



**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** ▲

**6**

**ИЮНЬ 2021**

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

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

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

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

Адрес редакции:  
119049, Москва, Ленинский проспект, д. 4 (п/я № 217)  
Тел.: (495) 955-01-82  
E-mail: [ogneupor@imet.ru](mailto:ogneupor@imet.ru), [ognemet@misis.ru](mailto:ognemet@misis.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 22.06.21. Формат 60×84 1/8.  
Бумага мелованная.  
Цифровая печать. Усл. печ. л. 9,75.  
Заказ

## СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

## RAW MATERIALS

**Ильина В. П., Бубнова Т. П.** Использование тонкоизмельченных отходов горнодобывающих предприятий и местной глины Карелии для теплоизоляционных материалов.....3

**Ilyina V. P., Bubnova T. P.** The use of Karelia's finely-ground mining waste and local clay for production of heat-insulating materials.....3

## НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

## SCIENTIFIC RESEARCH AND DEVELOPMENT

*Обзорная статья**Review article*

**Пивинский Ю. Е., Дякин П. В.** Бесцементные огнеупорные бетоны. Часть 9. ВКВС и керамобетоны в системе  $Al_2O_3-SiO_2-SiC$ .....10

**Pivinskii Yu. E., Dyakin P. V.** Cement free refractory castable. Part 9. HCBS and ceramic concretes in the  $Al_2O_3-SiO_2-SiC$  system.....10

**Ломанова Н. А.** Синтез и термическое поведение нанокерамического материала на основе  $Bi_{13}Fe_5Ti_6O_{39}$ .....25

**Lomanova N. A.** Synthesis and thermal behavior of nanoceramic material based on  $Bi_{13}Fe_5Ti_6O_{39}$ .....25

**Иванов Д. А., Вальяно Г. Е., Бородина Т. И.** Структура и фазовый состав керметной шихты в системе  $Al-Al_2O_3$ , полученной механической обработкой алюминиевого порошка в планетарной мельнице.....31

**Ivanov D. A., Val'yano G. E., Borodina T. I.** The structure and phase composition of the cermet charge in the  $Al-Al_2O_3$  system obtained using mechanical processing of aluminum powder in a planetary ball mill.....31

**Кравченко И. Н., Кузнецов Ю. А., Галиновский А. Л., Величко С. А., Ионов П. А., Карцев С. В.** Оценка термостойкости композиционных порошковых материалов в плазменной струе.....39

**Kravchenko I. N., Kuznetsov Yu. A., Galinovskii A. L., Velichko S. A., Ionov P. A., Kartsev S. V.** Evaluation of the thermal stability of composite powder materials in a plasma jet.....39

**Шарафеев Ш. М., Верещагин В. И.** Композиционная цирконовая керамика на основе активированного гидрофторидом аммония сырья.....44

**Sharafeev Sh. M., Vereshchagin V. I.** Composite zircon ceramics based on raw materials activated by ammonium bifluoride.....44

**Чижиков А. П., Константинов А. С., Антипов М. С., Бажин П. М., Столин А. М.** Композиционные материалы на основе  $Al_2O_3-SiC-TiB_2$ , полученные методом СВС-экструзии, и их высокотемпературный отжиг.....51

**Chizhikov A. P., Konstantinov A. S., Antipov M. S., Bazhin P. M., Stolín A. M.** Composite materials based on  $Al_2O_3-SiC-TiB_2$  obtained by SHS extrusion and their high-temperature annealing.....51

**Хайдаров Б. Б., Суворов Д. С., Лысов Д. В., Абрамов А. К., Лучникова Г. Г., Хайдаров Т. Б., Кузнецов Д. В., Бычков А. В., Бурмистров И. Н., Мамулат С. Л.** Получение и исследование тонкодисперсной фракции доменных гранулированных шлаков для применения в качестве компонентов бесклинкерных вяжущих.....56

**Khaidarov B. B., Suvorov D. S., Lysov D. V., Abramov A. K., Luchnikova G. G., Khaidarov T. B., Kuznetsov D. V., Bychkov A. V., Burmistrov I. N., Mamulat S. L.** Obtaining and investigation of a finely dispersed fraction of granulated blast-furnace slags for use as components of clinker-free binders.....56

**Кузин В. В., Волосова М. А., Федоров М. Ю.** Силовой анализ напряженно-деформированного состояния поверхностного слоя  $Al_2O_3-TiC$ -керамики с покрытиями  $AlN$  и  $TiN$ .....64

**Kuzin V. V., Volosova M. A., Fedorov M. Yu.** Force analysis of the stress-strain state of the surface layer of  $Al_2O_3-TiC$ -ceramics with  $AlN$  and  $TiN$  coatings.....64

## ЭКОЛОГИЯ

## ECOLOGY

**Кочетов В. В., Гольцов А. Б., Логачёв К. И., Аверкова О. А., Киреев В. М.** Численное моделирование динамики пыли в ротационном пылеуловителе с регулируемым расходом воздуха.....70

**Kochetov V. V., Gol'tsov A. B., Logachev K. I., Averkova O. A., Kireev V. M.** Numerical simulation of the dynamics of dust in a rotary dust collector with an adjustable air flow.....70

**Abstracts**.....77

**Abstracts**.....77

К. т. н. **В. П. Ильина** (✉), **Т. П. Бубнова**

*Институт геологии ФИЦ «КарНЦ РАН,  
г. Петрозаводск, Республика Карелия, Россия*

УДК 628.4.038+666.362(470.22):699.86

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТОНКОИЗМЕЛЬЧЕННЫХ ОТХОДОВ ГОРНОДОБЫВАЮЩИХ ПРЕДПРИЯТИЙ И МЕСТНОЙ ГЛИНЫ КАРЕЛИИ ДЛЯ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Представлены результаты исследований тонкоизмельченных полевошпатовых и талько-хлоритовых отходов горнодобывающих предприятий Республики Карелия в качестве нового минерального сырья для облицовочных и теплоизоляционных материалов и стационарных теплоаккумуляторов. Дана оценка физико-механических и теплофизических свойств материалов на основе тонкоизмельченных отходов и местной глины. Разработанные материалы с использованием пегматитовых отходов характеризуются высокой прочностью и могут применяться для облицовки печей и каминов. Теплоизоляционные материалы на основе талько-хлоритовых отходов обладают низким термическим расширением при 20–900 °С, их термостойкость увеличивается в 9 раз (980 °С – вода), а прочность при изгибе повышается в 2,6 раза по сравнению с образцами, содержащими отходы тальковых пород.

**Ключевые слова:** *теплоизоляционные материалы, тонкоизмельченные горные породы, горнодобывающие предприятия, пегматиты, талько-хлориты.*

### ВВЕДЕНИЕ

**В** настоящее время перед горнодобывающими предприятиями Республики Карелия стоит важная задача — утилизация отвалов, образующихся при разных производственных процессах, например при механическом измельчении горной породы: сортировке, дроблении, помоле, обогащении [1]. Такие отвалы представляют собой тонкоизмельченные горные породы, а также производственные пыли, состоящие из тонкодисперсных частиц, которые могут использоваться в качестве минерального сырья, не требующего дополнительного помола при изготовлении облицовочных и теплоизоляционных материалов. Так, комбинат «Карелслюда» Чупинской помольно-обогащительной фабрики (ПОФ), расположенный на севере Карелии, выпускает полевошпатовое сырье для производства тонкой керамики, фарфоровой глазури, электротехнической, абразивной и электродной отраслей промышленности. Концентрат — продукт обогащения кварц-полевошпатовых пород Чупинской ПОФ, содержит кварц (45 %) и полево-

шпат (55 %). До 2010 г. на предприятие поступал микроклиновый пегматит с нескольких месторождений Северной Карелии (Хетоламбино, Чкаловское, Блинковые Варакки и др.). После добычи и предварительной отсортировки микроклиновый пегматит отправляют на Чупинскую ПОФ, на которой он подвергается дроблению, сухому измельчению в стержневых мельницах и магнитной сепарации. По схеме магнитного обогащения пегматитов, принятой на Чупинской ПОФ, размер исходного сырья менее 300 мм [2]. В результате обогащения пегматита на Чупинской ПОФ проектной мощностью 50 тыс. т образуются тонкоизмельченные отходы магнитной фракции, отходы обеспыливания и слюдяные хвосты в количестве более 10 тыс. т (из них 3 тыс. т — отходы обеспыливания), требующие утилизации.

Кроме того, в Карелии отвалы мелких фракций образуются при добыче и распиловке крупноблочного облицовочного камня из горных пород — талько-хлоритовых сланцев. Эти породы относятся к высокомагнезиальным (28–40 % MgO). Известно, что талько-магнезитовые породы, добываемые финскими фирмами Tulikivi (месторождения Verikallio, Kivikangas, Juuka) и Nunna Uuni Oy (месторождение Mammutti Stone), обладают хорошими теплофизическими свойствами и используются в производстве печей и каминов, а в последнее время для устройства теплых полов [3, 4]. Талько-хлоритовые сланцы



В. П. Ильина  
E-mail: ilyina@igkrc.ru

Республики Карелия в настоящее время также используются для изготовления печей и каминов благодаря ценным свойствам: щелоче- и кислотостойкости, огнеупорности и теплоемкости. При нагревании свойства сланцев изменяются: предел прочности при изгибе природных талько-хлоритовых сланцев составляет 25–50 МПа, а после обжига при 900–1000 °С возрастает более чем в 2 раза — до 53–130 МПа. Пористость повышается, улучшая теплозащитные свойства сланцев, теплопроводность снижается от 4–5 до 0,7–0,8 Вт/(м·К), термостойкость сланцев 15–22 водяные теплосмены от 900 °С. С повышением температуры обжига сланцев возрастает стойкость к истиранию и ударным нагрузкам. У сланцев, обожженных выше 800 °С, сопротивляемость ударным нагрузкам в 1,4–1,8 раза больше, чем у шамота, а морозостойкость более 50 циклов попеременного замораживания и оттаивания [5, 6]. Талько-хлоритовый сланец разогревается в несколько раз быстрее и сохраняет тепло в 2,5 раза дольше, следовательно, и дольше отдает его, чем печной кирпич.

Цель данной работы — исследование состава мелких фракций пегматитовых отходов обеспыливания, талько-хлоритовых отходов от распиловки блочного камня и местной глины для получения облицовочных и теплоизоляционных материалов, которые могут применяться для облицовки и изготовления теплоаккумулирующих печей и каминов.

**МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ**

Особенности состава отвалов горнодобывающих предприятий, минералов и технологических проб исследовали на базе лабораторного оборудования Аналитического центра Института геологии ФИЦ «КарНЦ РАН». Минеральный состав пегматитовых, талько-хлоритовых пород и глины, а также изменение их структуры при термообработке оценивали по данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на рентгеноспектральном микроанализаторе Vega II LSH (Tescan) с приставкой энергодисперсионного спектрального микроанализа INCA Energy 350 (Oxford Instruments), а также по данным рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ARL X'TRA Powder X-ray Diffraction System (Thermo Fisher Scientific) при Cu K<sub>α</sub>-излучении в геометрии Брэгга – Брентано. Химический ана-

лиз проводили на масс-спектрометре XSeries2 с приставкой лазерной абляции UP266 MACRO или методом рентгеноспектрального флюоресцентного анализа на приборе ARL Advant X. Термические эффекты горных пород и керамических образцов изучали методом термографического анализа на синхронном термическом анализаторе STA 449 F1 Jupiter в интервале 20–900 °С. Гранулометрический анализ частиц сырья проводили на лазерном анализаторе частиц LS 13 320 (Beckman Coulter). Физико-механические свойства образцов определяли по ГОСТ 6141–91, глины — по ГОСТ 9169–75. Теплопроводность опытных образцов определяли на приборе ИТЭМ-1М по ГОСТ 25499–82, теплоемкость на приборе ИТ-С-400 по ГОСТ 25493–82.

Для изготовления облицовочных материалов на предприятиях используют кварцевый песок, полевой шпат и глинистое минеральное сырье. Полевые шпаты применяют в качестве плавня, уменьшая пористость обожженных изделий, облегчая процесс спекания и придавая материалу прочность, компактность и стойкость [7]. В настоящей работе для получения облицовочных материалов полевой шпат был заменен на мелкофракционные отходы обеспыливания пегматитов Чупинской ПОФ. Химический состав отходов и глины приведен в табл. 1.

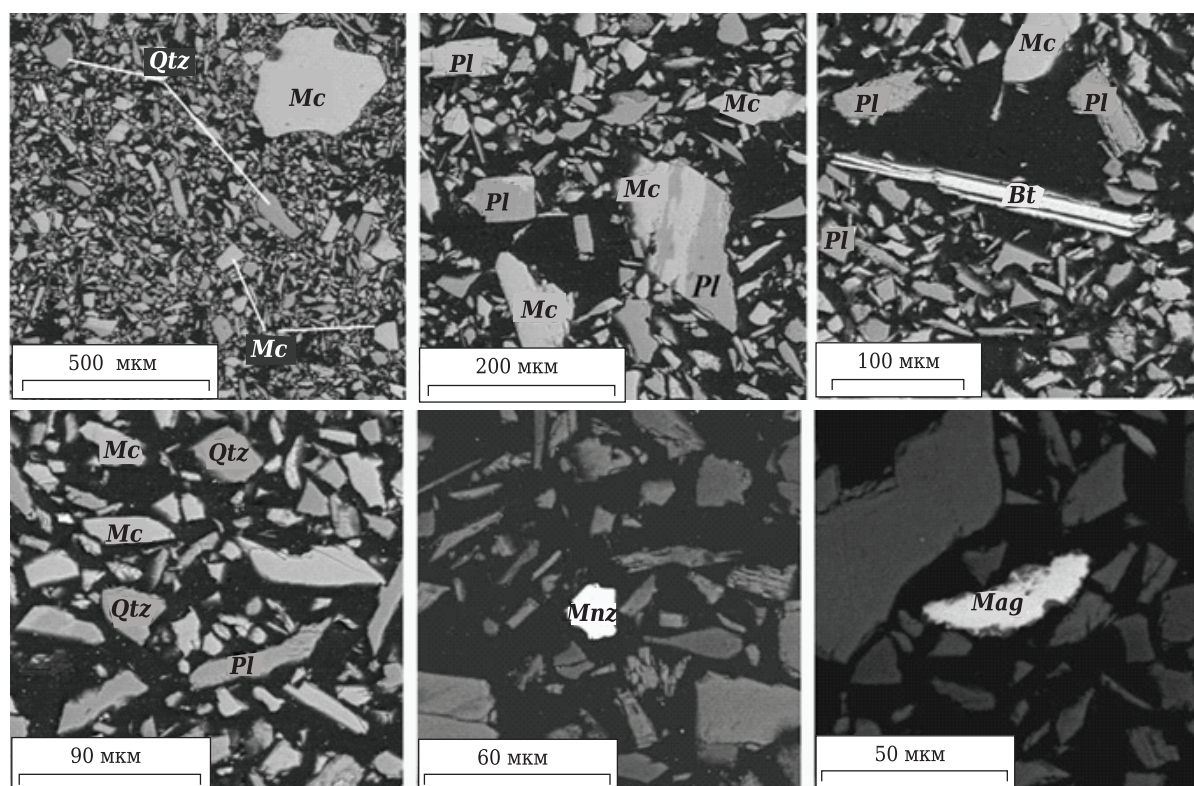
Изучены минеральный, химический и гранулометрический составы, структура зерен отходов, проведены предварительные испытания опытных образцов. В качестве пластифицирующей добавки использовали местную глину, в качестве отошающей добавки — кварцевый песок Сулажгорского месторождения (Карелия). По химическому составу (см. табл. 1) отходы обеспыливания отличаются от пегматитового концентрата повышенным содержанием оксидов железа (до 1 %). Это отличие в сочетании с тонкой фракцией должно способствовать улучшению спекания керамики.

Результаты проведенной СЭМ пегматитовых отходов показали их размеры, морфологию и состав (рис. 1). Мелкофракционные пегматитовые отходы состоят из угловатых зерен кварца и полевого шпата (микроклин, плагиоклаз) как изометрической, так и удлиненной формы. Электронно-микроскопическое изображение демонстрирует преобладание частиц крупностью менее 0,01 мм, реже 0,2 мм. Некоторые зерна окрашены в бурый цвет оксидами железа. Кро-

**Таблица 1. Химический состав мелкофракционных отходов и глины, %**

Сырье	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> общ	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	MnO	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> O	Δm <sub>дрк</sub>
Отходы:												
пегматит	69,75	16,96	0,69	2,70	7,66	1,17	–	–	0,31	0,02	–	0,63
талько-хлорит	33,37	4,14	10,73	–	0,02	4,69	27,49	0,17	0,16	–	0,05*	19,18
Глина	60,44	16,64	5,41	1,82	3,66	1,23	2,44	0,09	0,85	0,23	2,18	5,01

\* Указано содержание S, %.



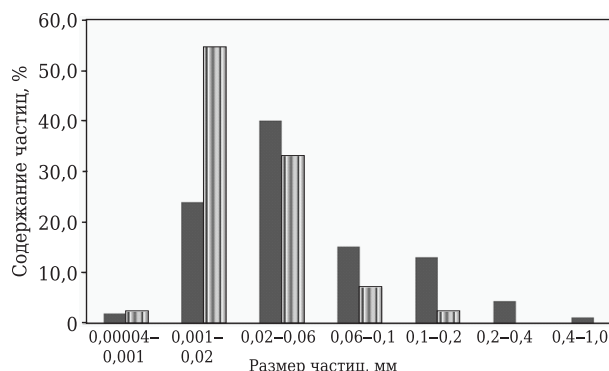
**Рис. 1.** Микрофотографии зерен пегматитовых отходов (отсевы ПОФ): Pl — плагиоклаз; Mc — микроклин; Qtz — кварц; Mnz — монацит; Mag — магнетит; Bt — биотит. СЭМ

ме того, присутствуют единичные зерна рудного минерала (магнетита < 5 %) и отдельные зерна слюды.

Графическая гранулометрическая характеристика пегматитовых отходов (рис. 2) построена на основании результатов анализа размера частиц, проведенного на лазерном анализаторе, и содержания отдельных классов крупности. Результаты гранулометрического анализа пегматитовых отходов свидетельствуют о высоком содержании тонкодисперсных частиц (фракции < 0,01 мм), что будет благоприятно при подготовке керамической массы в шаровой мельнице, а также при получении керамики методом шликерного литья. Высокое содержание частиц фракции 0,001–0,02 мм должно способствовать образованию стеклообразующего компонента — плавня, обеспечивающего спекание и прочность опытных образцов [7].

Проба талько-хлоритового сланца месторождения Каллиево-Муреннанваара [8] в виде отсева после распиловки блочного камня получена от фирмы «Горизонт» в количестве 30 кг. По данным РФА установлено, что основными минералами пробы талько-хлоритовых отходов являются (мас. %): тальк (38,25), магнезит (13,30), доломит (16,36), хлорит (28,95) и рудные минералы (3,14).

СЭМ-микрофотографии образцов талько-хлоритовых отходов (рис. 3), а также результаты химического анализа зерен минералов, полученных с помощью рентгеноспектрального



**Рис. 2.** Гранулометрическая характеристика пегматитовых и талько-хлоритовых отходов: ■ — пегматит; ▨ — талько-хлорит

микроанализатора, подтверждают присутствие основных минералов (тальк, магнезит, хлорит), в качестве рудных — магнетит. Карбонатные минералы в талько-хлорите представлены доломитом с повышенным содержанием MgO (15 %); присутствуют отдельные зерна кальцита, содержащие изоморфные примеси как магния (от 17 до 20 % MgO), так и железа (от 3 до 9 % FeO). В магнезите содержание железа может достигать 16 %. Карбонатные минералы, как правило, изометрической формы, силикаты — в виде удлиненных таблитчатых зерен и иголок. В более крупных фракциях минералы, как правило, находятся в полиминеральных сростках (см.

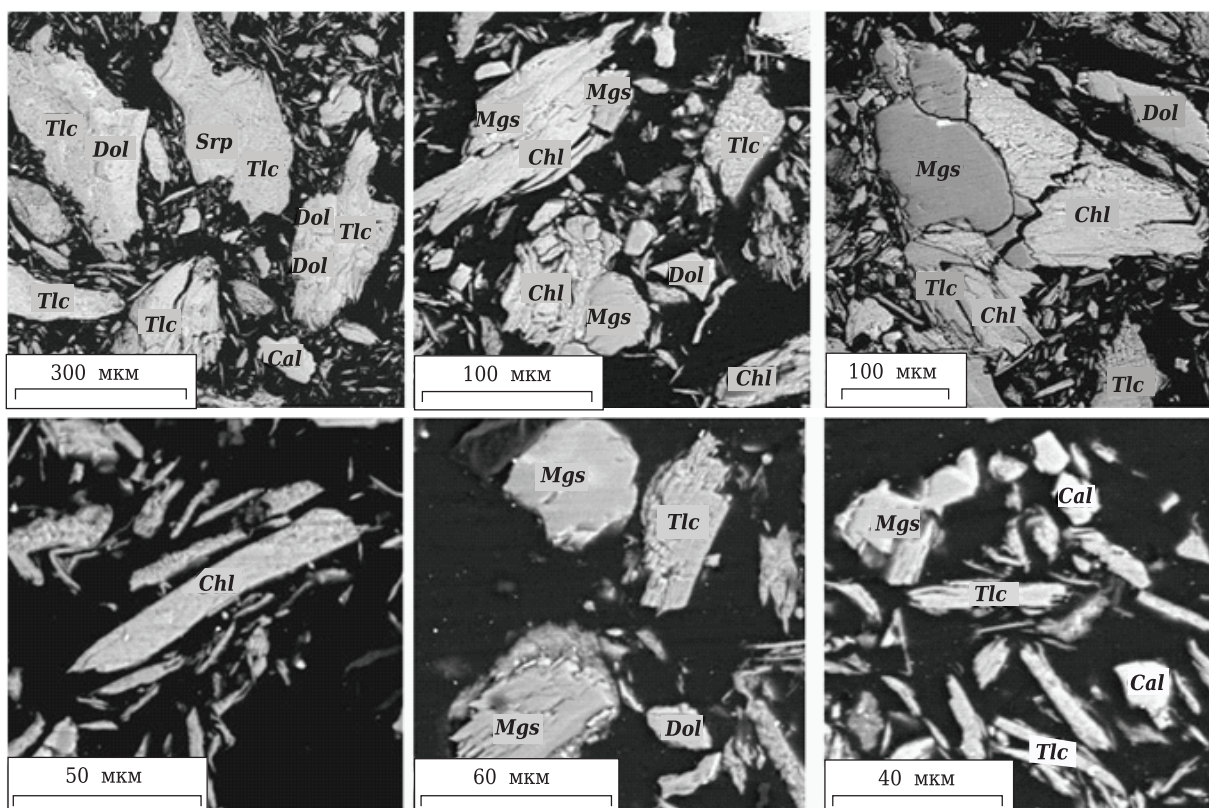


Рис. 3. Микрофотографии зерен талько-хлоритовых отходов (отсевы распиловки каменных блоков): Tlc — тальк; Mgs — магнезит; Chl — хлорит; Dol — доломит; Srp — серпентин. СЭМ

рис. 3). В мелких классах крупности (1–60 мкм), составляющих значительную часть материала (>88 %), сrostки, как правило, отсутствуют. Особенности талько-хлоритовых пород является то, что они состоят в основном из минералов, разлагающихся при нагревании. Разложение минералов сопровождается дегидратацией талька и хлорита, диссоциацией карбонатов, выносом части продуктов распада — воды и газа [5].

По данным термического анализа талько-хлоритовых отходов установлено, что до 1000 °С происходят дегидратация (эндотермические эффекты при 605 и 680 °С) и перекристаллизация хлоритов (экзотермический эффект при 840 °С). Диссоциацию доломита отражают два эндотермических эффекта при 815 и 830 °С. Дегидратация талька происходит при 980 °С (эндотермический эффект при 980 °С).

В качестве глинистого компонента при получении облицовочных и теплоизоляционных материалов использовали местную глину Ивинского месторождения. Разведка месторождения проводилась Карельской комплексной геологоразведочной экспедицией ПО «Севзапгеология» начиная с 1980 г. (поисково-оценочные работы) по 1984 г. (детальная разведка); доразведка в 1990–1991 гг. Сырье оценивали по стандартам на кирпич и керамику. Глины слоя II имеют огнеупорность 1290–1340 °С и относятся к группе легкоплавких, а алевроглины слоя I имеют ог-

неупорность 1390–1440 °С и относятся к группе тугоплавких глин. По химическому составу и физико-механическим свойствам к полезному ископаемому можно отнести алевроглины слоя I и верхнюю часть слоя II. Главными породообразующими минералами глины являются гидрослюда мусковитового типа, каолинит, кварц [9].

Химический состав глины приведен в табл. 1. Отобранная проба глины относится к группе полукислого сырья, а по результатам седиментационного анализа — к среднедисперсным глинам с высоким содержанием глинистой фракции (мельче 0,001 мм 37 %, 0,001–0,01 мм 39,7 %, 0,01–0,2 мм до 21,7 %, 0,2–0,5 мм 0,3 %) и низким содержанием крупнозернистых включений (> 0,5 мм). По данным РФА, глинистая фракция состоит в основном из минералов группы гидрослюд (9,7–9,9, 4,92–4,95 и 4,48 Å) с примесью хлорита (13,81–14,03, 6,97–7,08 и 4,69–4,71 Å). Возможно также присутствие в небольших количествах монтмориллонита и каолинита, основные линии которых близки к линиям хлорита и гидрослюд. Песчаная и пылеватая фракции глины содержат кварц, полевой шпат, в меньших количествах амфибол, эпидот, биотит. По результатам РФА установлено, что глинистое вещество в глинах представлено гидрослюдами. Группа гидрослюд включает разнообразные по химическому составу продукты гидратации слюд. На термограмме ивинской глины четко выражены

эндотермические эффекты, характеризующие потери межслоевой (130 °С) и кристаллизационной воды (450–580 °С), а также эндотермический эффект при 990 °С, связанный с разрушением решетки глинистого минерала.

Опытные образцы облицовочного материала изготавливали с использованием ивинской глины и мелкофракционных пегматитовых отходов обеспыливания. Экспериментально изучены физико-механические свойства опытных образцов: усадка  $U$  при обжиге, водопоглощение  $B$  и предел прочности при изгибе  $\sigma_{изг}$  (табл. 2). Сравнивали свойства опытных и производственных образцов (от ОАО «Нефрит-Керамика», Ленинградская обл.) на основе кембрийской глины Чекаловского месторождения (Ленинградская обл.), каолина, полевого шпата, кварцевого песка и извести. В табл. 2 приведены свойства опытных и производственных образцов облицовочных материалов.

Составы опытных образцов обрабатывали в лабораторных условиях по общепринятой в керамическом производстве технологии. Подготовка шихты включала сушку сырьевых компонентов, измельчение, просеивание, взвешивание, а также перемешивание в лабораторной шаровой мельнице до получения 1,5 % остатка на сите с размером ячейки 0,063 мм. После 1-сут вылеживания рабочая влажность масс составляла 18–20 %. Из масс формовали образцы размерами 50×50×8 мм, сушили при 105 °С, а затем обжигали в лабораторной печи КО-14 от 950 до 1100 °С с интервалом 50 °С. Средняя скорость подъема температуры 2–3 град/мин, выдержка при достижении необходимой температуры 40 мин. Образцы охлаждались вместе с печью.

Установлено (см. табл. 2), что при температуре обжига 1100 °С усадка опытных образцов близка к усадке производственных образцов, несмотря на отсутствие в опытных образцах кварцевого песка и извести. Существенных различий в водопоглощении опытных и производственных образцов, обожженных при 950 °С, не наблюдается. Водопоглощение опытных образцов, обожженных при 1100 °С (6,7 %), близко к водопоглощению производственных образцов, что свидетельствует об активном спекании. С данными по водопоглощению коррелируют показатели  $\sigma_{изг}$ . Наиболь-

ший  $\sigma_{изг}$  (32,5 МПа) имеют опытные образцы;  $\sigma_{изг}$  производственных образцов ниже (26,4 МПа). Увеличению  $\sigma_{изг}$  опытных образцов, вероятно, способствуют мелкофракционные отходы, в которых зерна кварца и полевого шпата имеют изометрическую и удлиненную форму, повышающие сцепление зерен и образование стеклофазы при обжиге. Применение мелкофракционных полевошпатовых отходов в качестве добавки к ивинской глине позволяет исключить из состава массы известь и значительно уменьшить (или полностью исключить) количество кварцевого песка, требующих помола.

Были получены также опытные образцы теплоизоляционных материалов на основе ивинской глины с добавкой талько-хлоритовых отходов от распиловки блоков. Следует отметить, что ранее уже были разработаны теплоизоляционные материалы с использованием кембрийской глины Чекаловского месторождения и талько-хлоритовых пород месторождения Турган-Койван-Аллуста (Республика Карелия) с хорошими физико-механическими и теплофизическими свойствами [10, 11]. Известны [10] облицовочные и теплоизоляционные материалы из легкоплавкой глины и отходов переработки тальковых пород. Физико-механические и теплофизические свойства разработанных ранее и известных из литературы теплоизоляционных материалов сравнивали со свойствами опытных образцов (см. табл. 2, 3).

Таблица 3. Теплофизические свойства\* образцов теплоизоляционных материалов, обожженных при 900–1000 °С

Состав образца	$\lambda$ , Вт/(м·К)	$c$ , Дж/(кг·К)	$T_c$ , теплосмены
Талько-хлоритовые отходы + ивинская глина	0,2–1,3	820	>18
Отходы тальковых пород + легкоплавкая глина	2,9–4	900	2
Талько-хлоритовая порода (Турган-Койван-Аллуста) + кембрийская глина	0,30–3,67	835–870	13–22

\*  $\lambda$  — теплопроводность;  $c$  — теплоемкость;  $T_c$  — термостойкость (900 °С–вода).

Таблица 2. Свойства опытных образцов облицовочных и теплоизоляционных материалов

Сырьевой материал	Свойства образцов, обожженных при температуре					
	950 °С			1100 °С		
	$\sigma_{изг}$ , МПа	$U$ , %	$B$ , %	$\sigma_{изг}$ , МПа	$U$ , %	$B$ , %
Пегматитовые отходы + ивинская глина	22	8,5	14,7	32,5	11,8	6,7
Производственный образец (полевой шпат, глина, кварцевый песок, известь)	24,3	9,0	14,1	26,4	12,1	7,2
Талько-хлоритовые отходы + ивинская глина	25,8	8,2	13,3	37,4	11,2	10,7
Талько-хлорит с кембрийской глиной	23,8	7,5	15,0	30,5	10,3	13,2
Отходы тальковых пород + легкоплавкая глина	13	–	13,6	15	–	14,0
Ивинская глина	18,44	11,80	13,81	30,37	12,99	9,91



Установлено, что общая усадка всех образцов закономерно растет с повышением температуры обжига (см. табл. 2). Уменьшение размера (усадка) образцов, вероятно, обусловлено диффузионным процессом за счет перестройки структуры образцов, зависящим от температуры нагрева и длительности протекания реакции. При конечной температуре обжига (1100 °С) существенно снижается водопоглощение опытных образцов, что также свидетельствует об их активном спекании. Наблюдается значительное (см. табл. 2) повышение  $\sigma_{изг}$  (35,43 МПа) по сравнению с образцами из отходов тальковых пород (15 МПа). Высокий  $\sigma_{изг}$  опытных образцов связан, вероятно, с изменением их структуры и образованием кристаллических фаз и стеклофазы при 1100 °С. По данным РФА, образцы талько-хлоритовых отходов после 1-ч выдержки при 1100 °С содержат минералы группы пироксенов: энстатит, протоненстатит, клиноэнстатит, а также гематит и монтичеллит  $CaMgSiO_4$ , повышающие  $\sigma_{изг}$  опытных образцов. Минералы группы энстатита и форстерит, очевидно, являются продуктами перекристаллизации талька и хлорита. Периклаз появляется при диссоциации доломита и магнезита, монтичеллит — в результате взаимодействия между  $CaO$ ,  $MgO$  и кристобалитом при разложении доломита и талька. Диссоциация магнезита начинается при 640–650 °С.

Теплофизические свойства образцов теплоизоляционных материалов приведены в табл. 3. Теплопроводность  $\lambda$  опытных образцов характеризуется минимальными значениями в отличие от образцов, взятых для сравнения, и зависит от структурных особенностей образцов (плотности, пористости). Значения удельной теплоемкости  $c$  всех образцов близки (см. табл. 3) и обусловлены в большей степени теплоемкостью минералов, составляющих талько-хлоритовую породу: талька, хлорита, карбонатов — 980, 900 и 800–930 Дж/(кг·К) соответственно. Таким образом, удельная теплоемкость опытных образцов в большей степени зависит от минерального состава сырьевых компонентов, чем от структурных особенностей образцов [12, 13]. Термостойкость  $T_c$  опыт-

ных образцов (>18 теплосмен) в 9 раз выше, чем у образцов с отходами тальковых пород. Морозостойкость опытных образцов более 35 циклов.

Для проведения рабочих испытаний были изготовлены элементы топки, теплоизоляции и теплоаккумулирующей вставки в натуральную или уменьшенную в 2–3 раза величину. Для испытаний была использована печь «Бульрьян», отапливаемая дровами. Элементы устанавливали в топку печи и в течение 8 ч подвергали испытаниям. После испытаний на поверхности образцов не наблюдалось трещин и заметных внешних изменений. Применение отходов распиловки талько-хлоритовых блоков для изготовления теплоизоляционных материалов позволит снизить стоимость стационарных теплоаккумуляторов СТЭ типа «печь» [14].

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Результаты проведенных исследований показали, что применение мелкофракционных пегматитовых отходов позволяет получить облицовочные материалы, отличающиеся высокой прочностью при изгибе. При этом удалось уменьшить количество сырьевых компонентов, требующих дополнительного помола.

Получены теплоизоляционные материалы на основе местной глины с добавкой талько-хлоритовых отходов от распиловки блочного камня. Они отличаются высокой термостойкостью — более 18 водяных теплосмен от 900 °С (что в 9 раз превосходит термостойкость образцов, содержащих отходы тальковых пород) и пригодны для изготовления воздушных каналов, а также для теплоизоляции топки и рабочего тела стационарных теплоаккумуляторов СТЭ типа «печь».

Экономическая эффективность и технологичность теплоизоляционных материалов с использованием отходов горнодобывающих предприятий Карелии обусловлена снижением количества компонентов шихты, доступностью природного сырья, его утилизацией, упрощением технологии получения экологически безопасных материалов.

## **Библиографический список**

1. **Давыдов, С. Я.** Пылеобразование и использование пыли горных пород на промышленных объектах / С. Я. Давыдов, Н. Г. Валиев, Н. М. Суслов [и др.] // Изв. Урал. гос. ун-та. — 2016. — Вып. 3, № 43. — С. 87–89.
2. **Каменева, Е. Е.** Обогащение минерального сырья Карелии / Е. Е. Каменева, Л. С. Скамницкая. — Петрозаводск : Карельский научный центр РАН, 2003. — 230 с.
3. **Leinonen, Seppo.** Exploration for soapstone occurrences: use of bulk chemical analyses to select potential formation areas / Seppo Leinonen // Key Eng. Mater. — 2013. — Vol. 548. — P. 10–19. doi:10.4028/www.scientific.net / KEM.548.10.
4. **Lindahl, I.** Geology of the soapstone deposits of the Linnajavri area, Hamarøy, Nordland, north Norwegian Caledonides — Norway's largest reserves of soapstone / I. Lindahl, L. P. Nilsson // Geology Society, Geological Survey of Norway Special Publication. — 2008. — № 11. — P. 19–35.
5. **Соколов, В. И.** Талько-хлоритовые сланцы и пути их комплексного использования / В. И. Соколов. — Петрозаводск : Карельский научный центр РАН, 1995. — 128 с.
6. **Соколов, В. И.** Влияние термообработки на теплофизические свойства серпентинитов / В. И. Соколов // Месторождения промышленных минералов Фенно-

скандии (геология, экономика и новые подходы к переработке и использованию). — Петрозаводск, 1999. — С. 117, 118.

7. **Августиник, А. И.** Керамика / А. И. Августиник. — Л. : Стройиздат (Ленингр. отд-е), 1975. — 592 с.

8. **Архангельский, А. А.** Отчет о геологическом изучении месторождения облицовочного камня (талькохлоритовые сланцы) «Каллиев-Муренваара» / А. А. Архангельский // КарТФГИ. — 2003. — № 736.

9. Минерально-сырьевая база Республики Карелия. Неметаллические полезные ископаемые. Подземные воды и лечебные грязи. В 2 т / авт.-сост. В. П. Михайлов. — Петрозаводск : Карелия, 2006. — 356 с.

10. **Ильина, В. П.** Использование техногенного минерального сырья Карелии для получения керамической плитки / В. П. Ильина, Г. А. Лебедева, Г. П. Озерова, И. С. Инина // Строительные материалы. — 2006. — № 2. — С. 47–49.

11. Пат. 2446130 Российская Федерация. Керамическая масса для изготовления облицовочной плитки / Ильина В. П., Лебедева Г. А., Щипцов В. В. ; заявл. 18.06.2010 ; опубл. 27.03.2012, Бюл. № 9.

12. **Гаврильев, Р. И.** Теплофизические свойства основных типов пород Эльконского горного массива / Р. И. Гаврильев, М. Н. Железняк, В. И. Жижин [и др.] // Криосфера Земли. — 2013. — Т. XVII, № 3. — С. 76–82.


13. Физические свойства горных пород и полезных ископаемых (петрофизика) : справ. геофизика ; под ред. Н. Б. Дортман. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Недра, 1984. — 455 с.

14. **Ильина, В. П.** Разработка технологии получения новых теплоизоляционных материалов для стационарных теплоаккумуляторов СТЭ типа «печь» / В. П. Ильина, А. С. Заверткин, А. М. Анисимов // Огнеупоры и техническая керамика. — 2009. — № 7/8. — С. 81–86. ■

Получено 19.03.21

© В. П. Ильина, Т. П. Бубнова, 2021 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



**NN21 — 18-я Международная конференция по наноматериалам и нанотехнологиям**  
6–9 июля 2021 г., г. Салоники, Греция

[www.nanotechnology.com](http://www.nanotechnology.com)



The International Nanotech & Nanoscience Conference & Exhibition

# NANOTECH FRANCE 2021

23 - 25 June 2021 | Paris, France

*Nanotechnology for a better world*

**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)

УДК 666.974.2:666.76

## БЕСЦЕМЕНТНЫЕ ОГНЕУПОРНЫЕ БЕТОНЫ. Часть 9. ВКВС и керамобетоны в системе $Al_2O_3-SiO_2-SiC^*$

Охарактеризован приоритетно-хронологический аспект исследований и технологических разработок в области SiC-содержащих ВКВС и керамобетонов в системах  $Al_2O_3-SiO_2-SiC$  и  $Al_2O_3-SiO_2-SiC-C$ . Рассмотрены результаты исследований влияния температуры обжига и продолжительной (до 100 ч) высокотемпературной термообработки на кинетику окисления SiC разной дисперсности и содержания. Заметное окисление, сопровождаемое увеличением массы и ростом образцов, отмечается после 1200 °С и значительное при 1300–1400 °С. Изучено влияние температуры обжига в области 1000–1400 °С и длительной выдержки в туннельной печи (60 ч при 1300–1400 °С) на динамику фазовых превращений и структуру образцов матричной системы на основе ВКВС композиционного состава (боксит + 11 % ВДКС), а также с дополнительным содержанием 15 % SiC. В отличие от обжига в воздушной среде при службе монолитных желобных масс в системе  $Al_2O_3-SiO_2-SiC-C$  рабочая поверхность бетона за счет чугуна и шлака в значительной степени оказывается изолированной от воздушной среды. Это резко уменьшает скорость как окисления SiC, так и выгорания углерода. Охарактеризовано зональное строение футеровки. Приведены данные по влиянию нагрева и охлаждения на модуль упругости керамобетона.

**Ключевые слова:** ВКВС, керамобетоны, матричная система, карбид кремния, шамот, боксит, прирост массы, степень окисления, монолитная футеровка, шлакоустойчивость.

Вплоть до середины 90-х годов прошлого века керамобетоны, как правило, характеризовались однородным химическим составом. В них как их вяжущая (матричная) система, так и заполнитель были представлены материалами одинакового или близкого оксидного химического состава [1]. Между тем во второй половине 90-х годов возникла необходимость значительного улучшения эксплуатационных характеристик формованных и неформованных керамобетонов с преимущественным высокоглиноземистым составом.

Эта задача была успешно решена благодаря совершенствованию исходного состава огнеупоров разных видов. Улучшенные составы огнеупорных масс для монолитной футеровки желобов доменных печей отличаются содержанием SiC разной дисперсности: в пределах 10–15 % для набивных масс и до 30 % для виброналивных [2–9]. При этом значительная доля вводи-

мого в состав SiC имеет дисперсность 3–100 мкм и входит в состав матричной системы бетонов; остальная доля SiC входит в состав мелкого (0,1–0,5 мм) и среднего (0,5–2,0 мм) огнеупорного заполнителя. Эффективность присутствующего в составе масс SiC обусловлена его высокой шлакоустойчивостью вследствие того, что неокисленный SiC со шлаком во взаимодействии не вступает.

### СОСТАВЫ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ

Первые исследования по получению ВКВС карбида кремния были проведены во второй половине 80-х годов прошлого века [1, 10]. С учетом высокой твердости материала и повышенного намола керамических мелющих тел мокрый помол SiC осуществляли стальными мелющими телами повышенной износостойкости в щелочной области pH (10,0–10,5) до получения 45–50 % частиц размерами менее 5 мкм. На основе суспензий, характеризующихся тиксотропно-дилатантным характером течения и исходной объемной концентрацией  $C_V = 0,65$ , были получены отливки пористостью 25–30 %.

Первые исследования по получению ВКВС композиционного состава в системе  $Al_2O_3-SiO_2-SiC$ , а также керамобетонов на их основе также были проведены в конце 80-х годов прошлого века [11]. В качестве исходных материалов были

\* Продолжение. Части 1–8 опубликованы в № 9 и 11 за 2019 г., № 1, 3, 7 и 9 за 2010 г., № 1 и 5 за 2021 г.



