз, А. Е. Соловьева // Неорганические материалы. Изв. АН СССР. — 1973. — Т. 2, № 2. — С. 469–472.
5. **Зоз, Е. И.** Термическое расширение твердых растворов в системе  $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--CaO}$  / Е. И. Зоз, А. М. Гавриш, А. Е. Соловьева // Неорганические материалы. Изв. АН СССР. — 1975. — Т. 11, № 3. — С. 559–561.
6. **Глушкова, В. Б.** Диоксид гафния и его соединения с оксидами редкоземельных элементов / В. Б. Глушкова, М. В. Кравчинская, А. К. Кузнецов, П. А. Тихонов. — Л. : Наука, 1984. — 176 с.
7. **Шевченко, В. Я.** Техническая керамика / В. Я. Шевченко, С. М. Баранов. — М. : Наука, 1993. — 235 с.
8. **Milovich, F. O.** Study of the structure and mechanical properties of PSZ (partially stabilized zirconium) after heat treatment of 1600 °C / F. O. Milovich, N. Y. Tabachova, V. T. Bublik [et al.] // Nonmaterials: Application and Properties. — 2013. — Vol. 2, № 4. — 04NABM03.
9. **Akopov, F. A.** Cerium dioxide-based high temperature air heaters / F. A. Akopov // Refract. Ind. Ceram. — 2019. — Vol. 60, № 2. — P. 160–162.
10. **Акопов, Ф. А.** Высокотемпературные нагреватели на основе диоксида церия для воздушной среды / Ф. А. Акопов // Новые огнеупоры. — 2019. — № 3. — С. 40–43.
11. **Кузьменко, А. П.** Нанокластерное упорядочение диоксида циркония на кремнии при лазерной абляции / А. П. Кузьменко, Н. А. Кузьменко, М. В. Петерсон // Международный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» ODPO-10, Ростов-на-Дону, пос. Лоо, 12–17 сентября 2007 г. : тр. симпозиума. — С. 101–103.
12. **Пугачевский, М. А.** Диспергирование диоксида циркония лазерным излучением / М. А. Пугачевский, В. Г. Заводинский, А. П. Кузьменко // Журнал технической физики. — 2011. — Т. 81, вып. 2. — С. 98–103.
13. **Никишина, Е. Е.** Диоксиды циркония и гафния, стабилизированные оксидами редкоземельных элементов (Y, Sc, Er) новые методы синтеза и свойства / Е. Е. Никишина, Е. Н. Лебедева, Д. В. Дробот // Химия и технология неорганических материалов. — 2018. — Т. 13, № 5. — С. 30–37.
14. **Заводинский, В. Г.** О стабильности кубического диоксида циркония и стехиометрических наночастиц диоксида циркония / В. Г. Заводинский, А. Н. Чибисов // ФТТ. — 2006. — Т. 48, вып. 2. — С. 343–347.
15. **Лопато, Л. М.** Закономерности строения диаграмм состояния систем, содержащих диоксиды циркония и гафния и тугоплавкие оксиды II–IV групп Периодической системы / Л. М. Лопато // Высокотемпературная химия силикатов и оксидов : тез. докл. 6-го Всесоюзного совещания. — Л. : Наука, 1988. — С. 3–5.
16. **Рябочкина, П. А.** Структура, фазовый состав и спектрально-люминесцентные свойства кристаллов

ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / П. А. Рябочкина, П. А. Борик, Е. Е. Ломонова [и др.] // ФТТ. — 2015. — Т. 57, вып. 8. — С. 1549–1553.

16. **Solovyeva, A. E.** Modeling of the mechanism of phase transitions in ZrO<sub>2</sub> with small additions of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at high temperatures in a vacuum / A. E. Solovyeva // Nonmaterials: Application and Properties. — 2014. — Vol. 3, № 2. — 024MA08.

17. **Самсонов, Г. В.** Физико-химические свойства окислов : справ. / Г. В. Самсонов, А. Л. Борисова, Т. Г. Жидкова [и др.] ; под ред. Г. В. Самсонова. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Металлургия, 1978. — 471 с.

18. **Громов, Б. В.** Введение в химическую технологию урана / Б. В. Громов. — М. : Атомиздат, 1978. — 336 с.

19. **Несмеянов, А. Н.** Радиохимия / А. Н. Несмеянов. — М. : Химия, 1978. — 530 с.

20. **Кац, Д.** Актиноиды / Д. Кац, Г. Сиборг, Л. Моресс. — М. : Мир, 1997. — 664 с.

21. **Сиборг, Г.** Химия актиноидов / Г. Сиборг. — М. : Мир, 1997. — 28 с.

22. **Бекман, И. Н.** Радиохимия : лекции / И. Н. Бекман. — М. : МГУ им. М. В. Ломоносова, 2006. — 568 с.

23. **Леонов, А. И.** Высокотемпературная химия кислородных соединений церия / А. И. Леонов. — Л. : Наука, 1970. — 202 с.

24. **Соловьева, А. Е.** Влияние дефектов структуры на фазовые превращения в кристаллах со структурой флюорита при термическом воздействии / А. Е. Соловьева // Доклады Национальной академии наук Украины. — 2004. — № 1. — С. 62–69.

25. **Соловьева, А. Е.** Моделирование механизма взаимодействия дефектов в SeO<sub>2-x</sub> при высоких температурах на воздухе / А. Е. Соловьева // Физическая инженерия поверхности. — 2011. — Т. 9, № 4. — С. 369–373.

26. **Сафронов, А. П.** Электрофоретическое осаждение нанопорошков на пористые поверхности / А. П. Сафронов, Е. Г. Калинина, Ю. А. Котов [и др.] // Российские нанотехнологии. — 2006. — Т. 1, № 1/2. — С. 162–169.

27. **Заводинский, В. Г.** О механизме ионной проводимости в стабилизированном кубическом диоксиде циркония / В. Г. Заводинский // ФТТ. — 2004. — Т. 46, вып. 3. — С. 441–446. ■

Получено 17.09.20

© А. Е. Соловьева, 2021 г.

#### НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



**NN21 — 18-я Международная конференция по наноматериалам и нанотехнологиям**  
6–9 июля 2021 г., г. Салоники, Греция  
[www.nanotextnology.com](http://www.nanotextnology.com)



**NANOTECH FRANCE 2021 — Международная конференция и выставка по наноматериалам и нанотехнологиям**  
23–25 июня 2021 г. Париж, Франция  
[www.setcor.org](http://www.setcor.org)

**Долговечность керамических материалов  
возрастом более 100 лет**

К. т. н. **Е. С. Абдрахимова**<sup>1</sup> (✉), д. т. н. **В. З. Абдрахимов**<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ФГАОУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С. П. Королёва», г. Самара, Россия

<sup>2</sup> ФГБОУ ВО «Самарский государственный экономический университет», г. Самара, Россия

УДК 666.3:678.019.3(470+571)

# **ВЗАИМОСВЯЗЬ ФАЗОВОГО И ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВОВ С ДОЛГОВЕЧНОСТЬЮ КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА ВОЗРАСТОМ БОЛЕЕ 170 ЛЕТ (РОЖДЕСТВЕНСКАЯ ЦЕРКОВЬ, САМАРСКАЯ ОБЛАСТЬ)**

Объект исследования — керамический материал, взятый из стены Рождественской церкви (село Рождественское Самарской обл.). Оксидный химический состав показал повышенное содержание в образцах материала  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (3,45 %) и щелочей (4,59 %), которые обеспечивают образование жидкой фазы уже при 950 °С. Поэлементный химический анализ выявил повышенное содержание в образцах  $\text{CaO}$  (3,75 %), способствующего образованию анортита, который увеличивает прочность изделий. Повышенное содержание в образцах углерода (15,2 %) свидетельствует о введении в сырец топлива, что обеспечивает равномерное спекание керамического материала внутри образца. Результаты рентгенофазового и ИК-спектроскопического анализов состава образцов подтвердили, что повышенное содержание в них кальция способствует образованию анортита.

**Ключевые слова:** керамический материал, Рождественская церковь, долговечность, химический состава, фазовый состав, анортит, жидкая фаза.

## **ВВЕДЕНИЕ**

**В** настоящее время проблемы долговечности сооружений и зданий, а также снижение затрат на их капитальный ремонт приобретают особое значение [1]. Главное, что определяет срок службы любого дома, помимо несущих конструкций, — это материал, из которого он сложен. Как считают специалисты, в России старые кирпичные дома (особенно построенные в период от 1860 по 1917 г.) по качеству лучше современных [2] и простоят еще долго. Долговечность, прочность, надежность — основные характеристики, которые выделяют керамический кирпич из других стеновых материалов. Качественный керамический кирпич, невзирая на появление инновационных технологий строительства и материалов, неизменно находится на пике популярности.

Современные кирпичные здания, за исключением элитных, строятся из полого керамического кирпича. У кирпичных «хрущевок» нормальный срок эксплуатации изначально был в два раза боль-

ше и может составлять около 100 лет при условии, что вовремя производится их капитальный ремонт [2]. Структура керамических изделий с необходимыми эксплуатационными свойствами формируется в процессе обжига [3]. В технологии керамических материалов фазовым превращениям [4–6] и структуре пористости [7, 8] придается особое значение, так как именно они определяют главным образом эксплуатационные свойства изделий.

Рождественская церковь стоит в селе Рождественно, которое расположено на правом берегу Волги и является одним из крупных поселений в Самарской Луке — число жителей составляет около пяти тысяч. Село основано в 1578 г. Историческое название села связано с церковью Рождества Христова. Некоторые источники упоминают село как Христорождественское.

В 1767 г. по указу Екатерины II владельцами поселений Самарской Луки, в том числе и села Рождественно, стали братья Григорий и Владимир Орловы. В 1831 г. Рождественно переходит к Екатерине Владимировне Новосильцевой, одной из трех дочерей графа Владимира Орлова. На средства Новосильцевой в 1843 г. был построен каменный храм в стиле провинциального классицизма (рис. 1). Проект создан архитектором Михаилом Петровичем Коринфским (Баренцевым).



Е. С. Абдрахимова  
E-mail: 3375892@mail.ru





Рис. 1. Памятная доска у входной двери в Рождественскую церковь (а, б); общий вид церкви в наши дни (в); место отбора пробы кирпича (г, внутренний двор церкви)

## МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Поэлементный анализ и электронное фотографирование керамических образцов проводили с применением растрового электронного микроскопа JSM 6390A фирмы Jeol, Япония. Основные технические характеристики микроскопа: разрешение до 3 нм; изображение во вторичных электронах; изображение в отраженных электронах; увеличение 5–300000-кратное; ускоряющее напряжение от 0,5 до 30 кВ; максимальный диаметр образца 150 мм. Исследования проводили в соответствии с методикой СамГТУ «Методика определения химического состава твердых тел. Методика выполнения измерений с помощью рентгеновского энергодисперсионного спектрометра в составе растрового электронного микроскопа».

Качественный минеральный состав образцов определяли на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 (Cu  $K_{\alpha}$ -излучение,  $\beta$ -фильтр). Условия съемки дифрактограмм:  $U = 35$  кВ;  $I = 20$  мА; съемка при углах  $2\theta$  град;

детектор 2 град/мин. Интерпретацию дифрактограмм проводили с использованием данных картотеки ICDD базы порошковых дифрактометрических данных PDF2 (Powder Diffraction File) и дифрактограмм чистых от примесей минералов.

ИК-спектры поглощения получали на спектрофотометре Spekord-75JR. Образцы были изготовлены в виде суспензии порошка с вазелиновым маслом.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оксидный и поэлементный химический состав исследуемого образца приведен в таблице.

Электронное фото образца показано на рис. 2, рентгенограмма и ИК-спектр — на рис. 3 и 4.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Повышенное содержание углерода в образце (см. таблицу) свидетельствует о введении в сырец то-

### Химический состав образца

| Оксидный состав, мас. %   |                                |                                |      |      |                   |                  |                         |      |      |
|---------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|-------------------|------------------|-------------------------|------|------|
| SiO <sub>2</sub>          | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | MgO  | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | $\Delta m_{\text{прк}}$ |      |      |
| 44,9                      | 14,3                           | 3,45                           | 6,08 | 2,24 | 3,05              | 1,54             | 24,6                    |      |      |
| Элементный состав, мас. % |                                |                                |      |      |                   |                  |                         |      |      |
| C                         | O                              | Na                             | Mg   | Al   | Si                | S                | K                       | Ca   | Fe   |
| 15,2                      | 46,04                          | 2,39                           | 1,58 | 7,11 | 21,3              | 0,6              | 1,15                    | 3,75 | 2,46 |

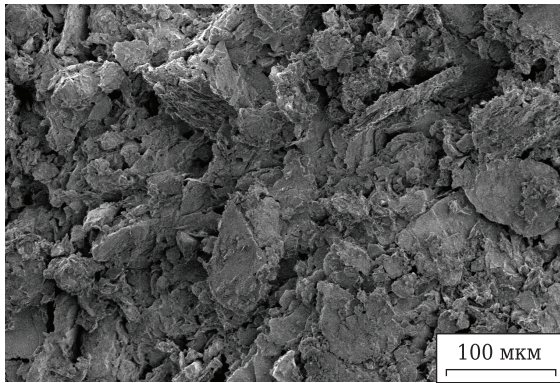


Рис. 2. Электронное фото образца

плива, что не только повышает пористость изделий, но и способствует равномерному спеканию материала. В процессе обжига по мере диффузии кислорода зона выгорания непрерывно перемещается внутрь изделия. При повышенном содержании  $R_2O$  (4,5 %) и  $Fe_2O_3$  (3,45 %) образование стеклофазы возможно при температуре около 950 °С [9, 10]. Это видно на электронной фотографии образца со значительными полями стеклофазы и оплавленными мелкими кристаллами кварца ромбоэдрического габитуса (см. рис. 2) и на ИК-спектре с характерными для стеклофазы полосами поглощения (1195, 1137, 1030, 1010, 710 и 600  $cm^{-1}$ , см. рис. 4). По данным рентгенофазового анализа, в образце присутствует гематит (0,141, 0,166, 0,192, 0,251 и 0,363 нм, см. рис. 3), что подтверждается ИК-спектром с характерными для гематита полосами поглощения (472, 810 и 1050  $cm^{-1}$ , см. рис. 4).

Для оксида железа известны полиморфные модификации: устойчивая  $\alpha$ -модификация —  $\alpha-Fe_2O_3$ , или гематит, и неустойчивая  $\beta$ -модификация — магнетит  $Fe_3O_4$  [10–12]. Модификация  $\alpha-Fe_2O_3$  образуется при нагреве  $Fe_3O_4$  в окислительной среде при 220 °С. Установлено, что при этом магнитные свойства и кристаллическая решетка исходного магнетита остаются неизменными [10–12].

На рентгенограмме порошка образца отмечаются характерные интенсивные линии кристобалита (0,143, 0,161, 0,248, 0,313 и 0,404 нм), линии анортита (0,202, 0,321 и 0,380 нм) и монтичеллита (0,269, 0,288 и 0,364 нм). Это подтверждается ИК-спектром с характерными полосами поглощения 618, 1010 и 1100  $cm^{-1}$  для кристобалита, 550, 650 и 870  $cm^{-1}$  для анортита и 517, 597, 823, 882 и 890  $cm^{-1}$  для монтичеллита (см. рис. 3, 4).

Под микроскопом видны бесцветные, желтоватые и бурые стекла с показателями преломления от 1,50 до 1,54, образовавшиеся в результате плавления шпатов и глинистых образований (см. рис. 2). Авторы публикаций [13, 14] показали, что расплав первоначально появляется на

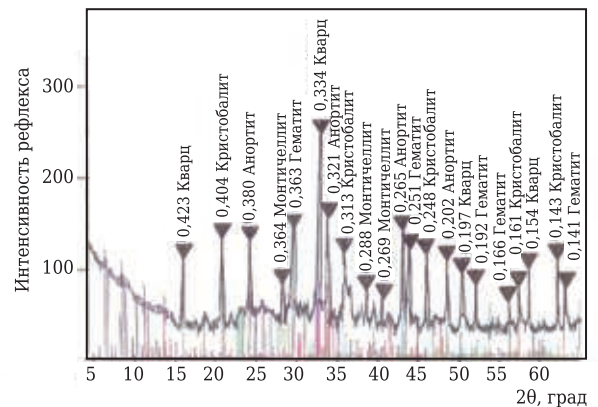


Рис. 3. Рентгенограмма исследуемого образца

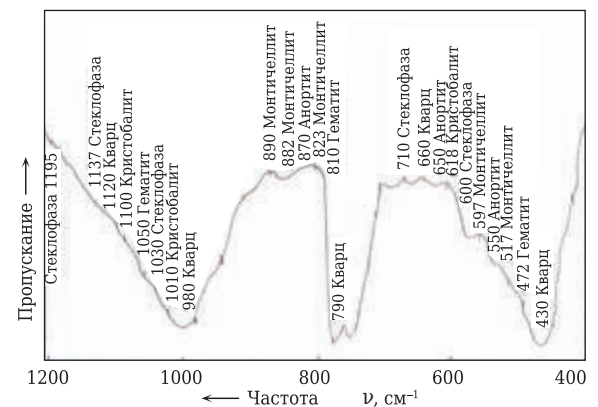


Рис. 4. ИК-спектр исследуемого образца

границе частиц разного химического состава за счет образования легкоплавких эвтектик, основой которых являются  $K_2O$ ,  $Na_2O$  и  $FeO$ . Образованию  $FeO$ , как известно, способствует восстановительная среда, которая возникает внутри керамического материала за счет выгорания органических веществ даже в незначительных количествах.

Анортит — полевой шпат  $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ , являющийся конечным членом плагиоклазов, обладает всеми свойствами, присущими полевошпатовым минералам, и в составе неметаллических материалов встречается только в устойчивой модификации [15]. Процессы формирования кристаллических новообразований анортита и их влияние на рост прочности при обжиге керамических материалов в литературе обсуждаются крайне редко [14].

В работах [14, 16] приводятся данные о влиянии золошлаковых материалов на рост прочности керамического материала, полученного на основе традиционных природных глин при обжиге в интервале 1000–1100 °С. Рост прочности авторы связывают с образованием анортита.

Показано [17–20], что превращения кремнезема не происходят по схеме Феннера. Первой ступенью превращения кварца всегда является

не тридимит, а кристобалит. Образовавшийся за счет кремнезема в стабильной области из тридимита (870–1470 °С) кристобалит отличается от β-кристобалита отсутствием оптической изотропии. Интенсивное превращение кварца в кристобалит начинается при 1000 °С и при длительных выдержках усиливается при 1250–1450 °С. В. Ф. Павловым [19] установлено, что превращения  $\text{SiO}_2$ , содержащегося в глинистом сырье, зависят от химического и минерального составов глин.

Содержание кристобалита снижает механическую прочность изделий, а образование его из аморфного кремнезема, выделившегося в результате муллитизации, обуславливает проницаемость изделий [17–19]. Кристаллизация кристобалита в исследуемых глинистых материалах отмечается по трещинам на краях зерен кварца. Объемный эффект при переходе α-кварца в α-кристобалит составляет 15,4 %, что способствует разрыхлению поверхности кристаллической решетки [19, 20]. У разрыхленных и богатых дефектами, а также аморфных веществ твердофазные реакции протекают быстрее из-за ускоренной само- и гетеродиффузии [19, 20].

Монтichelлит  $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$  принадлежит к обширной группе оливинов, представляющих собой ортосиликаты двухвалентных металлов, образующих между собой непрерывные ряды твердых растворов [15]. В составе неметалличе-

ских материалов встречается довольно часто. Температура плавления 1498 °С, разложения 1300 °С.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Оксидный химический состав показал повышенное содержание  $\text{CaO}$  (6,08 %) в образцах, что будет способствовать образованию анортита и монтichelлита, а также повышенное содержание  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (3,45 %) и щелочей (3,59 %), которые способствуют образованию жидкой фазы при 950 °С.

Повышенное содержание в образцах углерода (15,2 %) свидетельствует о введении топлива (выгорающих добавок) в сырец. Выгорающие добавки в сырце способствуют равномерному спеканию керамики внутри образца. Результаты рентгенофазового анализа подтвердили, что повышенное содержание кальция способствует образованию анортита.

Таким образом, с применением рентгенофазового, ИК-спектроскопического и электронно-микроскопического методов анализа установлено присутствие в исследуемых образцах анортита, монтichelлита, гематита, кристобалита и стеклофазы, которые, по-видимому, способствуют улучшению технических свойств строительных материалов и повышению их долговечности.