Ю. Е. Пивинский  
E-mail: pivinskii@mail.ru

использованы лом двух типов высокоглиноземистых огнеупоров ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  67 и 75 %,  $\text{SiO}_2$  22 и 33 %), а также отходы карбидкремниевых огнеупоров (86 % SiC, 12 %  $\text{SiO}_2$ ). Максимальное содержание SiC в ВКВС составляло 55 %. Мокрый помол суспензий осуществляли в шаровой мельнице в щелочной среде (рН 9,0–11,0) при плотности 2,20–2,45 г/см<sup>3</sup>. Шликерные отливки на основе полученных ВКВС характеризовались исходной пористостью 17–22 % и высокими пределами прочности при изгибе  $\sigma_{\text{изг}}$  и сжатии  $\sigma_{\text{сж}}$  (5 и 20 МПа соответственно). На основе этих суспензий, а также полифракционных заполнителей из боя высокоглиноземистых и карбидкремниевых изделий в полупромышленных условиях была изготовлена партия блоков для футеровки заслонок завалочных окон мартеновских печей на металлургическом комбинате им. Ильича (г. Мариуполь, Украина). При этом срок службы керамобетонной футеровки оказался в среднем в 2,5 большем, чем у футеровки из обычно применяемых для этой цели хромитопериклазовых изделий [12].

Приоритетный характер исследований в области SiC-содержащих огнеупоров, изготовленных по технологиям ВКВС, подтверждается серией изобретений по разработкам Всесоюзного института огнеупоров [13–15]. В частности, предложены керамобетонные муллитокарбидкремниевые массы на основе ВКВС муллитового состава с применением заполнителя на основе боя отходов карбидкремниевых огнеупоров [13]. Кроме того, предложен состав суспензии из отходов карбидкремниевых производств с содержанием SiC более 65 % [14]. Предложен и опробован метод получения SiC-содержащей керамики, упроченной способом гидротермальной (автоклавной) обработки [15].

В БГТУ имени В. Г. Шухова были проведены системные исследования технологии муллитокарбидкремниевых керамобетонов [16, 17]. Первоначально были изучены составы, в которых в качестве матричной системы применяли ВКВС на основе лома огнеупоров марки МЛО-62 (Семилукский огнеупорный завод), а в качестве огнеупорного заполнителя — полифракционный мелкозернистый SiC с размерами частиц от 0,2 до 1 мм ( $d_m = 0,32$  мм). Показано [18], что фазовый состав изделий МЛО-62 характеризуется содержанием муллита в пределах 63–68 %, корунда 10–20 % и стеклофазы 15–25 % при общем содержании  $\text{Al}_2\text{O}_3$  66–67 % и  $\text{SiO}_2$  31–33 %.

На основе ВКВС высокоглиноземистого состава плотностью 2,37 г/см<sup>3</sup> ( $C_V = 0,66$ , влажность  $W = 15$  %) и карбидкремниевых заполнителей с разным значением  $C_V$  в формовочной системе были получены опытные образцы керамобетонов. Как исходная ВКВС, так и саморастекающиеся смеси с заполнителем характеризовались тиксотропно-дилатантным характером

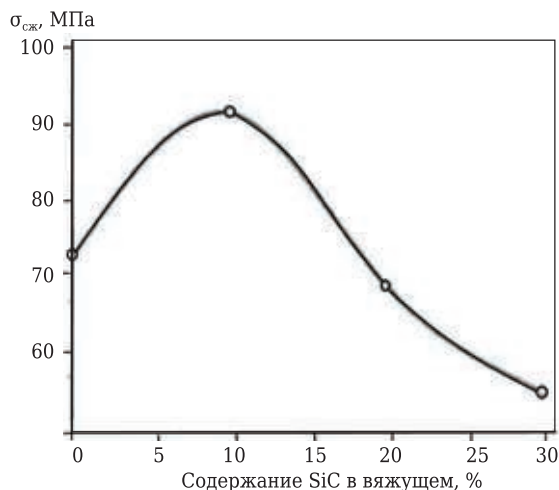
течения [16]. Исходные образцы с содержанием SiC 20–40 % имели открытую пористость  $P_{\text{отк}}$  17,5–18,0 %. Установлено, что заметное спекание, сопровождаемое уменьшением  $P_{\text{отк}}$  на 2 %, отмечается при 1200 °С; при этом усадка около 0,45 %, а  $\sigma_{\text{сж}}$  80–100 МПа. Повышение температуры обжига до 1350 °С не обеспечивает дальнейшего спекания, вследствие чего показатели усадки,  $P_{\text{отк}}$  и  $\sigma_{\text{сж}}$  не изменяются, что, по всей видимости, обусловлено заметным окислением частиц SiC, сопровождающимся увеличением массы образцов.

Установлено, что образцы с 40 %-ным содержанием SiC после предварительного обжига при 1300 °С характеризуются температурой начала деформации под нагрузкой 1570 °С; их 4 %-ная деформация в пределах 1710–1720 °С [17]. Приведенные данные на 70–80 °С превышают аналогичные показатели подобных по составу огнеупоров, полученных по традиционной технологии [19]. Опытные образцы-кубы с ребром 5 см, обожженные при 1350 °С, обладали повышенной термостойкостью. Так, после 5 водяных теплосмен от 1000 °С показатели  $\sigma_{\text{сж}}$  обожженных образцов были только на 15–18 % ниже исходных. Высокая термостойкость полученных керамобетонных образцов обусловлена как их микротрещиноватой структурой, так и высокой теплопроводностью SiC. Известно, что при 1000 °С теплопроводность SiC выше, чем у корунда и муллита, в 3 и 5 раз соответственно [2, с. 51, 20].

На основе высокоглиноземистого шамота с преимущественно муллитовым составом посредством мокрого измельчения получены ВКВС, характеризующиеся высокой концентрацией и тиксотропно-дилатантным характером течения [21]. Для получения ВКВС композиционного состава в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{SiO}_2$ –SiC в состав этой ВКВС вводили предварительно диспергированный в воде SiC полифракционного состава в количестве от 10 до 40 %. ВКВС композиционного состава являлась матричной системой для получения муллитокарбидкремниевых керамобетонов с муллитовым заполнителем. Изучено влияние температуры обжига (1200 и 1400 °С) на  $\sigma_{\text{сж}}$  и окисляемость SiC, оцениваемую по приросту массы образцов. Влияние содержания SiC на термостойкость изучали методом термоциклирования на образцах, предварительно обожженных при 1350 °С. При этом показатели  $\sigma_{\text{сж}}$  исходных образцов (без SiC) и с 10 % SiC после обжига были сопоставимы (110–115 МПа). Между тем, как следует из рис. 1, максимальными значениями  $\sigma_{\text{сж}}$  после испытаний характеризуются образцы на основе вяжущего с 10 % SiC. Эти показатели только на 15–20 % ниже, чем у исходных образцов (до термоциклирования). Относительное снижение  $\sigma_{\text{сж}}$  исходных образцов (без SiC) при этом составляет 40–50 %. Обнару-

жено, что образцы, подвергнутые этим испытаниям, характеризовались увеличением пористости на 0,8–1,0 % (по сравнению с исходными). Это может свидетельствовать о развитии в материале микротрещиноватой структуры, которая благоприятствует повышению его термостойкости. Относительно меньшие показатели  $\sigma_{сж}$  образцов с повышенным содержанием SiC связаны с существенным увеличением суммарного окисления SiC, сопровождаемого эффектом роста образцов при обжиге и снижением их прочности.

Для получения прессованных муллитокорундовых материалов предложен [22] способ предварительной подготовки матричной системы, содержащей SiC для формовочных систем с зернистым наполнителем ( $d_{max} = 1$  мм). При этом матрица получена совместным мокрым помолом смеси, содержащей муллит, глинозем и карбид кремния. Полученная при этом суспензия (ВКВС) с содержанием SiC 20–25 % характеризовалась высокодисперсным и в то же время полидисперсным размером частиц в интервале от 50 нм до 10 мкм. Выбор такого состава матричной системы был обусловлен задачей получения безусадочных или низкоусадочных высокопрочных изделий с повышенной точностью геометрических размеров. Можно предположить, что эта цель в данном случае достигалась за счет того, что при принятых температурах обжига SiC в матричной системе после окисления и взаимодействия с  $Al_2O_3$  образуется муллит. Процессы сопровождаются существенным ростом объема, что компенсирует эффект усадки за счет спекания материала. Следует отметить высокую интенсивность измельчения SiC при сухом помоле в отличие от оксидных и силикатных материалов. Согласно рис. 1 [22] при этом возможно измельчение SiC до получения частиц размерами менее 1 мкм. Можно предположить, что это обусловлено кристаллохимическими



**Рис. 1.** Влияние содержания SiC в ВКВС композиционного состава на  $\sigma_{сж}$  образцов керамобетон после 10 термоциклов (1300 °С – вода)

особенностями строения SiC по сравнению с оксидными и силикатными материалами, высокая степень измельчения которых достигается только при мокром помоле [1, 8].

В последние годы обширные исследования в рассматриваемой области проведены в БГТУ имени В. Г. Шухова [23–27]. Так, в статье [23] изложены результаты исследований получения мокрым помолом ВКВС карбида кремния (SiC 99 %,  $SiO_2$  0,5–1,0 %) в шаровой мельнице с корундовой футеровкой и такими же мелющими телами. Помолом с постадийной загрузкой были получены ВКВС плотностью 2,30–2,38 г/см<sup>3</sup>,  $d_m = 4,8$  мкм и содержанием около 10 % частиц размерами менее 1 мкм, в том числе 0,5–0,8 % наночастиц. Как и для ВКВС карбида кремния, молотых в металлической мельнице, в данном случае отмечен тиксотропно-дилатантный характер течения. Шликерные отливки исходной пористостью 26 % обжигали в интервале 1100–1300 °С. Несмотря на это, показатели как  $P_{отк}$ , так и  $\sigma_{изг}$  при всех значениях  $T_{обж}$  оказались близкими: 25,9–26,7 % и 87,3–89 МПа соответственно. При этом при повышении  $T_{обж}$  от 1100 до 1300 °С увеличивались усадка от 0,2 до 1,2 % и прирост массы образцов вследствие окисления SiC от 2,65 до 3,45 %.

В работе [26], посвященной изучению керамических вяжущих в системе  $Al_2O_3$ – $SiO_2$ –SiC, в качестве исходных материалов использовали высокоглиноземистый шамот ШВГ-77 и черный карбид кремния. Вяжущие суспензии смешанного состава получали способом предварительного раздельного получения ВКВС шамота и SiC с применением мокрого помола в керамической мельнице и стабилизировали, а затем смешивали в разной пропорции. Исходные суспензии характеризовались близкими значениями объемной концентрации и влажности:  $C_V$  0,62 и 0,65,  $W$  15,4 и 16,3 % для ВКВС шамота и SiC соответственно. У всех составов смешанных суспензий (с шагом 10 %) отмечался тиксотропно-дилатантный характер течения.

В последующем исследовании [27] состав вяжущего (30 % SiC и 70 % шамота) был изучен применительно к получению образцов керамобетона. Исходная суспензия этого состава была изготовлена способом совместного мокрого помола и характеризовалась плотностью 2,41 г/см<sup>3</sup> ( $C_V = 0,65$ ,  $W = 13,8$  %) и тиксотропным характером течения. Образцы в виде кубов с ребром 30 мм, полученные шликерным литьем, характеризовались  $P_{отк}$  23 %, а после обжига при 1300 °С  $P_{отк}$  19,5 % и  $\sigma_{сж}$  130 МПа. Изучено влияние содержания вяжущего в формовочной системе на усадку,  $P_{отк}$ ,  $\rho_{каж}$  и  $\sigma_{сж}$  образцов бетона после обжига при 1300 °С. При этом исходные образцы, содержащие муллитокорундовый наполнитель ( $Al_2O_3$  не менее 75 %) в количестве 30–60 %, были изготовлены как вибропрессованием, так

и статистическим прессованием. У образцов с 50 % вяжущего, термообработанных при 1300 °С с выдержкой 1 ч, отмечены минимальные значения  $P_{отк}$  (12–14 %) и максимальные значения  $\sigma_{сж}$  (75–80 МПа); этому составу соответствовала усадка 0,35 %. При содержании вяжущего 30 и 40 %  $\sigma_{сж}$  образцов, спрессованных обоими методами, составлял 55–65 и 65–70 МПа соответственно.

Впервые получены образцы керамобетонных карбидкремниевого состава на основе вяжущей суспензии SiC как матричной системы и полифракционного (0,5–5,0 мм) заполнителя на основе SiC [24]. Образцы формовали как обычным прессованием (давление от 5 до 100 МПа), так и методом пластического формования. В последнем случае в состав масс вводили около 10 % пластифицирующей глины и формование осуществляли при влажности масс 11–12 %. Минимальные значения  $P_{отк}$  (20 %) и максимальные значения  $\sigma_{сж}$  (57 МПа) образцов пластического формования были получены при содержании вяжущего 40 % и  $T_{обж}$  1300 °С. У спрессованных образцов этих же составов показатели  $P_{отк}$  составили 18 %, а  $\sigma_{сж}$  68 МПа. Отмечено, что достигнутые в этой работе свойства аналогичны свойствам рекристаллизованных карбидкремниевых материалов. Детальные исследования влияния температуры обжига и продолжительной (до 100 ч) высокотемпературной термообработки на окисляемость и свойства материалов на основе ВКВС композиционного состава, содержащих SiC, проведены в серии работ [28–33].

### ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ И ДИСПЕРСНОСТИ SiC НА СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ

Основная проблема, возникающая при изготовлении и службе карбидкремниевых или карбидкремнийсодержащих огнеупоров, состоит в способности содержащегося в них SiC к окислению, что заметно ухудшает их эксплуатационные свойства [19]. На процесс окисления значительно влияет не только дисперсность частиц, но и среда при обжиге, пористость, газопроницаемость изделий и ряд других факторов [19, 20]. Известно, что уменьшение размера зерен SiC в одинаковых условиях интенсифицирует процесс его окисления, так как увеличивает реакционную поверхность SiC. На рис. 2 [19, с. 36] показана зависимость степени окисления SiC от размера его зерен при 1300 °С с выдержкой 8 ч. При уменьшении  $d$  от 500 до 100 мкм степень окисления SiC увеличивается в 4 раза, а от 100 до 3,1 мкм — в 30 раз. Если учесть, что в приведенных примерах разница в показателях удельной поверхности частиц различается в 5 раз (500 и 100 мкм) или в 32 раза (100 и 3,1 мкм), становится очевидным, что фактором, определяющим скорость окисления, является удель-

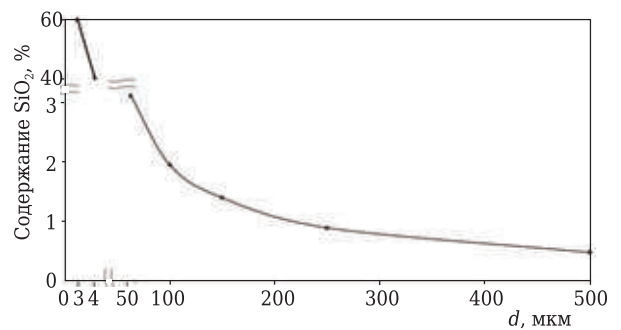


Рис. 2. Влияние размера  $d$  частиц SiC на степень окисления SiC за 8 ч при 1300 °С [19]

ная поверхность раздела фаз. Принято считать, что в общем случае количество окисленного SiC (или образовавшегося  $SiO_2$ ) при высоких температурах пропорционально корню квадратному от времени, т. е. скорость окисления подчиняется параболическому закону.

При производстве и применении разных огнеупорных материалов, получаемых с применением ВКВС и содержащих SiC, особое место занимают керамобетонные массы для монолитной футеровки желобов доменных печей [2–9, 33]. Для этих масс, содержащих 14–30 % SiC, проблема окисления весьма актуальна. Это обусловлено тем, что не только  $SiO_2$ , образующийся при окислении SiC, но и вторичный муллит, синтезируемый в процессе службы футеровки, обладают значительно меньшей шлакоустойчивостью, чем SiC. Как известно [34], максимальная стойкость монолитной футеровки желобов доменных печей достигнута с применением виброналивных керамобетонных масс, содержащих до 30 % полидисперсного SiC. Как сообщается в публикациях [3, с. 647; 35], «в первом квартале 2002 г. на доменной печи НТМК достигнута рекордная стойкость футеровки до первого ремонта — 305 тыс. т ванадиевого чугуна». Содержание SiC в набивных массах для желобов доменных печей, уплотняемых методом послойного вибротрамбования, составляет 12–15 %. При этом SiC характеризуется полидисперсным составом.

В работе [28] проведены исследования влияния дисперсности добавок SiC в ВКВС композиционного состава на свойства материалов на их основе после обжига в интервале 1000–1400 °С. В качестве базовой была принята ВКВС композиционного состава, полученная совместным мокрым помолом китайского боксита марки Rota-HD (89 %  $Al_2O_3$ ) и высокодисперсного кварцевого стекла (ВДКС). Как следует из таблицы, исходная суспензия (состав 1) имеет плотность 2,76 г/см<sup>3</sup> ( $C_V = 0,70$ ) и  $d_m = 9,0$  мкм. Твердая фаза ВКВС содержит, мас. %:  $Al_2O_3$  78,  $SiO_2$  17 и  $TiO_2$  3,5. При этом составы 2–5 характеризуются равным содержанием SiC (10 %), но разной дисперсностью, в составе 6 содержание SiC 30 %. Добавки SiC в состав базовой суспензии вводили в

виде предварительно диспергированных в воде порошков ( $pH = 9,0 \div 9,5$ ) с последующим смешением. Образцы в виде балочек ( $10 \times 10 \times 80$  мм), полученные шликерным литьем, обжигали в электропечи в интервале  $1000\text{--}1400$  °С с выдержкой 5 ч. Исходные образцы и образцы с 10 % SiC после  $120$  °С характеризовались достаточно низкими показателями  $P_{отк}$  ( $14,2\text{--}16,5$  %, см. таблицу, составы 1–5). Данный факт объясняется полидисперсным зерновым составом, достижением необходимых реотехнологических свойств ВКВС, наностабилизацией, проявлением синергетического эффекта, способствующего минимальной вязкости и получению плотных отливок [8, с. 376; 36, 37]. Из таблицы следует, что медианный диаметр  $d_m$  частиц SiC находится в интервале  $5,7\text{--}150$  мкм.

На рис. 3, а–г по данным [28] показаны зависимости показателей усадки или роста, изменения массы, открытой пористости и прочности при изгибе образцов от температуры их

обжига с выдержкой 5 ч. Уже при  $T_{обж}$   $1000$  °С в образцах всех составов наблюдается усадка. При этом максимальные ее значения ( $0,3$  %) характерны для образцов исходного состава 1; у образцов с добавкой SiC показатели  $YL$  находятся в пределах  $0,08\text{--}0,20$  %. При  $T_{обж}$   $1200$  °С  $YL$  изменяется незначительно. Существенный рост образцов отмечается после обжига при  $1300$  °С. У образцов исходного состава (кривая 1) значения  $P = 0,61$  %. Минимальные показатели  $P$  при этом ( $0,07\text{--}0,36$  %) характерны для образцов, содержащих SiC с  $d_m$   $5,7$  и  $27,4$  мкм (кривые 2 и 3). У образцов с добавками SiC с  $d_m = 57$  мкм (кривая 4) и более крупного зернистого SiC (кривая 5) значения  $P$  составляют  $0,83$  и  $0,7$  % соответственно. У образцов с 30 % добавки SiC полидисперсного состава отмечаются средние показатели роста ( $0,5$  %). При повышении  $T_{обж}$  до  $1400$  °С у образцов составов 1 и 6 наблюдается уменьшение значений  $P$ , что свидетельствует о протекании процесса спекания. У образцов всех

Состав и основные характеристики ВКВС и отливок из них

Состав*	SiC		ВКВС				Отливки ( $120$ °С)	
	размер частиц, мкм	$d_m$ , мкм	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	pH	ВУ, °Е	$d_m$ , мкм	$P_{отк}$ , %	$\rho_{каж}$ , г/см <sup>3</sup>
1	–	–	2,76	7,70	18,0	9,0	16,0	2,96
2	3–9	5,7	2,62	8,90	12,0	8,1	16,5	2,92
3	3–100	27,4	2,64	8,85	10,0	10,9	16,5	2,90
4	30–100	57,0	2,65	8,90	9,0	11,1	16,0	2,93
5	120–200	150,0	2,64	9,00	5,3	13,1	14,2	2,98
6	3–200	90,0	2,66	9,20	20,0	16,2	18,0	2,77

\* Составы: 1 — исходный на основе ВКВС боксита; 2–5 — с добавкой 10 % SiC, 6 — с добавкой 30 % SiC.

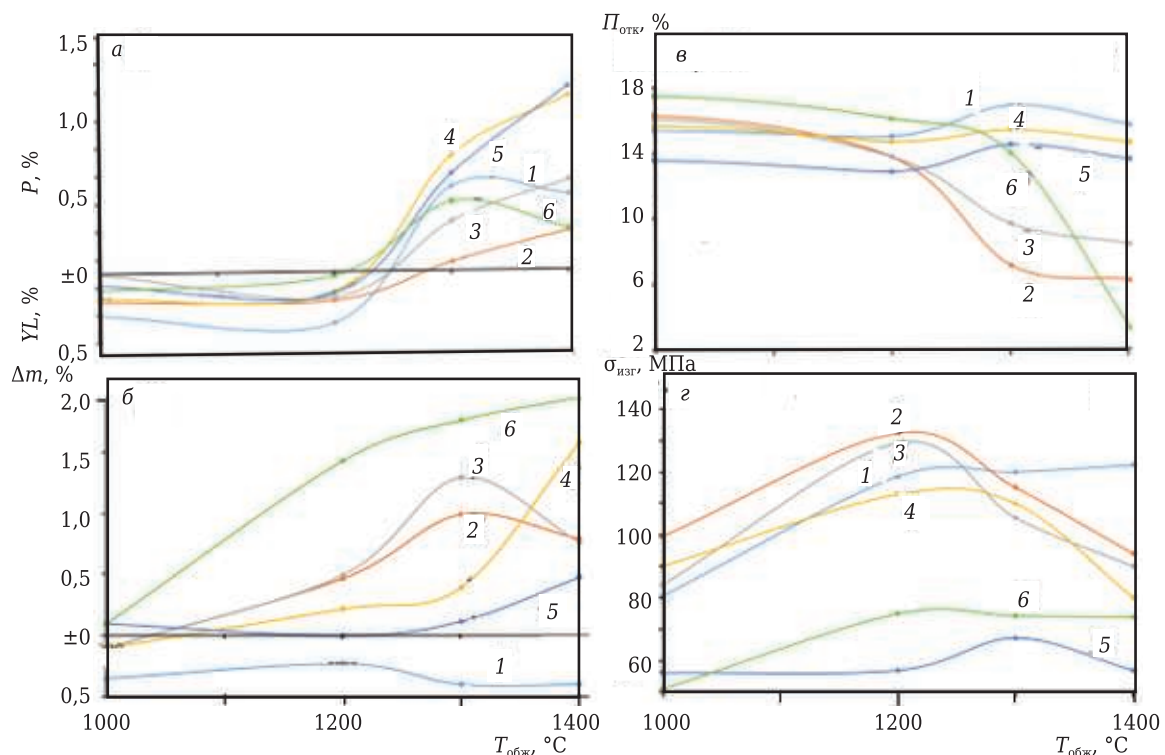


Рис. 3. Влияние  $T_{обж}$  на усадку  $YL$  или рост  $P$  (а), изменение массы  $\Delta m$  образцов (б), их  $P_{отк}$  (в) и  $\sigma_{изг}$  (г); цифры на кривых — номер состава (см. таблицу)

составов с добавкой 10 % SiC отмечается заметный (кривые 2, 3) или существенный (кривые 4, 5) рост.

Из рис. 3, б следует, что у образцов исходного состава 1 (кривая 1)  $\Delta m$  при 1400 °C составляют 0,4 %. У образцов составов 2–5 с 10 % добавки SiC при  $T_{обж}$  выше 1200 °C показатели  $P$  возрастают с увеличением дисперсности SiC. У образцов с 10 % SiC (кривые 2–5), обожженных при 1300 °C, наблюдается закономерное влияние дисперсности SiC на  $\Delta m$ , которое постепенно уменьшается от 1,0 до 0,12 %. При максимальной  $T_{обж}$  1400 °C у образцов с повышенной крупностью частиц (кривые 5 и 6) значения  $\Delta m$  существенно увеличиваются (до 0,48 и 1,96 % соответственно). Между тем у образцов, содержащих тонкодисперсный SiC (кривые 2 и 3), после  $T_{обж}$  1400 °C наблюдается заметное (до 0,8 %) уменьшение  $\Delta m$ . Это, по всей видимости, обусловлено следующим. Как следует из рис. 3, в, у образцов составов 2 и 3 уже при  $T_{обж}$  1300 °C существенно снижается  $\Pi_{отк}$ , которая уменьшается при  $T_{обж}$  1400 °C до 6,3 и 8,5 % соответственно. Эти значения существенно ниже, чем у образцов составов 4 и 5 (14,6 и 13,6 % соответственно). Между тем показатели пористости и поровая структура материалов существенно влияют на кинетику окисления SiC. Известно, что уменьшение пористости существенно снижает степень окисления SiC [19].

Закономерно, что при всех температурах обжига наибольшим  $\Delta m$  (см. рис. 3, б) обладают образцы состава с максимальным (30 %) содержанием полидисперсного SiC с размерами частиц от 3 до 200 мкм. Уже при  $T_{обж}$  1200 °C  $\Delta m$  этих образцов почти в 3 раза выше, чем у образцов составов 2 и 3. Относительное замедление  $\Delta m$  при  $T_{обж}$  1400 °C по сравнению с 1300 °C (1,96 % по сравнению с 1,77 %) обусловлено резким уменьшением  $\Pi_{отк}$  образцов при максимальной температуре обжига (до 3,4 % по сравнению с 14 % при  $T_{обж}$  1300 °C).

При анализе данных рис. 3 следует учитывать важную особенность SiC-содержащих материалов: окисление SiC с переходом в SiO<sub>2</sub> сопровождается существенным приростом массы и увеличением объема. Вследствие того что молярное соотношение SiO<sub>2</sub>:SiC = 1,50, масса образовавшегося SiO<sub>2</sub> при полном окислении SiC в 1,5 раза выше, чем у исходного SiC [19]. Кроме того, истинная плотность образовавшегося при этом SiO<sub>2</sub> в виде кристобалита (2,32 г/см<sup>3</sup>) значительно ниже, чем у исходного SiC (3,21 г/см<sup>3</sup>). Таким образом, вследствие снижения истинной плотности (на 38 %) и полуторного роста объема при окислении SiC при полном переходе SiC в SiO<sub>2</sub> объем материала увеличивается в 2,07 раза. Согласно [19, с. 175] «переход SiC в SiO<sub>2</sub> приводит к необратимому увеличению объема в ~ 2,1 раза».

Исходя из данных по содержанию SiC в изученных материалах (10 и 30 % SiC), можно пред-

положить, что при полном переходе SiC в SiO<sub>2</sub> прирост массы образцов составит 5 и 15 % соответственно и по этому показателю (см. рис 3, б) можно ориентировочно вычислить долю SiC, перешедшую в SiO<sub>2</sub>. При этом дополнительно следует учитывать компенсацию предшествующих потерь массы при прокаливании (~0,3 % у образцов с 10 % SiC и 0,2 % у образцов с 30 % SiC). Исходя из изложенного, доля окисленного SiC в образцах составов 2 и 3 при  $T_{обж}$  1400 °C составит ориентировочно 20 %, составов 4, 5 и 6 — соответственно 36, 16 и 14 %. Как следует из рис. 3, б, максимальный прирост массы (1,96 %) при  $T_{обж}$  1400 °C наблюдается у образцов с 30 % полидисперсного SiC, а минимальный (0,48 %) — у образцов с 10 % относительно крупнозернистого SiC.

Как отмечено в публикации [19, с. 188], на окисляемость SiC в карбидкремниевых огнеупорах на кремнеземистой связке значительно влияют пористость и газопроницаемость материала. Поэтому относительно низкий прирост массы образцов составов 2 и 3 можно объяснить значительным их спеканием уже при 1300 °C, что, как это следует из рис. 3, в (кривые 2 и 3), сопровождается существенным уменьшением пористости. На рис. 3, в показана зависимость  $\Pi_{отк}$  от  $T_{обж}$  для образцов всех составов. Повышение  $T_{обж}$  образцов от 1000 до 1200 °C не приводит к существенному изменению их  $\Pi_{отк}$ ; существенное уменьшение (кривые 2, 3) или увеличение  $\Pi_{отк}$  (кривые 1, 4, 5) наблюдается при  $T_{обж}$  1300 °C. Если максимальные значения  $\Pi_{отк}$  при этом отмечаются у образцов исходного состава 1 (16,9 %), то минимальные показатели (7,2 %) — у образцов с 10 % высокодисперсного SiC (кривая 2). Относительно низкое значение  $\Pi_{отк}$  (9,7 %) характерно также для образцов с  $d_m = 27,4$  мкм (кривая 3). Показатели  $\Pi_{отк}$  образцов с SiC других составов (кривые 4, 5) достаточно близки и находятся в интервале 14,5–15,4 %. Повышение  $T_{обж}$  до 1400 °C не приводит к существенному снижению  $\Pi_{отк}$  образцов (кривые 1–5). Исключение составляют образцы с 30 % полидисперсного SiC (кривая 6); у этого состава отмечается резкое (до 3,4 %) снижение  $\Pi_{отк}$ .

На рис. 3, г показаны зависимости  $\sigma_{изг}$  образцов от  $T_{обж}$ . Уже после  $T_{обж}$  1000 °C образцы характеризуются довольно высокими значениями  $\sigma_{изг}$  (50–100 МПа). Максимальными значениями  $\sigma_{изг}$  после  $T_{обж}$  1000 и 1200 °C (от 90 до 132 МПа) характеризуются образцы с 10 % тонкодисперсного SiC (кривые 2, 3). При  $T_{обж}$  1200 °C эти данные даже несколько выше, чем у образцов исходной ВКВС (118 МПа). Минимальными значениями  $\sigma_{изг}$  при всех  $T_{обж}$  характеризуются образцы составов 5 и 6 (50–75 МПа). После обжига при 1300 °C значения  $\sigma_{изг}$  образцов (кривые 1–4) довольно близки (105–120 МПа). Если у исходных образцов (кривая 1) при повышении  $T_{обж}$



до 1400 °C  $\sigma_{изг}$  остается постоянным (122 МПа), то у образцов составов 2–4 существенно уменьшается (80–94 МПа). Из анализа зависимости  $\sigma_{изг}$  от  $T_{обж}$  для образцов составов 2 и 3 (см. рис. 3, з) следует, что для них характерно повышение  $\sigma_{изг}$  до  $T_{обж}$  1200 °C и снижение  $\sigma_{изг}$  при  $T_{обж}$  1300 и 1400 °C.

На основании анализа изменения линейных размеров и зависимости  $\sigma_{изг}$  от  $T_{обж}$  на рис. 4 показана взаимосвязь показателей  $\sigma_{изг}$  с линейными изменениями образцов, содержащих 10 % SiC с  $d_m = 5,7$  мкм при обжиге в интервале 1000–1400 °C. Видно, что отмеченная закономерность связана с тем, что для интервала температур I характерно спекание, сопровождаемое небольшой усадкой, уменьшением  $P_{отк}$  и значительным  $\sigma_{изг}$ . В интервале II отмечается рост, обусловленный муллитизацией материала и окислением SiC. При этом, несмотря на значительное уменьшение пористости, показатели  $\sigma_{изг}$  заметно уменьшаются.

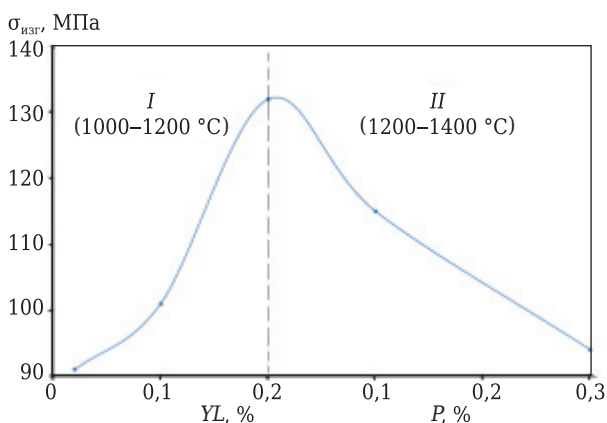


Рис. 4. Взаимосвязь  $\sigma_{изг}$  с линейными изменениями образцов, содержащих 10 % SiC с  $d_m = 5,7$  мкм, при обжиге в интервале 1000–1400 °C: I — интервал усадки; II — интервал роста

**ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СТРУКТУРА МАТЕРИАЛОВ**

В работе [32] изучено влияние температуры обжига в интервале 1000–1400 °C и длительной выдержки в туннельной печи (ТП, 60 ч при 1300–1400 °C) на динамику фазовых превращений и структуру образцов на основе ВКВС композиционного состава (боксит + 11 % ВДКС), а также с дополнительным содержанием 15 % SiC ( $d_m = 27,4$  мкм). На рис. 5 показаны рентгенограммы образцов исходного состава после сушки при 120 °C, после обжига при 1150 °C и в ТП (см. рис. 5, а), а также образцов с 15 % SiC (1150 °C и в ТП, см. рис. 5, б). Фазовый состав образцов представлен корундом, муллитом, соединениями на основе титана и аморфной фазой — стеклом, а также дополнительно карбидом кремния для образцов с SiC (см. рис. 5, б). Установлено,

что для исходного состава (см. рис. 5, а) в интервале 1150–1400 °C основным процессом является образование вторичного муллита. После обжига в туннельной печи содержание муллита увеличивается в 4,1 раза (от 8 до 33 %), содержание корунда уменьшается в 1,3 раза (от 72 до 55 %). В образцах, содержащих SiC (см. рис. 5, б) после обжига в интервале 1150–1400 °C последовательно за процессом окисления SiC протекает процесс муллитизации за счет взаимодействия новообразованного SiO<sub>2</sub> в форме кристобалита с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> боксита. Как и в исходном составе, основным является процесс образования вторичного муллита. После обжига в туннельной печи содержание муллита увеличивается в 8 раз (от 8 до 64 %), корунда уменьшается более чем в 4 раза (от 58 до 14 %), содержание SiC уменьшается в 3,8 раза (от 15 до 4 %). В реальных условиях службы желобных масс минеральный состав матричной системы претерпевает менее значительные изменения [3, 34–36].

Микроструктура образцов, содержащих SiC, показана на рис. 6, основными минералами являются: муллит и корунд, в меньшем количестве

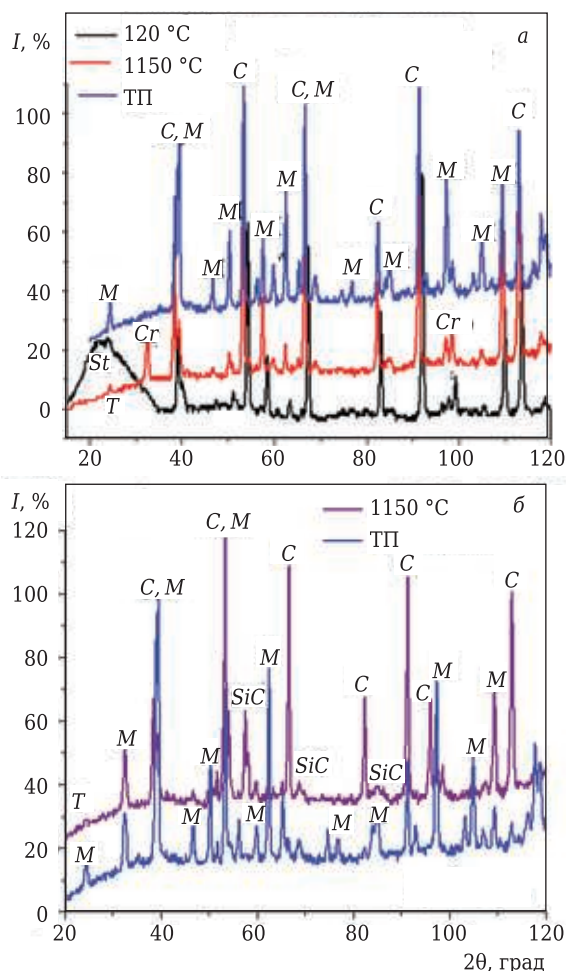
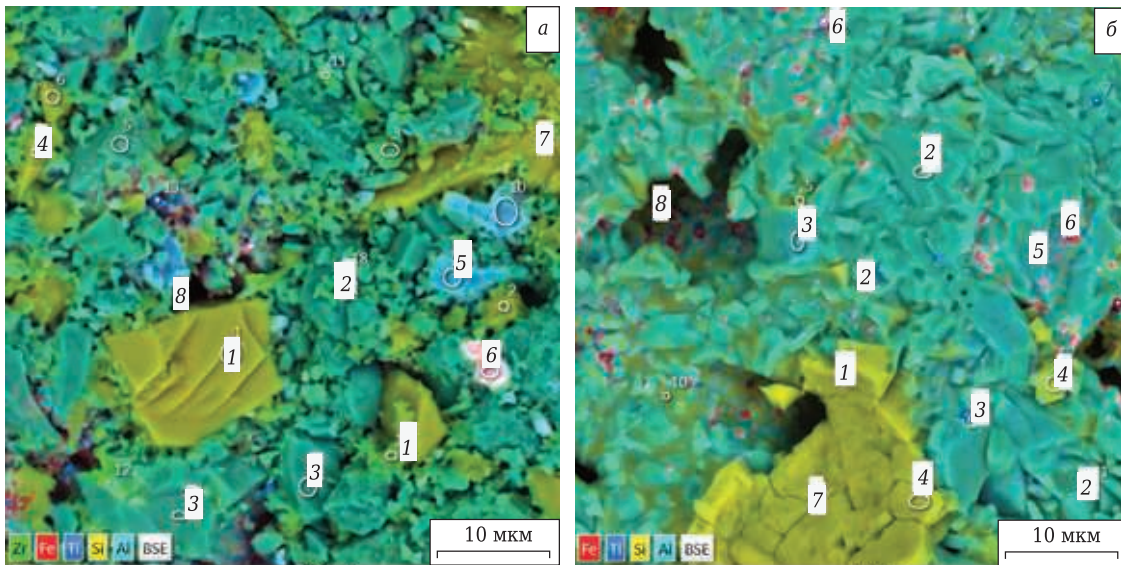


Рис. 5. Рентгенограммы образцов исходного состава (а) и с 15 % SiC (б): М — муллит; С — корунд; Т — титанит; Cr — кристобалит; St — стекло



**Рис. 6.** Электронные снимки структуры матричной системы на основе ВКВС боксита композиционного состава с 15 % SiC: *а* — после обжига при 1150 °С; *б* — после обжига в туннельной печи (ТП). Обозначения: 1 — SiC; 2 — муллит  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ; 3 — корунд; 4 — стекло; 5 — соединения на основе Ti ( $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ); 6 — соединения на основе железа (магнетит  $\text{Fe}_2\text{O}_4$ , гематит  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ); 7 — кристобалит; 8 — поры

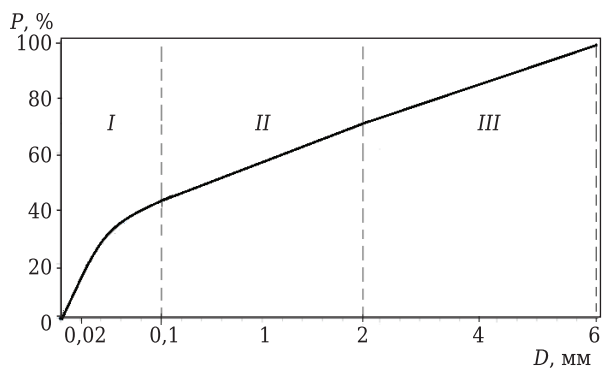
присутствуют SiC, стеклофаза, кристобалит, соединения на основе титана и железа. После обжига при 1150 °С фиксируются тонкопленочные агрегатные сростки вторичного муллита с зернами корунда (см. рис. 6, *а*). Повышение  $T_{\text{обж}}$  приводит к частичному окислению SiC до  $\text{SiO}_2$  с образованием кристобалита (см. рис. 6, *б*). При  $T_{\text{обж}}$  1300–1400 °С характерен интенсивный синтез муллита. За процессом активного образования вторичного муллита, приводящего к образованию «замуллитизированной» матрицы, следует стадия спекания замуллитизированного материала, что подтверждается dilatометрическими исследованиями [38]. Длительная выдержка в туннельной печи (60 ч при 1300–1400 °С) приводит к рекристаллизации муллита, размер кристаллов увеличивается примерно в 10 раз — от 0,5 до 6 мкм (по длине призматической формы, см. рис. 6, *б*) [32].

С целью обогащения по содержанию  $\text{Al}_2\text{O}_3$  были получены и изучены материалы, изготовленные на основе ВКВС композиционного состава, состоящего (по массе сухого материала) из 66,5 % спеченного китайского боксита марки Rota HD, 22,0 % плавленного электрокорунда и 11,5 % ВДКС [38, 39]. В качестве корунда использована неликвидная фракция (<0,25 мм) как отсев при получении абразивного шлифзерна, производимого в ОАО «Динур». Согласно ТИ 202-0-Г-2008, содержание в легированном  $\text{TiO}_2$  корунде  $\text{Al}_2\text{O}_3$  не менее 95,5 %,  $\text{SiO}_2$  не более 0,5 %,  $\text{TiO}_2$  2–3 %. Образцы с исходным содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  81 % и  $\text{SiO}_2$  14 % (остальное — примеси  $\text{TiO}_2$ , CaO, MgO,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и др.) после обжига в интервале 1400–1640 °С характеризовались общим содер-

жением муллита 38–42 %, корунда 50–55 % (остальное — соединения титана, железа и стеклофаза). ВКВС композиционного состава (боксит + 11 % ВДКС), а также с плавленным электрокорундом применяются в производстве желобных набивных масс [9, 33, 34].