## Библиографический список

1. **Абдрахимова, Е. С.** Взаимосвязь фазового и химического составов с долговечностью керамического материала крепостной стены города Салоники (Греция) возрастом более 1000 лет / *Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов* // Новые огнеупоры. — 2020. — № 9. — С. 56–59.
2. **Абдрахимова, Е. С.** Взаимосвязь фазового и химического составов с долговечностью керамического материала Барселонского католического кафедрального собора возрастом более 600 лет / *Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов* // Стекло и керамика. — 2020. — № 1. — С. 37–41.
3. **Абдрахимов, В. З.** Взаимосвязь фазового состава и долговечности керамического кирпича возрастом более шестисот лет на примере Ипатьевского монастыря / *В. З. Абдрахимов* // Стекло и керамика. — 2013. — № 3. — С. 29–33.
4. **Abdrakhimova, E. S.** Study of the phase composition and porosity structure of a ceramic material that is more than 400 years old (Spain) / *E. S. Abdrakhimova, V. Z. Abdrakhimov* // *Refract. Ind. Ceram.* — 2020. — Vol. 61, № 4. — P. 404–406.
5. **Абдрахимова, Е. С.** Исследование фазового состава и структуры пористости керамического материала возрастом более четырехсот лет (Испания) / *Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов* // Новые огнеупоры. — 2020. — № 7. — С. 57–62.
6. **Абдрахимов, В. З.** Фазовый состав клинкерного кирпича на основе отходов цветной металлургии Восточного Казахстана / *В. З. Абдрахимов* // Химическая технология. — 2019. — № 9. — С. 406–413.

6. **Абдрахимов, В. З.** Исследование фазового состава керамических материалов на основе алюмосодержащих отходов цветной металлургии, химической и нефтехимической промышленности / *В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова* // Новые огнеупоры. — 2015. — № 1. — С. 3–9.
7. **Кайракбаев, А. К.** Структура пористости и технические свойства клинкерных материалов на основе отходов цветной металлургии Восточного Казахстана / *А. К. Кайракбаев, В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова* // Стекло и керамика. — 2020. — № 2. — С. 45–50.
8. **Абдрахимов, В. З.** Структура пористости пористого заполнителя на основе горелой породы, глиежей и жидкостекольных композиций / *В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова* // Химическая технология. — 2019. — Т. 20, № 8. — С. 354–360.
9. **Абдрахимова, Е. С.** Химические, фазовые составы и структура пористости плинфы Белой башни (Греция) возрастом более 450 лет / *Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов* // Стекло и керамика. — 2019. — № 4. — С. 40–43.
10. **Кайракбаев, А. К.** Исследование методом ЯГР-спектроскопии оксидов железа в кислотоупорных керамических материалах на основе отходов производства / *А. К. Кайракбаев, В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова* // Новые огнеупоры. — 2020. — № 3. — С. 56–60.
11. **Abdrakhimov, V. Z.** Oxidation processes in the firing of porous filler based on oil production wastes and inter shale clay / *V. Z. Abdrakhimov, E. S. Abdrakhimova* // *Theor. Found. Chem. Eng.* — 2020. — Vol. 54, № 4. — P. 750–755.



12. **Абдрахимов, В. З.** Фазовый состав клинкерного кирпича на основе отходов цветной металлургии Восточного Казахстана / В. З. Абдрахимов // Химическая технология. — 2019. — № 9. — С. 406–413.

13. **Виноградов, Б. И.** Петрография искусственных пористых заполнителей / Б. И. Виноградов. — М. : Стройиздат, 1972. — 135 с.

14. **Сулейменов, С. Т.** Физико-химические процессы структурообразования в строительных материалах и минеральных отходах промышленности / С. Т. Сулейменов. — М. : Манускрипт, 1996. — 298 с.

15. **Литвинова, Т. И.** Петрография неметаллических включений / Т. И. Литвинова, В. П. Пирожкова, А. К. Петров. — М. : Металлургия, 1972. — 184 с.

16. **Сайбулатов, С. Ж.** Исследование влияния состава зол на фазовые превращения в золокерамике / С. Ж. Сайбулатов // Комплексное использование минерального сырья. — 1985. — № 11. — С. 78–81.

17. **Абдрахимова, Е. С.** Полиморфные превращения  $\text{SiO}_2$  в глинистых материалах различного химико-минералогического состава / Е. С. Абдрахимова, А. В. Абдрахимов, В. З. Абдрахимов // Материаловедение. — 2002. — № 7. — С. 35–41.

18. **Шевандо, В. В.** Полиморфные превращения кварца в глинах различного химико-минералогического состава / В. В. Шевандо, Е. В. Вдовина, А. В. Абдрахимов [и др.] // Изв. вузов. Строительство. — 2007. — № 6. — С. 40–47.

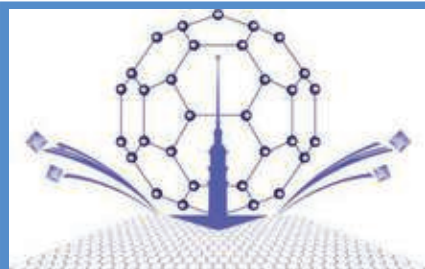
19. **Павлов, В. Ф.** Особенности превращения кремнезема, содержащегося в глинах / В. Ф. Павлов // Тр. НИИ Стройкерамики. — 1973. — Вып. 38. — С. 3–11.

20. **Куколев, Г. В.** Химия кремния и физхимия силикатов / Г. В. Куколев. — М. : Высшая школа, 1966. — 250 с. ■

Получено 21.11.20

© Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов, 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

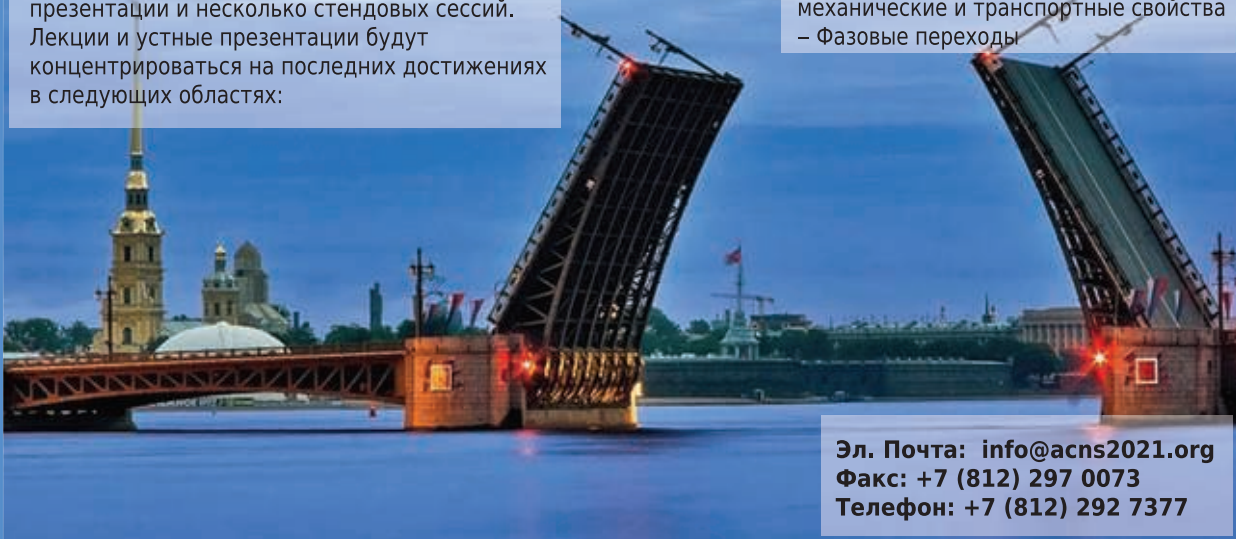
Программа традиционно будет включать лекции приглашенных спикеров, устные презентации и несколько стендовых сессий. Лекции и устные презентации будут концентрироваться на последних достижениях в следующих областях:

#### Материалы:

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

#### Явления:

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



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

Д. т. н. **В. В. Кузин** (✉), д. т. н. **С. Н. Григорьев**, к. т. н. **М. А. Волосова**

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

УДК 666.3:546.28'171:621.914.22

## СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ШЛИФОВАННОЙ $\text{Si}_3\text{N}_4$ -TiC-КЕРАМИКИ\*

Систематизированы результаты силового, теплового и комбинированного анализов напряженно-деформированного состояния поверхностного слоя шлифованной  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -TiC-керамики. Взаимосвязи, выявленные при упорядочении данных численных экспериментов, рекомендованы для создания инновационных инструментов из нитридокремниевой керамики с учетом изменения структуры ее поверхностного слоя и адаптирования к его разрушению под действием эксплуатационных нагрузок.

**Ключевые слова:** системный анализ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -TiC-керамика, поверхностный слой, интенсивность напряжений, статистическая характеристика, компьютерная инженерия.

### ВВЕДЕНИЕ

**Р**ешение актуальной проблемы режущих инструментов из  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -TiC-керамики, заключающейся в установлении закономерностей износа при контакте с заготовкой, требует особого внимания к физическим процессам в их поверхностном слое (ПС) [1, 2]. В публикациях [3–8] показано, что ПС  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -TiC-керамики после шлифования имеет оригинальную многослойную структуру с большим числом разнообразных дефектов и специфическую морфологию поверхности. Этот ПС, сформировавшийся при заточке инструмента, значительно влияет на условия контактного взаимодействия с обрабатываемой заготовкой, а также на соотношение между адгезионной и деформационной составляющими силы трения [9, 10]. Результаты исследования инструментов из  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -TiC-керамики свидетельствуют о существенном влиянии характеристик ПС на интенсивность их износа, особенно на начальном этапе эксплуатации [11, 12].

Более неоднозначной является взаимосвязь условий нагружения инструмента, зависящих от параметров режима резания, с характером разрушения их ПС [13, 14]. Экспериментально выявить природу этой взаимосвязи не удастся из-за

отсутствия необходимых знаний о роли внешнего нагружения в деформации ПС шлифованной  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -TiC-керамики. Однако обоснованно подойти к объяснению этой взаимосвязи позволили методология компьютерной инженерии ПС шлифованной керамики [15, 16] и совокупность результатов силового, теплового и комбинированного анализов  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -TiC-керамики [17–19].

Цель настоящей работы — систематизировать ранее полученные результаты расчетов интенсивности напряжений  $\sigma_i$  при силовом, тепловом и комбинированном анализах и на этой основе выявить взаимосвязь вида нагружения с напряженным состоянием ПС шлифованной  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -TiC-керамики.

### МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Системный анализ выполнен с использованием четырех статистических характеристик (наименьшие  $\sigma_{\min}$ , наибольшие  $\sigma_{\max}$ , средние  $\sigma_{\text{ср}}$  и стандартное отклонение  $s$  для  $\sigma_i$ ), значения которых были определены в результате силового (СА), теплового (ТА) и комбинированного (КА) анализов ПС керамики [17–19]. Эти результаты показаны в виде 24 столбчатых диаграмм, разделенных на четыре группы для каждой статистической характеристики. Каждая группа включает 6 диаграмм для поверхности зерна, примыкающей к межзеренной фазе (C1); межзеренной фазы, примыкающей к зерну (C2); межзеренной фазы, примыкающей к матрице (C3); матрицы, примыкающей к межзеренной фазе (C4); для поверхностей зерна, межзеренной фазы и матрицы, примыкающих к слою (C5); для поверхности слоя, примыкающего к

\* Статья является заключительной в цикле публикаций [17–19].



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

зерну, межзеренной фазе и матрице (С6). Каждая диаграмма содержит 4 блока для следующих систем шлифованной  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -TiC-керамики: № 1  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (зерно) – MgO (межзеренная фаза)– $\text{Si}_3\text{N}_4$  (матрица) /  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (слой), № 2  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ /TiC, № 3 TiC- $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ /TiC, № 4 TiC- $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ /TiC.

Степень влияния разных видов нагружения на статистические характеристики оценена на основе анализа характера их изменения в каждом блоке и значений коэффициента  $K_{ijl}$ , где  $i$  — номер отношения видов анализа (1 — TA / CA, 2 — KA / CA, 3 — KA / TA);  $j$  — номер статистической характеристики (1 —  $\sigma_{\min}$ , 2 —  $\sigma_{\max}$ , 3 —  $\sigma_{\text{ср}}$ , 4 —  $s$ );  $l$  — обозначение поверхности (1–6 — поверхности C1–C6 соответственно). Например, коэффициент  $K_{112}$  определяет значение отношения  $\sigma_{\min}$  при TA к  $\sigma_{\min}$  при CA в поверхности C2.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

На рис. 1–4 показаны диаграммы влияния разных видов нагружения на статистические характеристики в поверхностях C1–C6 ПС керамики четырех систем. Общий анализ этих диаграмм показал, что степень влияния силового нагружения на  $\sigma_{\min}$ ,  $\sigma_{\max}$  и  $\sigma_{\text{ср}}$  оказалась наибольшей в 38 блоках (из 72), комбинированного — в 30 блоках, теплового — в четырех блоках. Наибольшее влияние на  $s$  оказывает комбинированное нагружение; доминирование этого вида нагружения проявляется в 13 блоках (из 24). Силовое на-

гружение оказывает превалирующее влияние на  $s$  в восьми блоках, тепловое — в трех.

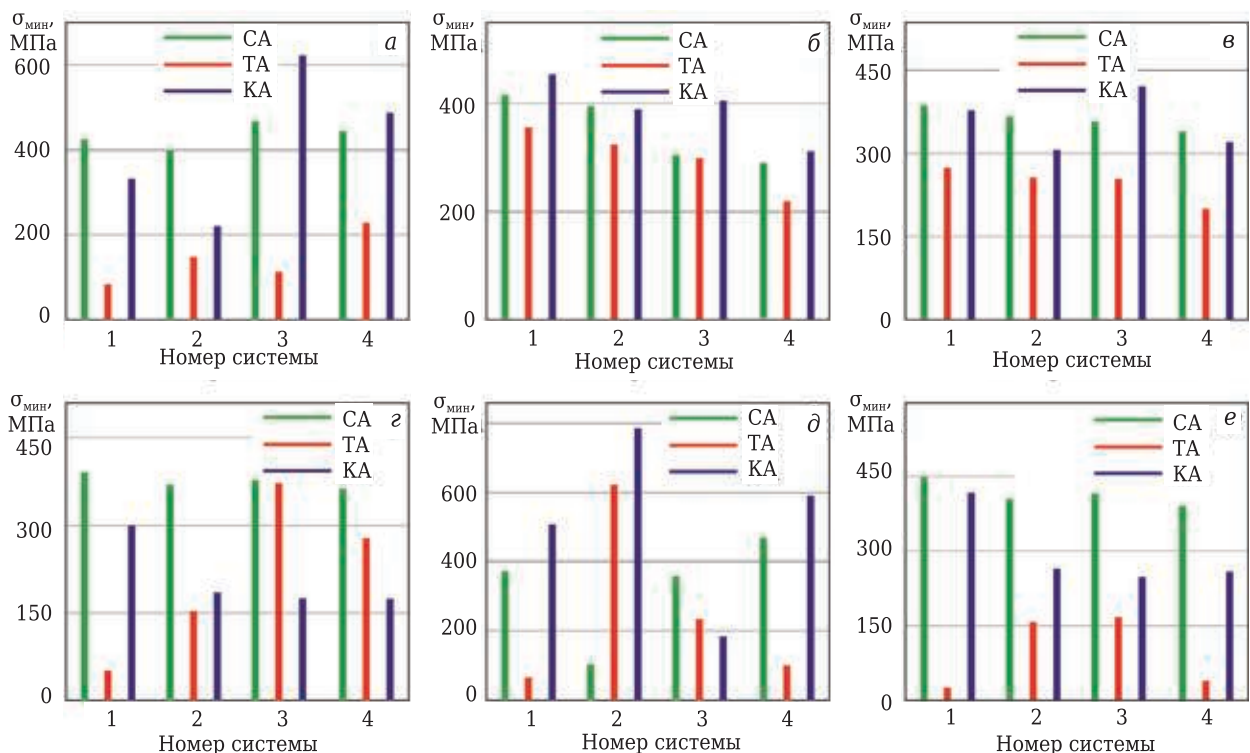
Последовательно анализируем выявленные взаимосвязи для каждой статистической характеристики.

Влияние вида нагружения на  $\sigma_{\min}$  показано на рис. 1. Видно, что силовое нагружение оказывает превалирующее влияние на  $\sigma_{\min}$  в 15 блоках (из 24), комбинированное нагружение — в 9 блоках.

В поверхности C1 наибольшие  $\sigma_{\min}$  зафиксированы в системах № 1 и 2 при силовом нагружении (см. рис. 1, а), системах № 3 и 4 — при комбинированном. Уменьшение  $\sigma_{\min}$  в системах № 1 и 2 происходит в последовательности CA → KA → TA, системах № 3 и 4 — в последовательности KA → CA → TA. Значения коэффициентов для этой поверхности:  $K_{111}$  0,2, 0,37, 0,24 и 0,52;  $K_{211}$  0,78, 0,55, 1,33 и 1,09;  $K_{311}$  3,92, 1,47, 5,46 и 2,12 для систем № 1, 2, 3 и 4 соответственно.

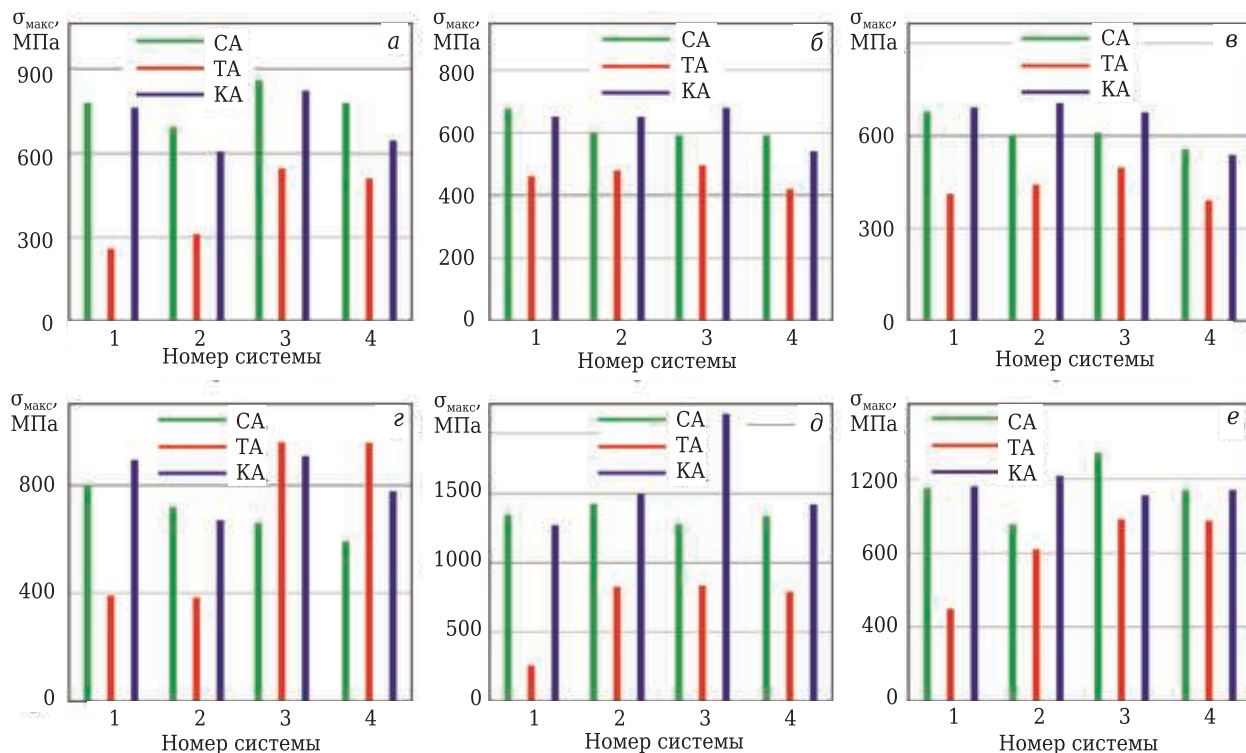
В поверхности C2 наибольшие  $\sigma_{\min}$  зафиксированы в системах № 1, 3 и 4 при комбинированном нагружении (см. рис. 1, б), в системе № 2 — при силовом. Уменьшение  $\sigma_{\min}$  в системах № 1, 3 и 4 происходит в последовательности KA → CA → TA, в системе № 2 — в последовательности CA → KA → TA. Значения коэффициентов для этой поверхности:  $K_{112}$  0,86, 0,82, 0,98 и 0,76;  $K_{212}$  1,09, 0,99, 1,33 и 1,07;  $K_{312}$  1,27, 1,2, 1,35 и 1,41 для систем № 1, 2, 3 и 4 соответственно.

В поверхности C3 наибольшие  $\sigma_{\min}$  зафиксированы в системах № 1, 2 и 4 при силовом нагружении



**Рис. 1.** Влияние вида нагружения на  $\sigma_{\min}$  в поверхностях C1 (а), C2 (б), C3 (в), C4 (г), C5 (д) и C6 (е) ПС шлифованной  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -TiC-керамики систем № 1–4 при CA, TA и KA





**Рис. 2.** Влияние вида нагружения на  $\sigma_{\text{max}}$  в поверхностях C1 (а), C2 (б), C3 (в), C4 (г), C5 (д) и C6 (е) ПС шлифованной  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -TiC-керамики систем № 1–4 при СА, ТА и КА

(см. рис. 1, е), в системе № 3 — при комбинированном. Уменьшение  $\sigma_{\text{min}}$  в системах № 1, 2 и 4 происходит в последовательности СА → КА → ТА, в системе № 3 — в последовательности КА → СА → ТА. Значения коэффициентов для этой поверхности:  $K_{113}$  0,71, 0,7, 0,71 и 0,59;  $K_{213}$  0,98, 0,83, 1,18 и 0,94;  $K_{313}$  1,37, 1,19, 1,65 и 1,59 для систем № 1, 2, 3 и 4 соответственно.

В поверхности C4 керамики всех систем наибольшие  $\sigma_{\text{min}}$  зафиксированы при силовом нагружении (см. рис. 1, г). Уменьшение  $\sigma_{\text{min}}$  в системах № 1, 2 уменьшается в последовательности СА → КА → ТА, в системе № 3 и 4 — в последовательности СА → ТА → КА. Значения коэффициентов для этой поверхности:  $K_{114}$  0,13, 0,41, 0,99 и 0,77;  $K_{214}$  0,77, 0,5, 0,46 и 0,48;  $K_{314}$  5,77, 1,21, 0,47 и 0,62 для систем № 1, 2, 3 и 4 соответственно.

В поверхности C5 наибольшие  $\sigma_{\text{min}}$  зафиксированы в системах № 1, 2 и 4 при комбинированном нагружении, в системе № 3 — при силовом (см. рис. 1, д). Уменьшение  $\sigma_{\text{min}}$  в системах № 1 и 4 происходит в последовательности КА → СА → ТА, в системе № 2 — в последовательности КА → ТА → СА, в системе № 3 — в последовательности СА → ТА → КА. Значения коэффициентов для этой поверхности:  $K_{115}$  0,18, 6,01, 0,66 и 0,21;  $K_{215}$  1,36, 7,58, 0,53 и 1,25;  $K_{315}$  7,71, 1,26, 0,8 и 5,86 для систем № 1, 2, 3 и 4 соответственно.

В поверхности C6 наибольшие  $\sigma_{\text{min}}$  зафиксированы во всех системах при силовом нагружении (см. рис. 1, е), причем уменьшение  $\sigma_{\text{min}}$  в них происходит в последовательности СА → КА → ТА. Значения коэффициентов для этой поверхности:  $K_{116}$

0,06, 0,39, 0,4 и 0,1;  $K_{216}$  0,93, 0,65, 0,6 и 0,66;  $K_{316}$  16,04, 1,68, 1,47 и 6,62 для систем № 1, 2, 3 и 4 соответственно.

На рис. 2 показано влияние вида нагружения на  $\sigma_{\text{max}}$ . Видно, что силовое и комбинированное нагружения одинаково влияют на  $\sigma_{\text{max}}$  (по 11 блоков), а наибольшее влияние теплового нагружения проявляется в двух блоках.

В поверхности C1 всех систем наибольшие  $\sigma_{\text{max}}$  зафиксированы при силовом нагружении (см. рис. 2, а), причем уменьшение  $\sigma_{\text{max}}$  происходит в последовательности СА → КА → ТА. Значения коэффициентов для этой поверхности:  $K_{121}$  0,33, 0,45, 0,64 и 0,66;  $K_{221}$  0,98, 0,88, 0,96 и 0,83;  $K_{321}$  2,95, 1,96, 1,5 и 1,26 для систем № 1, 2, 3 и 4 соответственно.

В поверхности C2 наибольшие  $\sigma_{\text{max}}$  зафиксированы в системах № 1 и 4 при силовом нагружении (см. рис. 2, б), а в системах № 2 и 3 — при комбинированном. Уменьшение  $\sigma_{\text{max}}$  в системах № 1 и 4 происходит в последовательности СА → КА → ТА, в системах № 2 и 3 — в последовательности КА → СА → ТА. Значения коэффициентов для этой поверхности:  $K_{122}$  0,68, 0,8, 0,84 и 0,71;  $K_{222}$  0,96, 1,08, 1,15 и 0,91;  $K_{322}$  1,41, 1,35, 1,37 и 1,29 для систем № 1, 2, 3 и 4 соответственно.

В поверхности C3 наибольшие  $\sigma_{\text{max}}$  зафиксированы в системах № 1–3 (см. рис. 2, в). Уменьшение  $\sigma_{\text{max}}$  в системах № 1–3 происходит в последовательности КА → СА → ТА, в системе № 4 — в последовательности СА → КА → ТА. Значения коэффициентов для этой поверхности:  $K_{123}$

0,61, 0,73, 0,81 и 0,7;  $K_{223}$  1,02, 1,18, 1,11 и 0,96;  $K_{323}$  1,68, 1,61, 1,36 и 1,38 для систем № 1, 2, 3 и 4 соответственно.

В поверхности C4 наибольшие  $\sigma_{\max}$  в системе № 1 зафиксированы при комбинированном нагружении, в системе № 2 — при силовом нагружении, в системах № 3 и 4 — при тепловом (см. рис. 2, г). Уменьшение  $\sigma_{\max}$  в системе № 1 происходит в последовательности КА → СА → ТА, в системе № 2 — в последовательности СА → КА → ТА, в системах № 3 и 4 — в последовательности ТА → КА → СА. Значения коэффициентов для этой поверхности:  $K_{124}$  0,49, 0,54, 1,45 и 1,62;  $K_{224}$  1,11, 0,93, 1,38 и 1,31;  $K_{324}$  2,28, 1,74, 0,95 и 0,81 для систем № 1, 2, 3 и 4 соответственно.

В поверхности C5 наибольшие значения  $\sigma_{\max}$  зафиксированы в системе № 1 при силовом нагружении, в системах № 2–4 — при комбинированном (см. рис. 2, д). Уменьшение  $\sigma_{\max}$  в системе № 1 происходит в последовательности СА → КА → ТА, в системах № 2–4 — в последовательности КА → СА → ТА. Значения коэффициентов для этой поверхности:  $K_{125}$  0,19, 0,58, 0,65 и 0,59;  $K_{225}$  0,95, 1,05, 1,62 и 1,06;  $K_{325}$  5, 1,82, 2,49 и 1,79 для систем № 1, 2, 3 и 4 соответственно.

В поверхности C6 наибольшие  $\sigma_{\max}$  зафиксированы в системах № 1, 2 и 4 при комбинированном нагружении, в системе № 3 — при силовом (см. рис. 2, е). Уменьшение  $\sigma_{\max}$  в системах № 1, 2 и 4 происходит в последовательности КА → СА → ТА, системе № 3 — в последовательности СА →

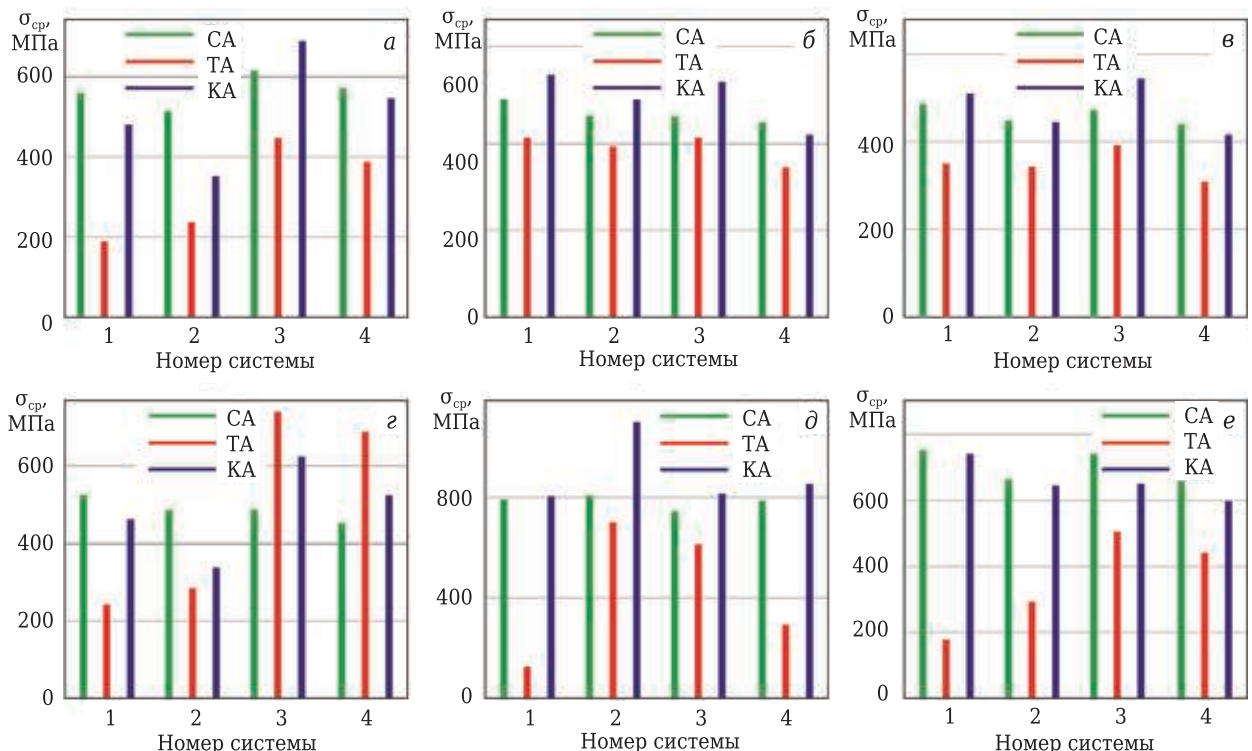
→ КА → ТА. Значения коэффициентов для этой поверхности:  $K_{126}$  0,43, 0,86, 0,73 и 0,8678;  $K_{226}$  1,01, 1,27, 1, 0,83 и 1;  $K_{326}$  2,33, 1,48, 1,13 и 1,17 для систем № 1, 2, 3 и 4 соответственно.