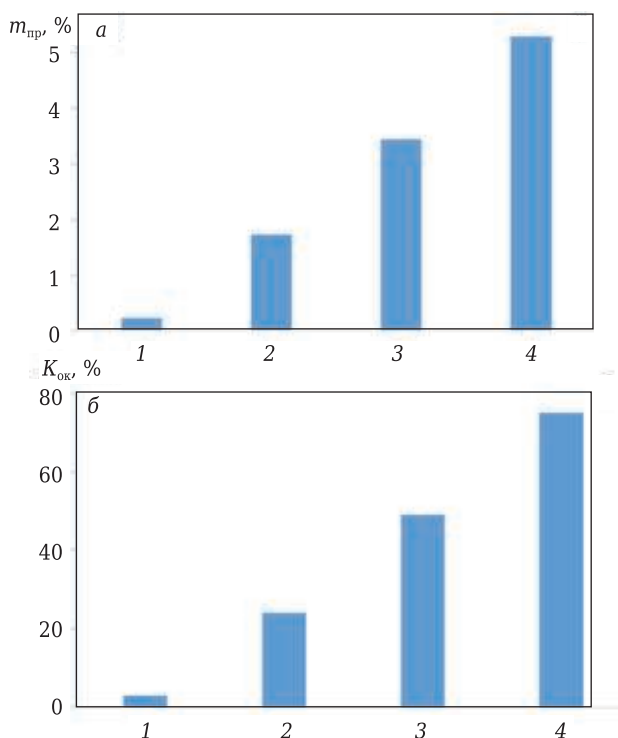
#### МОНОЛИТНАЯ ФУТЕРОВКА В СИСТЕМЕ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--SiC--C}$ И ОСОБЕННОСТИ ЕЕ ИЗМЕНЕНИЯ В СЛУЖБЕ

Наибольший объем формованных и неформованных огнеупоров на высокоглиноземистых ВКВС применяют для изготовления набивных масс, используемых в монолитной футеровке желобов доменных печей [3–9]. На рис. 7 по данным [33] показан типичный зерновой состав желобных набивных масс, уплотняемых способом вибропневмотрамбования. С учетом дисперсности и характеристики исходных компонентов смеси на кривой зернового распределения выделены три характерных интервала (I–III). Интервал I соответствует составу матричной системы бетона и при общем содержании около 35–40 % охватывает область дисперсности частиц от десятков нанометров до 100 мкм. Матричная система характеризуется сложным составом, так как содержит не только ВКВС композиционного состава (28–30 %), но и частицы полидисперсного карбида кремния размерами 3–100 мкм, добавки пластифицирующей огнеупорной глины, а также некоторую долю каменноугольного пека. Среднезернистый огнеупорный наполнитель (интервал II) состоит примерно из равных долей бокситового шамота и полифракционного карбида кремния с  $d_{\text{max}} = 2$  мм, а



**Рис. 7.** Интегральная кривая распределения зернового состава огнеупорной набивной массы: I — частицы матричной системы; II — мелкий и среднезернистый наполнитель сложного состава; III — крупный бокситовый наполнитель

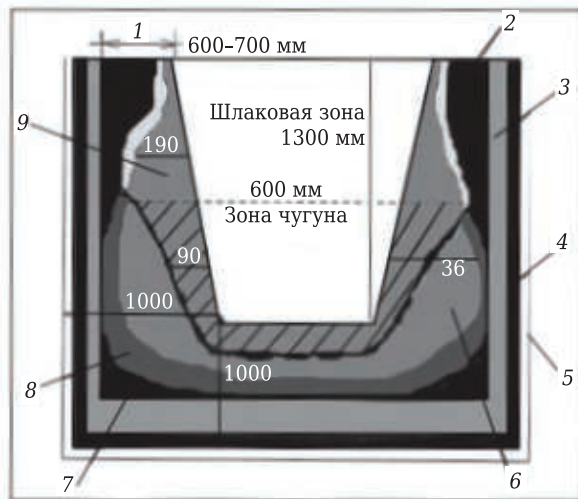
также легированного корунда фракции 0,1–1,0 мм. Крупнозернистый наполнитель (интервал III) представлен бокситовым шамотом марки MIDD (открытая пористость 10–15 %, содержание  $Al_2O_3$  около 87 %,  $SiO_2$  7 %). Кроме карбида кремния важным компонентом огнеупорных масс для монолитной футеровки желобов доменных печей является каменноугольный пек, вводимый в виде порошка с размерами частиц 30–200 мкм (в количестве 2–2,5 % общей массы). Этот вид термопластичного пека плотностью 1,1–1,3 г/см<sup>3</sup> получают из высокотемпературной коксовой смолы. Эффективность его введения обусловлена тем, что углерод предотвращает проникновение шлака в футеровку.



**Рис. 8.** Показатели  $m_{пр}$  (а) и  $K_{ок}$  (б) образцов после их обжига при 1200 (1) и 1400 °C (2), а также после одно- (3) и двукратного (4) обжига в туннельной печи

Образцы из масс вышеуказанного состава с содержанием SiC 14 % исследовали [33] на увеличение массы, степень окисления SiC после обжига при 1200 и 1400 °C (5 ч), а затем после одно- и двукратного обжига в туннельной печи для обжига динаса (с выдержкой в интервале 1300–1390 °C 50 и 100 ч соответственно). Показатели привеса  $m_{пр}$  и степени окисления SiC  $K_{ок}$  в виде гистограммы показаны на рис. 8. Видно, что после  $T_{обж}$  1200 и 1400 °C отмечаются незначительные показатели как привеса, так и степени окисления SiC (2 и 24 %). Резкий рост этих показателей отмечается после продолжительной высокотемпературной обработки. Между тем следует отметить, что в проведенном исследовании термообработку образцов осуществляли в кислородсодержащей среде, а эксплуатацию исследуемых огнеупорных бетонов проводили в иных условиях. При эксплуатации рабочая поверхность бетона за счет расплава чугуна и шлака в большей части оказывается изолированной от воздушной среды и процессы как окисления SiC, так и выгорания углерода протекают в ограниченной степени. В связи с этим реальные показатели пористости бетона в рабочей зоне составляют всего 16–18 %, а показатели прочности значительно выше, чем это отмечается после обычного обжига [28].

Особенность службы огнеупорных масс в монолитной футеровке желобов доменных печей состоит в том, что в процессе их эксплуатации формируется так называемая зональная структура материала [33–35]. С учетом одностороннего нагрева и значительной толщины монолитной футеровки по ее сечению в процессе службы создается значительный градиент температур с формированием трех условных зон: рабочей, переходной и наименее измененной. В зависимости от степени износа футеровки при общей ее толщине 500–700 мм толщина рабочей зоны составляет 60–80 мм, а температура в процессе службы в этой зоне может колебаться в пределах 1400–1480 °C. В переходной зоне толщиной 200–300 мм температура находится в интервале 900–1400 °C, а в наименее измененной зоне толщиной 100–200 мм — в интервале 200–900 °C. По мере износа футеровки соотношение толщин рассмотренных зон может существенно изменяться (рис. 9). Видно, что футеровка главного желоба доменной печи после продолжительной службы приобретает четкое зональное строение. При этом ее максимальный износ наблюдается на границе раздела шлак – чугун. При анализе службы монолитной футеровки желобов доменных печей следует учитывать циклический характер ее эксплуатации. Обычно после каждого выпуска чугуна на протяжении 30–40 мин температура футеровки значительно снижается с последующим ее ростом при очередном выпуске. Среди высоких эксплуа-



**Рис. 9.** Схема износа керамобетонной футеровки желоба доменной печи после выпуска 150 тыс. т чугуна: 1 — исходная футеровка; 2 — неизменный бетон; 3 — арматурный слой; 4 — асбестовая изоляция; 5 — металлический каркас; 6 — спекшаяся (рабочая) зона; 7 — неизменная зона; 8 — наименее измененная зона (переходная); 9 — зона износа материала

тационных характеристик керамобетонов рассматриваемого состава наряду с повышенной термостойкостью и химической устойчивостью следует отметить также стабильное постоянство объема в широком интервале температур [40, 41]. При температурах, близких к эксплуатационным (1200–1400 °С), происходит не только спекание, сопровождающееся значительным упрочнением, но и образование вторичного муллита, сопровождающееся оптимальным объемным ростом (до 1–2 %). Это способствует появлению в структуре материала сжимающих напряжений, исключающих возможность возникновения трещин [41].

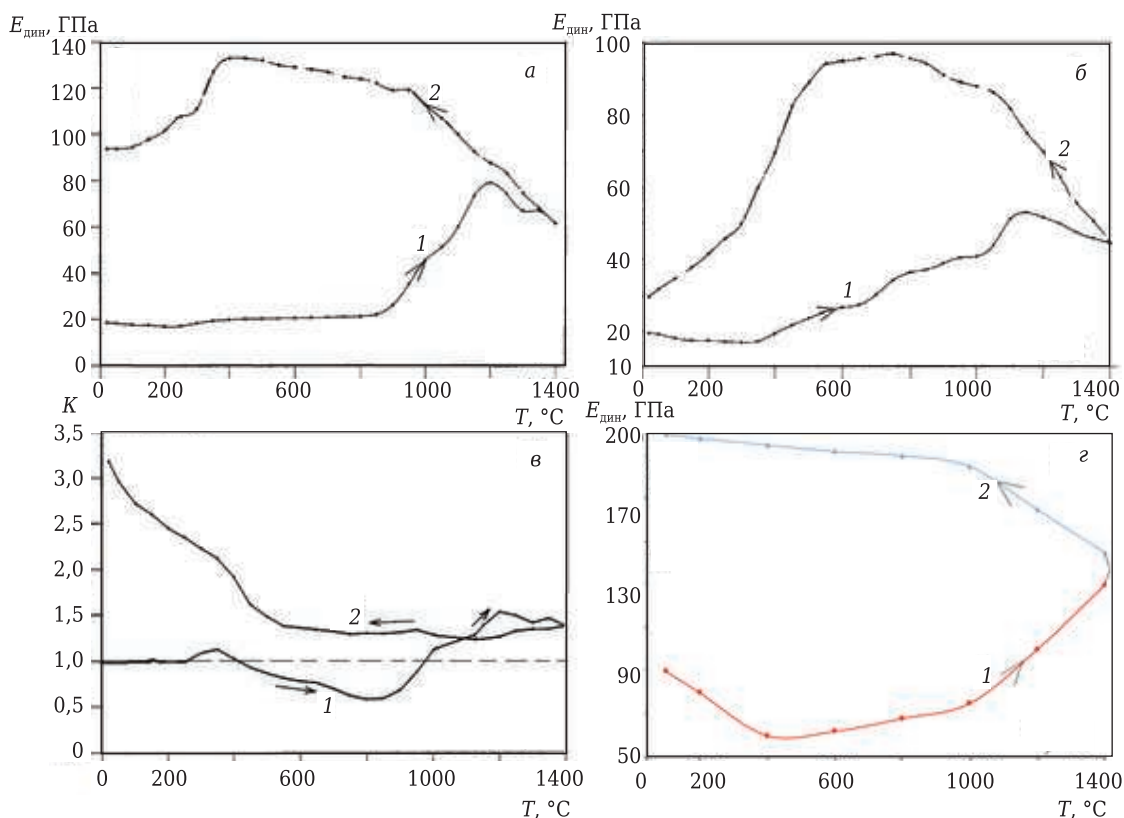
### О МОДУЛЕ УПРУГОСТИ КЕРАМОБЕТОНОВ В СИСТЕМЕ $Al_2O_3-SiO_2-SiC$

Важность знаний о модуле упругости огнеупорных материалов (в том числе БЦОБ) и его зависимости от температуры необходима для расчета напряженно-деформационного поведения футеровки в качестве основы для оптимизации ее конструкции, допустимой скорости нагрева или охлаждения, расчета устойчивости к термоудару [42]. Как показано в публикациях [2–9], как формованные, так и неформованные огнеупоры на основе ВКВС композиционного состава (боксит + ВДКС) характеризуются повышенной термостойкостью. При этом их термостойкость обычно выше 12 водяных теплосмен от 1300 °С [2–8, 34]. Кроме структурных характеристик керамобетонов (а также показателей их теплового расширения и теплопроводности) термостойкость этих огнеупоров определяется также модулем упругости [43, 44].

Динамический модуль упругости (модуль Юнга) как высокоглиноземистого виброформованного керамобетона, так и образцов матричной системы, полученных на основе ВКВС композиционного состава, определяли ультразвуковым импульсным методом [45, с. 98]. При этом испытываемые образцы в виде стержней длиной 1800 мм и сечением  $30 \times 30$  мм<sup>2</sup> исследовали в интервале 20–1400 °С. До заданной температуры образцы нагревали со скоростью 5 °С/мин и охлаждали с той же скоростью. В процессе нагрева и охлаждения на образцах измеряли скорость распространения ультразвуковых колебаний с последующим расчетом  $E_{дин}$ . Образцы керамобетона содержали 30 % твердой фазы ВКВС, 50 % корунда и 20 % карбида кремния. Их пористость составляла 17 %, а  $\sigma_{сж}$  после обжига при 1200 °С 110 МПа. Температурная зависимость  $E_{дин}$  образцов керамобетона и матричной системы (ВКВС боксита + 10 % ВДКС + 1 % глины) показана на рис. 10. Видно, что в процессе нагрева (кривые 1) как у образцов матричной системы (см. рис. 10, а), так и у керамобетона (см. рис. 10, б) с ростом температуры нагрева  $E_{дин}$  повышается, достигая максимального значения при 1200 °С. При этом в процессе охлаждения (кривая 2) максимальные показатели  $E_{дин}$  образцов матричной системы (130 ГПа) существенно выше, чем у керамобетона (95 ГПа). Последнее закономерно, так как механическая прочность, которая в значительной степени определяет  $E_{дин}$  образцов матричной системы, существенно (в 3–4 раза) выше, чем у керамобетона [2–9, 34].

Известно, что величина модуля упругости керамических материалов при прочих равных условиях определяется их пористостью [44]. Так, согласно данным [43, с. 211], при снижении пористости кварцевой керамики от 20 % до нулевого значения модуль упругости повышается в 3,5 раза. Аналогично пористость влияет и на модуль упругости как исследуемой матричной системы, так и керамобетона на ее основе. Такое предположение следует из того, что характер зависимости показателя  $E_{дин}$  от температуры нагрева для образцов матричной системы (см. рис. 10, а, кривая 1) вполне согласуется с данными по изменению линейных размеров (усадка или рост), а также предела прочности при изгибе материалов аналогичного состава [46, 47].

Как показано в статье [47], при исследовании образцов на основе ВКВС аналогичного состава в процессе их нагрева в высокотемпературном дилатометре со скоростью 5 °С/мин в интервале до 900 °С наблюдается только тепловое расширение. Существенная усадка образцов, сопровождаемая резким увеличением их прочности [46], соответствует интервалу 900–1200 °С. Как следует из рис. 10, а, кривая 1, именно в аналогичном интервале температур отмечается четырехкратный рост показателя



**Рис. 10.** Температурная зависимость  $E_{дин}$ : а — матрица (структурированная ВКВС); б — керамобетон (желобная масса); в — зависимость коэффициента  $K$  отношения  $E_{дин}$  матрицы и керамобетона от температуры; г — зависимость  $E_{дин}$  корундового ШЦОБ от температуры нагрева (1) и охлаждения (2)

$E_{дин}$ . Как следует из данных [47, 48], повышение температуры неізотермического нагрева в dilatометре от 1200 до 1400 °C сопровождается существенным ростом образцов. Это обусловлено эффектом муллитизации материала в этом интервале температур [48], что сопровождается как некоторым ростом пористости образцов, так и заметным снижением их прочности [46]. Как видно из рис. 10, а, кривая 1, в этом интервале (1200–1400 °C) отмечается некоторое снижение  $E_{дин}$  (от 80 до 60 ГПа).

У образцов керамобетона в процессе нагрева (см. рис. 10, б, кривая 1) значительный рост  $E_{дин}$  отмечается уже в интервале 300–900 °C и более существенный при нагреве до 1200 °C. Однако, как и у образцов матричной системы, проявляется тот же эффект снижения  $E_{дин}$  в интервале 1200–1400 °C. При этом следует отметить, что исходные значения  $E_{дин}$  образцов матричной системы и керамобетона различаются незначительно (около 20 ГПа), а максимальные значения — весьма существенно (примерно в 1,5 раза). Термообработанные и упрочненные в процессе испытаний материалы при охлаждении во всем интервале температур характеризуются значительно большими значениями  $E_{дин}$  (см. рис. 10, а, б, кривые 2). При этом максимальные значения  $E_{дин}$  (130 ГПа для матрицы и 96 ГПа для керамобетона) отмечаются при существен-

но различающихся температурах (400 и 600 °C соответственно).

Для количественной характеристики степени различий показателей  $E_{дин}$  образцов матричной системы и керамобетона в процессе как их нагрева, так и охлаждения на рис. 10, в показаны данные по коэффициенту, характеризующему эту разницу в изученном интервале температур. Видно, что в процессе нагрева максимальные различия этих показателей не превышают 50 %. Резкое увеличение  $E_{дин}$  отмечается в процессе охлаждения ниже 400 °C; при этом максимальное увеличение  $E_{дин}$  (примерно в 3 раза) наблюдается при полном охлаждении образцов. Как следует из рис. 10, а, б,  $E_{дин}$  образцов матричной системы и керамобетона в охлажденном состоянии составляют 95 и 30 ГПа соответственно. Следует при этом отметить, что показатели  $\sigma_{изг}$  и  $\sigma_{сж}$  термообработанных образцов также характеризуются сопоставимой разницей (обычно прочность матричной системы в 3–4 раза выше, чем вяжущей системы керамобетонов).

Исходя из известных данных механической прочности, коэффициента теплового расширения (КТР) и показанных на рис. 10 данных по модулю упругости термообработанных керамобетонов, ориентировочно рассчитан индекс их термостойкости [42]. Из приведенного предварительного анализа следует, что максимальные

термические напряжения в монолитной футеровке будут создаваться при ее охлаждении в интервале 600–400 °С. При нагреве материалов примерно до 500 °С поведение матрицы и керамобетона мало отличается друг от друга. При этом сам модуль упругости монотонно возрастает для огнеупора и остается неизменным для матрицы. При повышении температуры от 500 до 1000 °С модуль упругости резко возрастает для керамобетона и не меняется для матрицы. Такое поведение матрицы обусловлено ее структурными изменениями как более сложной системы [32, 35, 41]. Крупные спеченные бокситовые частицы компенсируют низкую упругость непрерывной фазы. После 1000 °С картина резко меняется, так как начинаются спекание матричной системы и ее сильное упрочнение [46].

В публикации [49] приведена зависимость модуля упругости корундового сверхнизкоцементного огнеупорного бетона (СНЦОБ) от температуры как первичного нагрева, так и от последующего охлаждения (см. рис. 10, з). Из сопоставления рассмотренной на рис. 10, б, з зависимости  $E_{дин}$  керамобетонов и аналогичной зависимости для низко- и сверхнизкоцементных бетонов [49] следует, что для последних важное отличие состоит в том, что в области нагрева СНЦОБ до 1000 °С отмечается уменьшение  $E_{дин}$  с последующим ростом. Как следует из рис. 10, з, в процессе роста температуры от 100 до 400 °С  $E_{дин}$  уменьшается в 1,5 раза. По всей видимости, это вызвано тем, что в этом интервале температур происходит дегидратация ВГЦ, содержание которого в бетоне составляет 0,5 % (а в матричной системе 1,5 %). При дальнейшем повышении температуры (400–1000 °С) отмечается постепенный и относительно незначительный рост  $E_{дин}$ . Характерно, что только при 1100 °С достигаются значения  $E_{дин}$ , равные исходным (80 ГПа), что существенно отличается от характера аналогичной зависимости  $E_{дин}$  для керамобетонов. Резкий рост показателя  $E_{дин}$  отмечается в интервале 1000–1400 °С (от 75 до 145 ГПа). В этом интервале температур происходит спекание материала, сопровождающееся ростом его  $\sigma_{изг}$  примерно в 4 раза [46]. Как следует из обратного хода кривой, соответствующего

снижению температуры уже термообработанного бетона, по мере снижения температуры  $E_{дин}$  существенно увеличивается. Характерно, что в интервале от 1400 до 1000 °С  $E_{дин}$  увеличивается существенно больше, чем при снижении температуры от 1000 до 100 °С.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрен приоритетно-хронологический аспект исследований и технологических разработок в области SiC-содержащих ВКВС и керамобетонов в системах  $Al_2O_3-SiO_2-SiC$  и  $Al_2O_3-SiO_2-SiC-C$ . Рассмотрены результаты исследований, касающихся влияния температуры обжига и продолжительной (до 100 ч) термообработки на свойства материалов на основе ВКВС. Заметное увеличение массы образцов, обусловленное окислением SiC, отмечено при 1200 °С и значительное при 1300–1400 °С. Изучено влияние температуры обжига в интервале 1300–1400 °С и длительной выдержки в туннельной печи (60 ч при 1300–1400 °С) на динамику фазовых превращений и структуру образцов матричной системы на основе ВКВС композиционного состава (боксит + 11 % ВДКС), а также с дополнительным содержанием 15 % SiC. В отличие от обжига в кислородсодержащей среде при эксплуатации монолитных желобных масс в системе  $Al_2O_3-SiO_2-SiC-C$  рабочая поверхность бетона за счет расплава чугуна и шлака в значительной степени оказывается изолированной от воздушной среды. Благодаря этому процессы как окисления SiC, так и выгорания углерода резко ограничиваются. С учетом одностороннего нагрева и значительной толщины монолитной футеровки она после продолжительной службы приобретает зональное строение. Поэтому максимальный износ футеровки наблюдается на границе раздела шлак – чугун. Приведены данные по влиянию нагрева и охлаждения на модуль упругости керамобетонов в системе  $Al_2O_3-SiO_2-SiC$ . В отличие от низко- и сверхнизкоцементных бетонов для них характерно отсутствие эффекта снижения модуля упругости  $E_{дин}$  при нагреве до 1000 °С.

(Продолжение следует)

## Библиографический список

1. **Пивинский, Ю. Е.** Керамические вяжущие и керамобетоны / Ю. Е. Пивинский. — М. : Металлургия, 1990. — 274 с.
2. **Пивинский, Ю. Е.** Неформованные огнеупоры. Т. 1. Общие вопросы технологии / Ю. Е. Пивинский. — М. : Теплоэнергетик, 2003. — 448 с.
3. **Пивинский, Ю. Е.** Керамические и огнеупорные материалы : избр. тр. В 2 т. Т. 2 / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Стройиздат СПб., 2003. — 668 с.
4. **Grischpun, E. M.** Production and service of high-alumina ceramic castables. 1. Ramming mixtures based

on modified bauxite HCBS / E. M. Grischpun, Yu. E. Pivinskii, E. V. Rozhkov [et al.] // *Refract. Ind. Ceram.* — 2000. — Vol. 41, № 3. — P. 104–108.

**Гришпун, Е. М.** Производство и служба высокоглиноземистых керамобетонов. 1. Набивные массы на основе модифицированных ВКВС боксита / Е. М. Гришпун, Ю. Е. Пивинский, Е. В. Рожков [и др.] // *Огнеупоры и техническая керамика.* — 2000. — № 3. — С. 37–41.

5. **Rozhkov, E. V.** Production and service of high-alumina ceramic castables. 2. Properties and service

of vibration-placed castables based on bauxite-modified highly concentrated binding suspensions (HCBS) for use in blast-furnace runners / *E. V. Rozhkov, Yu. E. Pivinskii, M. Z. Naginskii* [et al.] // *Refract. Ind. Ceram.* — 2001. — Vol. 42, № 5/6. — P. 209–215.

**Рожков, Е. В.** Производство и служба высокоглиноземистых керамобетонов. 2. Свойства и служба виброналивных желобных масс на основе модифицированных ВКВС боксита / *Е. В. Рожков, Ю. Е. Пивинский, М. З. Нагинский* [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2001. — № 5. — С. 37–44.

6. **Pivinskii, Yu. E.** Highly concentrated ceramic binding suspensions (HCBS) and ceramic castables. Stages in research and development / *Yu. E. Pivinskii* // *Refr. Ind. Ceram.* — 2003. — Vol. 44, № 3. — P. 152–160.

**Пивинский, Ю. Е.** ВКВС и керамобетоны. Основные этапы развития / *Ю. Е. Пивинский* // Новые огнеупоры. — 2003. — № 2. — С. 28–39.

7. **Pivinskii, Yu. E.** Engineering, manufacturing, and servicing of shaped and highly concentrated ceramic binding suspensions / *Yu. E. Pivinskii, E. M. Grishpun, A. M. Gorokhovskii* // *Refract. Ind. Ceram.* — 2015. — Vol. 56, № 3. — P. 245–253.

**Пивинский, Ю. Е.** Разработка технологий, производство и служба формованных и неформованных огнеупоров на основе ВКВС / *Ю. Е. Пивинский, Е. М. Гришпун, А. М. Гороховский* // Новые огнеупоры. — 2015. — № 5. — С. 29–39.

8. **Пивинский, Ю. Е.** Реология дисперсных систем, ВКВС и керамобетоны. Элементы нанотехнологий в силикатном материаловедении : избр. тр. В 3 т. Т. 3 / *Ю. Е. Пивинский*. — СПб. : Политехника, 2012. — 682 с.

9. **Pivinskii, Yu. E.** Cement-free refractory concretes. Part 2. High-alumina and corundum ceramic concretes / *Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, E. M. Grishpun, A. M. Gorokhovskii* // *Refract. Ind. Ceram.* — 2020. — Vol. 60, № 6. — P. 566–573.

**Пивинский, Ю. Е.** Бесцементные огнеупорные бетоны. Часть 2. Высокоглиноземистые и корундовые керамобетоны / *Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, Е. М. Гришпун, А. М. Гороховский* // Новые огнеупоры. — 2019. — № 11. — С. 39–48.

10. **Pivinskii, Yu. E.** Highly concentrated ceramic binding suspensions. Raw materials properties and classification / *Yu. E. Pivinskii* // *Refract.* — 1987. — Vol. 28, № 3/4. — P. 179–190.

**Пивинский, Ю. Е.** Высококонцентрированные керамические вяжущие суспензии. Исходные материалы, свойства и классификация / *Ю. Е. Пивинский* // Огнеупоры. — 1987. — № 4. — С. 8–20.

11. **Дякин, П. В.** Реологические и физико-химические свойства ВКВС и керамобетонов в системе  $Al_2O_3-SiO_2-SiC$  / *П. В. Дякин, Ю. Е. Пивинский* // Фундаментальные исследования и новые технологии в строительном материаловедении : тез. докл. Всесоюз. конф., Белгород, 1989. — Ч. 2. — С. 34, 35.

12. **Пивинский, Ю. Е.** Внедрение технологии получения высококонцентрированных суспензий и керамобетонов для футеровки металлургических агрегатов / *Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, М. А. Трубицын* [и др.] // Керамические вяжущие, керамобетоны и перспективы их применения в металлургии : тез. докл. Всесоюз. научно-технического семинара, Белгород, 1990. — С. 16, 17.

13. **А. с. 1638970 СССР.** Керамобетонная масса для вибролитья / *П. В. Дякин, Ю. Е. Пивинский, Ф. С. Каплан* [и др.] ; заявл. 03.05.89 ; опубл. 01.12.90.

14. **А. с. 1658590 СССР.** Сырьевая смесь для получения высококонцентрированной суспензии / *П. В. Дякин, Ю. Е. Пивинский, Н. А. Давыдов* [и др.] ; заявл. 26.07.89 ; опубл. 22.02.91.

15. **А. с. 1715771 СССР.** Способ получения безобжиговой керамики / *П. В. Дякин, Ю. Е. Пивинский, Ф. С. Каплан* [и др.] ; заявл. 25.12.89 ; опубл. 01.11.91.

16. **Pivinskii, Yu. E.** Cast (self-flow) ceramic castables. 3. Rheotechnological properties of molding systems for fabrication of silicon carbide ceramic castables / *Yu. E. Pivinskii, M. A. Skuratov* // *Refract. Ind. Ceram.* — 2000. — Vol. 41, № 11. — P. 401–404.

**Пивинский, Ю. Е.** Литые (саморастекающиеся) керамобетоны. 3. Реотехнологические свойства формовочных систем для получения карбидкремниевых керамобетонов / *Ю. Е. Пивинский, М. А. Скуратов* // Огнеупоры и техническая керамика. — 2000. — № 11. — С. 32–36.

17. **Skuratov, M. A.** Cast (self-flow) ceramic castables. 4. Spreadability of molding systems and some properties of mullit-silicon carbide ceramic castables / *M. A. Skuratov, Yu. E. Pivinskii* // *Refract. Ind. Ceram.* — 2001. — Vol. 42, № 1/2. — P. 23–29.

**Скуратов, М. А.** Литые (саморастекающиеся) керамобетоны. 4. Растекаемость формовочных систем и некоторые свойства муллитокорундовых керамобетонов / *М. А. Скуратов, Ю. Е. Пивинский* // Огнеупоры и техническая керамика. — 2001. — № 1. — С. 25–31.

18. **Pivinskii, Yu. E.** Rheological and binding properties of high-alumina suspensions / *Yu. E. Pivinskii, P. L. Mityakin* // *Refract.* — 1981. — Vol. 22, № 3/4. — P. 292–297.

**Пивинский, Ю. Е.** Реологические и вяжущие свойства высокоглиноземистых суспензий / *Ю. Е. Пивинский, П. Л. Митякин* // Огнеупоры. — 1981. — № 5. — С. 48–52.

19. **Кайнарский, И. С.** Карборундовые огнеупоры / *И. С. Кайнарский, Э. В. Дегтярева*. — Харьков : Металлургия, 1963. — 252 с.

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

21. **Pivinskii, Yu. E.** Ceramic composition binder suspensions in the  $Al_2O_3-SiO_2-SiC$  system and ceramic concretes based upon them / *Yu. E. Pivinskii, M. A. Skuratov, V. A. Doroganov, E. A. Doroganov* // *Refract. Ind. Ceram.* — 2020. — Vol. 61, № 6. — P. 639–643.

**Пивинский, Ю. Е.** Керамические вяжущие суспензии композиционного состава в системе  $Al_2O_3-SiO_2-SiC$  и керамобетоны на их основе / *Ю. Е. Пивинский, М. А. Скуратов, В. А. Дороганов, Е. А. Дороганов* // Новые огнеупоры. — 2020. — № 11. — С. 16–20.

22. **Шмурадко, В. Т.** Физико-химические особенности технологии муллитокорундовых материалов / *В. Т. Шмурадко, О. В. Роман, А. Ф. Ильющенко* [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2008. — № 7. — С. 3–10.

23. **Doroganov, V. A.** Highly concentrated ceramic binder suspensions based on silicon carbide / *V. A. Doroganov,*

Yu. N. Trepalina // *Refract. Ind. Ceram.* — 2010. — Vol. 51, № 4. — P. 302–304.

**Дороганов, В. А.** Высококонцентрированные керамические вяжущие суспензии на основе карбида кремния / В. А. Дороганов, Ю. Н. Трепалина // *Новые огнеупоры.* — 2010. — № 8. — С. 50–52.

24. **Дороганов, В. А.** Огнеупорные материалы на основе искусственных керамических вяжущих суспензий карбидкремниевый состава / В. А. Дороганов, Н. А. Перетокина, Е. А. Дороганов [и др.] // *Вестник БГТУ имени В. Г. Шухова.* — 2013. — № 4. — С. 156–160.

25. **Doroganov, V. A.** Study of nano-differentiated silicon carbide binders and composites based on them / V. A. Doroganov, N. A. Peretokina, E. A. Doroganov [et al.] // *Refract. Ind. Ceram.* — 2014. — Vol. 55, № 5. — P. 465–468.

**Дороганов, В. А.** Исследование наномодифицированных вяжущих карбида кремния и композитов на их основе / В. А. Дороганов, Н. А. Перетокина, Е. А. Дороганов [и др.] // *Новые огнеупоры.* — 2014. — № 9. — С. 44–47.

26. **Zaitsev, S. V.** Study of artificial ceramic binder properties in the system  $Al_2O_3-SiO_2-SiC$  / S. V. Zaitsev, V. A. Doroganov, E. A. Doroganov, E. I. Evtushenko // *Refract. Ind. Ceram.* — 2016. — Vol. 57, № 5. — P. 526–530.

**Зайцев, С. В.** Исследование свойств наносодержащих искусственных керамических вяжущих в системе  $Al_2O_3-SiO_2-SiC$  / С. В. Зайцев, В. А. Дороганов, Е. А. Дороганов, Е. И. Евтушенко // *Новые огнеупоры.* — 2016. — № 10. — С. 32–36.

27. **Zaitsev, S. V.** Study of artificial ceramic binders of mullite-silicon carbide composition and composites based on them / S. V. Zaitsev, V. A. Doroganov, E. A. Doroganov, E. I. Evtushenko // *Refract. Ind. Ceram.* — 2017. — Vol. 58, № 1. — P. 109–112.

**Зайцев, С. В.** Исследование искусственных керамических вяжущих муллитокарбидкремниевый состава и композитов на их основе / С. В. Зайцев, В. А. Дороганов, Е. А. Дороганов, Е. И. Евтушенко // *Новые огнеупоры.* — 2017. — № 2. — С. 46–49.

28. **Pivinskii, Yu. E.** Researches in the field of composite HCBS and of the refractory materials on their base in the  $Al_2O_3-SiO_2-SiC$  system. Part 1 / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // *Refract. Ind. Ceram.* — 2018. — Vol. 59, № 2. — P. 124–133.

**Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области композиционных ВКВС и огнеупорных материалов на их основе в системе  $Al_2O_3-SiO_2-SiC$ . Часть 1 / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // *Новые огнеупоры.* — 2018. — № 3. — С. 17–27.

29. **Pivinskii, Yu. E.** Researches in the field of composite HCBS and of the refractory materials on their base in the  $Al_2O_3-SiO_2-SiC$  system. Part 2 / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // *Refract. Ind. Ceram.* — 2018. — Vol. 59, № 3. — P. 247–251.

**Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области композиционных ВКВС и огнеупорных материалов на их основе в системе  $Al_2O_3-SiO_2-SiC$ . Часть 2 / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // *Новые огнеупоры.* — 2018. — № 5. — С. 22–27.

30. **Dyakin, P. V.** Researches in the field of composite HCBS and of the refractory materials on their base in the  $Al_2O_3-SiO_2-SiC$  system. Part 3 / P. V. Dyakin, Yu. E. Pivinskii // *Refract. Ind. Ceram.* — 2018. — Vol. 59, № 5. — P. 445–453.

**Дякин, П. В.** Исследования в области композиционных ВКВС и огнеупорных материалов на их основе в системе  $Al_2O_3-SiO_2-SiC$ . Часть 3 / П. В. Дякин, Ю. Е. Пивинский // *Новые огнеупоры.* — 2018. — № 9. — С. 14–22.

31. **Pivinskii, Yu. E.** Researches in the field of composite HCBS and of the refractory materials on their base in the  $Al_2O_3-SiO_2-SiC$  system. Part 4 / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // *Refract. Ind. Ceram.* — 2018. — Vol. 60, № 2. — P. 142–148.

**Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области композиционных ВКВС и огнеупорных материалов на их основе в системе  $Al_2O_3-SiO_2-SiC$ . Часть 4 / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // *Новые огнеупоры.* — 2019. — № 3. — С. 21–27.

32. **Дякин, П. В.** Фазовый состав, структура и некоторые свойства материалов на основе ВКВС боксита композиционного состава в системе  $Al_2O_3-SiO_2-SiC$  / П. В. Дякин, Ю. Е. Пивинский, Д. С. Прохоренков, В. А. Дороганов // *Вестник БГТУ имени В. Г. Шухова.* — 2020. — № 2. — С. 115–124.

33. **Pivinskii, Yu. E.** Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 14. Composition and some properties of composite composition ceramic concretes in the system  $Al_2O_3-SiO_2-SiC-C$  / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, L. V. Ostryakov // *Refract. Ind. Ceram.* — 2018. — Vol. 59, № 1. — P. 63–70.

**Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 14. Состав и некоторые свойства керамобетонов композиционного состава в системе  $Al_2O_3-SiO_2-SiC-C$  / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, Л. В. Острыakov // *Новые огнеупоры.* — 2018. — № 2. — С. 24–31.

34. **Рожков, Е. В.** Структура, свойства и высокотемпературная эксплуатация высокоглиноземистых керамобетонов для тепловых агрегатов черной металлургии / Е. В. Рожков // Автореферат дис. канд. техн. наук. — Екатеринбург, 2002. — 21 с.

35. **Кащеев, И. Д.** Формирование структуры неформованных огнеупоров / И. Д. Кащеев, Ю. Е. Пивинский, Е. В. Рожков // *Новые огнеупоры.* — 2002. — № 6. — С. 19–24.

36. **Pivinskii, Yu. E.** Preparation and properties of corundum HCBS and ceramic concretes. Part 1. Mixed HCBS in the system electrocorundum — very fine quartz glass / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // *Refract. Ind. Ceram.* — 2010. — Vol. 51, № 1. — С. 25–31.

**Пивинский, Ю. Е.** Получение и свойства корундовых ВКВС и керамобетонов. Часть 1. Смешанные ВКВС в системе электрокорунд — высокодисперсное кварцевое стекло / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // *Новые огнеупоры.* — 2010. — № 1. — С. 28–36.

37. **Пивинский, Ю. Е.** Синергетический эффект совместных добавок глины и комплексного органоминерального разжижителя (КОМР) в технологии керамобетонов / Ю. Е. Пивинский, В. А. Дороганов, Е. А. Дороганов, П. В. Дякин // *Новые огнеупоры.* — 2020. — № 12. — С. 24–28.

38. **Pivinskii, Yu. E.** Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 13. Effect of firing temperature on phase composition, structure, and some properties of materials based on composite composition HCBS (bauxite, electrocorundum, quartz glass) / Yu. E. Pivinskii, V. A.



*Perepelitsyn, P. V. Dyakin [et all.] // Refract. Ind. Ceram. — 2018. — Vol. 58, № 6. — P. 652–659.*

**Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 13. Влияние температуры обжига на фазовый состав, структуру и некоторые свойства материалов на основе ВКВС композиционного состава: боксит, электрокорунд, кварцевое стекло / Ю. Е. Пивинский, В. А. Перепелицын, П. В. Дякин [и др.] // Новые огнеупоры. — 2017. — № 12. — С. 27–35.

39. **Pivinskii, Yu. E.** Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 12. Composite composition HCBS (bauxite electrocorundum, quartz glass) and some properties of materials based upon them / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, L. V. Ostryakov // Refract. Ind. Ceram. — 2018. — Vol. 58, № 5. — P. 514–520.

**Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 12. ВКВС композиционного состава: боксит, электрокорунд, кварцевое стекло и некоторые свойства материалов на их основе / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, Л. В. Остряков // Новые огнеупоры. — 2017. — № 10. — С. 15–21.

40. **Pivinskii, Yu. E.** Preparation and properties of corundum HCBS and ceramic concretes. Part 3. Casting and volume constancy of ceramic concretes / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // Refract. Ind. Ceram. — 2010. — Vol. 51, № 1. — P. 88–94.

**Пивинский, Ю. Е.** Получение и свойства корундовых ВКВС и керамобетонов. Часть 3. Процессы литья и объемопостоянство керамобетонов / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2010. — № 3. — С. 27–34.

41. **Пивинский, Ю. Е.** Бесцементные огнеупорные бетоны. Часть 8. Особенности структуры, спекание и муллитизация высокоглиноземистых матричных систем / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2021. — № 5. — С. 113–125.

42. **Schulle, W.** Evaluation of the modulus of elasticity of refractories / W. Schulle, F. Tomsu, J. Ulbricht // Ber. Deutsch. Keram. Ges. — 2000. — Bd 77, № 4. — S. 36–38.

43. **Пивинский, Ю. Е.** Кварцевая керамика / Ю. Е. Пивинский, А. Г. Ромашин. — М.: Металлургия, 1974. — 264 с.

44. **Кингери, У. Д.** Введение в керамику; пер. с англ. / У. Д. Кингери. — М.: Изд-во лит-ры по стр-ву, 1964. — 533 с.

45. **Замятин, С. Р.** Огнеупорные бетоны: справочник / С. Р. Замятин, А. К. Пургин, Л. В. Хорошавин [и др.]. — М.: Металлургия, 1982. — 192 с.

46. **Pivinskii, Yu. E.** Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 5. Effect of firing temperature on properties of materials prepared from composite HCBS with addition of refractory clay / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, L. V. Ostryakov // Refract. Ind. Ceram. — 2016. — Vol. 57, № 2. — P. 180–184.

**Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 5. Влияние температуры обжига на свойства материалов, полученных из композиционных ВКВС с добавкой огнеупорной глины / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, Л. В. Остряков // Новые огнеупоры. — 2016. — № 4. — С. 24–29.

47. **Pivinskii, Yu. E.** Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 6. Mullitization and thermal expansion of materials based on compound composition HCBS / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, A. Yu. Kolobov // Refract. Ind. Ceram. — 2016. — Vol. 57, № 3. — P. 297–303.

**Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 6. О процессе муллитизации и тепловом расширении материалов на основе ВКВС композиционного состава / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, А. Ю. Колобов // Новые огнеупоры. — 2016. — № 6. — С. 31–38.

48. **Pivinskii, Yu. E.** Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 7. Sintering and secondary mullite formation of material based on composite-composition HCBS during thermal heating and isothermal heating / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // Refract. Ind. Ceram. — 2016. — Vol. 57, № 5. — P. 536–544.

**Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 7. О спекании и вторичном муллитообразовании материалов на основе ВКВС композиционного состава в процессе неизотермического нагрева и изотермического обжига / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2016. — № 10. — С. 42–51.