Влияние вида нагружения на  $\sigma_{\text{ср}}$  показано на рис. 3. Видно, что силовое нагружение оказывается приоритетным для  $\sigma_{\text{ср}}$  в 12 блоках, комбинированное нагружение — в 10 блоках, тепловое — в двух блоках.

В поверхности C1 наибольшие  $\sigma_{\text{ср}}$  зафиксированы в системах № 1, 2 и 4 при силовом нагружении, в системе № 3 — при комбинированном (см. рис. 3, а). Уменьшение  $\sigma_{\text{ср}}$  происходит в системах № 1, 2 и 4 в последовательности СА → КА → ТА, в системе № 3 — в последовательности КА → СА → ТА. Значения коэффициентов для этой поверхности:  $K_{131}$  0,34, 0,46, 0,73 и 0,68;  $K_{231}$  0,86, 0,68, 1,12 и 0,96;  $K_{331}$  2,54, 1,48, 1,54 и 1,41 для систем № 1, 2, 3 и 4 соответственно.

В поверхности C2 наибольшие  $\sigma_{\text{ср}}$  зафиксированы в системах № 1–3 при комбинированном нагружении, в системе № 4 — при силовом (см. рис. 3, б). Уменьшение  $\sigma_{\text{ср}}$  происходит в системах № 1–3 в последовательности КА → СА → ТА, в системе № 4 — в последовательности СА → КА → ТА. Значения коэффициентов для этой поверхности:  $K_{132}$  0,82, 0,85, 0,89 и 0,77;  $K_{232}$  1,1, 1,08, 1,17 и 0,94;  $K_{332}$  1,35, 1,28, 1,31 и 1,22 для систем № 1, 2, 3 и 4 соответственно.

В поверхности C3 наибольшие  $\sigma_{\text{ср}}$  зафиксированы в системах № 1 и 3 при комбинированном



**Рис. 3.** Влияние вида нагружения на  $\sigma_{\text{ср}}$  в поверхностях C1 (а), C2 (б), C3 (в), C4 (г), C5 (д) и C6 (е) ПС шлифованной  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiC}$ -керамики систем № 1–4 при СА, ТА и КА

ном нагружении, в системах № 2 и 4 — при силовом (см. рис. 3, в). Уменьшение  $\sigma_{\text{ср}}$  в системах № 1 и 3 происходит в последовательности КА → СА → ТА, в системах № 2 и 4 — в последовательности СА → КА → ТА. Значения коэффициентов для этой поверхности:  $K_{133}$  0,72, 0,77, 0,83 и 0,7;  $K_{233}$  1,05, 0,99, 1,15 и 0,94;  $K_{333}$  1,46, 1,30, 1,39 и 1,35 для систем № 1, 2, 3 и 4 соответственно.

В поверхности C4 наибольшие  $\sigma_{\text{ср}}$  зафиксированы в системах № 1 и 2 при силовом нагружении, в системах № 3 и 4 — при тепловом (см. рис. 3, г). Уменьшение  $\sigma_{\text{ср}}$  происходит в системах № 1 и 2 в последовательности СА → КА → ТА, в системах № 3 и 4 — в последовательности ТА → КА → СА. Значения коэффициентов для этой поверхности:  $K_{134}$  0,46, 0,59, 1,52 и 1,53;  $K_{234}$  0,88, 0,69, 1,28 и 1,16;  $K_{334}$  1,89, 1,18, 0,84 и 0,76 для систем № 1, 2, 3 и 4 соответственно.

В поверхности C5 наибольшие  $\sigma_{\text{ср}}$  зафиксированы во всех системах при комбинированном нагружении (см. рис. 3, д), причем уменьшение  $\sigma_{\text{ср}}$  происходит в последовательности КА → СА → ТА. Значения коэффициентов для этой поверхности:  $K_{135}$  0,16, 0,87, 0,82 и 0,37;  $K_{235}$  1,02, 1,36, 1,09 и 1,08;  $K_{335}$  6,34, 1,5, 1,33 и 2,91 для систем № 1, 2, 3 и 4 соответственно.

В поверхности C6 наибольшие  $\sigma_{\text{ср}}$  зафиксированы во всех системах при силовом нагружении (см. рис. 3, е), а уменьшение  $\sigma_{\text{ср}}$  происходит в последовательности СА → КА → ТА. Значения коэффициентов для этой поверхности:  $K_{136}$  0,24, 0,44,

0,68 и 0,67;  $K_{236}$  0,98, 0,97, 0,88 и 0,91;  $K_{336}$  4,15, 2,18, 1,29 и 1,35 для систем № 1, 2, 3 и 4 соответственно.

Влияние вида нагружения на  $s$  показано на рис. 4. Видно, что наибольшее влияние на  $s$  оказывает комбинированное нагружение; доминирование этого вида нагружения проявляется в 13 блоках (из 24). Силовое нагружение оказывает преобладающее влияние на  $s$  в восьми блоках, тепловое — в трех.

В поверхности C1 наибольшие  $s$  зафиксированы в системах № 1 и 2 при комбинированном нагружении, в системах № 3 и 4 — при силовом (см. рис. 4, а). Уменьшение  $s$  в системах № 1 и 2 происходит в последовательности КА → СА → ТА, в системах № 3 и 4 — в последовательности СА → ТА → КА. Значения коэффициентов для этой поверхности:  $K_{141}$  0,44, 0,49, 0,8 и 0,86;  $K_{241}$  1,26, 1,37, 0,47 и 0,47;  $K_{341}$  2,84, 2,76, 0,59 и 0,55 для систем № 1, 2, 3 и 4 соответственно.

В поверхности C2 наибольшие  $s$  зафиксированы в системах № 1 и 4 при силовом нагружении, в системах № 2 и 3 — при комбинированном (см. рис. 4, б). Уменьшение  $s$  в системах № 1 и 4 происходит в последовательности СА → КА → ТА, в системах № 2 и 3 — в последовательности КА → СА → ТА. Значения коэффициентов для этой поверхности:  $K_{142}$  0,35, 0,82, 0,74 и 0,82;  $K_{242}$  0,69, 1,26, 1,08 и 0,93;  $K_{342}$  1,94, 1,55, 1,46 и 1,14 для систем № 1, 2, 3 и 4 соответственно.

В поверхности C3 наибольшие  $s$  зафиксированы в системах № 1 и 2 при комбинированном

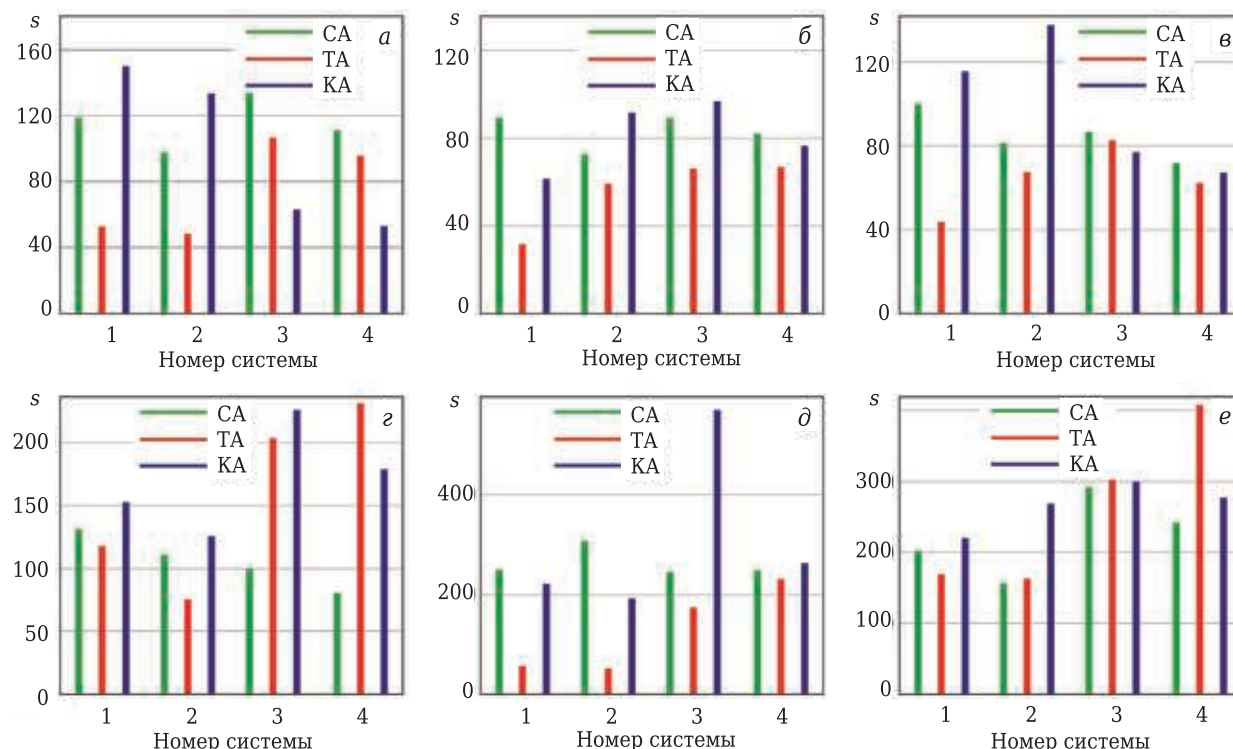


Рис. 4. Влияние вида нагружения на  $s$  в поверхностях C1 (а), C2 (б), C3 (в), C4 (г), C5 (д) и C6 (е) ПС шлифованной  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiC}$ -керамики систем № 1–4 при СА, ТА и КА



нагружении, в системах № 3 и 4 — при силовом (см. рис. 4, в). Уменьшение  $s$  в системах № 1 и 2 происходит в последовательности КА → СА → ТА, в системе № 3 — в последовательности СА → ТА → → КА, в системе № 4 — в последовательности СА → КА → ТА. Значения коэффициентов для этой поверхности:  $K_{143}$  0,44, 0,83, 0,96 и 0,87;  $K_{243}$  1,16, 1,7, 0,89 и 0,93;  $K_{343}$  2,65, 2,04, 0,93 и 1,08 для систем № 1, 2, 3 и 4 соответственно.