49. **Luz, A. P.** Novel alumina and silica-based binders for advanced refractory castables / A. H. Luz, S. J. S. Lopes, V. C. Pandolfelli // 59th International Colloquium, Refractories for Metallurgy, Eurogress, Aachen, Germany, 2016. — P. 1–5. ■

Получено 07.04.21  
© Ю. Е. Пивинский,  
П. В. Дякин, 2021 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

**Ceramitec 2021**  
Technologies · Innovations · Materials

■ 16–19 ноября 2021 г.  
■ г. Мюнхен, Германия

Hot spot for the ceramics industry

[www.ceramitec.com](http://www.ceramitec.com)

Н. А. Ломанова (✉)

ФГБУН «Физико-технический институт имени А. Ф. Иоффе»,  
Санкт-Петербург, Россия

УДК 549.641:615.453.2]:669.334.962

## СИНТЕЗ И ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ НАНОКЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ $\text{Bi}_{13}\text{Fe}_5\text{Ti}_6\text{O}_{39}$

Описан процесс формирования нанокерамического материала на основе слоистого перовскитоподобного сложного оксида  $\text{Bi}_{13}\text{Fe}_5\text{Ti}_6\text{O}_{39}$  со структурой фаз Ауривиллиуса, полученного методом химического соосаждения. Определены температуры начала формирования, начала разложения, активации спекания, а также значение ТКЛР. Установлены технологические параметры синтеза, позволяющие получить материал с высоким выходом целевого продукта и варьировать размер кристаллитов в диапазоне 70–85 нм.

**Ключевые слова:** слоистые перовскитоподобные оксиды, фазы Ауривиллиуса, нанокристаллы, термическое поведение, спекание.

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время слоистые перовскитоподобные соединения  $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$  со структурой фаз Ауривиллиуса во многих исследованиях указываются как перспективные материалы для магнитоэлектроники, фотокатализа, фото-вольтаики [1–8].

Соединения  $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$  реализуются в бинарном разрезе  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ – $\text{BiFeO}_3$  системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ – $\text{TiO}_2$ – $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Элементарная ячейка фаз Ауривиллиуса представляет собой чередующиеся висмут-кислородные слои состава  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  и перовскитоподобные блоки (ППБ) состава  $(\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+1})^{2-}$  с различным числом слоев  $m$  на основе ортоферрита висмута ( $\text{BiFeO}_3$ ). Величина  $m$  может принимать целые или дробные значения. Дробные значения  $m$  имеют структуры, в которых чередуются ППБ с разным количеством слоев [3]. Одним из таких соединений является  $\text{Bi}_{13}\text{Fe}_5\text{Ti}_6\text{O}_{39}$ , структура которого характеризуется чередованием 5 и 6 слоев в ППБ, т. е. средним значением  $m = 5,5$ . Присутствие высокотемпературного мультиферроика  $\text{BiFeO}_3$  в структуре  $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$  обуславливает возможность их аналогичного использования [4]. Поскольку для макрокристаллического  $\text{BiFeO}_3$  характерны метастабильность при повышении

температуры и узкая область устойчивого существования [9, 10], это сказывается на устойчивости фаз Ауривиллиуса. Особенно это касается многослойных соединений  $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ , в ППБ которых более 60 мол. %  $\text{BiFeO}_3$ , и резкое уменьшение их устойчивости происходит вблизи значения  $m = 5,5$  [11, 12]. Согласно анализу фазовой диаграммы системы  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ – $\text{BiFeO}_3$  в области значений  $m > 5$  наблюдается резкое снижение температуры перитектического разложения соединений  $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$  [11]. Установлено [6, 13–19], что некоторые функциональные характеристики поликристаллических керамических материалов на основе этих соединений, такие как механизм проводимости, магнитный отклик, характер спекания, также изменяются при  $m = 5 \div 6$ .

Термическое поведение и физические свойства керамического материала на основе соединения  $\text{Bi}_{13}\text{Fe}_5\text{Ti}_6\text{O}_{39}$  описаны в публикациях [13, 14, 19, 20]. Это соединение имеет высокую температуру перехода в сегнетоэлектрическое состояние (точка Кюри,  $T_C = 930$  К [20]) и температуру магнитного упорядочения (точка Нееля)  $T_N = 175$  К [13]. Таким образом, сложный оксид  $\text{Bi}_{13}\text{Fe}_5\text{Ti}_6\text{O}_{39}$  представляет интерес с фундаментальной точки зрения как, возможно, последний наиболее устойчивый компонент гомологического ряда  $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ , а с практической стороны — как функциональный материал, в частности высокотемпературный мультиферроик.

Как правило, материалы на основе  $\text{Bi}_{13}\text{Fe}_5\text{Ti}_6\text{O}_{39}$ , как и другие многослойные фазы Ауривиллиуса  $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ , синтезируют методом твердофазного синтеза при достаточно



Н. А. Ломанова

E-mail: natus@mail.ioffe.ru

высоких температурах [3, 5–7, 11–16, 20–22]. Зачастую это приводит к испарению оксида висмута и появлению примесных фаз [18, 20, 21]. Увеличения скорости формирования  $\text{Bi}_{13}\text{Fe}_5\text{Ti}_6\text{O}_{39}$  и получения материала с большим выходом целевого продукта можно ожидать при уменьшении размерного состояния реагентов и продуктов реакции, а также увеличении поверхности их контакта [23].

О получении нанокристаллов многослойных фаз Ауривиллиуса  $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$  в настоящее время существуют единичные публикации (см., например, [8, 24–27]). Сложность получения этих материалов в однофазном состоянии может объясняться возможностью образования при их синтезе большого числа фаз разных структурных типов на основе системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ . Поэтому определение оптимальных технологических параметров синтеза этих веществ в условиях «мягкой химии» является актуальной задачей. В настоящей статье рассмотрены особенности синтеза, термического поведения и спекания нанокерамического материала на основе соединения  $\text{Bi}_{13}\text{Fe}_5\text{Ti}_6\text{O}_{39}$ . Полученные результаты могут быть использованы в технологии направленного синтеза нанокристаллических мультиферроиков.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

В качестве исходных реагентов использовали нитраты висмута  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и железа (III)  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  квалификации ч. и изопропоксид титана  $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]$  (97 %). Нитраты растворяли в разбавленной азотной кислоте концентрации 0,1 М. Изопропоксид титана растворяли в этиловом спирте для устранения преждевременного гидролиза и при постоянном перемешивании добавляли к раствору нитратов до соотношения, отвечающего стехиометрии  $\text{Bi}_{13}\text{Fe}_5\text{Ti}_6\text{O}_{39}$ . Полученный раствор вливали в 25 %-ный водный раствор аммиака с поддержанием  $\text{pH} > 8$ . Соосажденную смесь промывали дистиллированной водой, затем осадок высушивали. Полученный образец термообработывали в диапазоне 400–850 °С в режиме нагрев – изотермическая выдержка – охлаждение с изотермической выдержкой 1 ч.

Микроструктуру и элементный состав определяли методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионного микроанализа (сканирующий электронный микроскоп FEI Quanta 200 с приставкой EDAX). Фазовый состав определяли по данным рентгеновской дифракции (дифрактометр Shimadzu XRD-7000, излучение  $\text{Cu K}\alpha$ ). Параметры элементарной ячейки рассчитывали с использованием программного комплекса PDWin 4.0. Размеры кристаллитов определяли с использованием формулы Шеррера.

Термическое поведение исследовали методом синхронного термического анализа, включающего дифференциально-сканирующую калориметрию (ДСК) и термогравиметрию (ТГ), в диапазоне 40–1230 °С на воздухе (анализатор STA 429 фирмы Netzsch, скорость нагрева 20 °С/мин). Изменение линейного размера образца определяли методом дилатометрии (дилатометр DIL 402 Е фирмы Netzsch, скорость нагрева 10 °С/мин). Использовали образец в виде таблетки диаметром 5 и толщиной 3 мм.

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

На рис. 1 показаны дифрактограммы образцов после разных этапов синтеза. После термообработки при 400 °С в образце присутствует только рентгеноаморфное вещество. При повышении температуры до 450 °С доля рентгеноаморфной фазы уменьшается и появляются рефлексы кристаллической фазы. Установлено [28–30], что начало формирования сложных перовскитоподобных висмутосодержащих оксидов в условиях «мягкой химии» начинается при переходе поверхностной фазы частиц, состоящей преимущественно из оксида висмута, в жидкоподобное состояние при  $(450 \pm 50)$  °С [33]. На кривой ДСК (рис. 2, а) фиксируется экзотермический пик с

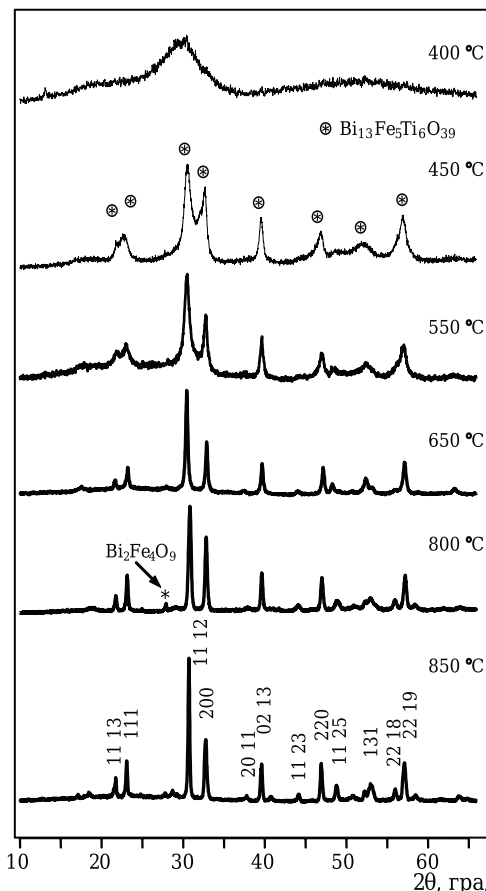


Рис. 1. Дифрактограммы образцов на разных стадиях синтеза

началом при температуре около 430 °С, наблюдающийся после небольшой потери массы на кривой ТГ и соответствующий началу формирования нанокристаллов  $\text{Bi}_{13}\text{Fe}_5\text{Ti}_6\text{O}_{39}$ . На кривой охлаждения этот эффект, по-видимому, повторяется при (570±5) °С.

Резкое уменьшение доли рентгеноаморфной фазы наблюдается на дифрактограммах после термообработки образца при 650 °С. При этом до 800 °С появления других кристаллических фаз в реакционной системе не наблюдается и это свидетельствует, что аморфное вещество практически полностью расходуется на формирование целевого продукта  $\text{Bi}_{13}\text{Fe}_5\text{Ti}_6\text{O}_{39}$ . При 800 °С на дифрактограмме фиксируется слабый рефлекс при  $2\theta = 27,9$  град, который практически исчезает при 850 °С. Судя по положению рефлекса и температурному диапазону существования этой фазы, его можно отнести к  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  (ICDD 46-416). Таким образом, согласно данным РФА, термообработка при 650 и 850 °С приводит к получению материала с высоким выходом целевого продукта и средним размером кристаллитов 70–85 нм. Параметры элементарной ячейки основной фазы  $\text{Bi}_{13}\text{Fe}_5\text{Ti}_6\text{O}_{39}$  и характеристики материала после синтеза при этих температурах приведены в таблице. Видно, что элементный состав образцов соответствует задаваемому стехиометрией, а структурные параметры (объем элементарной ячейки) хорошо согласуются с известными для макрокристаллического  $\text{Bi}_{13}\text{Fe}_5\text{Ti}_6\text{O}_{39}$  [20] (см. таблицу).

Особенности формирования полученного материала иллюстрирует рис. 3, на котором показаны сравнительные данные роста доли  $\alpha$  кристаллической фазы  $\text{Bi}_{13}\text{Fe}_5\text{Ti}_6\text{O}_{39}$  и относительного среднего объема кристаллитов ( $\nu = (d/d_{\text{max}})^3$ ) при повышении температуры синтеза. Различие величин  $\alpha$  и  $\nu$  при температурах ниже 650 °С показывает, что на начальных стадиях синтеза доминирует процесс зародышеобразования. Средний размер кристаллитов после термообработки при 450 °С составляет (30±5) нм. Выше 650 °С образование  $\text{Bi}_{13}\text{Fe}_5\text{Ti}_6\text{O}_{39}$  происходит за счет роста кристаллитов при кристаллизации на них рентгеноаморфного вещества.

Данные ДСК/ТГ показывают, что в диапазоне 500–800 °С заметных фазовых превращений в образце не происходит (рис. 2, а). При (823±5) °С на кривой ДСК присутствует эндотермический пик. Поскольку ППБ многослойных фаз Ауривиллиуса ( $m > 5$ ) содержит более 60 мол. % ортофер-

рита висмута ( $\text{BiFeO}_3$ ), этот термический эффект обычно приписывают его точке Кюри (830 °С [9]). Интенсивный эндотермический эффект сложной формы около (980±5) °С соответствует температуре начала перитектического разложения

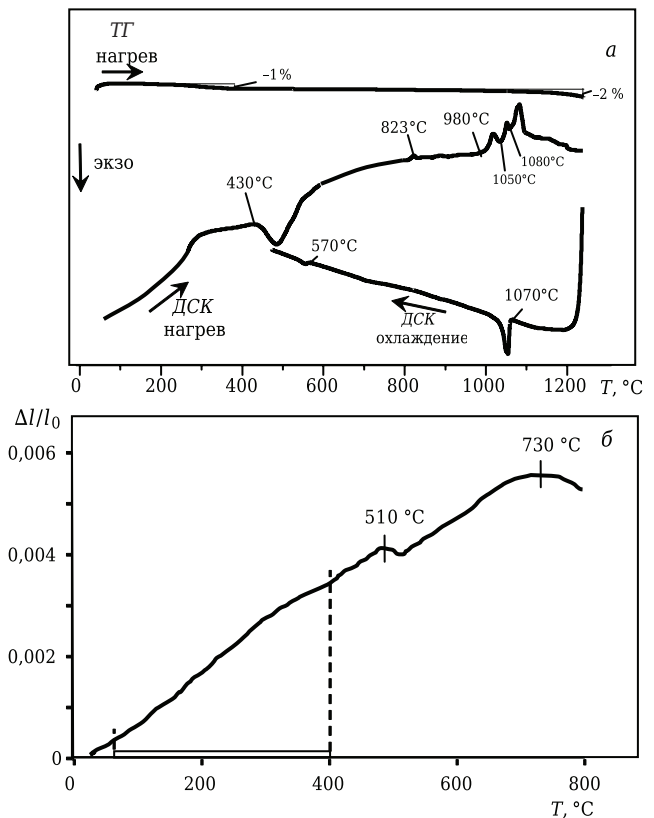


Рис. 2. Термограммы ДСК/ТГ образца исходной смеси (а) и dilatометрическая кривая образца после термообработки при 450 °С (б)

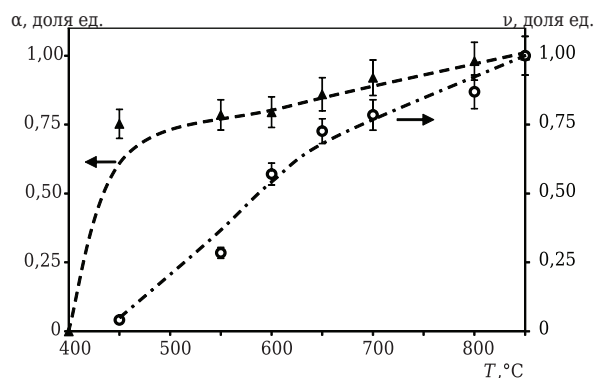


Рис. 3. Зависимости доли кристаллической фазы  $\alpha$  и относительного объема кристаллитов  $\nu$  в образце от температуры синтеза  $T$

**Характеристики материала на основе нанокристаллов  $\text{Bi}_{13}\text{Fe}_5\text{Ti}_6\text{O}_{39}$**

$T_{\text{синт}}$ , °С	Состав по данным EDX-анализа	$V$ , Å <sup>3</sup>	$d$ , нм	$\rho_{\text{кр}}$ , Г/СМ <sup>3</sup>	$\rho_{\text{русн}}$ , Г/СМ <sup>3</sup>	$T_m$ , °С	ТКЛР, 10 <sup>-6</sup> К <sup>-1</sup>
650	$\text{Bi}_{13,5\pm 0,4}\text{Fe}_{4,9\pm 0,3}\text{Ti}_{6,3\pm 0,4}\text{O}_{40,2}$	1592	(70±5)	8,4	–	–	–
850	$\text{Bi}_{13,1\pm 0,3}\text{Fe}_{4,9\pm 0,2}\text{Ti}_{6,1\pm 0,2}\text{O}_{39,2}$	1595	(85±5)	8,2	8,0	980	(10±1)
850*	–	1598	>>100	8,1	–	990	7*

\* По данным [20].

$T_m$ , и она согласуется с известной для макрокристаллического  $\text{Bi}_{13}\text{Fe}_5\text{Ti}_6\text{O}_{39}$  ( $T_m = 990^\circ\text{C}$  [11]). Как установлено в предыдущих работах [11, 20], для многослойных соединений  $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$  ( $m > 5$ ) он представляет собой последовательное разложение на соединения того же гомологического ряда с меньшим числом слоев. На кривых ДСК таких веществ в высокотемпературной области присутствуют термические эффекты, принадлежащие фазам Ауривиллиуса с  $m < 5$ . В данном случае эндотермические эффекты при  $(1050 \pm 5)$  и  $(1080 \pm 5)^\circ\text{C}$ , предположительно, могут принадлежать переменнo-слоиным фазам с  $m = 3,5$  ( $T_m = 1090^\circ\text{C}$  [20]) и  $m = 4,5$  ( $T_m = 1080^\circ\text{C}$  [20]). Самый интенсивный из них повторяется на кривой охлаждения образца.

Спекание и термомеханические характеристики определяли на образце, термообработанном при  $450^\circ\text{C}$ , т. е. с минимальным размером кристаллитов. Кривая линейного термического расширения  $\Delta l/l_0$  показана на рис. 2, б. Можно видеть, что характер спекания образца изменяется при  $510$  и  $730^\circ\text{C}$ . Как показано выше, первая температура коррелирует с началом плавления поверхностной фазы нанокристаллов, которые при этой температуре начинают спекаться. На микрофотографии СЭМ образца после обработки при  $450^\circ\text{C}$  (рис. 4, а) видно, что на этой стадии синтеза образец состоит из рыхлых агломератов частиц. При повышении температуры они спекаются в зерна с более четкими границами,

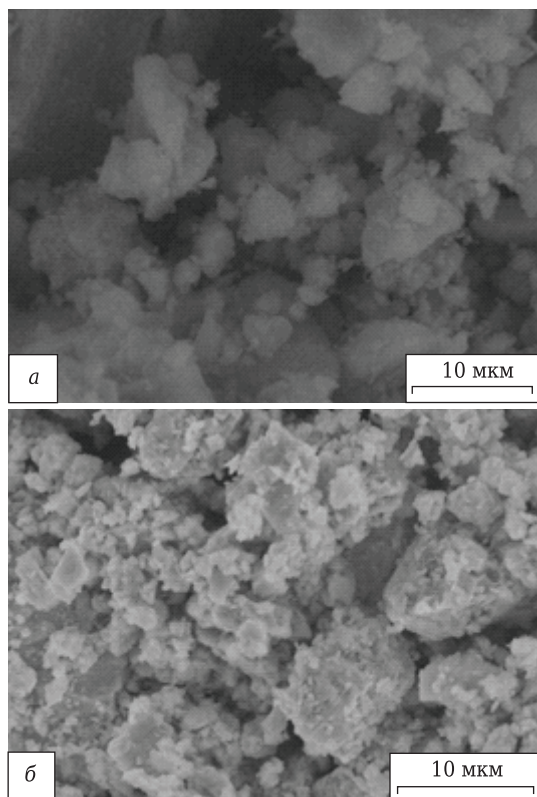


Рис. 4. Микрофотографии СЭМ образца после термообработки при  $450^\circ\text{C}$  (а) и  $850^\circ\text{C}$  (б)

что сопровождается максимумом на кривой  $\Delta l/l_0$  при  $730^\circ\text{C}$ . Морфология образца после финальной стадии синтеза при  $850^\circ\text{C}$  показана на рис 4, б. Поскольку пикнометрическая плотность  $\rho_{\text{расч}}$  образца после обжига при  $850^\circ\text{C}$  близка к рентгеновской  $\rho_{\text{хрд}}$  (см. таблицу), количество закрытых пор в нем незначительно.

ТКЛР материала определяли в диапазоне  $70\text{--}400^\circ\text{C}$ , в котором не происходит заметных фазовых трансформаций. Величина ТКЛР нанокерамического материала несколько выше, чем у известного макрокристаллического  $\text{Bi}_{13}\text{Fe}_5\text{Ti}_6\text{O}_{39}$  (см. таблицу), что, по-видимому, связано с определяющим вкладом значительной доли поверхностной фазы в процесс спекания материала. Полученные данные позволили определить технологические параметры синтеза материала на основе нанокристаллического сложного оксида  $\text{Bi}_{13}\text{Fe}_5\text{Ti}_6\text{O}_{39}$  со структурой фазы Ауривиллиуса, дисперсностью которого можно управлять, меняя режим термообработки.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Описан процесс формирования нанокерамического материала на основе слоистого перовскитоподобного оксида  $\text{Bi}_{13}\text{Fe}_5\text{Ti}_6\text{O}_{39}$  со структурой фазы Ауривиллиуса, полученного в условиях химического соосаждения. Показано, что образование нанокристаллов  $\text{Bi}_{13}\text{Fe}_5\text{Ti}_6\text{O}_{39}$  со средним размером  $30$  нм начинается при температуре около  $450^\circ\text{C}$ , которая соответствует началу плавления поверхностной фазы. Выше  $650^\circ\text{C}$  доминирующим становится процесс роста кристаллитов. Определены температуры активации спекания и начала разложения, а также ТКЛР полученного материала. Описаны технологические параметры синтеза, позволяющие варьировать средний размер кристаллитов материала в диапазоне  $70\text{--}85$  нм.

## Библиографический список

1. Keeney, L. Direct atomic scale determination of magnetic ion partition in a room temperature multiferroic material / L. Keeney, C. Downing, M. Schmidt [et al.] // Sci. Rep. — 2017. — Vol. 7. — P. 1737. DOI:10.1038/s41598-017-01902-1.
2. Keeney, L. Ferroelectric behavior in exfoliated 2D aurivillius oxide flakes of sub-unit cell thickness / L. Keeney, R. J. Smith, M. Palizdar [et al.] // Adv. Electron. Mater. — 2020. — Vol. 6, № 3. — P. 1901264. DOI:10.1002/aelm.201901264.
3. Zuo, X. Magnetic, dielectric and optical properties of five-layered Aurivillius phase  $\text{Bi}_6\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_{18}$ -based ceramics / X. Zuo, E. He, J. Bai [et al.] // Curr. Appl. Phys. — 2019. — Vol. 19, № 12. — P. 1391-1398. DOI: 10.1016/j.cap.2019.09.007.
4. Zhao, H. A novel class of multiferroic material,  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12-n}\text{BiFeO}_3$  with localized magnetic ordering evaluated from their single crystals / H. Zhao, K. Cai, Z. Cheng [et al.] // Adv. Electron. Mater. — 2017. — Vol. 3, № 1. — P. 1600254-7. DOI: 10.1002/aelm.201600254.

5. **Митрофанова, А. В.** Влияние замещения ионов титана (IV) катионами Fe (III) и Nb (V) на фазообразование в лантаноидсодержащих системах на основе слоистого титаната-феррита висмута / *А. В. Митрофанова, Е. А. Фортальнова, М. Г. Сафроненко [и др.] // Ж. неорган. хим.* — 2020. — Т. 65, № 11. — С. 1461–1468. DOI: 10.1134/S0036023620110133.
6. **Sun, S.** Structural and physical properties of mixed-layer Aurivillius-type multiferroics / *S. Sun, C. Liu, G. Wang [et al.] // J. Am. Ceram. Soc.* — 2016. — Vol. 99, № 9. — P. 3033–3038. DOI: 10.1111/jace.14312.
7. **Lisnevskaya, I. V.** The effect of heterovalent doping on the stability and properties of multiferroic Aurivillius phases / *I. V. Lisnevskaya, V. V. Butova, Y. V. Rusalev [et al.] // Appl. Phys. A.* — 2020. — Vol. 126. — P. 168. DOI: 10.1007/s00339-020-3359-1.
8. **Kozielski, L.** Defect engineered enhancement of ferromagnetic properties in samarium doped  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ - $\text{BiFeO}_3$  ceramics / *L. Kozielski, J. Polnar, M. Bućko [et al.] // Ferroelectrics.* — 2020. — Vol. 556, № 1. — P. 62–69. DOI: 10.1080/00150193.2020.1713343.
9. **Selbach, S. M.** On the thermodynamic stability of  $\text{BiFeO}_3$  / *S. M. Selbach, M.-A. Einarsrud, T. Grande // Chem. Mater.* — 2009. — Vol. 21, № 1. — P. 169–173. DOI: 10.1021/cm802607p.
10. **Meera, A. V.** Studies on the thermal stability of  $\text{BiFeO}_3$  and the phase diagram of Bi-Fe-O system / *A. V. Meera, R. Ganesan, T. Gnanasekaran // J. Alloys Compd.* — 2019. — Vol. 790. — P. 1108–1118. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.03.205.
11. **Ломанова, Н. А.** Фазовые состояния в разрезе  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ - $\text{BiFeO}_3$  системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  / *Н. А. Ломанова, В. В. Гусаров // Ж. неорган. хим.* — 2011. — Т. 56, № 4. — С. 661–665. DOI: 10.1134/S0036023611040188.
12. **Lomanova, N. A.** Structural changes in the homologous series of the Aurivillius phases  $\text{Bi}_{n+1}\text{Fe}_{n-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3n+3}$  / *N. A. Lomanova, V. G. Semenov, V. V. Panchuk [et al.] // J. Alloys Compd.* — 2012. — Vol. 528. — P. 103–108. DOI: 10.1016/j.jallcom.2012.03.040.
13. **Lomanova, N. A.** Magnetic properties of Aurivillius phases  $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$  with  $m = 5, 5, 7, 8$  / *N. A. Lomanova, I. V. Pleshakov, M. P. Volkov [et al.] // Mater. Sci. Eng. B.* — 2016. — Vol. 214. — P. 51–56. DOI: 10.1016/j.mseb.2016.08.001.
14. **Ломанова, Н. А.** Электрофизические свойства слоистых перовскитоподобных соединений в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  / *Н. А. Ломанова, В. В. Гусаров // Неорган. матер.* — 2011. — Т. 47, № 4. — С. 477–482. DOI: 10.1134/S0020168511040169.
15. **Lei, Z.** Effect of layer number on ferromagnetic properties in aurivillius  $\text{Bi}_4\text{Bi}_{n-3}\text{Fe}_{n-3}\text{Co}_{0.2}\text{Ti}_3\text{O}_{3n+3}$  ceramics / *Z. Lei, M. Liu, W. Ge [et al.] // Mater. Lett.* — 2015. — Vol. 139. — P. 348–351. DOI: 10.1016/j.matlet.2014.10.095.
16. **Jartych, E.** Antiferromagnetic spin glass-like behavior in sintered multiferroic aurivillius  $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$  compounds / *E. Jartych, T. Pikula, M. Mazurek [et al.] // J. Magn. Magn. Mater.* — 2013. — Vol. 342. — P. 27–34. DOI: 10.1016/j.jmmm.2013.04.046.
17. **Benedek, N. A.** Understanding ferroelectricity in layered perovskites: new ideas and insights from theory and experiments / *N. A. Benedek, J. M. Rondinelli, H. Djani [et al.] // Dalton Trans.* — 2015. — Vol. 44. — P. 10527–10890. DOI: 10.1039/c5dt00010f.
18. **Lomanova, N. A.** Formation mechanism, thermal and magnetic properties  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x)_m + 1\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3(m+1)-6}$  ( $m = 4-7$ ) ceramics / *N. A. Lomanova, M. V. Tomkovich, V. L. Ugolkov [et al.] // Nanosystems: Phys. Chem. Math.* — 2018. — Vol. 9, № 5. — P. 676–687. DOI: 10.17586/22208054201895676687.
19. **Lomanova, N. A.** The thermal behavior of mixed-layer Aurivillius phase  $\text{Bi}_{13}\text{Fe}_5\text{Ti}_6\text{O}_{39}$  / *N. A. Lomanova, I. V. Pleshakov, M. P. Volkov [et al.] // J. Therm. Anal. Calorim.* — 2018. — Vol. 131. — P. 473–478. DOI: 10.1007/s10973-017-6366-5.
20. **Ломанова, Н. А.** Свойства фаз Ауривиллиуса в системе  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ - $\text{BiFeO}_3$  / *Н. А. Ломанова, М. И. Морозов, В. Л. Уголков [и др.] // Неорган. матер.* — 2006. — Т. 42, № 2. — С. 225–231. DOI: 10.1134/S0020168506020142.
21. **Морозов, М. И.** Синтез соединений типа  $A_{m-1}\text{Bi}_2M_m\text{O}_{3m+3}$  в системе  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ - $\text{BiFeO}_3$  / *М. И. Морозов, В. В. Гусаров // Неорган. матер.* — 2002. — Т. 38, № 7. — С. 867–874. DOI: 10.1023/A:1016252727831.
22. **Mazurek, M.** A comparative study of hyperfine interactions in Aurivillius compounds prepared by mechanical activation and solid-state sintering / *M. Mazurek, E. Jartych // Nukleonika.* — 2017. — Vol. 62, № 2. — P. 153–157. DOI: 10.1515/nuka-2017-0023.
23. **Bakunov, V. S.** Intensification of polycrystalline oxide ceramic sintering / *V. S. Bakunov, E. S. Lukin // Refract. Ind. Ceram.* — 2015. — Vol. 56. — P. 281–285. DOI: 10.1007/s11148-015-9831-3.
24. **Бакунов, В. С.** Интенсификация процесса спекания поликристаллической оксидной керамики / *В. С. Бакунов, Е. С. Лукин // Новые огнеупоры.* — 2015. — № 6. — С. 32–36. <https://doi.org/10.17073/1683-4518-2015-6-32-36>.
25. **Li, X.** Visible light responsive  $\text{Bi}_2\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$  nanoshelf photocatalysts with ferroelectricity and ferromagnetism / *X. Li, Z. Ju, F. Li [et al.] // J. Mater. Chem. A.* — 2014. — Vol. 2. — P. 13366–13372. DOI: 10.1039/c4ta01799d.
26. **Ломанова, Н. А.** Формирование нанокристаллов  $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$  ( $m = 4-9$ ) при термическом разложении соосаженных гидроксидов / *Н. А. Ломанова, М. В. Томкович, А. В. Осипов [и др.] // Журн. неорган. хим.* — 2021. — Т. 66, № 5. — С. 658–668. DOI: 10.31857/S0044457X21050093.
27. **Вуцко, М. М.** Magnetic properties of the  $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$  aurivillius phase doped with samarium / *M. M. Bućko, J. Polnar, J. Lis [et al.] // Adv. Sci. Tech.* — 2012. — Vol. 77. — P. 220–224. DOI: 10.4028/www.scientific.net/ast.77.220.
28. **Almjasheva, O. V.** The minimum size of oxide nanocrystals: phenomenological thermodynamic vs crystal-chemical approaches / *O. V. Almjasheva, N. A. Lomanova, V. I. Popkov [et al.] // Nanosystems: Phys. Chem. Math.* — 2019. — Vol. 10, № 4. — P. 428–437. DOI: 10.17586/2220-8054-2019-10-4-428-437.
29. **Егорышева, А. В.** Синтез высокочистого нанокристаллического  $\text{BiFeO}_3$  / *А. В. Егорышева, Т. В. Кувшинова, В. Д. Володин [и др.] // Неорган. матер.* — 2013. — Т. 49, № 3. — С. 316–320. DOI: 10.1134/S0020168513030035.
30. **Lomanova, N. A.** Synthesis and thermal properties of nano- and macro-crystalline ceramic materials based on  $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$  / *N. A. Lomanova // Refract. Ind. Ceram.* — 2018. — Vol. 59, № 3. — P. 301–305. <https://doi.org/10.1007/s11148-018-0225-1>.
31. **Ломанова, Н. А.** Синтез и термические свойства нано- и макрокристаллических керамических материалов на основе  $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$  / *Н. А. Ломанова //*

Новые огнеупоры. — 2018. — № 6. — С. 29–33. DOI: 10.17073/1683-4518-2018-6-29-33.

30. **Proskurina, O. V.** Formation of nanocrystalline BiFeO<sub>3</sub> during heat treatment of hydroxides coprecipitated in an impinging-jets microreactor / O. V. Proskurina, R. S. Abiev, D. P. Danilovich [et al.] // Chem. Eng. Process. — Process Intensif. — 2019. — Vol. 143. — P. 107598. DOI: 10.1016/j.cep.2019.107598.

31. **Проскурина, О. В.** Формирование наночастиц BiFeO<sub>3</sub> с использованием струйного микрореактора / О. В. Проскурина, И. В. Ноговицин, Т. С. Ильина [и др.] // Журн. общ. хим. — 2018. — Т. 88, № 10. — С. 1699–1704. DOI: 10.1134/S0044460X18100189.

32. **Dmitriev, A. V.** Synthesis of hollow spheres of BiFeO<sub>3</sub> from nitrate solutions with tartaric acid: Morphology and magnetic properties / A. V. Dmitriev, E. V. Vladimirova, M. V. Kandaurov [et al.] // J. Alloys Compd. — 2019. — Vol. 777. — P. 586–592. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.10.387.

33. **Gusarov, V. V.** The thermal effect of melting in polycrystalline systems / V. V. Gusarov // Thermochim. Act. — 1995. — Vol. 256, № 2. — P. 467–472. DOI: 10.1016/0040-6031(94)01993-Q. ■

Получено 11.02.21

© Н. А. Ломанова, 2021 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



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

14–17 сентября 2021 г.  
г. Чикаго, США

**Тезисы докладов по основным темам:**

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

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

Д. т. н. **Д. А. Иванов**<sup>1</sup> (✉), **Г. Е. Вально**<sup>2</sup>, к. ф.-м. н. **Т. И. Бородина**<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)», Москва, Россия

<sup>2</sup> ФГБУН «Объединенный институт высоких температур РАН», Москва, Россия

УДК 666.762.091

## СТРУКТУРА И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ КЕРМЕТНОЙ ШИХТЫ В СИСТЕМЕ Al–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ПОЛУЧЕННОЙ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКОЙ АЛЮМИНИЕВОГО ПОРОШКА В ПЛАНЕТАРНОЙ МЕЛЬНИЦЕ

Керметную шихту в системе Al–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> получали путем механической обработки (МО) в планетарной мельнице алюминиевого порошка промышленной марки ПАП-2, состоящего из чешуйчатых частиц субмикронной толщины с покрытием из стеарина. В зависимости от используемых режимов МО получали четыре шихты, насыпная плотность которых варьировалась от 0,33 до 1,1 г/см<sup>3</sup>. Во всех шихтах наблюдался синтез α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в результате экзотермической реакции взаимодействия кислорода воздуха с поверхностью алюминиевых частиц в процессе МО. Возможно также образование бёмита и гиббсита при взаимодействии активированной поверхности Al частиц с парами воды атмосферного воздуха. Методом локального рентгеноспектрального анализа (EDX) в шихтах зафиксирован рентгеноаморфный углерод, появление которого связано с ударно-истирающим воздействием мелющих тел, приводящим к нуклеации рентгеноаморфных включений углерода из-за термодеструкции стеарина. Максимальный предел прочности при изгибе спеченного кермета 550 МПа. Для него характерен дискретный механизм разрушения — расслоение сдвигом слоистых пакетов под действием касательных напряжений. Выявленные механизмы разрушения керметов позволяют установить оптимальные режимы МО порошковых композиций для получения из них различных элементов конструкций.

**Ключевые слова:** механическая обработка (МО) порошков, механическое легирование, механоактивация, планетарная мельница, алюминиевый порошок ПАП-2, кермет Al–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, механизм разрушения, фрактограмма поверхности излома.

### ВВЕДЕНИЕ

**М**еханическую обработку (МО) порошков, а также их смесей обычно проводят в высокоэнергетических мельницах разного типа [1]. В процессе МО реализуется интенсивное ударно-истирающее воздействие мелющих тел на порошковый продукт в герметичных емкостях.

Значительная энергонапряженность достигается в планетарных мельницах, в которых обеспечивается весьма высокое локальное и импульсное давление мелющих тел на измельчаемые частицы (3–8 ГПа) при ускорении движения барабанных емкостей до 28g [2, 3]. Такая обработка позволяет проводить механическое легирование (механосинтез) порошковых систем, механохимическую активацию порошко-

вых компонентов, а также используется для получения дисперсных однородных порошковых смесей, включающих частицы наноразмерного диапазона, и для их гранулирования [3, 4].

Отмечено [5], что в результате МО имеют место значительная деформация кристаллической решетки измельчаемых частиц, образование в ней дефектов (вакансий, дислокаций) и увеличение количества границ зерен вследствие их измельчения. Эти факторы определяют высокоэнергетическое состояние получаемых порошков и, как следствие, повышенный коэффициент диффузии, обеспечивающий высокий предел растворимости легирующих добавок в матричном компоненте, синтез равновесных и метастабильных кристаллических, а также аморфных фаз [6].

Применение МО позволяет получать шихту для изготовления широкого класса материалов: твердого сплава состава WC–Co [7], интерметаллидов NiAl, FeCrAl, Ti<sub>2</sub>AlNb [8, 9], керамики Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, AlN, SiC, Mg<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>, BaSrTiO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>, Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> [2, 10–13], а также керамиче-



Д. А. Иванов

E-mail: dali\_888@mail.ru



ских композитов  $Al_2O_3-SiC$ ,  $Si_3N_4-SiC$ ,  $Y_2O_3-SiC$ ,  $MoSi_2-Si_3N_4$  [5, 14] и керметов  $Al-Al_2O_3$ ,  $Al-Y_2O_3$ ,  $Al-AlN$ ,  $Al-B_4C$ ,  $Al-TiB_2$ ,  $Mg-Al_2O_3$ ,  $Fe-TiC$ ,  $W-TiC$  [2, 15–20]. Среди этих материалов наибольший интерес представляют керметы, обладающие повышенной пластичностью и твердостью, а также высокими механическими характеристиками (прочностью, трещиностойкостью, ударной вязкостью) благодаря упрочняющему действию керамической фазы [21].

Получение путем МО керметных порошковых композиций, определяющих состав шихты, позволяет добиться равномерного распределения упрочняющих наноразмерных керамических частиц в объеме металлического матричного компонента, которые в процессе спекания препятствуют миграции границ зерен матрицы. Это существенно тормозит рекристаллизационный рост зерен металлической матрицы, способствуя сохранению мелкозернистой структуры кермета [18]. При этом применение микроволнового [15] и плазменно-искрового спекания [18] позволяет получить улучшенные физико-механические свойства таких керметов.

На разработку кермета  $Al-Al_2O_3$  были направлены усилия многих исследователей благодаря высоким показателям характеристик весовой эффективности (удельной прочности и удельной жесткости) и относительной простоте получения [21, 22]. Получение керметной шихты в системе  $Al-Al_2O_3$  обычно достигается использованием двух технологических подходов: путем МО смеси порошка алюминия с порошком его оксида [22] или МО собственно алюминиевого порошка на воздухе либо в защитной газовой среде с регулируемым содержанием кислорода [1, 23]. В последнем случае вследствие ударно-истирающего воздействия мелющих тел происходит непрерывное образование свежих (ювенильных) поверхностей алюминия, которые активно взаимодействуют с атомами кислорода газовой среды. Такое взаимодействие приводит к образованию нанокристаллических включений  $Al_2O_3$  в алюминии.

В настоящей работе исследовали влияние режимов МО алюминиевого порошка промышленной марки ПАП-2 в воздушной среде на структуру и фазовый состав керметной шихты в системе  $Al-Al_2O_3$ . Частицы алюминиевого порошка чешуйчатой формы субмикронной толщины покрыты тонким слоем стеарина, который выполняет функцию жировой добавки при помоле порошка в шаровой мельнице. Установлен также режим МО, при котором возможно сохранение чешуйчатой формы исходных частиц ПАП-2, обеспечивающее получение кермета со слоистой структурой. Кроме того, исследованы физико-механические свойства кермета, изготовленного из шихты в системе  $Al-Al_2O_3$  спеканием в вакууме.

## **МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ИССЛЕДОВАНИЯ**

Порошок ПАП-2 подвергали МО в планетарной мельнице САНД-1, загружая заданные навески порошка в барабанные емкости, футерованные горячепрессованным корундом. В качестве мелющих тел использовали шары из твердого сплава ( $WC-Co$ ) диаметром 8–10 мм. Объем барабанных емкостей 1130 см<sup>3</sup>, частота вращения платформы с барабанными емкостями 100 об/мин. Насыпную плотность шихты определяли как отношение ее массы после утряски к заданному объему (100 см<sup>3</sup>).

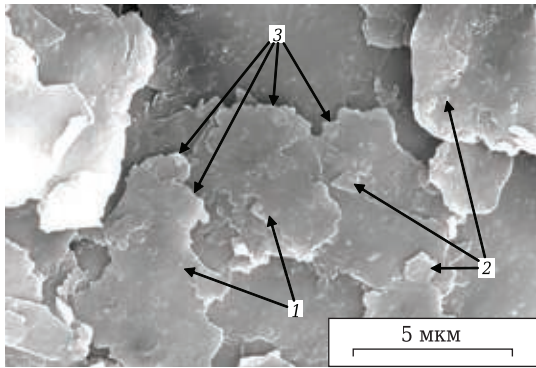
Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на установке ДРОН-7. Съемку дифрактограмм вели при  $Cu K_\alpha$ -излучении (фильтр — никелевый). Для идентификации фаз использовали данные картотеки ASTM. Параметр кристаллической решетки алюминия определяли по стандартной методике [24] с использованием дифракционных линий (331), (420) и (422) в спектре алюминия. Межплоскостные расстояния измеряли по угловому положению максимумов интенсивности дифракционных линий.

Электронно-микроскопический анализ и локальный рентгеноспектральный анализ (EDX) проводили на растровом электронном микроскопе Nova NanoSem 650 (США) с использованием системы EDAX. Для изучения структуры частиц порошка ПАП-2 использовали просвечивающий электронный микроскоп EM-301 фирмы Philips (Нидерланды). Распределение частиц по размерам порошка ПАП-2 получали методом акустической спектроскопии на приборе Spectrometer DT 1200 (Англия), удельную поверхность порошка определяли по методике низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ) на приборе Micromeritics Tristar 3000 (США).

Для изучения физико-механических свойств кермета из полученной шихты прессовали опытные образцы в стальной пресс-форме под давлением 700 МПа, которые спекали в вакууме при 650 °С в течение 1 ч. Предел прочности при изгибе  $\sigma_{изг}$  материала определяли на испытательной машине TIRatest-2300 (Германия) путем приложения сосредоточенной нагрузки на образцы-балочки размерами 10×12×55 мм (ГОСТ 18228–94) при скорости деформирования 1 мм/мин.

## **ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ**

Для понимания общих закономерностей, происходящих с алюминиевым порошком в процессе его МО, необходимо было исследовать структуру его частиц. Толщина частиц чешуйчатой формы менее 1 мкм (250–500 нм), длина и ширина составляет от 5 до 50 мкм. Характерно, что частицы имеют изломанную кромку 3 (рис. 1). Кромка образуется в результате отрыва по межзеренным границам (рис. 2) соседних плоских зерен



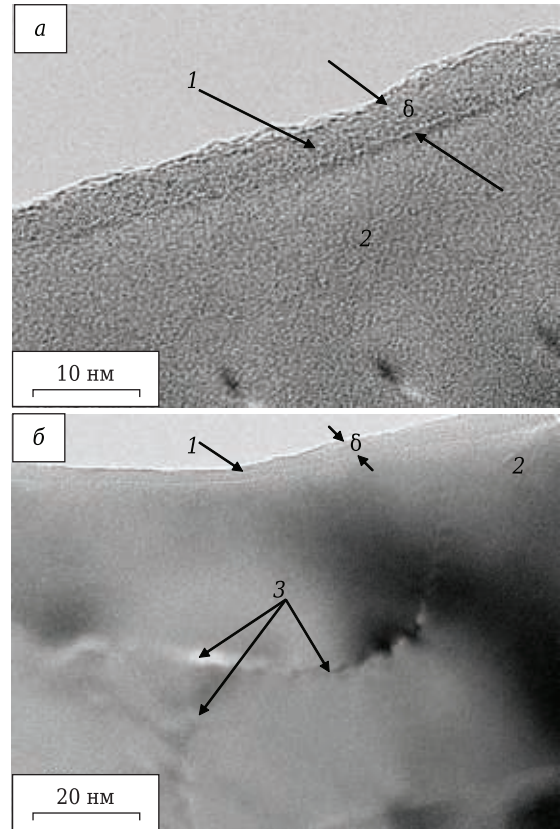
**Рис. 1.** Чешуйчатые частицы ПАП-2 (1, 2); 3 — кромка частиц

частиц в процессе помола порошка в шаровой мельнице вследствие ударно-истирающего воздействия мелющих тел. Кроме того, зафиксировано, что толщина  $\delta$  поверхностной алюмооксидной пленки на торце частицы 1 в среднем составляет 5 нм (см. рис. 2). Ранее было показано [25], что толщина алюмооксидных пленок на поверхности частиц ПАП-2 возрастает до 47 нм при медленном нагреве на воздухе до 900 °С.

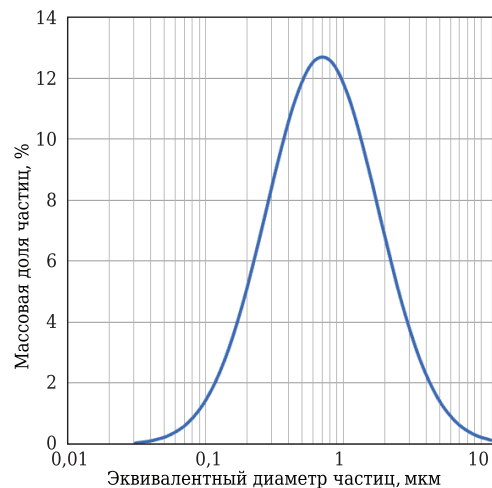
Методом акустической спектроскопии установлено, что распределение частиц ПАП-2 по размерам характеризуется их варьированием в пределах 0,03–10 мкм, максимальную массовую долю составляют частицы размером 0,6 мкм (рис. 3). Средний эквивалентный диаметр частиц  $d_{ср}$ , рассчитанный как  $d_{ср} = 6/\gamma_n S_{уд}$  [26] ( $\gamma_n$  — истинная плотность материала, равная 2,7 г/см<sup>3</sup>;  $S_{уд}$  — удельная поверхность порошка ПАП-2 по методу БЭТ, равная 4,1322 м<sup>2</sup>/г), составляет 0,54 мкм, что хорошо согласуется с данными метода акустической спектроскопии.

Алюминиевый порошок ПАП-2 подвергали МО, варьируя отношение массы мелющих тел к массе загрузки порошка ( $M_2:M_1$ ) и длительность МО  $\tau$  (табл. 1). При этом предполагали установить режимы МО, при которых происходила холодная сварка чешуйчатых Al частиц с образованием гранул, а также режим, обеспечивающий механическую активацию поверхности частиц с сохранением их исходной геометрической формы.

Установлено, что использование предложенных режимов МО (шихты 1–3) обеспечивает получение призматических слоистых гранул, в которых чешуйчатые частицы соединены по сопрягаемым плоскостям (рис. 4, а–в) путем холодной сварки в результате ударно-истирающего воздействия мелющих тел. При таком воздействии, когда  $M_2$  значительно превышает  $M_1$ , значительная доля кинетической энергии мелющих тел расходуется на локальное разрушение покрытия из стеарина и на разогрев поверхности частиц вследствие трения. При этом по поверхности частиц интенсифицируются диффузион-



**Рис. 2.** Структура поверхности чешуйчатой частицы ПАП-2 (а, б): 1 — алюмооксидная пленка на торце частицы; 2 — поверхность частицы; 3 — межзеренные границы (стык трех плоских зерен в чешуйчатой частице);  $\delta$  — толщина алюмооксидной пленки



**Рис. 3.** Кривая распределения частиц ПАП-2 по размерам

ные процессы, обеспечивающие сращивание чешуйчатых частиц. В итоге наблюдается эффект гранулирования.

Следует отметить, что размеры гранул в шихтах 1–3 различаются незначительно: в шихте 1 они составляют 1–20 мкм, в шихте 2 5–50 мкм, в

Таблица 1. Режимы МО шихты, ее насыпная плотность  $\gamma$  и результаты РФА шихтовых материалов

Шихта	Масса, г		$M_2:M_1$	$\tau$ , ч	$\gamma^{*1}$ , г/см <sup>3</sup>	$a_0^{*2}$ , нм	Содержание, мас. %					
	ПАП-2 $M_1$	мельющих тел $M_2$					компонент Al	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O	Co	W
1	10	700	70	5	0,82	0,4046	Al (1) 78	5	–	–	–	–
						0,4068	Al (2) 17					
2	17	700	41,2	5	0,50	0,4046	Al (1) 78	2	–	–	1	–
						0,4068	Al (2) 19					
3	17	700	41,2	10	1,10	0,4046	Al (1) 87	5	–	–	–	2
						0,4096	Al (2) 6					
4	48	300	6,2	1	0,33	0,4051	Al (1) 80	4	6	4	–	–
						0,4067	Al (2) 6					

\*1 Для ПАП-2 до МО  $\gamma = 0,17$  г/см<sup>3</sup>.

\*2  $a_0$  — параметр кристаллической решетки алюминия (для ПАП-2 до МО  $a_0 = 0,4047$  нм).

шихте 3 10–30 мкм. Однако степень их уплотнения в результате МО существенно различается, поэтому и различается насыпная плотность шихтовых проб. Наблюдается значительное повышение насыпной плотности получаемой шихты (по сравнению с  $\gamma$  исходного порошка ПАП-2) с увеличением длительности МО и уменьшением  $M_1$ , что не является противоречием. Для шихт 2 и 3 вследствие весьма длительной МО ( $\tau = 5\div 10$  ч) фиксируется намол кобальта, выполняющего функцию связки для зерен карбида вольфрама в составе мельющих тел, и свободного вольфрама, не вошедшего в состав WC. При этом следует учитывать статистический аспект определения Co и W в исследуемых пробах, поэтому в шихте 1, для которой длительность МО также значительна, намол этих металлов не был обнаружен.

Показано, что при существенном снижении  $M_2:M_1$  до 6,2 и  $\tau$  до 1 ч (шихта 4) возможны сохранение чешуйчатой формы алюминиевых частиц и достижение механоактивации их поверхности (рис. 4, з). В этом случае используется «мягкий» режим МО, при котором кинетическая энергия мельющих тел затрачивается исключительно на обработку поверхности чешуйчатых частиц (сдирание части стеарина и оксидных пленок, царапание, наклеп), но ее недостаточно для реализации их холодной сварки с образованием гранул.

Во всех шихтовых материалах (1–4) зафиксирован синтез высокотемпературной модификации оксида алюминия ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), что может быть связано с протеканием активной экзотермической реакции взаимодействия кислорода воздуха со свежей ювенильной поверхностью

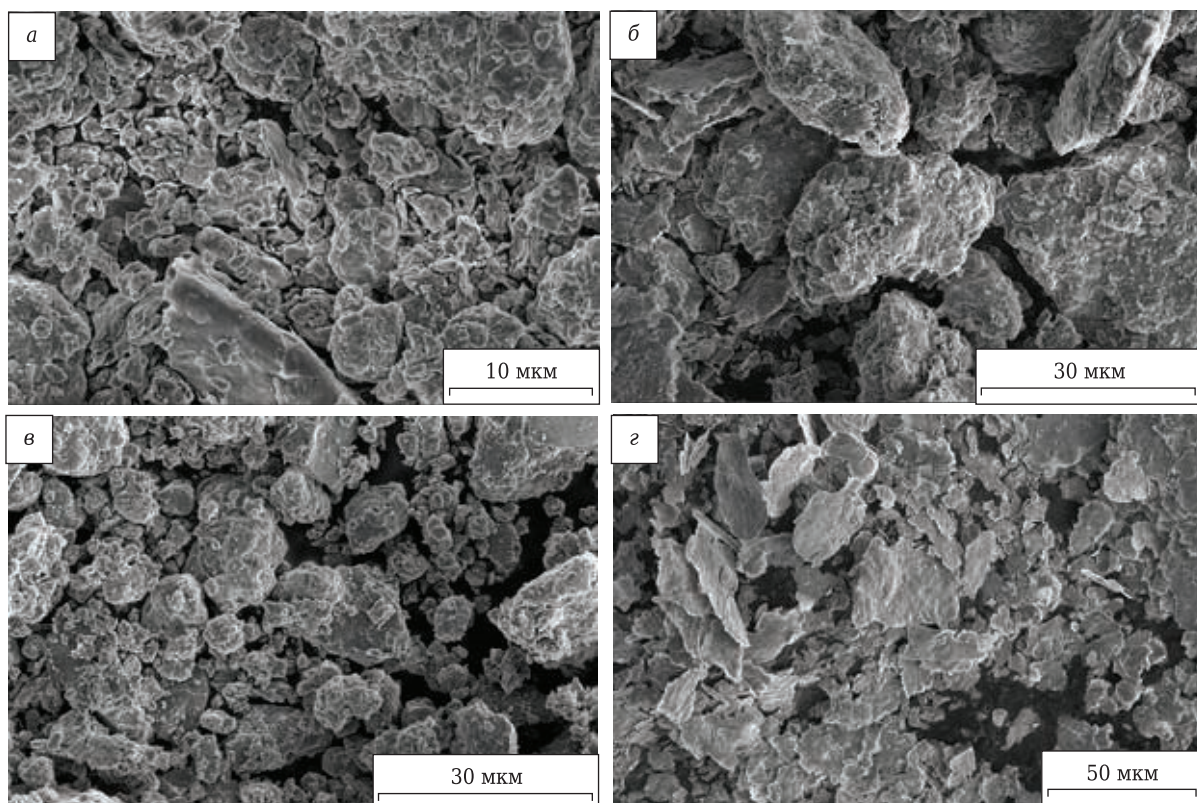


Рис. 4. Частицы (а–з) в шихтах 1–4 соответственно, полученных в результате МО порошка ПАП-2

алюминиевых частиц, образующейся в момент контакта с мелющими телами в процессе МО. При этом нельзя исключить частичный намол пылевидной фракции корундовой футеровки барабанной емкости при МО. Однако эту причину нельзя считать значимой, поскольку при  $\tau > 5$  ч (вплоть до 10 ч) не происходит, против ожидаемого, никакого увеличения количества  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  в результате намола от футеровки. Можно полагать, что накопление в шихте синтезируемого  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  вследствие экзотермической реакции окисления алюминия при выбранных режимах МО лимитируется некоторым предельным значением (не более 5 %) вследствие пассивирования поверхности образующихся гранул плотными алюмооксидными пленками.

Следует отметить также, что в материале из шихты 4 вследствие высокоразвитой и активной поверхности помимо  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  наблюдается образование бёмита ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) и гиббсита ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ). Это может происходить в результате взаимодействия активной поверхности алюминиевых частиц с парами воды атмосферного воздуха из-за повышенной гигроскопичности механоактивированного алюминия. Кроме того, во всех шихтах (1–4) в процессе МО фиксируются сразу две компоненты алюминия, различающиеся параметром кристаллической решетки  $a_0$ . Это свидетельствует о ее искажении вследствие ударно-сдвигового воздействия мелющих тел. Можно полагать, что увеличение параметра  $a_0$  (по сравнению с  $a_0$  ПАП-2 до МО) достигается в результате преимущественного воздействия растягивающих напряжений, а его уменьшение — сжимающих. Для шихты 4 характерно повышение параметра  $a_0$  (для обоих компонентов Al) в сравнении с  $a_0$  ПАП-2 до МО. Это указывает на напряженное состояние кристаллической решетки частиц и может служить причиной повышенной диффузионной активности в объеме спекаемого материала. При этом возможно снижение энергии активации процесса спекания и, как результат, температуры спекания и/или длительности изотермической выдержки при этой температуре для достижения высокой плотности.

Результаты EDX-анализа полученных шихтовых материалов (табл. 2) позволили зафиксировать присутствие рентгеноаморфного углерода, который не был выявлен методом РФА. Следует учесть, что количественная идентификация элементов O и C в микрizonaх (областях генерации характеристического рентгеновского излучения) в каждой шихте хотя и зависит значительно от рельефа облучаемой электронами поверхности, но при этом определяет общие закономерности формирования ее фазового состава в процессе МО. Например, наибольшее содержание O обнаружено в материале из шихты 3 с максимальной длительностью МО (10 ч). Наибольшее содержание C наблюдается в материале из ших-

Таблица 2. Результаты EDX-анализа шихтовых материалов

Шихта	Содержание идентифицированных элементов, ат. %		
	Al	O	C
1	75,72	15,90	8,38
2	75,63	14,03	10,34
3	80,99	16,50	2,51
4	90,51	5,95	3,54

ты 2, частицы которой испытывали значительное ударно-истирающее воздействие мелющих тел, что приводило к нуклеации рентгеноаморфных включений углерода вследствие термодеструкции стеарина.

Спекание кермета из всех шихт происходило по жидкофазному механизму, описанному в публикации [27], вследствие образования расплава эвтектического состава Al–Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>. При этом плотность материалов из шихт 1–3 невысока (2,33–2,37 г/см<sup>3</sup>, рис. 5, а) из-за повышенной жесткости, малой пластичности и, как следствие, низкой деформируемости слоистых гранул. Это послужило причиной пониженных локальной плотности и прочности формируемых межгранульных границ при прессовании.

Кермет из шихты 4, полученной по «мягкому» режиму МО, отличается значительной

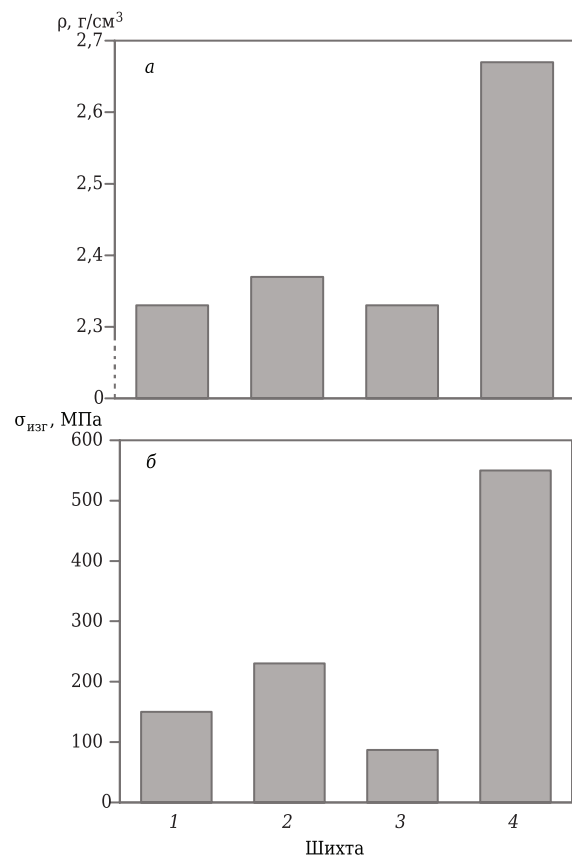


Рис. 5. Зависимости плотности  $\rho$  (а) и предела прочности при изгибе  $\sigma_{\text{изг}}$  (б) кермета от используемой шихты 1–4

плотностью ( $2,67 \text{ г/см}^3$ ) благодаря высокой плотности укладки индивидуальных чешуйчатых частиц по сопрягаемым плоскостям, а также проявлению достаточной пластичности и деформируемости этих частиц при давлении прессования. Относительно невысокий  $\sigma_{\text{изг}}$  кермета из шихт 1–3 (87–230 МПа, рис. 5, б) непосредственно связан с присутствием ослабленных межгранульных границ в его структуре. В этом случае инициирование разрушения происходит на стыке двух гранул с последующим развитием трещины по межгранульной границе 2 (рис. 6, А). Вследствие этого на фрактограмме поверхности излома (рис. 7, а) наблюдается образование углублений 2 за счет отрыва слоистых гранул, остающихся в контрповерхности (на этом рисунке также показаны такие гранулы 1, а соответствующие углубления остались в ответной контрповерхности). В результате реализуется квазихрупкое разрушение, сопровождающееся скачком трещины.

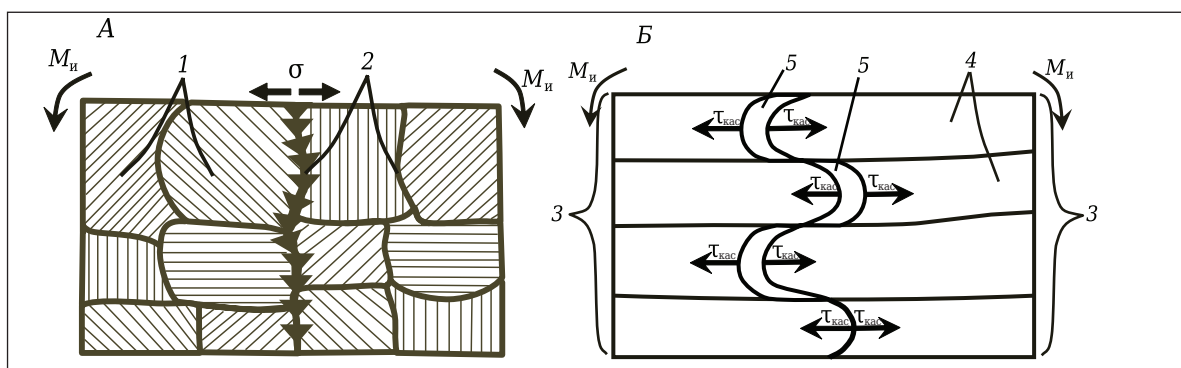
Кермет из шихты 4 отличается высоким  $\sigma_{\text{изг}}$  (550 МПа, см. рис. 5, б), поскольку в его струк-

туре отсутствуют «зоны ослабления» в виде межгранульных границ. Структура кермета состоит из слоистых пакетов 3, включающих диффузионно-связанные чешуйчатые частицы 4 (рис. 6, Б). Поэтому для инициирования разрушения такого материала требуется приложение значительно более высокой нагрузки, чем для керметов из шихт 1–3. В этом случае реализуется высокэнергоемкое дискретное разрушение путем расслоения сдвигом слоистых пакетов 3 под действием касательных напряжений  $\tau_{\text{кас}}$  с образованием характерных полостей 5 по «ямочному» механизму [28] (рис. 7, б).

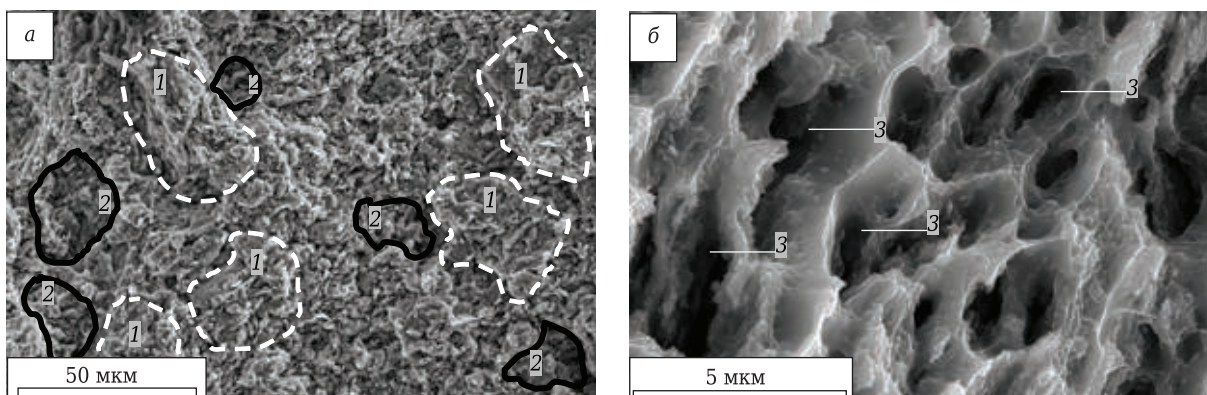
Установленное различие механизмов разрушения материалов является важным аспектом при определении оптимальных режимов МО порошковых композиций, используемых для получения различных элементов конструкций.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы структура и фазовый состав керметной шихты в системе  $\text{Al-Al}_2\text{O}_3$  с использо-



**Рис. 6.** Схематическое изображение разрушения кермета при изгибе сосредоточенной нагрузкой ( $M_{\text{и}}$  — изгибающий момент), изготовленного из шихт 1–3 (А) и шихты 4 (Б): 1 — слоистые гранулы; 2 — межгранульные границы;  $\sigma$  — растягивающие напряжения;  $T$  — траектория трещины; 3 — слоистые пакеты из диффузионно-связанных чешуйчатых частиц 4; 5 — полости, образованные за счет расслоения сдвигом слоистых пакетов 3;  $\tau_{\text{кас}}$  — касательные напряжения



**Рис. 7.** Фрактограммы поверхности излома кермета, полученного из шихт 1–3 (а) и шихты 4 (б): 1 — слоистые гранулы из чешуйчатых частиц; 2 — углубления, образованные за счет отрыва слоистых гранул 1 при нагружении; 3 — полости, сформированные за счет расслоения сдвигом слоистых пакетов из диффузионно-связанных чешуйчатых частиц

ванием алюминиевого порошка, состоящего из чешуйчатых частиц субмикронной толщины с покрытием из стеарина, путем его МО в планетарной мельнице. При этом варьировали отношение массы мелющих твердосплавных тел к массе загрузки порошка ( $M_2:M_1$ ) от 6,2 до 70 и длительность МО  $\tau$  от 1 до 10 ч.

Установлено, что при  $M_2:M_1$  от 41,2 до 70 и  $\tau$  от 5 до 10 ч (шихты 1–3) достигается холодная сварка чешуйчатых частиц Al с образованием призматических слоистых гранул в результате ударно-истирающего воздействия мелющих тел; насыпная плотность  $\gamma$  шихт 1–3 при этом возрастала от 0,82 до 1,10 г/см<sup>3</sup> с увеличением  $\tau$  и уменьшением  $M_1$ . При  $M_2:M_1 = 6,2$  и  $\tau = 1$  ч реализуется «мягкий» режим МО, при котором возможны сохранение чешуйчатой формы алюминиевых частиц и достижение механоактивации их поверхности (шихта 4). Для этой шихты  $\gamma = 0,33$  г/см<sup>3</sup>.

По результатам РФА, при длительном режиме МО ( $\tau = 5 \div 10$  ч) в материале фиксируется намол кобальта, выполняющего функцию связки для зерен карбида вольфрама в составе мелющих тел, и свободного вольфрама, не вошедшего в состав WC. Во всех материалах из шихт 1–4 зафиксировано присутствие  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> вследствие экзотермической реакции взаимодействия кислорода воздуха со свежей ювенильной поверхностью алюминиевых частиц, образующейся в момент контакта с ней мелющих тел в процессе МО. В материале из шихты 4 обнаружено образование бёмита (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O) и гиббсита (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O) вследствие взаимодействия активной поверхности алюминиевых частиц с парами воды атмосферного воздуха из-за повышенной гигроскопичности механоактивированного алюминия. Кроме того, во всех материалах вследствие ударно-сдвигового воздействия мелющих тел в процессе МО фиксируются сразу две компоненты алюминия, различающиеся параметром кристаллической решетки. Это свидетельствует

о ее искажении в чешуйчатых частицах, создающем напряженное состояние и, как следствие, повышенную диффузионную активность в объеме спекаемого материала.

Результаты EDX-анализа зафиксировали в полученных шихтовых материалах рентгеноаморфный углерод, что можно объяснить ударно-истирающим воздействием мелющих тел, приводящим к нуклеации рентгеноаморфных включений углерода при термодеструкции стеарина.

Показано, что относительно невысокий предел прочности при изгибе спеченного кермета из шихт 1–3 (87–230 МПа) связан с присутствием в его структуре ослабленных межгранульных границ. При этом инициирование разрушения происходит на стыке двух гранул с последующим развитием трещины по межгранульной границе. Для спеченного кермета из шихты 4 характерен достаточно высокий предел прочности при изгибе (550 МПа) из-за отсутствия в его структуре «зон ослабления» в виде межгранульных границ. Его структура состоит из слоистых пакетов, включающих диффузионно-связанные чешуйчатые частицы.

Особенности механизмов разрушения полученных керметов следует учитывать при отработке оптимальных режимов МО порошковых композиций, используемых для получения различных элементов конструкций.

\*\*\*

*Исследования выполнены в рамках базовой части государственного задания вузам № 11.7568.2017/Б4 с использованием оборудования ресурсного центра коллективного пользования «Авиационно-космические материалы и технологии» МАИ.*

*Микроскопический, рентгенофазовый и локальный рентгеноспектральный анализы выполнены в ОИВТ РАН по субсидии на выполнение государственного задания № 075-00892-20-00.*

#### Библиографический список

1. Кузмич, Ю. В. Механическое легирование / Ю. В. Кузмич, И. Г. Колесникова, В. И. Серба, Б. М. Фрейдин. — Апатиты : Изд-во Кольского научного центра РАН, 2004. — 179 с.
2. Черник, Г. Г. Измельчение и механическое легирование в планетарных мельницах / Г. Г. Черник, Е. Л. Фокина, Н. И. Будим [и др.] // Наноиндустрия. — 2007. — № 5. — С. 32–35.
3. Гусев, А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А. И. Гусев. — М. : Физматлит, 2007. — 416 с.
4. Аксенов, А. А. Структура и свойства композиционных материалов на основе алюминия, получаемых методом механического легирования в воздушной атмосфере / А. А. Аксенов, А. Н. Солонин, В. В. Истомин-Кастровский // Изв. вузов. Цветная металлургия. — 2004. — № 4. — С. 58–66.
5. Suryanarayana, C. Synthesis of nanocomposites by mechanical alloying / C. Suryanarayana // J. Alloys Compds. — 2011. — 509S June. — P. S229–S234.
6. Внуков, А. А. Особенности применения процесса механического легирования для получения порошковых шихтовых материалов на основе системы Fe–Cu–C / А. А. Внуков // Технологический аудит и резервы производства. — 2015. — № 6/1 (26). — С. 9–12.
7. Al-Aqeeli, N. The synthesis of nanostructured WC-based hardmetals using mechanical alloying and their direct consolidation / N. Al-Aqeeli, N. Saheb, T. Laoui, K. Mohammad // Journal of nanomaterials. — 2014. — February. — P. 1–16.
8. Поварова, К. Б. Порошковые сплавы Fe–Cr–Al и NiAl / К. Б. Поварова, О. А. Скачков, А. А. Дроздов [и др.] // Заготовительные производства в машиностроении. — 2017. — Т. 15, № 8. — С. 370–377.

9. **Senkevich, K. S.** Fabrication of intermetallic titanium alloy based on  $Ti_2AlNb$  by rapid quenching of melt / K. S. Senkevich, M. M. Serov, O. Z. Umarova // Metal and heat treatment. — 2017. — Vol. 59, № 7/8. — P. 463–466.
10. **Bhuyan, Ranjan K.** Structural and thermal study of  $Mg_2TiO_4$  nanoparticles synthesized by mechanical alloying method / Ranjan K. Bhuyan, D. Pamu, Basanta K. Sahoo, Ashish K. Sarangi // Micro and nanosystems. — 2020. — Vol. 12, № 2. — P. 87–91.
11. **Yustanti, Erlina.** Surfactant — assisted synthesis of  $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$  nanoparticles by mechanical alloying and ultrasonic irradiation / Erlina Yustanti, Mas Ayu Elita Hafizah, Azwar Manaf // International conference on engineering, science and nanotechnology. — 2016 (ICESNANO). — P. 030119-1–030119-4, AIP Conference Proceedings 1788, 030119 (2017).
12. **Fajarin, R.** Milling time and temperature dependence on  $Fe_2TiO_5$  nanoparticles synthesized by mechanical alloying method / R. Fajarin, H. Purwaningsih, A. Widyastuti [et al.] // 3rd International conference on theoretical and applied physics. — 2013 (ICTAP). — P. 63–66, AIP Conference Proceedings 1617, 63 (2014).
13. **Liu, L.** Microstructure evolution of  $Ti_3SiC_2$  powder during high-energy ball milling / L. Liu, L. Wang, L. Shi, W. Jiang // Ceram. Int. — 2010. — Vol. 36, № 7. — P. 2227–2230.
14. **Tasha, Mohammed A.** Review on nanocomposites fabricated by mechanical alloying / Mohammed A. Tasha, Rasha A. Youness, M. E. Zawrah // International journal of minerals, metallurgy and materials. — 2019. — № 9. — P. 1047–1058.
15. **Mattli, Manohar Reddy.** Microstructure and compressive behavior of  $Al-Y_2O_3$  nanocomposites prepared by microwave — assisted mechanical alloying / Manohar Reddy Mattli, R. A. Shakoor, Panchal Reddy Matli, Adel Mohamed Amer Mohamed // Metals. — 2019. — № 9. — P. 414–422.
16. **Stalin, B.** Synthesis of metal matrix composites and alloys by mechanical alloying: a review / B. Stalin, M. Meignanamoorthy, M. Ravichandran // 2nd International conference on advances in mechanical engineering. — 2018 (ICAME). — P. 1–5, IOP Conference series: materials science and engineering 402, 012097 (2018).
17. **Jam, Ali Reza.** Effect of mechanical alloying on the synthesis of  $Fe-TiC$  nanocomposite / Ali Reza Jam, Mansour Razavi, Leila Nikzad // Science engineering composites materials. — 2017. — Vol. 24, № 5. — P. 739–745.
18. **Lee, H. B.** Characterization of mechanically alloyed  $Ti-Al-B$  nanocomposite consolidated by spark plasma sintering / H. B. Lee, S. H. Kim, S. W. Kang, Y. H. Han // British Ceramic Trans. — 2003. — Vol. 102, № 6. — P. 231–236.
19. **Zhang, Guoquan.** Synthesis of nanocrystalline  $TiC$  reinforced W nanocomposites by high-energy mechanical alloying: microstructural evolution and its mechanism / Guoquan Zhang, Dongdong Gu // Applied Surface Science. — 2013. — Vol. 273. — February. — P. 364–371.
20. **Alizadeh, A.** Preparation and investigation of  $Al-4 wt. \% B_4C$  nanocomposite powders using mechanical milling / A. Alizadeh, E. Taheri-Nassay, H. R. Baharvandi // Bull. Mater. Sci. — 2011. — Vol. 34, № 5. — P. 1039–1048.
21. **Иванов, Д. А.** Физико-химические закономерности процессов получения композиционных материалов на основе высокодисперсного алюминиевого порошка ПАП-2 / Д. А. Иванов : дис. ... д. т. н. — М., 2019. — 301 с.
22. **Dinesh, K.** Properties and characterization of  $Al-Al_2O_3$  composites processed by casting and powder metallurgy routes (review) / K. Dinesh, A. Geeta, P. Rajesh // Intern. Jour. of latest trends in engineering and technology. — 2013. — Vol. 2, № 4, July. — P. 486–496.
23. **Woo, K. D.** Fabrication of Al alloy matrix composite reinforced with submicron-sized  $Al_2O_3$  particles by the in situ displacement reaction using high-energy ball-milled powder / K. D. Woo, H. B. Lee // Mater. Sci. Engn. — 2007. — A 449–451. — P. 829–832.
24. **Липсон, Г.** Интерпретация порошковых рентгенограмм / Г. Липсон, Г. Ступл. — М. : Мир, 1972. — 384 с.
25. **Ivanov, D. A.** Preparation of porous ceramic based on  $Al_2O_3$  as a result of zonal compaction during sintering of powder workpieces of very fine aluminum powder PAP-2 combustion products / D. A. Ivanov, A. I. Sitnikov, G. E. Val'vano [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2019. — Vol. 59, № 5. — P. 459–465.
- Иванов, Д. А.** Получение пористой керамики на основе  $Al_2O_3$  в результате зонального уплотнения при спекании порошковых заготовок из высокодисперсных продуктов сгорания алюминиевого порошка ПАП-2 / Д. А. Иванов, А. И. Ситников, Г. Е. Вальвано [и др.] // Новые огнеупоры. — 2018. — № 9. — С. 28–34.
26. Практикум по технологии керамики и огнеупоров ; под ред. Д. Н. Полубаяринова и Р. Я. Попильского. — М. : Изд-во лит-ры по стр-ву, 1972. — 352 с.
27. **Ivanov, D. A.** Investigation of physical-mechanical properties and structure of layered cermet  $Al-Al_2O_3-Al_4C_3$  / D. A. Ivanov // Refract. Ind. Ceram. — 2020. — Vol. 61, № 4. — P. 393–398.
- Иванов, Д. А.** Изучение физико-механических свойств и структуры слоистого кермета  $Al-Al_2O_3-Al_4C_3$  / Д. А. Иванов // Новые огнеупоры. — 2020. — № 7. — С. 45–50.
28. **Энгель, Л.** Растровая электронная микроскопия. Разрушение / Л. Энгель, Г. Клингеле. — М. : Металлургия, 1986. — 232 с. ■

Получено 03.02.21

© Д. А. Иванов, Г. Е. Вальвано,  
Т. И. Бородина, 2021 г.

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

<sup>1</sup> ФГБУН «Институт машиноведения имени А. А. Благонравова РАН»,  
Москва, Россия

<sup>2</sup> ФГБОУ ВО «Российский государственный аграрный университет —  
МСХА имени К. А. Тимирязева», Москва, Россия

<sup>3</sup> ФГБОУ ВО «Орловский государственный аграрный университет  
имени Н. В. Парахина», г. Орел, Россия

<sup>4</sup> ФГБОУ ВО «Московский государственный технический университет  
имени Н. Э. Баумана (национальный исследовательский университет),  
Москва, Россия

<sup>5</sup> ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Мордовский  
государственный университет имени Н. П. Огарёва»,  
Республика Мордовия, Саранск, Россия

УДК 620.22-419.8-492.2.017:536.495]:621.791.927.55

## ОЦЕНКА ТЕРМОСТОЙКОСТИ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ В ПЛАЗМЕННОЙ СТРУЕ

Представлены результаты исследований термостойкости материалов, работающих в плазменной струе в условиях высоких температур и резкого изменения тепловых нагрузок. Доказано, что применение плазменных генераторов с введением разных порошковых материалов позволяет имитировать условия работы деталей в высокотемпературных газовых потоках с нагретыми частицами. Исследовано влияние вводимых порошковых материалов на термостойкость образцов, изготовленных методом плазменного напыления из молибдена, а также вольфрама и композиций на его основе. Предложена установка для оценки термостойкости композиционных материалов и защитных упрочняющих покрытий, работающих в условиях высокотемпературных газовых потоков, позволяющая определять эрозионную стойкость.

**Ключевые слова:** термостойкость, газовый поток, плазменная струя, теплофизические свойства, термическое нагружение, эрозионная стойкость.

**П**ри эксплуатации покрытий в условиях высоких температур и повышенных нагрузок важнейшими характеристиками являются прочность и термостойкость. Поэтому выбор или создание покрытий с требуемой термостойкостью для конкретных условий эксплуатации изделий представляет довольно сложную задачу [1–5]. На термостойкость существенно влияют такие факторы, как размер и форма детали, параметры упругости, теплопроводность и термическое расширение материала, из которого она (деталь) изготовлена [6–10].

Причинами возникновения термических напряжений в изделии являются [11–13]:

– стационарный нагрев осуществляется в неравномерном температурном поле;

– возникновение термоудара при нестационарном нагреве;

– разные значения ТКЛР каждой из фаз в многофазной структуре нагреваемого изделия.

На термостойкость материала, помимо его свойств, сильно влияют условия поверхностного теплообмена, условия температурного нагружения и скорость изменения температуры изделия. Таким образом, при исследовании термостойкости материалов принята критериальная форма их оценки [14, 15].

Термостойкость конструктивных элементов определяется механическими и теплофизическими свойствами материала. Исследования влияния каждой из характеристик в отдельности и обобщение всех результатов представляют большие трудности из-за необходимости проведения значительного количества экспериментов. В этой связи в последнее время наметилась тенденция — исследовать термостойкость в условиях, которые по возможности имитируют реальные условия работы деталей [16–21].

При исследовании материалов на термостойкость при циклических тепловых нагрузках рас-



И. Н. Кравченко

E-mail: kravchenko-in71@yandex.ru



сматриваются в основном два случая: I — при циклических изменениях тепловых и механических нагрузений; II — при циклических изменениях только тепловых нагрузок.

На основании вышеизложенного цель настоящего исследования — изучение и оценка термостойкости порошковых композиционных материалов, работающих в плазменной струе в условиях высоких температур и резкой смены тепловых нагрузок без механического нагружения.

**ОБЪЕКТ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ**

На рис. 1 показана блок-схема установки для исследований термостойкости материалов. Установка состоит из источника постоянного тока ИПН 160/600 с пультом управления работой плазменного генератора. Назначение ИПН 160/600 заключается в питании распылителей плазменного напыления плазмообразующими газами азота, аргона и азотно-водородной смесью [22].

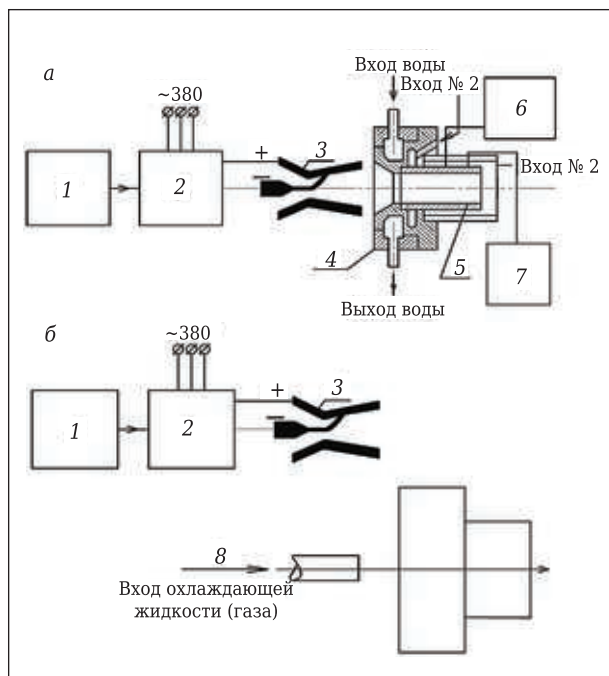
Испытуемый цилиндрический образец устанавливается на плотной посадке в специальном водоохлаждаемом приспособлении и нагревается высокотемпературным газовым потоком, выходящим из плазменного генератора [23, 24]. На рис. 2 показано приспособление для испытания образцов в плазменной струе. Корпус 1 приспособления и крышки 2 выполнены из латуни. Чтобы во время нагрева и охлаждения образец не окислялся, в зазор между кварцевым стеклом 4 и образцом 5 подается инертный газ (азот). Кроме того, присутствие кварцевого стекла позволяет наблюдать за поведением образца в процессе испытаний [25].

Для измерения градиента температуры вдоль образца установлены две термопары с базой 10 мм, выбранной из конструктивных соображений. При этом вывод термодпар осуществляется через отверстия в кварцевом стекле (см. рис. 2).