В поверхности С4 наибольшие  $s$  зафиксированы в системах № 1, 2 и 3 при комбинированном нагружении, в системе № 4 — при тепловом (см. рис. 4, з). Уменьшение  $s$  в системах № 1 и 2 происходит в последовательности КА → СА → ТА, в системе № 3 — в последовательности КА → ТА → → СА, в системе № 4 — в последовательности ТА → КА → СА. Значения коэффициентов для этой поверхности:  $K_{144}$  0,9, 0,68, 2,04 и 2,87;  $K_{244}$  1,16, 1,13, 2,27 и 2,22;  $K_{344}$  1,3, 1,66, 1,11 и 0,77 для систем № 1, 2, 3 и 4 соответственно.

В поверхности С5 наибольшие  $s$  зафиксированы в системах № 1 и 2 при силовом нагружении, в системах № 3 и 4 — при комбинированном (см. рис. 4, д). Уменьшение  $s$  в системах № 1 и 2 происходит в последовательности СА → КА → ТА, в системах № 3 и 4 — в последовательности КА → СА → ТА. Значения коэффициентов для этой поверхности:  $K_{145}$  0,23, 0,17, 0,71 и 0,93;  $K_{245}$  0,88, 0,62, 2,32 и 1,06;  $K_{345}$  3,9, 3,69, 3,27 и 1,14 для систем № 1, 2, 3 и 4 соответственно.

В поверхности С6 наибольшие  $s$  зафиксированы в системах № 1 и 2 при комбинированном нагружении, в системах № 3 и 4 — при тепловом (см. рис. 4, е). Уменьшение  $s$  в системах № 1 и 2

происходит в последовательности КА → СА → ТА, в системах № 3 и 4 — в последовательности ТА → КА → СА. Значения коэффициентов для этой поверхности:  $K_{146}$  0,83, 1,05, 1,04 и 1,69;  $K_{246}$  1,08, 1,72, 1,03 и 1,15;  $K_{346}$  1,3, 1,65, 0,99 и 0,68 для систем № 1, 2, 3 и 4 соответственно.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием систематизированных результатов расчетов интенсивности напряжений при силовом, тепловом и комбинированном анализе выявлены взаимосвязи вида нагружения со статистическими характеристиками напряженного состояния ПС шлифованной  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -TiC-керамики. Обобщенные и упорядоченные зависимости позволили объяснить влияние режима резания на интенсивность износа инструментов из  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -TiC-керамики, увеличение их надежности при росте скорости резания и, соответственно, на повышение температуры в их ПС при эксплуатации с минимальными силовыми нагрузками. Выявленные взаимосвязи использованы для создания инновационных инструментов из  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -TiC-керамики, учитывающих изменение структуры их ПС при изготовлении и адаптированных к его разрушению под действием эксплуатационных нагрузок.

\*\*\*

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

## Библиографический список

1. **Kuzin, Valery V.** A new generation of ceramic tools / Valery V. Kuzin, Sergey N. Grigor'ev, David R. Burton [et al.] // Proceedings of the 10th International Conference on Manufacturing Research ICMR 2012. — 2012. — P. 523–528.
2. **Grigoriev, S. N.** Prospects for tools with ceramic cutting plates in modern metal working / S. N. Grigoriev, V. V. Kuzin // Glass and Ceramics. — 2011. — Vol. 68, № 7/8. — P. 253–257.
3. **Григорьев, С. Н.** Перспективы применения инструментов с керамическими режущими пластинами в современной металлообработке / С. Н. Григорьев, В. В. Кузин // Стекло и керамика. — 2011. — № 8. — С. 17–22.
4. **Sun, J.** Analysis of surface morphology and roughness on  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramic grinding / H. Wang, Y. Wu, P. Zhou [et al.] // Academic Journal of Manufacturing Engineering. — 2018. — Vol. 16, № 3. — P. 20–28.
5. **Kuzin, V. V.** Technological aspects of diamond grinding of the nitride ceramics / V. V. Kuzin // Russ. Eng. Res. — 2004. — Vol. 24, № 1. — P. 23–28.
6. **Кузин, В. В.** Технологические особенности алмазного шлифования деталей из нитридной керамики / В. В. Кузин // Вестник машиностроения. — 2004. — № 1. — С. 37–41.
7. **Harrer, Walter.** Influence of surface defects on the biaxial strength of a silicon nitride ceramic – increase of strength by crack healing / Walter Harrer, Robert Danzer, R. Morrell // J. Eur. Ceram. Soc. — 2012. — Vol. 32, № 1. — P. 27–35.
8. **Kuzin, V. V.** Correlation of diamond grinding regimes with  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -ceramic surface quality / V. V. Kuzin, S. Yu. Fedorov, S. N. Grigor'ev // Refract. Ind. Ceram. — 2017. — Vol. 58, № 1. — P. 78–81.
9. **Кузин, В. В.** Взаимосвязь режимов алмазного шлифования с состоянием поверхности  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -керамики / В. В. Кузин, С. Ю. Фёдоров, С. Н. Григорьев // Новые огнеупоры. — 2017. — № 1. — С. 67–70.
10. **Sun, Jian.** Analysis of surface morphology and roughness on  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramic grinding / Jian Sun, Yuhou Wu, Peng Zhou [et al.] // Academic Journal of Manufacturing Engineering. — 2018. — Vol. 16, № 3. — P. 20–28.
11. **Kuzin, V.** A model of forming the surface layer of ceramic parts based on silicon nitride in the grinding process / V. Kuzin // Key Eng. Mater. Precision Machining. — 2012. — Vol. 496. — P. 127–131.
12. **Xu, Weiwei.** Dynamic fatigue behavior of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -based ceramic tool materials at ambient and high temperatures / Weiwei Xu, Juntang Yuan, Zengbin Yin // Ceram. Int. — 2019. — Vol. 45, № 17, part A. — P. 21572–21578.

10. **Kuzin, V. V.** Increasing the operational stability of nitride-ceramic cutters by optimizing their grinding conditions / V. V. Kuzin // Russ. Eng. Res. — 2003. — Vol. 23. — № 12. — P. 32–36.

**Кузин, В. В.** Повышение эксплуатационной стабильности режущих инструментов из нитридной керамики за счет оптимизации условий их заточки / В. В. Кузин // Вестник машиностроения. — 2003. — № 12. — С. 41–45.

11. **Kuzin, V. V.** Wear of tools from nitride ceramics when machining nickel-based alloys / V. V. Kuzin, M. A. Volosova, M. Yu. Fedorov // Journal of Friction and Wear. — 2013. — Vol. 34, № 3. — P. 199–203.

**Кузин, В. В.** Износ инструментов из нитридной керамики при обработке никелевых сплавов / В. В. Кузин, М. А. Волосова, М. Ю. Федоров // Трение и износ. — 2013. — Т. 34, № 3. — С. 265–271.

12. **Kuzin, V. V.** Evaluation of ceramic tool reliability with a limited number of tests based on established wear criteria / V. V. Kuzin, S. N. Grigor'ev, S. Yu. Fedorov // Refract. Ind. Ceram. — 2018. — Vol. 59, № 4. — P. 386–390.

**Кузин, В. В.** Оценка надежности керамических инструментов при ограниченном объеме испытаний на стойкость на основе установленных критериев износа / В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, С. Ю. Федоров // Новые огнеупоры. — 2018. — № 7. — С. 66–70.

13. **Kuzin, V. V.** The role of the thermal factor in the wear mechanism of ceramic tools: Part 1. Macrolevel / V. V. Kuzin, S. N. Grigor'ev, and M. A. Volosova // Journal of Friction and Wear. — 2014. — Vol. 35, № 6. — P. 505–510.

**Кузин, В. В.** Роль теплового фактора в механизме износа керамических инструментов. Часть 1. Макроуровень / В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, М. А. Волосова // Трение и износ. — 2014. — № 6. — С. 728–734.

14. **Kuzin, V. V.** Role of the thermal factor in the wear mechanism of ceramic tools. Part 2. Microlevel / V. V. Kuzin, S. N. Grigor'ev, M. Yu. Fedorov // Journal of Friction and Wear. — 2015. — Vol. 36, № 1. — P. 40–44.

**Кузин, В. В.** Роль теплового фактора в механизме износа керамических инструментов. Часть 2. Микро-

уровень / В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, М. Ю. Федоров // Трение и износ. — 2015. — № 1. — С. 50–55.

15. **Kuzin, V. V.** Microstructural model of the surface layer of ceramics after diamond grinding taking into account its real structure and the conditions of contact interaction with elastic body / V. V. Kuzin, S. N. Grigor'ev, M. A. Volosova // Refract. Ind. Ceram. — 2020. — Vol. 61, № 3. — P. 303–308.

**Кузин, В. В.** Микроструктурная модель поверхностного слоя керамики после алмазного шлифования, учитывающая его реальную структуру и условия контактного взаимодействия с упругим телом / В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, М. А. Волосова // Новые огнеупоры. — 2020. — № 5. — С. 59–64.

16. **Kuzin, V. V.** Basic framework for computer-aided engineering of polished ceramic surface layers / V. V. Kuzin, S. N. Grigor'ev, M. A. Volosova // Refract. Ind. Ceram. — 2020. — Vol. 61, № 3. — P. 349–354.

**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.

17. **Кузин, В. В.** Силовой анализ напряженно-деформированного состояния поверхностного слоя шлифованной  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -TiC-керамики / В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, М. А. Волосова // Новые огнеупоры. — 2020. — № 12. — С. 54–60.

18. **Кузин, В. В.** Тепловой анализ напряженно-деформированного состояния поверхностного слоя шлифованной  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -TiC-керамики / В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, М. А. Волосова // Новые огнеупоры. — 2021. — № 1. — С. 61–68.

19. **Кузин, В. В.** Комбинированный анализ напряженно-деформированного состояния поверхностного слоя шлифованной  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -TiC-керамики / В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, М. А. Волосова // Новые огнеупоры. — 2021. — № 2. — С. 60–66. ■

Получено 02.03.21

© В. В. Кузин, С. Н. Григорьев,  
М. А. Волосова, 2021 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



**NANO SINGAPORE 2021**

**International Conference and Exhibition**

**23 - 25 NOVEMBER 2021**

**SUNTEC SINGAPORE**

[www.expoclub.ru](http://www.expoclub.ru)

## ABSTRACTS

UDC 622.336:622.33

### **Graphite: market, mining, properties, application**

Kononov V. A. // New Refractories. — 2021. — No 3. — P. 3–10.