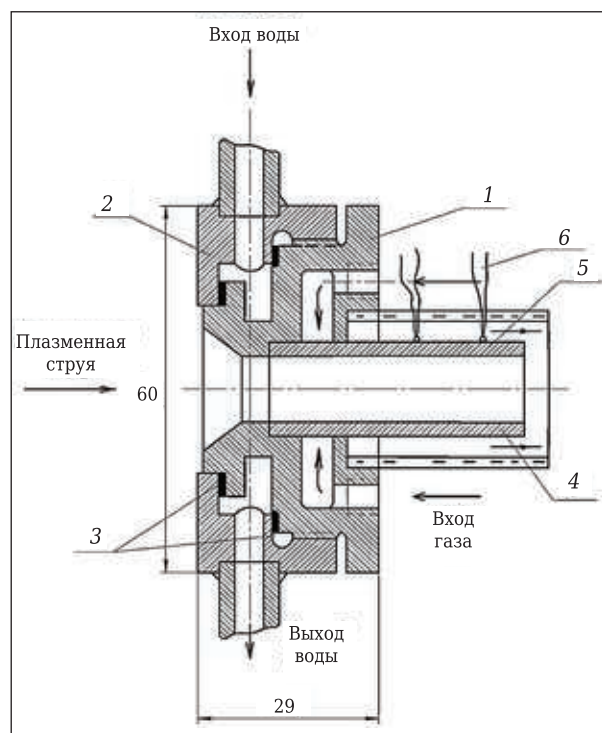
Температуру измеряли вольфрам-молибденовыми термопарами [26, 27] в соответствии с ГОСТ Р 50342-92 и ГОСТ Р 8.585-2001. При этом ЭДС с термодпар (термоэлектрических преобразователей) подавали на автоматический регистрирующий прибор КСП-4 (потенциометр) с пределами измерений 0-10 мВ. Скорость продвижения диаграммы была выбрана максимальной и составляла 5400 мм/ч.

После выхода на режим плазменного генератора приспособление с испытуемым образцом быстро вводилось в плазменную струю (см. рис. 1, а). Расстояние от образца до плазменного генератора во всех экспериментах составляло 15 мм. Образец нагревали плазменной струей в положении I (см. рис. 1, а) до температуры на наружной поверхности, составляющей 2200 °С. Под воздействием этой температуры образец находился

в плазменной струе. Расстояние от образца до плазменного генератора во всех экспериментах составляло 15 мм. Образец нагревали плазменной струей в положении I (см. рис. 1, а) до температуры на наружной поверхности, составляющей 2200 °С. Под воздействием этой температуры образец находился



**Рис. 1.** Блок-схема установки для испытания материалов на термостойкость: а — положение I; б — положение II; 1 — пульт управления; 2 — источник питания ИПН 160/600; 3 — плазменный генератор; 4 — приспособление; 5 — испытуемый образец; 6, 7 — автоматические регистрирующие приборы КСП-4 (потенциометры); 8 — вход охлаждающей жидкости (газа)



**Рис. 2.** Приспособление для испытания образцов на термостойкость: 1 — корпус; 2 — крышка; 3 — резиновые прокладки; 4 — кварцевое стекло; 5 — испытуемый образец; 6 — термопары

в течение 10–20 с, затем быстро перемещался в положение II (см. рис. 1, б) и охлаждался до 20 °С струей холодной воды (или газа). Испытания проводили до появления на образце трещин.

**ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕРМОСТОЙКОСТИ ПОКРЫТИЙ ИЗ МОЛИБДЕНА**

В соответствии с методикой исследования проведены испытания образцов из молибдена [28, 29], изготовленных методом плазменного напыления. Результаты исследований показали, что молибденовое покрытие из порошка с размером частиц 5 мкм имеет достаточно низкую прочность сцепления и отслаивается в первом цикле испытаний на термостойкость (табл. 1). Попытка использовать разного рода подслоя для повышения прочности и термостойкости покрытий из молибдена не привели к существенному улучшению их свойств. При этом наиболее высокая прочность сцепления порошкового молибдена была достигнута применением подслоя системы Ni–W с последующей вакуумной термообработкой при 900–1100 °С. Следует отметить, что из-за образования хрупких интерметаллидных слоев термостойкость таких покрытий оказалась очень низкой.

Наиболее высокую термостойкость на стали показало порошковое покрытие с подслоем молибдена из проволоки. При термоциклировании это покрытие не имело видимых разрушений, однако при механической обработке резанием отслаивалось по границе с подслоем. Термообработка порошкового покрытия в вакууме не устранила этот недостаток. В отличие от этого покрытие из проволоки разрушалось постепенным выкрашиванием отдельных частиц и позволяло проводить черновую обработку резанием без отслоений, хотя при этом наблюдался значительный износ инструмента.

Для повышения прочности и термостойкости, а также улучшения технологических свойств по-

крытий проведены испытания образцов из вольфрама и композиций на его основе с молибденом, оксидом циркония и карбидом циркония [30–32].

**ТЕРМОСТОЙКОСТЬ ПОКРЫТИЙ ИЗ ВОЛЬФРАМА И КОМПОЗИЦИЙ НА ЕГО ОСНОВЕ С МОЛИБДЕНОМ, ОКСИДОМ ЦИРКОНИЯ И КАРБИДОМ ЦИРКОНИЯ**

На рис. 3 показана зависимость температурного нагружения образца от времени, из которой видно, что при испытании материалов на термостойкость с использованием плазменной струи можно получать достаточно высокие скорости температурного нагружения. Это особенно важно для материалов, работающих при высоких температурах и с большими скоростями нагрева и охлаждения.

Результаты испытаний образцов на термостойкость показывают (табл. 2), что добавка ZrO<sub>2</sub> значительно увеличивает термостойкость вольфрама. Молибден при этом не влияет на термостойкость, а карбид циркония ZrC снижает ее. Как показали результаты исследования микроструктуры образцов, добавка ZrO<sub>2</sub> при температурном воздействии обеспечивает уменьшение размера зерен вольфрама и вследствие этого улучшает его механические свойства. В свою очередь, ZrC способствует росту зерна и ухудшает свойства напыленного вольфрама. При этом молибден не влияет на структуру вольфрама, однако улучшает другие механические характеристики материала.

Анализ полученных данных свидетельствует, что при испытаниях на предлагаемой установке можно получать достаточно высокие градиенты температуры по длине образца. Так,

Таблица 1. Термостойкость молибденовых покрытий на образцах из стали 12Х18Н9Т

Молибденовое покрытие	Толщина, мм		Число циклов до разрушения
	подслоя	покрытия	
Из порошка с размером частиц 5 мкм	–	0,3	0
Из порошка с подслоем из Ni с вакуумной термообработкой при 900 °С (выдержка 1 ч)	0,25	0,3	0
	0,05	0,3	0
Из порошка с подслоем из ПТ-10Н-01 с термообработкой при 900 °С (выдержка 1,5 ч)	0,10	0,5	0
	0,20	0,5	0
Из порошка с подслоем молибдена из проволоки	0,10	0,15	10
Из проволоки диаметром 1 мм	–	0,4	без разрушения 10–15

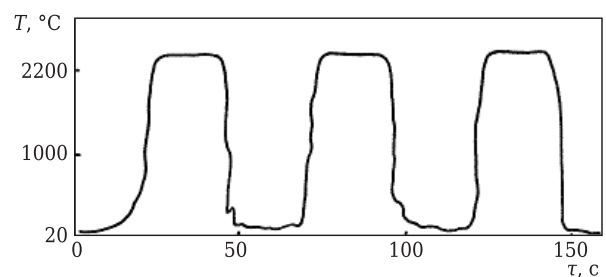


Рис. 3. Зависимость температурного нагружения образцов при испытании на термостойкость

Таблица 2. Результаты испытаний образцов на термостойкость

Материал	Скорость нагрева, °С/с	Скорость охлаждения, °С/с	Температурный градиент по длине образца, °С/мм	Число циклов до разрушения
Вольфрам	227	550	470	18
W + Mo	465	400	430	18
W + ZrO <sub>2</sub>	300	290	310	29
W + ZrC	450	245	–	12

на образцах после испытания виден характер их разрушения при воздействии циклических тепловых нагрузок. При этом образцы имеют в основном радиальные трещины. Это объясняется тем, что температурные градиенты в осевом направлении выше, чем в радиальном. Кроме того, в процессе испытания в плазменной струе материалы подвергаются значительной эрозии.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Условия испытания образцов на термостойкость с применением плазменной струи позволяют имитировать условия работы деталей в высокотемпературных газовых потоках.

## Библиографический список

- Prokhorov, I. Yu.** Thermal Stability of Oxide-Based Ceramic Materials / I. Yu. Prokhorov // *Refract. Ind. Ceram.* — 2002. — Vol. 43, № 5/6. — P. 195–205.
- Прохоров, И. Ю.** Термостойкость оксидных керамических материалов / И. Ю. Прохоров // *Огнеупоры и техническая керамика.* — 2002. — № 5. — С. 37–48.
- Kolomeitsev, V. V.** Thermal stability of high-temperature materials. Part 2 / V. V. Kolomeitsev, S. A. Suvorov, E. F. Kolomeitseva [et al.] // *Refract. Ind. Ceram.* — 2004. — Vol. 45, № 5. — P. 364–372.
- Коломейцев, В. В.** Термостойкость высокотемпературных материалов / В. В. Коломейцев, С. А. Суворов, Е. Ф. Коломейцева [и др.] // *Новые огнеупоры.* — 2004. — № 8. — С. 38–48.
- Суворов, С. А.** Термостойкие композиции системы титанат алюминия – титанат циркония / С. А. Суворов, А. В. Русинов, В. Н. Фищев // *Огнеупоры и техническая керамика.* — 2011. — № 10. — С. 10–14.
- Апалькова, Г. Д.** К вопросу о термостойкости материалов, используемых в технологическом оборудовании современных процессов / Г. Д. Апалькова. — Челябинск : Издательский центр ЮУрГУ, 2016. — С. 465–471.
- Геодакян, Д. А.** Многокомпонентные термостойкие композиции / Д. А. Геодакян, О. К. Геокчян, А. К. Костанян [и др.] // *Огнеупоры и техническая керамика.* — 2010. — № 7/8. — С. 30–33.
- Смирнов, Ю. В.** Исследование термостойкости материалов в плазменной струе / Ю. В. Смирнов, В. С. Лоскутов, А. Ф. Пузряков // *Теория и практика газотермического нанесения покрытий.* — М. : МВТУ им. Н. Э. Баумана, 1976. — С. 53–58.
- Грушевский, Я. Л.** Исследование термической стойкости конструкционных огнеупорных материалов с учетом их неупругости / Я. Л. Грушевский. — Киев : Институт проблем прочности, 1977. — 165 с.
- Лосев, А. С.** Исследование термической стойкости наплавленного мартенситно-старяющего металла с композиционной структурой / А. С. Лосев, Е. Н. Еремин, Г. П. Румянцев // *Омский научный вестник.* — 2011. — № 2 (100). — С. 94–96.
- Бабинец, А. А.** Исследование термической стойкости наплавленного металла, предназначенного для восстановления прокатных валков / А. А. Бабинец, И. А. Рябцев, И. А. Кондратьев [и др.] // *Автоматическая сварка.* — 2014. — № 5. — С. 17–21.
- Алякрецкий, Р. В.** Исследование влияния режимов плазменного напыления на термостойкость покрытия / Р. В. Алякрецкий, М. Ю. Карчевный, С. А. Зоммер [и др.] // *Решетневские чтения.* — 2015. — Т. 1. — С. 6, 7.
- Барвинок, В. А.** Математическое моделирование нагрева порошкового композиционного материала в плазменной струе / В. А. Барвинок, В. И. Богданович, И. А. Докукина [и др.] // *Изв. Самар. науч. центра РАН.* — 2001. — Т. 3, № 2. — С. 197–203.
- Дюмин, М. И.** Численное моделирование динамики нагрева порошковых материалов в технологическом микроплазматроне / М. И. Дюмин, Н. П. Козлов, В. И. Суслев // *Вестник МГТУ им. Н. Э. Баумана. Сер. Машиностроение.* — 2003. — № 3. — С. 3–11.
- Корсунов, К. А.** Моделирование нагрева частиц порошкового материала в плазменной струе / К. А. Корсунов, А. В. Чаленко, Р. Н. Брожко // *Вестник СевГТУ. Сер. Машиноприборостроение и транспорт.* — 2011. — Вып. 118. — С. 53–56.
- Белов, А. В.** Об использовании обобщенного критерия прочности Писаренко – Лебедева в расчетах на прочность при неизотермических процессах нагружения / А. В. Белов, Н. Г. Неумоина // *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований.* — 2014. — № 9-2. — С. 8–10.
- Гаджиев, М. Х.** Диагностический комплекс для исследования взаимодействия плазменной струи с термостойкими материалами / М. Х. Гаджиев, А. С. Тюфтяев, М. А. Саргсян [и др.] // *Вестник Дагестанского гос. ун-та. Сер. Естественные науки.* — 2016. — Т. 31, вып. 1. — С. 22–27.
- Лебедев, А. А.** Вопросы высокотемпературной прочности в машиностроении / А. А. Лебедев, Г. С. Писаренко. — Киев : Изд-во АН УССР, 1963. — 336 с.
- Вопросы прочности в машиностроении ; под ред. Д. А. Гохфельда.* — Челябинск : ЧПИ, 1974. — 205 с.
- Жуков, С. Л.** Выносливость и термостойкость жаропрочных сплавов и сталей / С. Л. Жуков, Б. Н. Васильев, И. А. Шадский [и др.]. — М. : ОНТИ, 1963. — 76 с.
- Бунтушкин, В. П.** Защитные композиционные покрытия для жаропрочных никелевых сплавов / В. П. Бунтушкин, Ю. Ю. Черкис, В. В. Терехова [и др.] // *Теория и практика газотермического нанесения покрытий.* — М. : МВТУ им. Н. Э. Баумана, 1976. — С. 16–19.
- Масленников, С. Б.** Жаропрочные стали и сплавы : справочник / С. Б. Масленников. — М. : Металлургия, 1983. — 192 с.

21. **Банных, О. А.** Жаропрочные и жаростойкие металлические материалы: физико-химические принципы создания / *О. А. Банных, К. Б. Поварова*. — М.: Наука, 1987. — 172 с.

22. **Артеменко, Н. И.** Исследование режимов работы серийного плазмотрона METCO F4 с использованием плазмообразующих газов аргона и азота / *Н. И. Артеменко* // Труды ВИАМ. — 2018. — № 5 (65). — С. 76–89.

23. **Гаджиев, М. Х.** Мощный генератор низкотемпературной плазмы воздуха с расширяющимся каналом выходного электрода / *М. Х. Гаджиев, Э. Х. Исакаев, А. С. Тюфтяев* [и др.] // Письма в ЖТФ. — 2016. — № 2. — С. 44–49.

24. **Гаджиев, М. Х.** Генератор низкотемпературной воздушной плазмы для исследования взаимодействия плазменной струи с термостойкими материалами / *М. Х. Гаджиев, А. С. Тюфтяев, Э. Х. Исакаев* [и др.] // Вестник Дагестанского гос. ун-та. Сер. 1. Естественные науки. — 2018. — Т. 33, вып. 1. — С. 50–56.

25. **Бахрунов, К. К.** Испытания покрытий на термостойкость / *К. К. Бахрунов, Б. Д. Лыгденов* // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. — 2015. — Т. 12, № 2. — С. 175–178.

26. **Улановский, А. А.** Универсальные вольфрамрениевые термопреобразователи в высокотемпературной термометрии / *А. А. Улановский, Б. Л. Шмырев, Ю. Н. Алтухов* // Приборы. — 2006. — № 5 (71). — С. 4–13.

27. **Пушкарев, М. М.** Популярные контактные технологии термометрии / *М. М. Пушкарев* // Компоненты и технологии. — 2006. — № 1 (54). — С. 140–146.

28. **Блохин, В. В.** Прочность и термостойкость плазменных покрытий из молибдена. Т. 2. Ч. 1 / *В. В. Блохин, Е. А. Шаронов* // Теория и практика газотермического нанесения покрытий. — М.: МВТУ им. Н. Э. Баумана, 1989. — С. 147–153.

29. **Панин, В. Е.** Повышение термической стабильности композиционных материалов на основе никеля, упрочненных волокнами вольфрама и молибдена, путем направленного легирования матрицы / *В. Е. Панин, Е. Ф. Дударев, В. Е. Овчаренко* [и др.] // Структура и свойства жаропрочных металлических материалов. — М.: Институт металлургии им. А. А. Байкова, 1973. — С. 103–111.

30. **Шайдуров, В. С.** Об эффективности применения вольфрама газофазного фторидного в некоторых областях техники. Т. 3 / *В. С. Шайдуров, П. Е. Андреев, С. Ф. Лунин* [и др.] // Теория и практика газотермического нанесения покрытий. — М.: МВТУ им. Н. Э. Баумана, 1989. — С. 112–117.

31. **Смирнов, Ю. В.** Влияние температурной активации порошка окиси циркония на плотность и адгезионную прочность покрытий. Т. 2 / *Ю. В. Смирнов, В. В. Губченко, В. Я. Петров* [и др.] // Теория и практика газотермического нанесения покрытий. — М.: МВТУ им. Н. Э. Баумана, 1985. — С. 133, 134.

32. **Девойно, О. Г.** Плазменные теплозащитные покрытия на основе диоксида циркония с повышенной термостойкостью / *О. Г. Девойно, В. В. Оковитый* // Наука и техника. — 2015. — № 1. — С. 35–39. ■

Получено 01.03.21

© *И. Н. Кравченко, Ю. А. Кузнецов, А. Л. Галиновский, С. А. Величко, П. А. Ионов, С. В. Карцев, 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)

Ш. М. Шарафеев (✉), д. т. н. В. И. Верещагин

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск, Россия

УДК 666.3-1:546.831:620.186.14

## КОМПОЗИЦИОННАЯ ЦИРКОНОВАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ АКТИВИРОВАННОГО ГИДРОДИФТОРИДОМ АММОНИЯ СЫРЬЯ

Приведены результаты исследований процессов синтеза бадделеитоцирконового керамики на основе фторированных плазмодиссоциированного и природного циркона. Установлено, что для получения плотноспеченной керамики на основе фторированного природного циркона требуется введение CaO для стабилизации свободного  $ZrO_2$  в составе керамики. Введение  $Y_2O_3$  в состав керамики на основе плазмодиссоциированного циркона позволяет снизить температуру спекания с 1600 до 1500 °С. Получение керамики на основе плазмодиссоциированного циркона с высокой степенью фторирования затруднено вследствие образования избыточного количества  $ZrF_4$ .

**Ключевые слова:** силикат циркония, оксид циркония, гидродифторид аммония, фторирование.

### ВВЕДЕНИЕ

Традиционно материалы на основе циркона  $ZrSiO_4$  используются в качестве огнеупоров. Цирионовая керамика не получила широкого распространения в технике из-за ограниченной добычи природного циркона и его высокой стоимости. Интерес к цирконовой керамике обусловлен совокупностью свойств силиката циркония [1, 2]. Невысокий коэффициент термического расширения ( $4,6 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  при 1100 °С) в сочетании с умеренной теплопроводностью (3,5 Вт/(м·°С) при 1000 °С) обуславливают применение цирконовой керамики в качестве термостойкого высокотемпературного конструкционного материала. Высокие электроизоляционные свойства (объемное удельное сопротивление циркона при 1130 °С составляет  $1,2 \cdot 10^3 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ) позволяют использовать цирконовую керамику в качестве высокотемпературного диэлектрика в различных устройствах. Интерес к синтезу цирконовых керамических пигментов обусловлен практически полной химической инертностью циркона к действию расплавленных глазурей и стекол [3].

Недостатком цирконовой керамики является ее сравнительно невысокая механическая проч-

ность (предел прочности при изгибе цирконовой керамики составляет 200–300 МПа, корундовой 600–700 МПа). Одним из способов увеличения прочности цирконовой керамики является ее армирование различными волокнистыми [4] и дисперсными [5] наполнителями. Наиболее распространенной армирующей добавкой является диоксид циркония  $ZrO_2$  различных полиморфных модификаций.

Композиционная керамика  $ZrSiO_4$ – $ZrO_2$  с исключительными свойствами может быть получена с применением золь-гель технологий [6]. Такая керамика имеет высокие эксплуатационные характеристики, но обладает высокой стоимостью в связи с дороговизной реагентов и сложностью аппаратного обеспечения процесса. Альтернативным способом получения бадделеитоцирконового керамики является традиционная керамическая технология: обжиг сформованных из тонкодисперсных порошков изделий. В качестве сырьевых материалов могут быть использованы смеси  $ZrO_2$  и  $SiO_2$ , синтетический или природный циркон. Недостатком данного способа является то, что циркон способен при 1600–1650 °С к разложению на составляющие его оксиды, что затрудняет получение беспористых материалов. Это приводит к необходимости использовать специальные методы термообработки [7, 8] для получения керамики с высокими механическими свойствами, что усложняет технологию и связано с дополнительными затратами.

Перспективным материалом для получения цирконовой керамики является продукт



Ш. М. Шарафеев  
E-mail: sms4@tpu.ru

плазменной обработки циркона — PDZ (Plasma Dissociated Zircon) [9–11]. PDZ представляет собой сферические частицы, состоящие из кристаллических зерен бадделита, соединенных друг с другом аморфным кварцевым стеклом. При плазменной обработке происходит дополнительное обогащение цирконового концентрата за счет удаления наиболее легкоплавких примесей. Особенностью PDZ является высокая химическая активность аморфного SiO<sub>2</sub> в его составе, что позволяет получать плотноспеченную керамику при обжиге при 1500–1600 °C [12, 13]. Регулирование фазового состава керамики ZrSiO<sub>4</sub>–ZrO<sub>2</sub> на основе PDZ возможно за счет обработки исходного материала путем удаления SiO<sub>2</sub> при кипячении в растворах щелочей [14]. Однако при этом затрудняется спекание материала за счет образования избыточного количества ZrO<sub>2</sub>.

Одним из способов, позволяющих регулировать химический состав сырьевых материалов и увеличить их активность к спеканию, является фтораммонийная обработка [15, 16]. При взаимодействии силикатов с расплавом гидрофторида аммония NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> происходит образование гексафторосиликата аммония (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, сублимационное удаление которого приводит к обескремниванию материала. При этом происходит значительное дефектообразование на поверхности зерен минералов, а также их разрушение с образованием большого количества тонкодисперсных аморфизованных частиц, что увеличивает активность материала в гетерогенных процессах, таких как твердофазные реакции или спекание.

В статьях [17, 18] описаны процессы, протекающие при полном фторировании природного и плазмодиссоциированного циркона с использованием гидрофторида аммония для получения высокочистого ZrO<sub>2</sub>. Закономерности частичного фторирования цирконовых материалов с целью получения бадделитоцирконовой керамики являются малоизученными и требуют системного изучения.

### МЕТОДЫ АНАЛИЗА И ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Фазовый состав материалов исследовали с помощью дифрактометра XRD-7000S (Shimadzu, Япония). Определение морфологии и размера частиц материалов проводили на сканирующем электронном микроскопе JSM-6000 (Jeol, Япония). Для исследования использовали цирконовый концентрат марки КЦЗ и плазмодиссоциирован-

Таблица 2. Компонентный состав смесей ПДЦ и природного циркона с гидрофторидом аммония (ГДФА)

Шифр составов		Отношение ГДФА / циркон, моль/моль	Массовое содержание, мас. %	
природный циркон	ПДЦ		циркон	ГДФА
ZS-0	PDZ-0	0	100	0
ZS-1	PDZ-1	0,5	86,5	13,5
ZS-2	PDZ-2	1,0	76,3	23,7
ZS-3	PDZ-3	1,5	68,2	31,8
ZS-4	PDZ-4	2,0	61,6	38,4
ZS-5	PDZ-5	2,5	56,2	43,8
ZS-6	PDZ-6	3,0	51,7	48,3

ный циркон (ПДЦ) производства «Технокерамика», полученный обработкой цирконового концентрата в плазменной печи [19] (табл. 1).

Материалы измельчали в планетарной мельнице Pulverisette 6 (Fritsch, Германия) до удельной поверхности, равной 7000–7500 см<sup>2</sup>/г. Измельченные порошки смешивали с гидрофторидом аммония (ГДФА) квалификации ч.д.а. (табл. 2). Фторирование проводили путем термообработки смесей при 180 °C. Профторированные материалы измельчали в фарфоровом барабане лабораторной шаровой мельницы и прокаливали при 400 °C для удаления непрореагировавшего ГДФА и летучих продуктов фторирования.

Из полученных прекурсоров путем полусухого прессования (в качестве временной связки использовали 5 % ПВС) формовали образцы в виде дисков (20×2 мм) и цилиндров (5×5 мм), которые обжигали в печи с хромитлантановыми нагревателями при 1000–1600 °C. На обожженных образцах-дисках определяли огневую усадку, а также водопоглощение и кажущуюся плотность гидростатическим методом. Образцы-цилиндры испытывали на механическую прочность при сжатии на испытательном прессе МИ-20УМ.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Процессы, протекающие при фторировании ПДЦ и природного циркона, исследованы в работе [20]. Было установлено, что основным продуктом фторирования является гексафторосиликат аммония (ГФСА), побочным продуктом является гептафтороцирконат аммония (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>ZrF<sub>7</sub>, который ступенчато разлагается до ZrF<sub>4</sub> в процессе термообработки при 400 °C. Природный циркон в силу своей высокой химической инертности с трудом подвергается разрушающему действию

Таблица 1. Химический и фазовый состав сырьевых материалов

Материал	Химический состав, мас. %						Фазовый состав
	ZrO <sub>2</sub>	HfO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	
Цирконовый концентрат	64,22	1,01	33,15	0,82	0,16	0,64	Циркон
ПДЦ	65,64	1,33	32,00	0,64	0,14	0,25	Бадделит, аморфный кремнезем

расплавленного гидрофторида аммония. ПДЦ легко вступает во взаимодействие с ГДФА с образованием смеси  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  и  $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7$ .

Реакция образования силиката циркония из фторированных прекурсоров на основе ПДЦ активно протекает в диапазоне 1100–1400 °С, при 1500 °С начинается конкурирующий процесс разложения  $\text{ZrSiO}_4$  на  $\text{ZrO}_2$  и аморфный  $\text{SiO}_2$ . Фазовый состав материалов, полученных на основе продуктов фторирования природного циркона, не меняется во всем интервале исследуемых температур (1000–600 °С). Полученная керамика состоит из  $\text{ZrSiO}_4$  и моноклинного  $\text{ZrO}_2$  (рис. 1).

Материалы, полученные на основе ПДЦ с отношением ГДФА/циркон до 2 моль/моль в смеси для фторирования, при 1600 °С имеют близкое к

нулю водопоглощение (рис. 2). Дальнейшее увеличение степени фторирования ПДЦ приводит к резкому возрастанию пористости керамики и снижению ее плотности за счет образования в процессе обжига летучих веществ.

Керамика на основе природного циркона характеризуется высокой пористостью, при 1600 °С полного спекания материалов не происходит (рис. 3). Количество фазы  $\text{ZrO}_2$  линейно увеличивается с ростом соотношения ГДФА/циркон в исходной смеси для фторирования.

Рост пористости материалов с увеличением степени фторирования прекурсоров может быть объяснен высоким содержанием самостоятельной фазы  $\text{ZrO}_2$ , который при охлаждении претерпевает полиморфный переход с увеличением

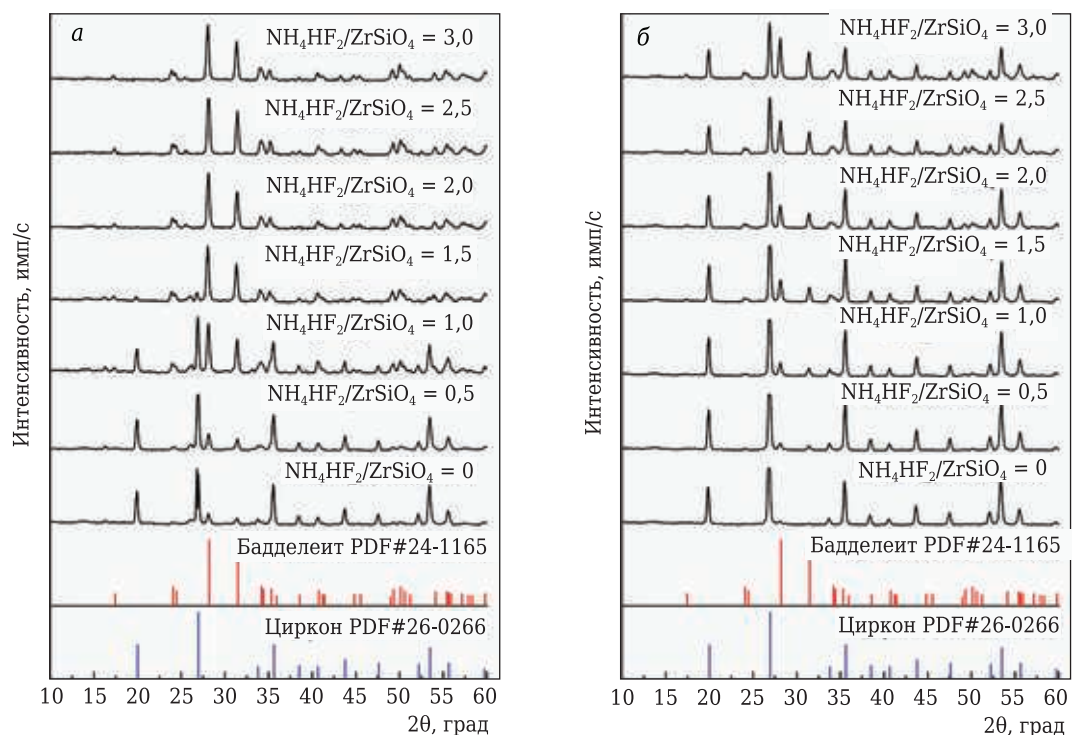


Рис. 1. РФА материалов, полученных при 1500 °С: а — на основе фторированного ПДЦ; б — на основе фторированного природного циркона

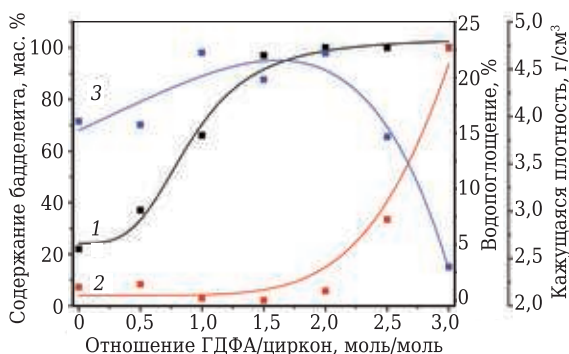


Рис. 2. Характеристики керамических материалов на основе фторированного ПДЦ (температура обжига 1600 °С): 1 — содержание бадделеита; 2 — водопоглощение; 3 — кажущаяся плотность

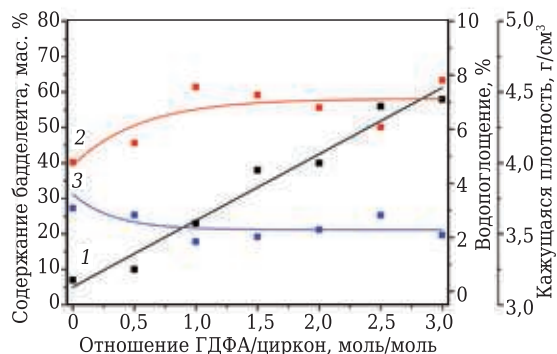


Рис. 3. Характеристики керамических материалов на основе фторированного природного циркона (температура обжига 1600 °С): 1 — содержание бадделеита; 2 — водопоглощение; 3 — кажущаяся плотность

объема, что снижает плотность керамики. Также увеличение пористости с ростом степени фторирования материалов может быть связано с наличием  $ZrF_4$  в составе фторированных прекурсоров.

Механизм взаимодействия  $ZrF_4$  с компонентами системы  $ZrO_2-SiO_2$  зависит от скорости подъема температуры при термообработке. При медленном нагревании  $ZrF_4$  способен сублимировать при 700–800 °С, однако при быстром нагреве в ограниченных для сублимации условиях  $ZrF_4$  может взаимодействовать как с компонентами порошковой системы, так и с воздушной средой в печи. Согласно данным статьи [4],  $ZrF_4$  взаимодействует с  $SiO_2$  и с кислородом воздуха с образованием  $ZrSiO_4$ . Однако в работе [21] было установлено, что в результате взаимодействия  $ZrF_4$  с  $SiO_2$  при 700–1000 °С образуется  $ZrO_2$  и газообразный  $SiF_4$ , при этом промежуточным продуктом реакции является оксифторид циркония  $ZrOF_2$ .

Фтораммонийная обработка ПДЦ при отношении ГДФА/циркон до 2 моль/моль приводит к активации процесса спекания, что выражается в увеличении средней плотности керамики. Однако при отношении ГДФА/циркон более 2 моль/моль прекурсор содержит избыточное количество  $ZrF_4$ , который, взаимодействуя с остаточным аморфным  $SiO_2$ , образует газообразный  $SiF_4$ . Образование и удаление тетрафторида кремния происходит при температуре до 1000 °С, что приводит к увеличению пористости образцов, препятствуя их спеканию.

В прекурсорах на основе природного циркона отсутствует свободный  $SiO_2$ , соответственно, основной причиной снижения плотности материалов является полиморфизм  $ZrO_2$ . Также, согласно данным публикации [22],  $ZrF_4$ , образующийся при разложении фтороцирконатных комплексов, характеризуется структурой с высокой степенью дефектности и при нагревании взаимодействует с кислородом воздуха с образованием сначала промежуточных оксофто-

ридов  $ZrO_xF_y$ , а затем  $ZrO_2$ . Образующийся при этом бадделлит характеризуется крайне высокой микропористостью зерен и, как следствие, менее плотной структурой.

Получение плотноспеченной керамики может быть достигнуто за счет стабилизации образующегося при обжиге  $ZrO_2$ . В составы на основе фторированного ПДЦ вводили  $Y_2O_3$  в количестве 5 мас. %. Свойства полученных материалов приведены в табл. 3. Спекание керамики на основе составов с мольным отношением ГДФА/циркон в смеси для фторирования менее 2 моль/моль до практически нулевого водопоглощения происходит при 1500 °С, повышение температуры обжига до 1550 °С приводит к пережогу материалов и увеличению их пористости. Керамика с более высокой степенью фторирования циркона не спекается из-за избыточного количества  $ZrF_4$ , который, взаимодействуя с  $SiO_2$ , образует легколетучий  $SiF_4$ , удаление которого из материала препятствует спеканию.

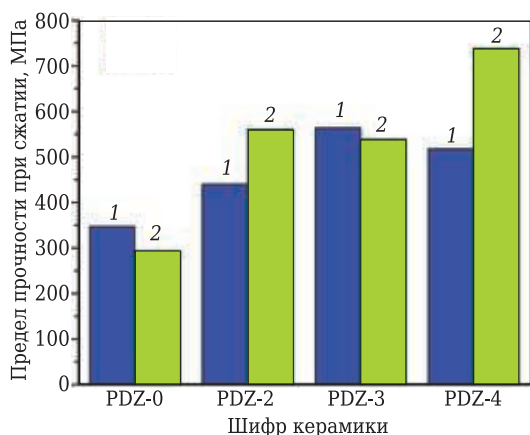
Прочностные характеристики керамики с добавкой  $Y_2O_3$  имеют сопоставимые значения с керамикой без добавок при меньшей температуре обжига (рис. 4). Материалы на основе фторированных прекурсоров имеют более высокую прочность по сравнению с составами на основе не подвергнутого фторированию плазмоактивированного циркона. Значительное увеличение прочности состава PDZ-4 при введении добавки  $Y_2O_3$  объясняется тем, что его фазовый состав представлен в основном стабилизированным  $ZrO_2$ , имеющим большую прочность по сравнению с  $ZrSiO_4$ .

При введении стабилизирующей добавки меняется структура материалов (рис. 5). Введение  $Y_2O_3$  способствует более правильной и мелкой кристаллизации диоксида циркония. В связи со снижением температуры обжига до 1500 °С разложения остаточного силиката циркония не происходит, что способствует более равномерному распределению фаз по объему материала.

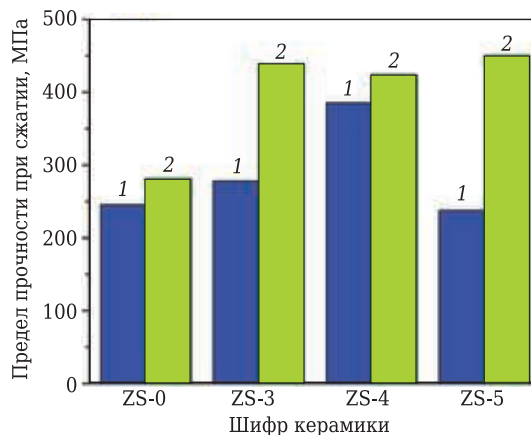
Таблица 3. Характеристики цирконовой керамики на основе фторированного ПДЦ с добавками  $Y_2O_3$  и  $CaO$

Шифр керамики	Обжиг при 1500 °С		Обжиг при 1550 °С	
	водопоглощение, %	кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>	водопоглощение, %	кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>
<i>Керамика на основе фторированного ПДЦ с добавкой 5 мас. % <math>Y_2O_3</math></i>				
PDZ-0	0,2	3,97	0,9	3,79
PDZ-1	0,9	4,34	1,1	4,38
PDZ-2	0,0	4,71	0,6	4,31
PDZ-3	0,1	4,72	0,1	4,30
PDZ-4	1,1	4,76	2,8	4,35
PDZ-5	20,1	2,61	–	–
PDZ-6	–	–	–	–
<i>Керамика на основе фторированного ПДЦ с добавкой 3,5 мас. % <math>CaO</math></i>				
ZS-0	0,7	3,85	0,3	3,94
ZS-1	1,2	3,96	0,4	4,00
ZS-2	0,9	4,01	0,3	4,07
ZS-3	1,1	4,01	0,2	4,11
ZS-4	0,3	4,05	0,2	4,05
ZS-5	0,8	4,03	0,1	4,15
ZS-6	0,7	4,19	0,2	4,18

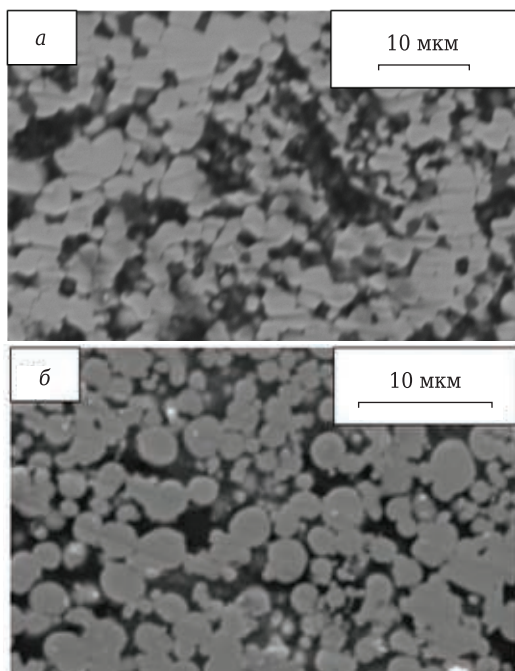




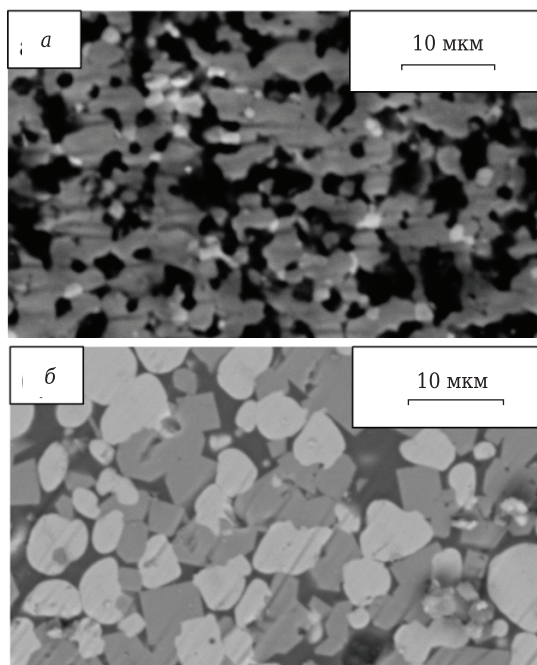
**Рис. 4.** Прочностные характеристики керамики на основе фторированного ПДЦ: 1 — без добавок, температура обжига 1600 °С; 2 — с добавкой 5 мас. % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, температура обжига 1500 °С



**Рис. 6.** Прочностные характеристики керамики на основе фторированного природного циркона: 1 — без добавок, температура обжига 1600 °С; 2 — с добавкой 3,5 мас. % CaO, температура обжига 1550 °С



**Рис. 5.** Микрофотографии шлифов керамики из фторированного ПДЦ с отношением ГДФА:циркон в исходной смеси 2 моль/моль: а — без добавок, 1600 °С; б — с добавкой 5 мас. % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1500 °С



**Рис. 7.** Микрофотографии шлифов керамики из фторированного природного циркона с отношением ГДФА:циркон в исходной смеси 2 моль/моль: а — без добавок, 1600 °С; б — с добавкой 3,5 % CaO, 1550 °С

Для стабилизации ZrO<sub>2</sub> в составе керамики на основе природного циркона в состав фторированных прекурсоров вводили CaCO<sub>3</sub> в пересчете на 3,5 мас. % CaO. Введение стабилизирующей добавки позволяет получать практически беспористую керамику при 1550 °С (см. табл. 3), при этом плотность материалов слабо зависит от степени фторирования природного циркона и составляет 3,9–4,2 г/см<sup>3</sup> при практически нулевом водопоглощении.

Введение CaO в состав фторированного природного циркона позволяет увеличить прочностные характеристики керамики (рис. 6) при снижении температуры спекания. Для составов

без добавки CaO закономерным является рост прочности до определенного максимального значения (состав ZS-4) с последующим снижением прочности. Согласно данной статье [13], это связано с тем, что в составе композитов ZrSiO<sub>4</sub>–ZrO<sub>2</sub> циркониевая матрица ограничивает полиморфный переход моноклинного ZrO<sub>2</sub> в тетрагональную форму при нагревании, что увеличивает прочность и термостойкость материалов. Однако при содержании бадделеита в составе керамики более 30–35 мас. % эффект матричной стабилизации перестает проявляться, что негативно сказывается на прочностных свойствах материалов.

Упрочнение керамики на основе фторированного природного циркона при введении добавки CaO происходит за счет снижения закрытой пористости керамики и образования более плотной структуры (рис. 7). Снижение пористости происходит за счет образования кристаллических зерен более правильной геометрической формы, а также вследствие образования цирконата и цирконосиликата кальция, которые выступают в качестве связки при спекании материалов в системе  $ZrO_2-SiO_2-CaO$  в области невысокого содержания CaO [23].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Керамика на основе фторированного плазмодиссоциированного циркона с мольным соотношением ГДФА/ПДЦ < 2 в исходной смеси для фторирования спекается до водопоглощения менее 1 % при 1600 °С. Стабилизация фазы  $ZrO_2$  в составе керамики с использованием  $Y_2O_3$  позволяет снизить температуру спекания до 1500 °С при сохранении предела прочности при сжатии

500–600 МПа. Увеличение мольного соотношения ГДФА/ПДЦ > 2 в исходной смеси для фторирования приводит к образованию избыточного количества  $ZrF_4$ , взаимодействующего с  $SiO_2$  с образованием летучего  $SiF_4$ , затрудняющего спекание материала.

Керамика на основе фторированного природного циркона плохо спекается при 1600 °С до водопоглощения мене 1 %, что обусловлено полиморфным превращением фазы  $ZrO_2$  при охлаждении, сопровождающимся увеличением объема. Введение CaO в качестве добавки-стабилизатора  $ZrO_2$  позволило получить плотноспеченную керамику при 1550 °С с пределом прочности при сжатии 400–450 МПа.

Фторидная активация ПДЦ и природного циркона ГДФА обеспечивает регулирование фазового состава и свойств полученной на основе соответствующих фторированных прекурсоров керамики. Увеличение степени фторирования циркона приводит к увеличению количества свободного  $ZrO_2$  в составе материала.

## Библиографический список

1. **Nakamori, F.** Mechanical and thermal properties of  $ZrSiO_4$  / *F. Nakamori, Y. Ohishi, H. Muta* [et al.] // Journal of Nuclear Science and Technology. — 2017. — Vol. 54, № 11. — P. 1267–1273. DOI: 10.1080/00223131.2017.1359117.
2. **Varghese, J.**  $ZrSiO_4$  ceramics for microwave integrated circuit applications / *J. Varghese, T. Joseph, M. T. Sebastian* // Mater. Lett. — 2011. — Vol. 65, № 7. — P. 1092–1094. DOI: 10.1016/j.matlet.2011.01.020.
3. **Масленникова, Г. Н.** Керамические пигменты / *Г. Н. Масленникова, И. В. Пищ*; 2-е изд., перераб. и доп. — М.: ООО РИФ «Стройматериалы», 2009. — 224 с.
4. **Shi, Y.** Synergetic strengthening and toughening of zircon ceramics by the additions of SiC whisker and 3Y-TZP simultaneously / *Y. Shi, X. Huang, D. Yan* // J. Eur. Ceram. Soc. — 1997. — Vol. 17, № 8. — P. 1003–1010. DOI: 10.1016/S0955-2219(96)00185-9.
5. **Shi, Y.** Mechanical properties and toughening behavior of particulate-reinforced zircon matrix composites / *Y. Shi, X. Huang, D. Yan* // Journal of Materials Science Letters. — 1999. — Vol. 18. — P. 213–216. DOI: 10.1023/A:1006672131378.
6. **Wang, C.** Synthesis, characterization and application of submicron  $ZrSiO_4$  powder via sol-gel-microemulsion-hydrothermal method / *C. Wang, Q. Wang, K. Liu* [et al.] // J. Alloys Compds. — 2020. — Vol. 828. — P. 1–11. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.154332.
7. **Rendtorff, N. M.** Zircon-zirconia ( $ZrSiO_4-ZrO_2$ ) dense ceramic composites by spark plasma sintering / *N. M. Rendtorff, S. Grasso, C. Hu* [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2012. — Vol. 32, № 4. — P. 787–793. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.10.021.
8. **Shi, Y.** Fabrication of hot-pressed zircon ceramics: mechanical properties and microstructure / *Y. Shi, X. Huang, D. Yan* // Ceram. Int. — 1997. — Vol. 23, № 5. — P. 457–462. DOI: 10.1016/S0272-8842(96)00057-0.
9. **Kock, L. D.** The determination of percentage dissociation of zircon ( $ZrSiO_4$ ) to plasma-dissociated

- zircon ( $ZrO_2-SiO_2$ ) by Raman spectroscopy / *L. D. Kock, M. D. S. Lekgoathi, E. Snyders* [et al.] // Journal of Raman Spectroscopy. — 2012. — Vol. 43. — P. 769–773. DOI: 10.1002/jrs.3090.
10. **Rendtorff, N. M.** Plasma dissociated zircon (PDZ) processing; influence of the Zr:Si ratio in the composition, microstructure and thermal re-crystallization / *N. M. Rendtorff, G. Suarez, M. S. Conconi* [et al.] // Procedia Materials Science. — 2012. — Vol. 1. — P. 337–342. DOI: 10.1016/j.mspro.2012.06.045.
11. **Yugeswaran, S.** Plasma dissociation of zircon with concurrent in-flight removal of silica / *S. Yugeswaran, P. V. Ananthapadmanabhan, T. K. Thiyagarajan* [et al.] // Ceram. Int. — Vol. 41, № 8. — P. 9585–9592. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.04.020.
12. **McPherson, R.** The reassociation of plasma dissociated zircon / *R. McPherson, R. Rao, B. V. Shafer* // Journal of Materials Science. — 1985. — Vol. 20. — P. 2597–2602. DOI: 10.1007/BF00556091.
13. **Garvie, R. C.** Improved thermal shock resistant refractories from plasma-dissociated zircon / *R. C. Garvie* // Journal of Materials Science. — 1979. — Vol. 14. — P. 817–822. DOI: 10.1007/BF00550712.
14. **Williamson, J. P. H.** The characterization of ceramic bodies produced from plasma dissociated zircon / *J. P. H. Williamson, D. E. Lloyd* // Journal of Materials Science. — 1981. — Vol. 16. — P. 1264–1272. DOI: 10.1007/BF01033841.
15. **Vakalova, T. V.** Physico-chemical features of the synthesis of mullite in mixtures of quartz-pyrophyllite rock with a fluoride-forming component / *T. V. Vakalova, V. V. Kravchenko, V. V. Gorbatenko* // Refract. Ind. Ceram. — 2014. — Vol. 55, № 2. — P. 131–136.
- Вакалова, Т. В.** Физико-химические особенности синтеза муллита в смесях кварцпирофиллитовой породы со фторирующим компонентом / *Т. В. Вакалова, В. В. Кравченко, В. В. Горбатенко* // Новые огнеупоры.

— 2014. — № 4. — С. 27–32. DOI: 10.17073/1683-4518-2014-4-3.

16. **Вакалова, Т. В.** Использование топазсодержащего сырья в технологии алюмосиликатных огнеупоров / Т. В. Вакалова, В. И. Верещагин, В. В. Горбатенко [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2007. — № 9. — С. 42–47.

17. **Смороков, А. А.** Получение диоксида циркония с использованием фторидов аммония / А. А. Смороков, Р. И. Крайденко // Ползуновский вестник. — 2017. — № 3. — С. 126–160.

18. **Simonov, Yu. A.** Investigation of the treatment process of associated dioxides of zirconium and silicon by an aqueous solution of ammonium fluoride / Yu. A. Simonov, A. A. Kritskii, V. N. Rychkov, V. A. Tomashov // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. — 2010. — Vol. 51. — P. 320–323. DOI: 10.3103/S1067821210040115.

19. **Фарнасов, Г. А.** Диссоциация циркония после обработки в воздушной высокочастотной индукционной плазме / Г. А. Фарнасов, А. Б. Лисафин // Физика и химия обработки материалов. — 2015. — № 2. — С. 29–34.

20. **Шарафеев, Ш. М.** Процессы фазообразования при низкотемпературном фторировании силиката

циркония / Ш. М. Шарафеев, В. И. Верещагин // Известия вузов. Химия и хим. технология. — 2021. — Т. 64, Вып. 4. — С. 67–72. DOI: 10.6060/ivkkt.20216404.6336.

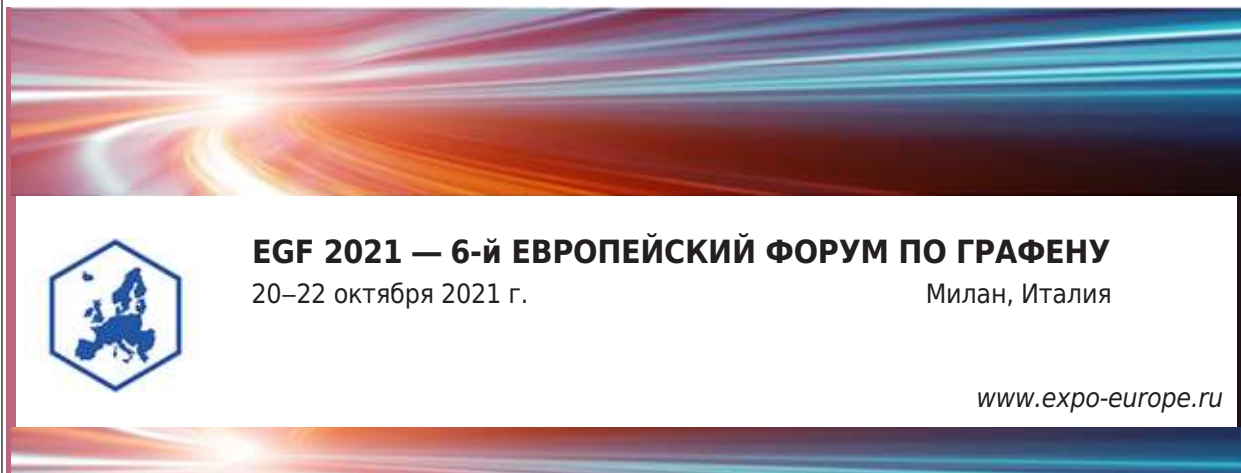
21. **Поленов, Г. Д.** Кинетика твердофазного взаимодействия тетрафторида циркония с механоактивированным кварцем / Г. Д. Поленов, А. В. Жуков, С. В. Чижевская // Успехи в химии и химической технологии. — 2015. — Т. 29, № 6. — С. 85–87.

22. **Lin, F. Q.** The synthesis of  $\text{NH}_4\text{Zr}_2\text{F}_9$  and its conversion to  $\text{ZrO}_2$  / F. Q. Lin, W. S. Dong, C. L. Liu, M. Y. Li // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. — 2009. — Vol. 335. — P. 1–7. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2008.10.014.

23. **Yeo, J. G.** Thermal reaction behavior of  $\text{ZrSiO}_4$  and  $\text{CaCO}_3$  mixtures for high-temperature refractory applications / J. G. Yeo, S. C. Choi, J. W. Kim [et al.] // Materials Science and Engineering A. — 2004. — Vol. 368. — P. 94–102. DOI: 10.1016/j.msea.2003.09.099. ■

Получено 27.04.21  
© Ш. М. Шарафеев,  
В. И. Верещагин, 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>

К. т. н. А. П. Чижиков, А. С. Константинов, М. С. Антипов,  
д. т. н. П. М. Бажин (✉), д. ф.-м. н. А. М. Столин

ФГБУН «Институт структурной макрокинетики и проблем  
материаловедения имени А. Г. Мерджанова Российской академии наук  
(ИСМАН)», г. Черноголовка Московской обл., Россия

УДК 661.862.22[539.383

## КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ $Al_2O_3-SiC-TiB_2$ , ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ СВС-ЭКСТРУЗИИ, И ИХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ОТЖИГ

В результате сочетания процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и сдвигового высокотемпературного деформирования, реализованного в методе СВС-экструзии, были получены керамические стержни на основе  $Al_2O_3-SiC-TiB_2$ . Изучено влияние технологических параметров процесса (время задержки, давление прессования) на длину полученных стержней. Проведен отжиг полученных материалов в интервале 1000–1300 °С, изучена микроструктура и фазовый состав материалов до и после термообработки.

**Ключевые слова:** самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), оксид алюминия, диборид титана, карбид кремния, СВС-экструзия, композиционный материал, термообработка.

### ВВЕДЕНИЕ

**В** современной промышленности существует большая потребность во внедрении новых материалов с повышенными эксплуатационными свойствами: высокой твердостью, износостойкостью, коррозионной стойкостью, химической инертностью, жаростойкостью, способностью сопротивляться термическому удару и т. д. Приведенными свойствами обладают керамические композиционные материалы [1, 2]. Одним из перспективных видов керамических композитов являются материалы с матрицей на основе  $Al_2O_3$  [3–5]. Оксид алюминия получил большое распространение благодаря сочетанию высокой твердости, химической стойкости и доступности [6, 7]. Композиционные материалы на его основе применяют в разных областях промышленности для изготовления режущей керамики [8, 9], огнеупорных материалов [10], высокотемпературных тиглей [11], чехлов для термопар [12] и других изделий. В качестве упрочняющих компонентов, которые вводят в оксидную матрицу, используют разные высокотвердые фазы боридов, карбидов, нитридов и др. [13–15].

На сегодняшний день существуют различные технологии получения компактных заготовок из

керамических композиционных материалов. К ним можно отнести различные виды горячего прессования [16], спекание [17], искровое плазменное спекание [18], формование литьем [19], высокоэнергетические и импульсные методы консолидации [20] и т. д. Общей чертой перечисленных методов является необходимость в большом количестве технологических операций и использовании внешних источников энергии. В связи с этим перспективными являются методы получения компактных керамических изделий в одну технологическую стадию. К таким методам относятся СВС-экструзия [21] и СВС-сжатие [22]. Ключевой особенностью данных методов является сочетание процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и сдвигового пластического деформирования. Эти новые технологические процессы объединяет использование реологического эффекта тиксотропии — уменьшения вязкости структурированных твердых или твердожидких продуктов синтеза со временем [23, 24]. Благодаря тому, что СВС протекает при высоких температурах (выше 2000 °С) и за короткое время (несколько секунд), продукты синтеза находятся в разогретом состоянии и обладают повышенной способностью к пластическому деформированию. Таким образом, благодаря эффекту тиксотропии при приложении давления к горячим продуктам синтеза возможно формование материала и получение готового изделия в одну технологическую стадию в определенном температурно-временном интервале.



П. М. Бажин

E-mail: bazhin@ism.ac.ru

Цель настоящей работы — получение керамических стержней на основе композиционного материала  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-TiB}_2$  методом СВС-экструзии, а также изучение влияния высоких температур и технологических параметров процесса на длину выдавленных стержней, их структуру и фазовый состав.

### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объекта исследования выбран керамический композиционный материал  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-TiB}_2$ . Как показано в работе [25], композиционная керамика  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$  обладает превосходными механическими и физическими свойствами (твердость и трещиностойкость) и является перспективной для применения в качестве режущей керамики. Однако такая композиция является изолятором, что делает ее непригодной для электроискровой обработки, в частности для электроискрового легирования. Для решения этой проблемы в состав были введены проводящие частицы третьей фазы  $\text{TiB}_2$ , который является проводником и обладает высокой твердостью.

В качестве исходных материалов для получения изделий использовали порошки оксида кремния, алюминия, углерода, титана и бора. Реакция протекала за счет алюмотермического восстановления  $\text{SiO}_2$  и реакции образования  $\text{TiB}_2$ .

Получение изделий осуществляли методом СВС-экструзии. Указанные выше исходные порошки предварительно просушивали, затем смешивали в шаровой мельнице в стехиометриче-

ском соотношении. Далее из полученной смеси прессовали цилиндрические заготовки массой 50 г и относительной плотностью 0,7. Для иницирования СВС-процесса исходные заготовки предварительно нагревали до 300 °С.

Изучение фазового состава полученных материалов осуществляли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-ЗМ. Микроструктуру полученных материалов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием электронного микроскопа Carl Zeiss LEO 1450 VP.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе методом СВС-экструзии были получены керамические стержни длиной до 465 и диаметром 5 мм на основе выбранного материала (рис. 1, в). Для оптимизации процесса получения керамических стержней необходимо было получить оптимальные значения технологических параметров процесса СВС-экструзии для выбранного объекта исследования.

Одними из наиболее важных технологических параметров СВС-экструзии являются время задержки  $t_3$  и давление прессования  $P$ . Время задержки определяли как время от иницирования синтеза в камере пресс-формы до момента приложения давления. Определение влияния  $t_3$  на процесс СВС-экструзии керамических материалов является важной задачей, поскольку данные объекты являются труднодеформируемыми. Изучаемые материалы имеют высокую

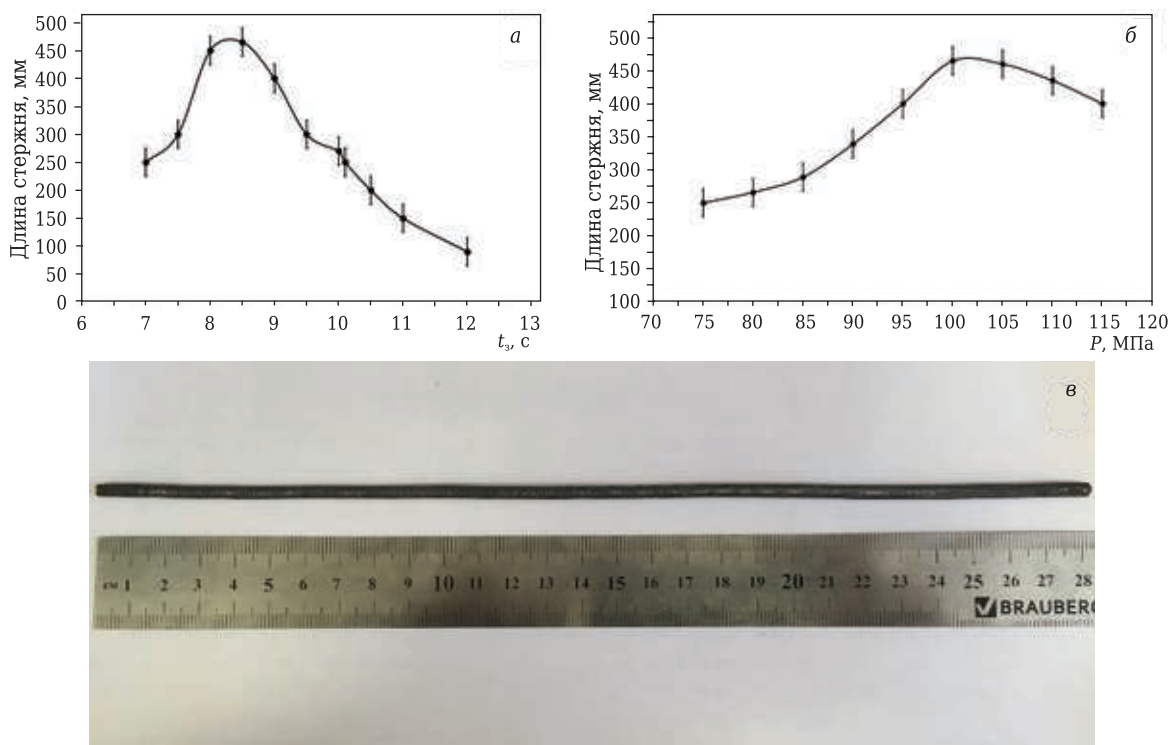


Рис. 1. Зависимость длины экструдированного стержня от  $t_3$  (а) и  $P$  (б); полученный стержень на основе системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiB}_2\text{-SiC}$  (в)

температуру плавления, что приводит к их быстрой кристаллизации, существует узкий интервал живучести материала. Под живучестью понимается способность материала к пластическому деформированию (временной интервал, при котором материал обладает наименьшим значением вязкости). Поскольку вязкость — это величина динамическая и сильно зависит от температуры, для определения оптимального  $t_3$  необходимо не допускать сильного охлаждения продуктов синтеза. Однако существует и другой фактор, который необходимо учитывать при определении оптимального  $t_3$ . При СВС синтез материала осуществляется не только в волне горения, но и за фронтом горения в ходе пост-процессов. Таким образом, при малых значениях  $t_3$  происходит прерывание процессов фазо- и структурообразования продуктов синтеза, реакция образования конечного продукта во всем объеме не завершена и материал выдавливается в виде порошка. При превышении оптимального значения  $t_3$  происходит постепенная потеря живучести материала и снижение полноты выдавливания. Полученная в работе зависимость длины экструдированных стержней от  $t_3$  показана на рис. 1, а. После 12 с происходила полная потеря живучести материала и закупоривание выходного сечения матрицы, выдавливание плотность прекращалось.

При полученном оптимальном значении  $t_3$  (8,5 с) исследовали зависимость длины экструдированных стержней от  $P$  (рис. 1, б). С повышением  $P$  плотность материала перед формирующей матрицей увеличивается, а следовательно, возрастает сопротивление выдавливанию, поэтому зависимость немонотонна. Таким образом, оптимальное значение  $P$  составляет 95–100 МПа.

Полученные керамические стержни подвергали отжигу на воздухе при 1000–1300 °С в течение 10 ч. На рис. 2 показаны результаты РФА полученных материалов после отжига. В таблице приведены процентные соотношения фаз в полученных материалах до и после испытаний, соотношения рассчитаны методом корундовых чисел. Полученные стержни состоят из трех основных фаз:  $Al_2O_3$ ,  $TiB_2$  и  $SiC$ . Также в составе присутствуют следы непрореагировавшего  $Si$ . После отжига при 1000 °С в целом фазовый состав материала не изменяется. Однако на дифрактограмме появляются пики  $TiO_2$ , при этом снижается количество  $TiB_2$ . Также на дифрактограмме появляются пики оксида алюминия  $Al_{21,33}O_{32}$  или  $\eta-Al_2O_3$ . Снижение количества  $Si$  связано с его переходом в аморфную модификацию  $SiO_2$ . Увеличение температуры отжига до 1100 °С значительного влияния на фазовый состав не оказывает.

При увеличении температуры обработки до 1200 °С происходит увеличение доли  $TiO_2$  в образцах. Также на дифрактограмме появляются

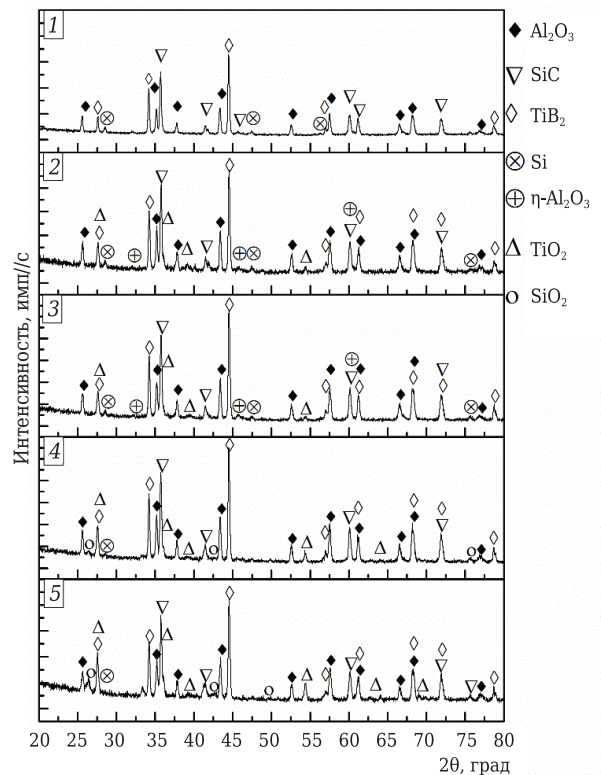


Рис. 2. РФА полученных образцов до испытаний (1) и после отжига при 1000 (2), 1100 (3), 1200 (4) и 1300 °С (5)

**Процентное соотношение фаз в полученных материалах до и после испытаний, мас. %**

Температура испытания, °С	$Al_2O_3$	$TiB_2$	$SiC$	$Si$	$\eta-Al_2O_3$	$TiO_2$	$SiO_2$
До испытаний	39	32	27	2	—	—	—
1000	44	26	25	<1	<1	4	—
1100	39	31	26	<1	<1	3	—
1200	42	27	23	<1	—	6	1
1300	37	26	24	—	—	9	4

пики гексагонального  $SiO_2$ . Повышение температуры обработки до 1300 °С приводит к дальнейшему увеличению доли  $TiO_2$ . Свободный  $Si$  в образцах больше не наблюдается, при этом повышается доля гексагонального  $SiO_2$ . Наблюдается снижение интенсивностей пиков основных фаз с повышением температуры обработки: интенсивность пика  $Al_2O_3$ , соответствующего углу  $2\theta = 43,36^\circ$ , снизилась от 425 до 261 имп/с после испытаний при 1300 °С,  $SiC$  — от 994 до 523 имп/с при  $2\theta = 35,7^\circ$ ,  $TiB_2$  — от 1289 до 635 имп/с при  $2\theta = 44,78^\circ$ . Такое падение интенсивности дифракционных пиков может быть связано с ухудшением кристалличности полученных материалов в ходе высокотемпературной обработки.

Установлено, что после термообработки на поверхностях керамических стержней образуются оксиды в виде пленок. В объеме материала проникновение кислорода и образование оксидов не обнаружено. Фазовый состав и структура в объеме образцов не изменялись при всех температу-

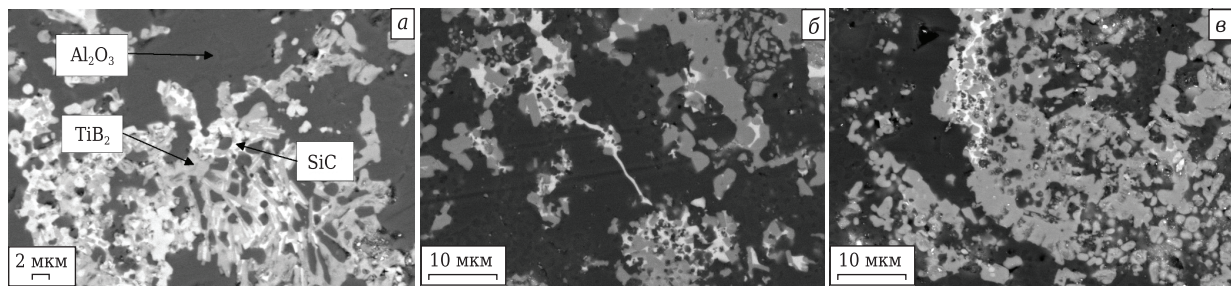


Рис. 3. Микроструктура полученных керамических стержней до испытания (а) и после испытаний при 1000 (б) и 1300 °С (в)

рах отжига, что подтверждается результатами СЭМ (рис. 3). Полученные стержни до термообработки имели композиционную микроструктуру: матрицу на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с распределенными в ней частицами  $\text{TiB}_2$  и  $\text{SiC}$  (см. рис. 3, а).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом СВС-экструзии получены керамические стержни на основе композиционного материала  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiB}_2\text{-SiC}$ . Изучено влияние технологических параметров СВС-экструзии на процесс выдавливания указанного материала. Получены оптимальные значения технологических параметров процесса СВС-экструзии материала  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiB}_2\text{-SiC}$  ( $t_3 = 8,5$  с,  $P = 95\text{--}100$  МПа).

Установлено, что структура материала и фазовый состав не изменяются при высокотемпера-

турном отжиге в среде воздуха при 1000–1300 °С. Показано, что высокотемпературная обработка приводит к ухудшению кристалличности изучаемых материалов, которая проявляется в снижении интенсивности дифракционных пиков.

Представленные экспериментальные результаты по применению метода СВС-экструзии подтверждают способность композиционных материалов на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-TiB}_2$  к формованию и получению длинномерных компактных изделий. Эта способность проявляется в определенном температурно-временном интервале при нагрузках, когда внутренняя структура материала изменяется под действием сдвиговых деформаций. Приложение внешнего давления (необязательно сверхвысокого) позволяет придать ему необходимую форму и размеры.

### Библиографический список

1. **Tontisakis, A.** Evaluation of surface finish technology in the manufacture of oxide-oxide ceramic matrix composites / A. Tontisakis, W. Simpson, J. Lincoln [et al.] // *Ceram. Int.* — 2021. — Vol. 47, № 4. — P. 5347–5363.
2. **Cui, K. K.** Toughening mechanism of mullite matrix composites : a review / K. K. Cui, Y. Y. Zhang, T. Fu [et al.] // *Coatings.* — 2020. — Vol. 10, № 7. — Article № 672.
3. **Zygmuntowicz, J.** Zirconia-alumina composites obtained by centrifugal slip casting as attractive sustainable material for application in construction / J. Zygmuntowicz, J. Tomaszewska, R. Zurowski [et al.] // *Materials.* — 2021. — Vol. 14, № 2. — Article № 250.
4. **Zhu, Y. B.** Mechanical and friction properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiC}$  composite with varying TiC contents fabricated by spark plasma sintering / Y. B. Zhu, J. L. Chai, T. L. Shen [et al.] // *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* — 2021. — Vol. 52, № 2. — P. 767–775.
5. **Panasyuk, G. P.** Effect of pre-heat treatment and cobalt doping of hydrargillite on the kinetics of the hydrargillite-corundum transformation in supercritical water fluid / G. P. Panasyuk, I. V. Luchkov, I. V. Kozerozhets [et al.] // *Inorg. Mater.* — 2013. — Vol. 49, № 9. — P. 899–903.
6. **Abyzov, A. M.** Aluminum oxide and alumina ceramics (review). Part 1. Properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and commercial production of dispersed  $\text{Al}_2\text{O}_3$  / A. M. Abyzov // *Refract. Ind. Ceram.* — 2019. — Vol. 60, № 1. — P. 24–32.
7. **Абызов, А. М.** Оксид алюминия и алюмооксидная керамика (обзор). Часть 1. Свойства  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и промышленное производство дисперсного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  / А. М. Абызов // *Новые огнеупоры.* — 2019. — № 1. — С. 16–23.

7. **Kozerozhets, I. V.** New approach to prepare the highly pure ceramic precursor for the sapphire synthesis / I. V. Kozerozhets, G. P. Panasyuk, E. A. Semenov [et al.] // *Ceram. Int.* — 2020. — Vol. 46, № 18. — P. 28961–28968.
8. **Rakshit, R.** A review on cutting of industrial ceramic materials / R. Rakshit, A. K. Das // *Precis. Eng.* — 2019. — Vol. 59. — P. 90–109.
9. **Maeng, S.** Dry ultra-precision machining of tungsten carbide with patterned nano PCD tool / S. Maeng, S. Min // *Procedia. Manuf.* — 2020. — Vol. 48. — P. 452–456.
10. **Liu, G.** Optimized mechanical properties and oxidation resistance of low carbon  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$  refractories through  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  addition / G. Liu, N. Liao, M. Nath [et al.] // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2021. — Vol. 41, № 4. — P. 2948–2957.
11. **Varfolomeev, M. S.** Refractory compositions designed for highly heat-resistant ceramic molds in foundry practice / M. S. Varfolomeev, G. I. Shcherbakova // *Refract. Ind. Ceram.* — 2018. — Vol. 59, № 3. — P. 290–295.
12. **Варфоломеев, М. С.** Разработка огнеупорных композиций для изготовления высокотермостойких керамических изделий в литейном производстве / М. С. Варфоломеев, Г. И. Щербакова // *Новые огнеупоры.* — 2018. — № 6. — С. 18–23.
13. **Kim, Y.** Effect of varying  $\text{Al}_2\text{O}_3$  contents of  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  slags on lumped MgO dissolution / Y. Kim, Y. Kashiwaya, Y. Chung // *Ceram. Int.* — 2020. — Vol. 46, № 5. — P. 6205–6211.
13. **Valenzuela-Gutiérrez, A.** Addition of ceramics materials to improve the corrosion resistance of alumina

- refractories / A. Valenzuela-Gutiérrez, J. López-Cuevas, A. González-Ángeles [et al.] // SN Applied Sciences. — 2019. — Vol. 1, № 7. — Article № 784.
14. **Hou, C.** TiN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> binary ceramics for negative permittivity metamaterials at kHz frequencies / C. Hou, G. Fan, X. Xie [et al.] // J. Alloys Compd. — 2021. — Vol. 855. — Article № 157499.
15. **Wang, D.** Optimization of sintering parameters for fabrication of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiN/TiC micro-nano-composite ceramic tool material based on microstructure evolution simulation / D. Wang, Y. Bai, C. Xue [et al.] // Ceram. Int. — 2020. — Vol. 47, № 4. — P. 5776–5785.
16. **Zhang, Z.** Preparation and anisotropic properties of textured structural ceramics : a review / Z. Zhang, X. Duan, B. Qiu [et al.] // J. Adv. Ceram. — 2019. — Vol. 8. — P. 289–332.
17. **Wang, Y.** Aluminum titanate based composite porous ceramics with both high porosity and mechanical strength prepared by a special two-step sintering method / Y. Wang, X. Wang, C. Liu [et al.] // J. Alloys Compd. — 2021. — Vol. 853. — Article № 157193.
18. **Liu, Y.** Irradiation response of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> ceramic composite under He ion irradiation / Y. Liu, Y. Zhu, T. Shen [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2021. — Vol. 41, № 4. — P. 2883–2891.
19. **Arastoo, E.** A novel transparent ceramics from a slip-cast and vacuum sintered alumina/amorphous alumina nanocomposite powder / E. Arastoo, B. Movahedi, Z. Yousefian [et al.] // Mater. Chem. Phys. — 2020. — Vol. 258. — Article № 123957.
20. **Frangulyan, T. S.** Impact of pressure in static and dynamic pressing of ultrafine plasmochemical ZrO<sub>2</sub>(Y)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders on compact density and compaction efficiency during sintering (CA:P08) / T. S. Frangulyan, S. A. Ghyngazov // Ceram. Int. — 2019. — Vol. 45, № 7. — P. 9368–9375.
21. **Bazhin, P. M.** Nanostructured ceramic composite rods: synthesis, properties and application / P. M. Bazhin, E. V. Kostitsyna, A. M. Stolin [et al.] // Ceram. Int. — 2019. — Vol. 45, № 7. — P. 9297–9301.
22. **Stolin, A. M.** Production of large compact plates from ceramic powder materials by free shs compaction / A. M. Stolin, P. M. Bazhin, A. S. Konstantinov [et al.] // Dokl. Chem. — 2018. — Vol. 480. — P. 136–138.
23. **Semenov, A. B.** Thixoforming of hypereutectic AlSi<sub>12</sub>Cu<sub>2</sub>NiMg automotive pistons / A. B. Semenov, T. B. Ngo, B. I. Semenov // Solid State Phenom. — 2019. — Vol. 285. — P. 446–452.
24. **Li, D. Q.** Recent developments of rheo-diecast components for transportation markets / D. Q. Li, F. Zhang, S. P. Midson [et al.] // Solid State Phenom. — 2019. — Vol. 285. — P. 417–422.
25. **Pozhidaev, S. S.** Spark plasma sintering of electro conductive nanocomposite Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC<sub>w</sub>-TiC / S. S. Pozhidaev, A. E. Seleznev, N. W. S. Pinargote [et al.] // Mech. Ind. — 2015. — Vol. 16, № 7. — Article № 710. ■

Получено 03.03.21

© А. П. Чижииков, А. С. Константинов,  
М. С. Антипов, П. М. Бажин,  
А. М. Столин, 2021 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

**NANO SINGAPORE 2021**

**International Conference and Exhibition**

23 - 25 NOVEMBER 2021  
SUNTEC SINGAPORE

www.expoclub.ru



Б. Б. Хайдаров<sup>1</sup> (✉), Д. С. Суворов<sup>1</sup>, Д. В. Лысов<sup>1</sup>, А. К. Абрамов<sup>2</sup>,  
Г. Г. Лучникова<sup>1</sup>, Т. Б. Хайдаров<sup>1</sup>, к. т. н. Д. В. Кузнецов<sup>1</sup>, к. т. н. А. В. Бычков<sup>3</sup>,  
д. т. н. И. Н. Бурмистров<sup>4</sup>, С. Л. Мамулат<sup>5</sup>

<sup>1</sup> ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

<sup>2</sup> СКТБ «Катализатор», г. Новосибирск, Россия

<sup>3</sup> ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», Москва, Россия

<sup>4</sup> ФГБОУ ВО «Российский экономический университет имени Г. В. Плеханова», Москва, Россия

<sup>5</sup> ФАУ «РОСДОРНИИ», Москва, Россия

УДК 662.613.122[666.943.2

## ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКОДИСПЕРСНОЙ ФРАКЦИИ ДОМЕННЫХ ГРАНУЛИРОВАННЫХ ШЛАКОВ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В КАЧЕСТВЕ КОМПОНЕНТОВ БЕСКЛИНКЕРНЫХ ВЯЖУЩИХ

Разработана методика получения тонкодисперсной фракции молотых доменных гранулированных шлаков. Полученный материал при введении щелочной добавки может быть предложен в качестве альтернативы зарубежным аналогичным тонкодисперсным минеральным вяжущим, примером которых может выступать микроцемент. Проведено комплексное исследование гранулированных шлаков двух металлургических комбинатов, определены физико-химические характеристики материалов. С применением вихревой электромагнитной гомогенизации и последующей воздушной классификации показана возможность получения фракции молотого гранулированного шлака с размером частиц не более 16 мкм.

**Ключевые слова:** тонкодисперсные вяжущие, воздушная классификация, доменный гранулированный шлак, гидравлические вяжущие материалы, вихревая электромагнитная гомогенизация.

### ВВЕДЕНИЕ

Обжиговые технологии получения минеральных вяжущих для строительных смесей сопровождаются значительным выделением в окружающую среду бросового тепла и парниковых газов. Обострение экологической обстановки и угроза глобальных изменений климата обуславливают высокую актуальность развития технологий, обеспечивающих снижение антропогенной нагрузки на окружающую среду.

Доменный металлургический процесс сопровождается образованием шлакового расплава, гранулированные и охлажденные продукты

которого могут быть эффективно использованы для получения минеральных гидравлических вяжущих. Таким образом, замена получаемого при обжиге минеральных продуктов клинкера на продукты помола гранулированного доменного шлака позволяет существенно снизить выбросы в атмосферу за счет оптимизации обжиговых процессов [1–4].

Наряду с экологической привлекательностью создания бесклинкерных вяжущих применение продуктов на основе доменных гранулированных шлаков в составе строительных материалов позволяет достигать прочностных свойств, соответствующих маркам портландцементов М600–М800 [4–7]. Вяжущие на основе гранулированных шлаков также обладают повышенной устойчивостью к коррозии, вызванной сульфатами и морской водой [8–11]. Доменные гранулированные шлаки являются перспективными материалами для получения тонкодисперсных вяжущих, которые могут найти широкое применение в разных областях



Б. Б. Хайдаров  
E-mail: bekozod1991@mail.ru

строительства, в частности для укрепления грунтов, гидротехнического строительства и в качестве компонента, повышающего прочностные свойства бетонов различного назначения [12–14].

На вяжущие свойства клинкера существенное влияние оказывает дисперсность. Типовой микроцемент «Микродур» обладает высокой дисперсностью и изготавливается на основе цемента СЕМ 1 52.5 (ПЦ ДО М600). На данный момент на рынке представлены его 4 марки, отличающиеся гранулометрическим составом (табл. 1). Предел прочности минеральных вяжущих «Микродур» составляет 65–70 МПа.

Актуальным является вопрос о возможности эффективного получения высокодисперсной фракции молотых гранулированных доменных шлаков, которые в случае введения дополнительных химически активных компонентов [15] могут выступать в качестве альтернативы микроцементов «Микродур». Цель настоящей работы — изучение влияния режимов помола в аппарате вихревого слоя ВЭГ-80 и состава исходного гранулированного шлака на эффективность измельчения.

Таблица 1. Гранулометрический состав марок цемента «Микродур»

Марки микроцемента «Микродур»	Количество частиц, %, диаметром, мкм					
	≤ 2	≤ 4	≤ 6	≤ 9,5	≤ 16	≤ 24
R-S	17	34	49	68	90	95
R-F	19	45	60	80	95	–
R-U	25	55	78	95	–	–
R-X	45	80	95	–	–	–

### ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Исходными материалами являлись доменные гранулированные шлаки предприятий ПАО «Северсталь» (г. Череповец) и ПАО НЛМК (г. Липецк). Выбор данных материалов обусловлен высоким содержанием стеклофазы, которая может проявлять высокую гидравлическую активность при переводе в дисперсное состояние, взаимодействии со щелочными компонентами или портландцементом. Химический состав и фазовый анализ рассматриваемых шлаков представлены в работе [16]. Гранулированные шлаки, рассматриваемые в данной работе, имеют близкие показатели исходного гранулометрического состава. Размерные показатели образцов показаны в табл. 2.

Показатели рассматриваемых шлаков, являющиеся ключевыми для сыпучих материалов, имеют близкие значения, что дает возможность предположить схожий характер разрушения при помоле (табл. 3).

Таблица 2. Исходные гранулометрические составы шлаков

Образцы шлака	Полные остатки, мас. %, на ситах с размером ячейки, мм				
	10	5	1	0,5	менее 0,5
ПАО «Северсталь»	0	0,9	50,7	38,9	9,5
ПАО НЛМК	0	0,5	50,5	37,4	11,6

Таблица 3. Физические свойства шлаков

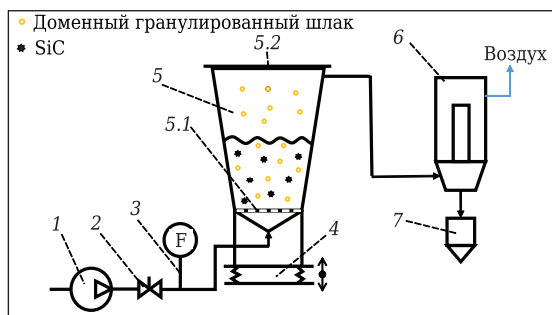
Образцы	Влажность, %	Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	Угол естественного откоса, град	Истинная плотность, г/см <sup>3</sup>
ПАО «Северсталь»	0,5	1098	40	2,9
ПАО НЛМК	1,9	1056	40	2,9

### МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ТОНКОДИСПЕРСНЫХ ВЯЖУЩИХ

Одностадийное получение тонкодисперсных вяжущих материалов является энергозатратным и длительным процессом, который сопровождается существенным намолотом, обусловленным истиранием рабочих тел и поверхностей мельниц. Такой процесс приводит к внесению в состав материала железосодержащей фракции, что может отразиться на гидравлической активности вяжущего. Для обеспечения рациональных энергозатрат и сохранения ключевых свойств материала был предложен двухстадийный метод, состоящий из предварительного помола доменного гранулированного шлака и последующей воздушной классификации. Предложенное решение позволяет получать разные фракции исследуемого материала, не внося в его состав значительного количества примесных компонентов.