The article deals with the world and domestic graphite market. The main producer and consumer of graphite is China, which produces 65 % of graphite and consumes 35 % of its world production. Deposits of graphite, mining of graphite in Russia, properties of graphite, and its application are presented. The characteristics of graphene and the areas of its application are indicated. Ill. 5. Ref. 8. Tab. 1.

**Key words:** graphite market, natural graphite, synthetic graphite, flake graphite, spherical graphite, refractory production, foundry industry, lithium-ion batteries, graphene.

UDC 621.879.323:62-82]:658.589

### **Use of energy of pneumatic hydroaccumulators in the process of moving the excavator-dragline**

Suslov N. M., Davydov S. Ya., Suslov D. N., Chernukhin S. A. // New Refractories. — 2021. — No 3. — P. 11–15.

The solution is given for the use of the accumulated energy of the raised leading edge of the machine at the moment of lowering it to the ground for performing manipulations with the support shoes. The parameters of the walking mechanism and released energy at the moment of lowering the leading edge of the excavator base are calculated. The amount of energy stored in hydropneumatic accumulator is calculated. The calculation results showed that the stored energy in the hydropneumatic accumulators is sufficient for carrying out shunting operations with support shoes which increases the overall efficiency of the walking mechanism and the operation of the dragline excavator. Ill. 2. Ref. 15. Tab. 2.

**Key words:** dragline excavator, thermal energy, walking mechanism, hydraulic drive, working fluid, pneumatic hydraulic accumulator.

UDC 549.521.44-492.2.017:620.187

### **Boehmite nanoparticles with different functional properties for manufacturing products with specified parameters**

Belyakov A. V., Fedotov A. V., Vanchurin V. I. // New Refractories. — 2021. — No 3. — P. 16–23.

The characteristics of boehmite nanopowders prepared by the methods of re-precipitation of aluminum trihydroxide, the sol-gel method by hydrolysis of aluminum alkoxides and hydrothermal synthesis from industrial aluminum powders have been investigated. The method of obtaining boehmite nanopowders has a decisive effect on their structure, dispersion, chemical, phase composition, and technological properties. It is shown that when obtaining products with specified parameters, it is necessary to take into account the difference in the effect of boehmitenanopowders on their functional properties. Examples of the use of boehmite nanopowders of various origins in ceramics and catalyst technologies are given. Ill. 4. Ref. 18. Tab. 7.

**Key words:** boehmite, pseudoboehmite, nanopowders, hydrothermal synthesis (HTS), sol-gel method, method re-precipitation, catalysts, Hedwall effect.

UDC 666.974.2:691.421.24].001.891

### **Refractory concrete based on high-alumina cement and clinker aggregate**

Krivoborodov Yu. R., Samchenko S. V., Kuznetsova T. V. // New Refractories. — 2021. — No 3. — P. 25–28.

The results of the study of the possibility of using clinker as an aggregate for producing refractory concrete based on high-alumina cement are presented. Clinker is used for cement and aggregate production. The main properties of clinker as an aggregate have been studied. On the basis of high-alumina cement and its clinker, a composition of refractory concrete has been developed that has an compressive strength at normal hardening of 50–55 MPa, a shrinkage of 0,2 %, and a heat resistance of more than 35 thermal cycles (1300 °C – water). Particular attention is paid to the formation of the contact zone between the aggregate and the cement. Refractory concrete belongs to class 16 and is recommended for the lining of thermal units in the chemical industry. Ill. 2. Ref. 16. Tab. 4.

**Key words:** refractory concrete, high-alumina cement, clinker aggregate, contact zone.

UDC 691.618.93+666.3-492]:678.027.39

### **Extrusion method for producing microgranular foam-glass ceramic from zeolite rocks**

Ivanov K. S. // New Refractories. — 2021. — No 3. — P. 29–33.

A new method for the synthesis of porous glass-ceramic granules less than 1 mm in size from zeolite rocks has been proposed. The method consists in forcing the batch with a screw through a granulating grid, which makes it possible to intensify the reaction of silicate formation. As a result, the optimal extrusion ratio and its effect on the final properties of the material after firing have been established. Such advantages as involvement of local zeolite rocks in production, simplicity of the extrusion method and reduction of the alkaline component in the batch have been achieved. The obtained material has a wide prospect of application in high-strength concrete for special purposes, in the areas of energy saving and fire safety. Ill. 4. Ref. 11. Tab. 2.

**Key words:** zeolite rock, foam-glass ceramic, extrusion, extrusion ratio, silicate formation reaction, microgranular material, porous structure.

UDC 544.223:666.363.3.046.4].017:548.734

### **The changes of Pervouralsky quartzite crystal lattice under heating from up 25 to 600 °C**

Kukartsev V. A., Abkaryan A. K., Temnykh V. I., Kukartsev V. V., Tynchenko V. S., Kukartsev A. V. // New Refractories. — 2021. — No 3. — P. 34–39.

Quartzite is mountain igneous sedimentary rock formed by fusing quartz sand with other minerals. The volume of its consumption is constantly growing. For this reason, the solving a problem of the feasibility of developing a new field or a new site (lode) the existence of a quartzite deposit directly depends on its properties. This is especially true for the use of quartzite in the metal industry, where it is exposed to high temperature. As a rule, the study of the properties of quartzite for water absorption, open porosity and apparent density is carried out at room temperature. The macro and microstructure are studied before and after calcining at a temperature of 1450 °C using optical microscopes that allow using X-ray phase analysis. Ill. 5. Ref. 9. Tab. 2.

**Key words:** quartzite, lattice cell, interplanar spacing, refractory material, cell volume.



UDC 621.793/795:621.793.74

**Influence of part surface preparation on the coating adhesion strength of during plasma spraying**

Kravchenko I. N., Kartsev S. V., Velichko S. A., Kuznetsov Yu. A., Pastukhov A. G. // *New Refractories*. — 2021. — No 3. — P. 40–47.

The results of studies of the effect of part surface preparation on the adhesion strength of the coating with the substrate are presented. A new method of surface preparation for plasma spraying is proposed, which allows to reduce the specific costs and labor intensity of worn parts reclamation, as well as to improve the quality of coatings. A distinctive feature of the proposed method is the effect on the treated surface of the thermal-abrasive jet with simultaneous heating of this surface, which provides a high adhesion strength of the coating with the part surface. Ill. 10. Ref. 32. Tab. 5.

**Key words:** plasma spraying, adhesion strength, coating quality, abrasive jet machining, thermal-abrasive tool.

UDC 546.82-31+5346.831-31+546.655-31].017:620.181.4

**Formation of cubic modification oxides with BCC-lattice type C in polycrystalline dioxides of hafnium, zirconium and cerium upon heating**

Solovyeva A. E. // *New Refractories*. — 2021. — No 3. — P. 48–58.

In the study of the structural properties of samples of  $\text{HfO}_2$  and  $\text{ZrO}_2$  with the addition of 5 mol. %  $\text{In}_2\text{O}_3$  when heated in the range of 25–1600 °C in vacuum, phase transformations  $M \rightarrow T \rightarrow F^1 \rightarrow (F + C)$  were detected. Phase transformations in  $\text{CeO}_2$  samples without additive and with the addition of 1 mol. %  $\text{SrO}$  flow in the sequence  $F \rightarrow F^1 \rightarrow (F + C)$ . The comparison of these phase transformations with the phase transformations of structural analogues:  $\text{CeO}_2$  and from  $\text{TbO}_2$  to  $\text{ThO}_2$  is carried out. For dioxides from  $\text{HfO}_2$  to  $\text{ThO}_2$ , the ionic radius is determined and their linear dependence on the crystal lattice parameters was found. A linear dependence of the parameters of unit cells on the ionic radius of the cations of  $\text{Me}_2\text{O}_3$  compounds with a type C structure (from  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  to  $\text{Th}_2\text{O}_3$ ) is constructed. The C- $Ia\bar{3}$  type  $\text{Hf}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Zr}_2\text{O}_3$ , and  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  compounds found fall into this linear dependence in terms of unit cell parameters and ionic radius of cations. The interplanar distances of the structure and the parameters of the unit cell both dioxides and oxides of hafnium, zirconium, and cerium are given. The obtained results confirm the existence of oxides of  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ,  $(\text{Hf},\text{In})_2\text{O}_3$ ,  $(\text{Zr},\text{In})_2\text{O}_3$  with the BCC-structure of the crystal lattice of the C- $Ia\bar{3}$  type. Ill. 8. Ref. 27. Tab. 3.

**Key words:**  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  additive, structural properties, phase transformations, crystal lattice, BCC-lattice, HCC-lattice, solid solution.

UDC 666.3:678.019.3(470+571)

**Relationship of phase and chemical compositions with the durability of ceramic bricks aged more than 170 years (Nativity church, Samara region)**

Abdrakhimova E. S., Abdrakhimov V. Z. // *New Refractories*. — 2021. — No 3. — P. 59–63.

The object of research is a ceramic brick taken from the wall of the Nativity church (Rozhdestvenskoe village, Samara region). The oxide chemical composition showed an increased content of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (3,45 %) and alkalis (4,59 %), which will contribute to the formation of the liquid phase at 950 °C. Element-by-element chemical composition showed a higher content of  $\text{CaO}$  (3,75 %) for samples that will contribute to the formation of anorthite, which increases the products strength and high carbon content (15,2 %) indicates introduction of fuel to the raw. The increased fuel content in the raw material contributes to uniform sintering inside the ceramic sample. X-ray phase and IR-spectroscopic analyses confirmed the chemical compositions that increased calcium content contributes to the formation of anorthite. Ill. 4. Ref. 20. Tab. 1.

**Key words:** ceramic brick, Nativity church, durability, chemical composition, phase composition, anorthite, liquid phase.

UDC 666.3:546.28'171]:621.914.22

**Systematic analysis of stress-strain state of surface layer of ground  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -TiC ceramics**

Kuzin V. V., Grigor'ev S. N., Volosova M. A. // *New Refractories*. — 2021. — No 3. — P. 64–70.

The results of power, thermal and combined analyses of stress-strain state of surface layer of ground  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -TiC ceramic are systematized. The relationships revealed as a result of competent ordering of the data of numerical experiments are recommended for the creation of innovative silicon nitride tools, taking into account the change in the structure of their surface layer during manufacture and adapted to its destruction under the influence of operational loads. Ill. 4. Ref. 19.

**Key words:** systematic analysis,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -TiC ceramic, surface layer, stress intensity, statistical characteristic, computational engineering.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