Для помола гранулированного доменного шлака использован вихревой электромагнитный гомогенизатор (ВЭГ, АВС, аппарат вихревого слоя). Использование данного прибора обусловлено высокой удельной мощностью, подводимой к единице объема, а также энергоэффективностью. Принцип работы аппарата АВС описан в работе [16].

Для воздушной классификации предварительно молотого шлака была использована установка, разработанная на предприятии «Крона-СМ». Принцип работы данной установки основан на использовании воздушного потока для доставки наиболее дисперсных частиц в циклон. Для предотвращения слеживания молотого шлака продуваемый воздушным потоком рабочий объем (камера псевдоожинения — КПО) установлен на вибростол, также в объем камеры добавлены крупные частицы карбида кремния, которые, перемещаясь, диспергируют агломераты шлака (рис. 1).



**Рис. 1.** Установка для воздушной классификации доменного гранулированного шлака: 1 — компрессор; 2 — вентиль регулировки воздуха; 3 — прибор измерения расхода воздуха; 4 — вибростол; 5 — КПО; 5.1 — решетка воздухо-распределительная; 5.2 — крышка; 6 — фильтр рукавный; 7 — бункер деловой фракции

### МЕТОДИКА ПРИГОТОВЛЕНИЯ ОБРАЗЦОВ

Получение образцов проходило в 2 этапа. На первом этапе производили предварительной помол доменных гранулированных шлаков. Для проведения помола 100 г доменного гранулированного шлака использовали 250 г размольных тел. Время помола шлаков в ВЭГ-80 составляло 5, 10 и 15 мин, поэтому условными обозначениями для шлаков ПАО «Северсталь» (Ч) и ПАО НЛМК (Л) были приняты Ч5, Ч10, Ч15 и Л5, Л10, Л15 соответственно.

Далее образцы подвергали воздушной классификации, в ходе чего были получены три фракции материала — наиболее крупная, оставшаяся в КПО, средняя, находящаяся в трубопро-

водах установки, и дисперсная фракция, которая собиралась в бункере.

### МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Определение удельной поверхности проводили методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе Nova 1200e. Перед процессом измерения исследуемые пробы предварительно дегазировали для удаления адсорбированных паров и газов при 200 °С в течение 2 ч.

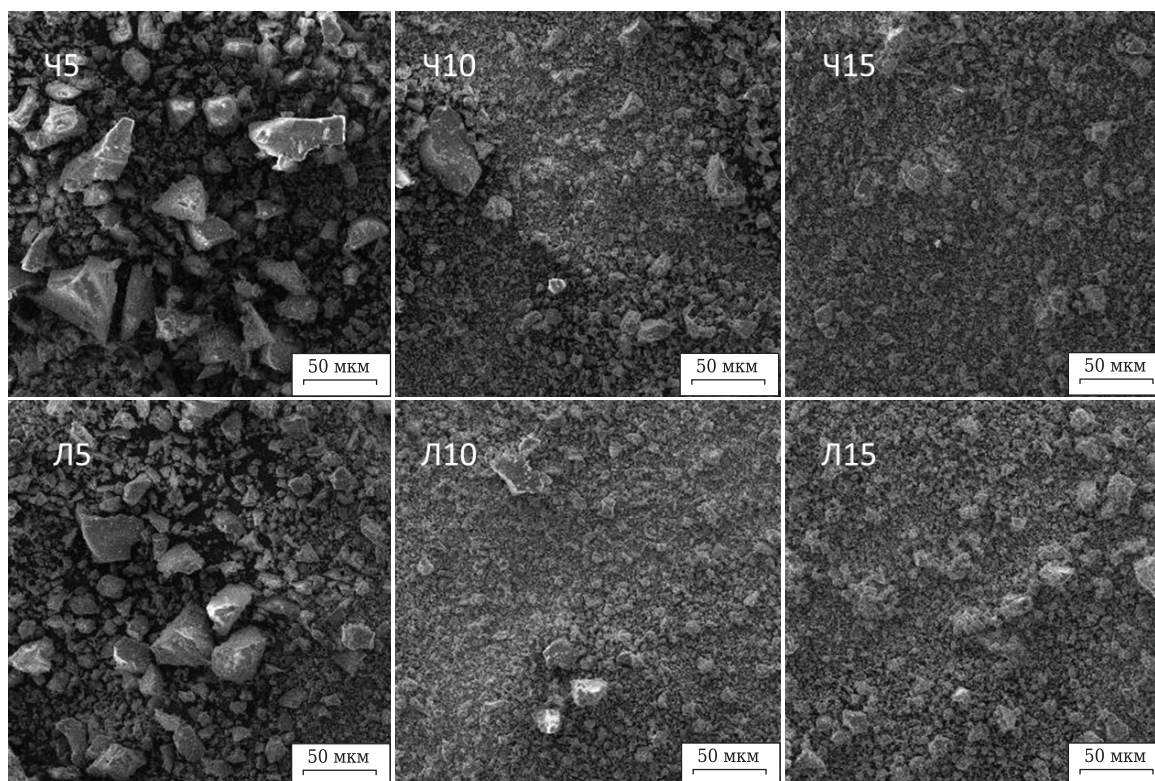
Микроструктуры полученных образцов исследовали методом электронной сканирующей микроскопии на микроскопе Tescan Vega 3. При исследовании порошковую пробу крепили на предметном столике с применением двухстороннего углеродного скотча.

Определение элементного состава разных фракций получаемых материалов проводили с применением микрорентгеноспектрального анализа с помощью приставки Oxford Instruments INCA x-act.

Гранулометрический состав исследовали методом лазерной дифракции на приборе FRITSCH Analysette 22 NanoTec. Порошковую пробу объемом 1 см<sup>3</sup> диспергировали в 150 мл воды. Для гомогенного распределения частиц по объему пробы проводили ультразвуковую обработку мощностью 200 Вт в течение 10 с.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе исследования были получены образцы молотых шлаков при разном времени



**Рис. 2.** Микрофотографии образцов шлаков

работы ВЭГ-80. Установлено, что все образцы полидисперсны и состоят из частиц оскольчатой формы, образовавшихся в ходе помола (рис. 2). В образцах Ч5 и Л5 присутствует значительное количество частиц размером 40–50 мкм. При увеличении времени помола частицы, размер которых превышает 30 мкм, практически полностью разрушаются, материал визуально становится более однородным, а дальнейшее увеличение продолжительности помола не оказывает существенного влияния на размер частиц.

Результаты исследования гранулометрического состава методом лазерной дифракции коррелируют с данными сканирующей электронной микроскопии. Наиболее значительные изменения профиля распределения частиц по размерам для обоих типов шлаков отмечаются при увеличении времени помола от 5 до 10 мин (рис. 3).

При увеличении времени помола от 5 до 10 мин происходит существенное изменение среднего размера частиц от 15 до 9 мкм для шлака ПАО «Северсталь» и от 16 до 8 мкм для шлака ПАО НЛМК (табл. 4).

Вторым этапом исследования была воздушная классификация предварительно молотых шлаков. Показано, что изменение времени помола от 5 до 10 мин позволяет увеличить долю наиболее дисперсной фракции, которая накапливается в бункере классификатора, от 9–12 до 34–38 %, однако дальнейшее увеличение

времени помола не приводит к существенному изменению доли мелкой фракции (табл. 5).

Проведение воздушной классификации позволяет эффективно разделять предварительно молотые шлаки на три фракции, существенно отличающиеся друг от друга (рис. 4). Наиболее крупная фракция материала остается в КПО, при этом отмечается различие в морфологии поверхности и крупности частиц, полученных при времени помола 5 и 15 мин для обоих типов шлаков.

Таблица 4. Гранулометрический состав образцов

Образец	Средний размер частиц, мкм	Доля частиц размером более 16 мкм, %
Ч5	15	40
Ч10	9	20
Ч15	6	8
Л5	16	55
Л10	8	10
Л15	7	8

Таблица 5. Сравнение массовых долей получаемых фракций

Образец	Массовая доля частиц, %			Общее количество
	бункер	воздухопровод	КПО	
Л5	12,45	12,10	73,65	98,20
Л10	38,34	37,33	22,48	98,15
Л15	35,53	37,68	26,11	99,32
Ч5	9,90	10,15	78,60	98,65
Ч10	34,75	35,39	26,33	96,48
Ч15	40,19	39,24	20,15	99,58

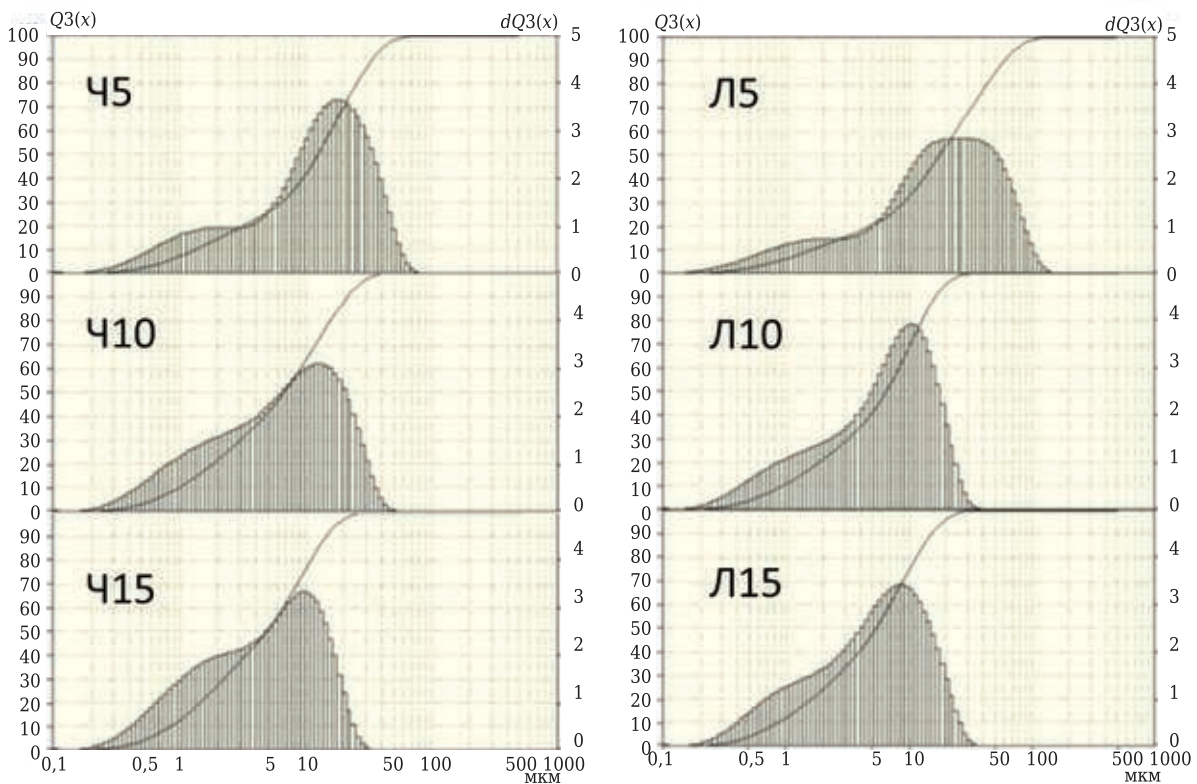


Рис. 3. Гистограммы распределения частиц образцов шлаков по размерам

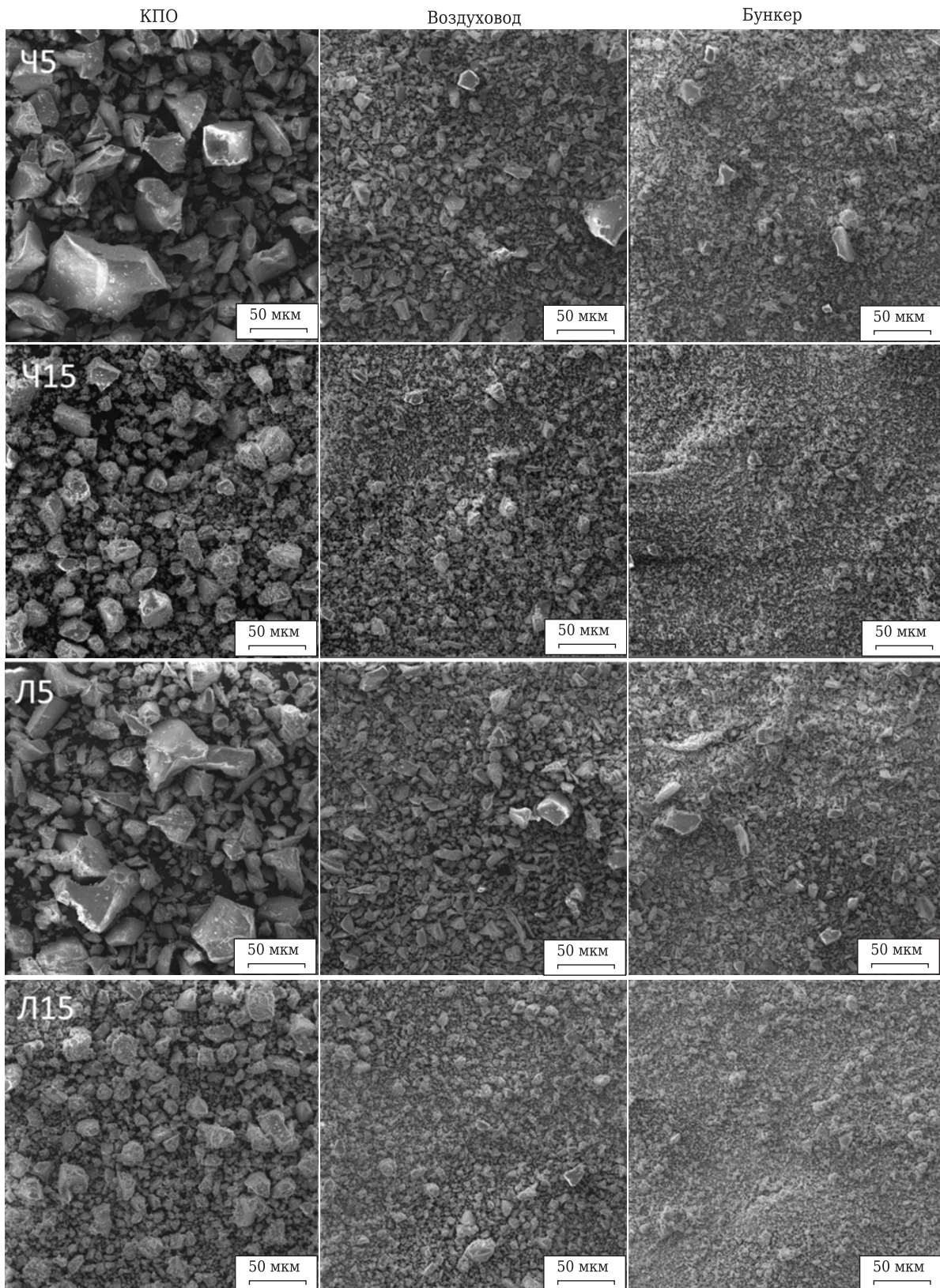


Рис. 4. Микрофотографии разных фракций материала образцов Ч5, Ч15, Л5 и Л15

Фракция, собираемая с воздухопроводов классификатора, представляет собой смесь дисперсных частиц с небольшим содержанием включений

размером 20–30 мкм. Материал, накапливающийся в бункере, представляет собой частицы размером преимущественно не более 20 мкм.

Наиболее дисперсные фракции для образцов Ч5 и Ч15 имеют значительные отличия, выражающиеся в присутствии на микрофотографиях крупных частиц, размер которых превышает 10 мкм.

Установлено, что увеличение времени помола от 5 до 15 мин приводит к смещению максимума распределения в сторону меньших размеров фракции, собираемой в бункере, от 10 до 2 мкм для образцов на основе шлака ПАО «Северсталь» (рис. 5).

При исследовании классифицированных образцов на основе шлака ПАО НЛМК была установлена зависимость смещения максимума распределения для наиболее мелкой фракции от 10 до 6 мкм при увеличении времени предварительного помола от 5 до 15 мин.

В составе материала, оставшегося в КПО, присутствует значительное количество частиц с размером менее 10 мкм. Наличие данных ча-

стиц подтверждается для двух рассматриваемых шлаков. Их присутствие может быть объяснено электростатическими силами притяжения, которые не позволяют мелким частицам двигаться в сторону бункера с потоком воздуха.

Установлено уменьшение среднего размера частиц различных фракций с увеличением времени обработки шлаков с применением ВЭГ-80 (табл. 6).

Таблица 6. Средний размер частиц классифицированных образцов

Образец	Средний размер частиц, мкм		
	КПО	воздухопровод	бункер
Л5	30,6	8,9	5,9
Л10	28,4	8,3	5,7
Л15	18,5	6,9	4,8
Ч5	23,5	7,8	5,1
Ч10	22,2	7,1	4,6
Ч15	17,9	8,0	4,6

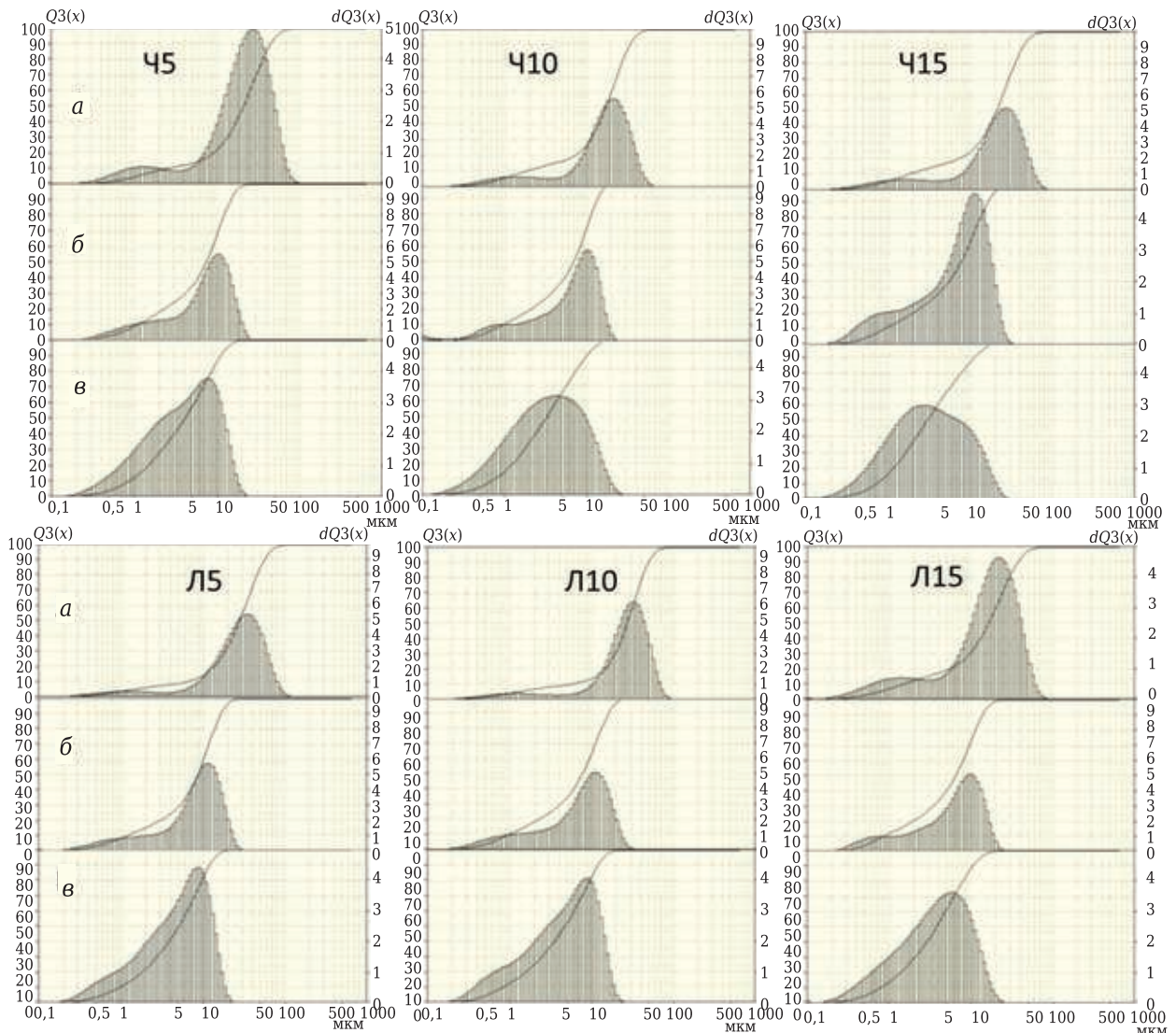


Рис. 5. Гистограммы распределения частиц по размерам образцов шлака: а — остаток КПО; б — воздухопровод; в — бункер

Таблица 7. Гранулометрический состав образцов после классификации

Образец	Место отбора	Количество частиц, об. %, диаметром, мкм						Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г
		< 2	< 6	< 9,5	<16	< 20	< 24	
Л5	Бункер	22	58	80	99	100	100	3,0
	Воздухопровод	15	32	55	90	95	100	2,3
	КПО	7	9	12	22	25	45	0,9
Л10	Бункер	22	58	80	99	100	100	3,4
	Воздухопровод	18	40	60	90	99	100	2,6
	КПО	8	10	12	24	32	45	1,0
Л15	Бункер	30	68	89	99	100	100	3,9
	Воздухопровод	22	48	70	95	99	100	3,0
	КПО	12	22	28	48	68	74	1,6
Ч5	Бункер	22	65	85	99	100	100	3,5
	Воздухопровод	20	42	64	92	99	100	2,5
	КПО	8	12	20	38	48	60	1,1
Ч10	Бункер	34	72	89	99	100	100	4,1
	Воздухопровод	20	44	64	89	99	100	3,1
	КПО	12	18	25	50	62	74	1,5
Ч15	Бункер	38	72	89	99	100	100	4,5
	Воздухопровод	20	44	64	89	99	100	2,8
	КПО	12	18	24	38	50	62	1,5

Таблица 8. Элементный состав различных фракций

Элемент	Содержание, ат. %	
	КПО	Фильтр
O	60,1	61,1
Na	0,4	0,3
Mg	5,8	5,4
Al	4,1	3,8
Si	11,8	11,0
S	0,5	0,5
K	0,2	0,2
Ca	16,2	17,3
Ti	0,4	0,3
Fe	0,2	-

При обработке исходного материала в течение 10–15 мин и воздушной классификации удается получить материал, в котором доля частиц с размером менее 9,5 мкм составляет 89 % (табл. 7).

На примере материала, полученного с применением шлака ПАО «Северсталь», был проведен элементный анализ фракций, извлеченных с КПО и из бункера (табл. 8). Установлено,

что рассматриваемые составляющие имеют сопоставимый элементный состав.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность получения импортозамещающих тонкодисперсных вяжущих материалов на основе доменных гранулированных шлаков. Установлено, что применение обработки шлака в ВЭГ-80 с последующей классификацией позволяет получить материал со средним размером частиц не более 10 мкм, что удовлетворяет требованиям, предъявляемым к микроцементам. Проведенные исследования гранулометрического состава показывают пригодность данной технологии для получения тонкодисперсных вяжущих материалов. Время обработки доменного гранулированного шлака оказывает принципиальное влияние на долю годной фракции, которая может быть получена при классификации.

### Библиографический список

1. **Алоян, Р. М.** Использование отходов теплоэнергетической промышленности Дальнего Востока в технологии строительных материалов: уч. пособие / Р. М. Алоян, С. В. Федосов, Л. А. Опарина, Н. И. Ярмолинская. — Хабаровск: изд-во Хабар. гос. техн. ун-та, 2000. — 96 с.
2. **Ступаченко, П. П.** Строительные материалы из отходов промышленности Дальнего Востока / П. П. Ступаченко. — Владивосток, 1988. — 173 с.
3. **Turner, L. K.** Carbon dioxide equivalent (CO<sub>2</sub>-e) emissions: a comparison between geopolymer and OPC cement concrete / L. K. Turner, F. G. Collins // Constr. Build. Mater. — 2013. — Vol. 25. — P. 125–130.
4. **Kajaste, R.** Cement industry greenhouse gas emissions — management options and abatement cost / R. Kajaste, M. Hurme // Journal of Cleaner Production. — 2016. — Vol. 112. — P. 4041–4052.
5. **Humbert, P.** Clinker-free CO<sub>2</sub> cured steel slag based binder: optimal conditions and potential applications / P.

- Humbert, J. Castro-Gomes, H. Savastano // Constr. Build. Mater. — 2019. — Vol. 210. — P. 413–421.
6. **Wang, S.-D.** Hydration products of alkali activated slag cement / S.-D. Wang, K. Scrivenera // Cement and Concrete Research. — 1995. — Vol. 25. — P. 561–571.
7. **Puertas, F.** A model for the C–A–S–H gel formed in alkali-activated slag cements / F. Puertas, M. Palacios, H. Manzano // J. Eur. Ceram. Soc. — 2011. — Vol. 31. — P. 2043–2056.
8. **Yan, X.** Evaluation of sulfate resistance of slag contained concrete under steam curing / X. Yan, L. Jiang, M. Guo // Const. Build. Mat. — 2019. — Vol. 195. — P. 231–237.
9. **Gruyaert, E.** Investigation of the influence of blast-furnace slag on the resistance of concrete against organic acid or sulphate attack by means of accelerated degradation tests / E. Gruyaert, P. Van den Heede, M. Maes // Cement and Concrete Research. — 2012. — Vol. 42, № 1. — P. 173–185.

10. **Zhu, H.** Insights to the sulfate resistance and microstructures of alkali-activated metakaolin/slag pastes / *H. Zhu, G. Liang, H. Li* // *Applied Clay Science*. — 2021. — Vol. 202.

11. **Rashad, A.** Behavior of alkali-activated slag pastes blended with waste rubber powder under the effect of freeze/thaw cycles and severe sulfate attack / *A. Rashad, D. Sadek* // *Const. and Build. Mat.* — 2020. — Vol. 265. — Article № 120716.

12. **Liu, Y.** Preparation of sustainable and green cement-based composite binders with high-volume steel slag powder and ultrafine blast furnace slag powder / *Y. Liu, Z. Zhang, G. Hou* // *Journal of Cleaner Production*. — 2020. — Article № 125133.

13. **Celik, I.** The effects of particle size distribution and surface area upon cement strength development / *I. Celik* // *Powder Technology*. — 2009. — Vol. 188, № 3. — P. 272–276.

14. **Панченко, А. И.** Особо тонкодисперсное минеральное вяжущее «Микродур»: свойства, технология

и перспективы использования / *А. И. Панченко, И. Я. Харченко* // *Строительные материалы*. — 2005. — № 10. — С. 76–78.

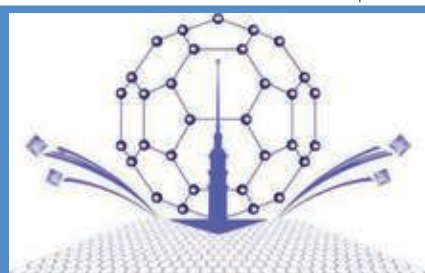
15. **Wang, K.** Effects of curing temperature and NaOH addition on hydration and strength development of clinker-free CKD-fly ash binders / *K. Wang, S. Shah, A. Mishulovich* // *Cement and Concrete Research*. — 2004. — Vol. 34, № 2. — P. 299–309.

16. **Хайдаров, Б. Б.** Исследование минеральных гидравлических вяжущих на основе системы шлак – цемент, полученных с применением вихревой электромагнитной гомогенизации / *Б. Б. Хайдаров, Д. С. Суворов, Д. В. Лысов* [и др.] // *Новые огнеупоры*. — 2021. — № 2. — С. 45–50. ■

Получено 02.02.21

© Б. Б. Хайдаров, Д. С. Суворов, Д. В. Лысов, А. К. Абрамов, Г. Г. Лучникова, Т. Б. Хайдаров, Д. В. Кузнецов, А. В. Бычков, И. Н. Бурмистров, С. Л. Мамулат, 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», Москва, Россия  
Петербургский институт ядерной физики  
имени Б. П. Константинова, Россия  
Санкт-Петербургский государственный  
технологический институт  
(технический университет), Россия

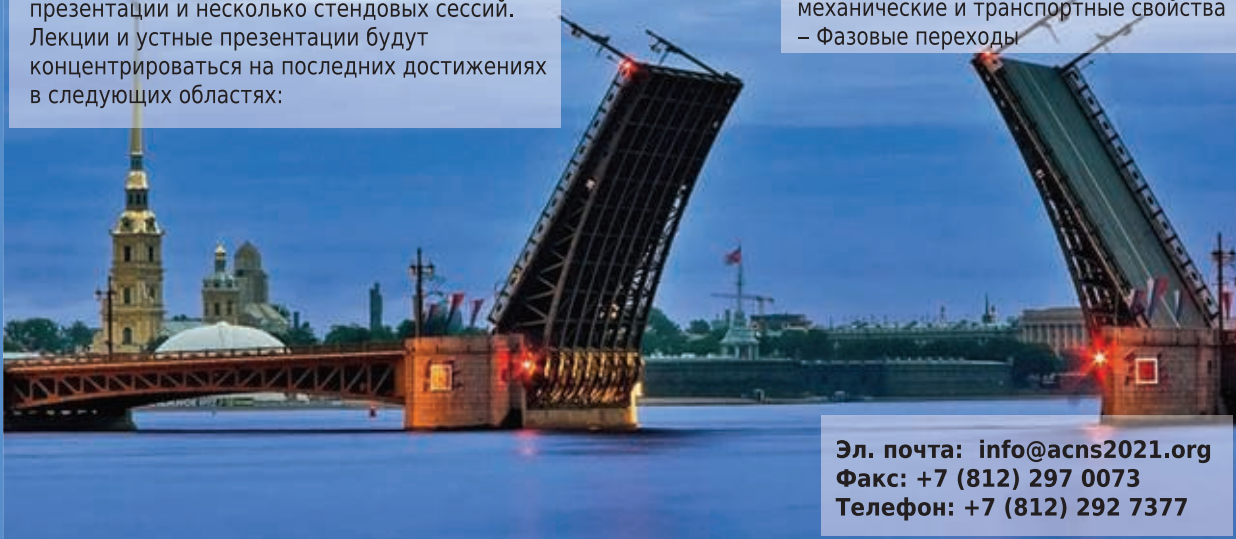
Программа традиционно будет включать лекции приглашенных спикеров, устные презентации и несколько стендовых сессий. Лекции и устные презентации будут концентрироваться на последних достижениях в следующих областях:

### Материалы:

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

### 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 (✉), к. т. н. М. А. Волосова, к. т. н. М. Ю. Фёдоров

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

УДК 666.3:546.28'171]:621.914.22

## СИЛОВОЙ АНАЛИЗ НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ $Al_2O_3$ -TiC-КЕРАМИКИ С ПОКРЫТИЯМИ AlN И TiN

С использованием методологии компьютерной инженерии установлены закономерности напряженно-деформированного состояния поверхностного слоя  $Al_2O_3$ -TiC-керамики с покрытиями AlN и TiN под действием силовой нагрузки. Определены особенности влияния покрытий AlN и TiN на характер изменения интенсивности напряжений в поверхностях структурных элементов, формирующих поверхностный слой  $Al_2O_3$ -TiC-керамики. Выявлено образование микроструктурных концентраторов напряжений на границе покрытий AlN и TiN с исходной керамикой.

**Ключевые слова:** компьютерная инженерия,  $Al_2O_3$ -TiC-керамика, поверхностный слой (ПС), покрытия AlN и TiN, напряженно-деформированное состояние, интенсивность напряжений, концентратор напряжений, дефект.

### ВВЕДЕНИЕ

Обработка заготовок из  $Al_2O_3$ -TiC-керамики шлифованием сопровождается образованием в поверхностном слое (ПС) многочисленных дефектов, инициирующих процессы разрушения керамики при эксплуатации изделий [1, 2]. Выявленная природа формирования дефектного ПС при шлифовании определяет необходимость существенного усложнения технологического процесса изготовления высококачественных керамических деталей и инструментов [3]. В частности, создание бездефектного ПС на керамике достигается операциями доводки и полирования поверхностей на специальных высокоточных станках с поэтапным уменьшением зернистости алмазной пасты [4]. Однако эти операции имеют существенные ограничения по обработке сложнопрофильных поверхностей и значительно увеличивают трудозатраты на изготовление.

Альтернативным вариантом решения проблемы дефектного ПС на керамике после шлифования является метод залечивания дефектов (defect healing), ориентированный на уменьшение концентрации технологических дефектов и улучшение функциональных свойств за счет

использования физико-химических эффектов [5–9]. Для залечивания открытых поверхностных дефектов рекомендуется наносить покрытие на рабочие поверхности деталей и инструментов на заключительном этапе их изготовления [10]. Механизм залечивания этих дефектов основан на заполнении их открытых полостей осаждаемым материалом, причем оптимальные условия для действия этого механизма создаются с учетом степени дефектности исходного ПС за счет управления режимами нанесения покрытия [11].

Наиболее перспективными для залечивания поверхностных дефектов керамики являются одно- и многослойные покрытия на основе системы Ti-Al-N, обладающие благоприятным комплексом показателей прочности, твердости, химической инертности и ударной стойкости [12–14]. Однако на этапе проектирования залечивания поверхностных дефектов важно оценить степень влияния этого нового структурного элемента на напряженно-деформированное состояние ПС керамики [15]. В настоящее время данные, позволяющие выполнить этот анализ, отсутствуют. В этой связи предложено использовать методологию компьютерной инженерии ПС керамики, которую ранее успешно применяли для исследования напряженно-деформированного состояния ПС шлифованной керамики [16].

Цель работы — адаптировать ранее созданную методику компьютерной инженерии ПС шлифованной керамики для решения задачи залечивания поверхностных дефектов и апробировать ее при силовом анализе



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

напряженно-деформированного состояния ПС  $Al_2O_3$ -TiC-керамики с покрытиями AlN и TiN. В последующих статьях будут представлены результаты теплового и комбинированного анализов. Авторы рассматривают эти результаты как очередной этап в создании интегрированной компьютерной инженерии высокоплотных керамических материалов.

**МЕТОДИКА ЧИСЛЕННЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ**

Силовой анализ напряженно-деформированного состояния ПС  $Al_2O_3$ -TiC-керамики с покрытиями AlN и TiN выполнен с использованием усовершенствованной методики компьютерной инженерии ПС керамики. Для проведения численных экспериментов использовали расчетную схему № 1 (рис. 1) и автоматизированную систему термочностных расчетов KS-SL v.1.0 [16]. Расчетная схема представлена в виде конструкции, состоящей из зерна круглой формы радиусом  $r$  3 мкм, межзеренной фазы толщиной  $\delta_f = 0,06$  мкм, матрицы и покрытия толщиной 2 мкм. Эту конструкцию нагружали сосредоточенной силой ( $F = 0,02$  Н,  $\beta = 45^\circ$ ) и распределенной силовой нагрузкой  $P = 5 \cdot 10^8$  Па. Исследовали характер изменения интенсивности напряжений  $\sigma_i$  в структурных элементах, образующих ПС  $Al_2O_3$ -TiC-керамики с покрытиями AlN и TiN четырех систем: № 1 —  $Al_2O_3$  (зерно) – MgO (межзеренная фаза) –  $Al_2O_3$  (матрица) – AlN (покрытие); № 2 — TiC-MgO- $Al_2O_3$ -AlN; № 3 —  $Al_2O_3$ -MgO- $Al_2O_3$ -TiN; № 4 — TiC-MgO- $Al_2O_3$ -TiN. Свойства соединений, образующих эти системы, приведены в таблице.

Для сравнительной оценки  $\sigma_i$  использовали метод контрольных точек (КТ) [17]. Выделенные КТ располагались в поверхности: зерна, примыкающей к межзеренной фазе (поверхность C1 — КТ1-КТ18), межзеренной фазы, примыкающей к зерну (поверхность C2 — КТ19-КТ34), межзеренной фазы, примыкающей к матрице (поверхность C3 — КТ35-КТ50), матрицы, примыкающей к межзеренной фазе (поверхность C4 — КТ51-КТ66), в поверхностях зерна, межзеренной фазы и матрицы, примыкающих к слою покрытия (поверхность C5 — КТ67-КТ82), в поверхности слоя покрытия, примыкающего к зерну, межзеренной фазе и матрице (поверхность C6 — КТ83-КТ98).

По результатам расчетов определяли следующие статистические характеристики для  $\sigma_i$ :

Соединение	Плотность $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	Модуль упругости $E$ , ГПа	Коэффициент Пуассона $\mu$	ТКЛР (20-1500 °C) $\alpha \cdot 10^{-6}$ 1/град
$Al_2O_3$	4,0	380	0,24	8,5
TiC	4,9	484	0,22	7,95
MgO	3,4	315	0,18	13,4
AlN	3,26	340	0,20	6,5
TiN	5,44	440	0,25	9,3

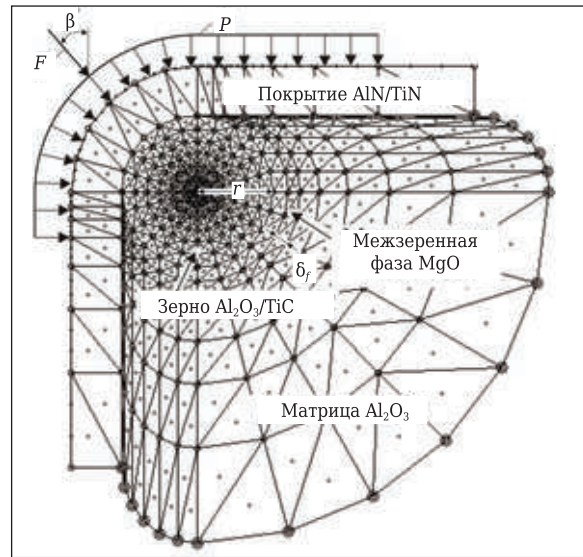


Рис. 1. Расчетная схема

КТ каждой поверхности: наименьшие  $\sigma_{\min}$ , наибольшие  $\sigma_{\max}$ , средние  $\sigma_{\text{ср}}$  и стандартное отклонение  $s$  для  $\sigma_i$ . Статистический анализ данных выполняли с использованием программного комплекса Statistica.

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

Деформация ПС керамики с покрытием всех систем под действием силовой нагрузки происходит в результате вдавливания локального поверхностного объема конструкции. В качестве примера на рис. 2, а показана схема деформации керамики системы № 2. Видно, что наибольшие горизонтальные  $u$  и вертикальные  $v$  перемещения имеет покрытие в точке 0 (точка приложения сосредоточенной силы), которая перемещается по стрелке в точку 0<sup>1</sup>, причем значения  $u$  и  $v$  для выделенных КТ уменьшаются при увеличении расстояния между ними и точкой 0. Результаты расчетов  $u$  и  $v$  для одинаковых КТ в ПС керамики с покрытием разных систем существенно различаются. Установлено, что поля  $\sigma_i$ , сформировавшиеся в ПС керамики с покрытием четырех систем под действием силовой нагрузки, характеризуются наибольшими значениями в покрытии и в локальном объеме зерна, находящемся на траектории действия сосредоточенной силы (рис. 2, б).

Характер изменения  $\sigma_i$  в разных поверхностях ПС керамики с покрытием четырех систем под действием силовой нагрузки показан на рис. 3. Графики для поверхностей C1-C4 (см. рис. 3, а-г) характеризуются кривыми сглаженной формы, а в центральной части кривых для поверхностей C5 и C6 (см. рис. 3, д, е) присутствуют пиковые значения  $\sigma_i$ . Связь систем № 1-4 характеризуется высоким коэффициентом корреляции (0,99) для  $\sigma_i$ .

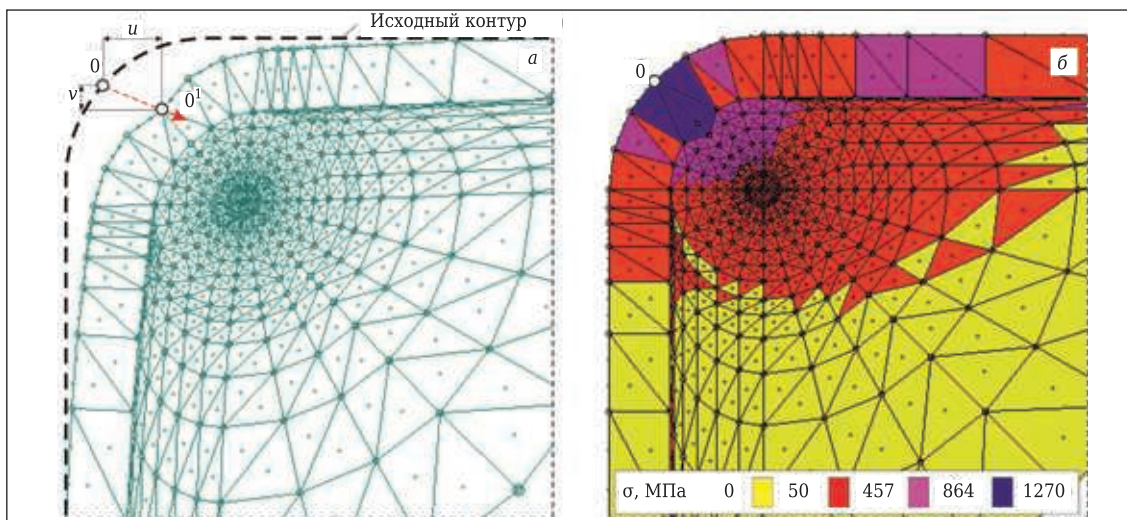


Рис. 2. Схема деформации и поле  $\sigma_i$  в ПС  $Al_2O_3$ -TiC-керамики с покрытием системы № 2 под действием силовой нагрузки

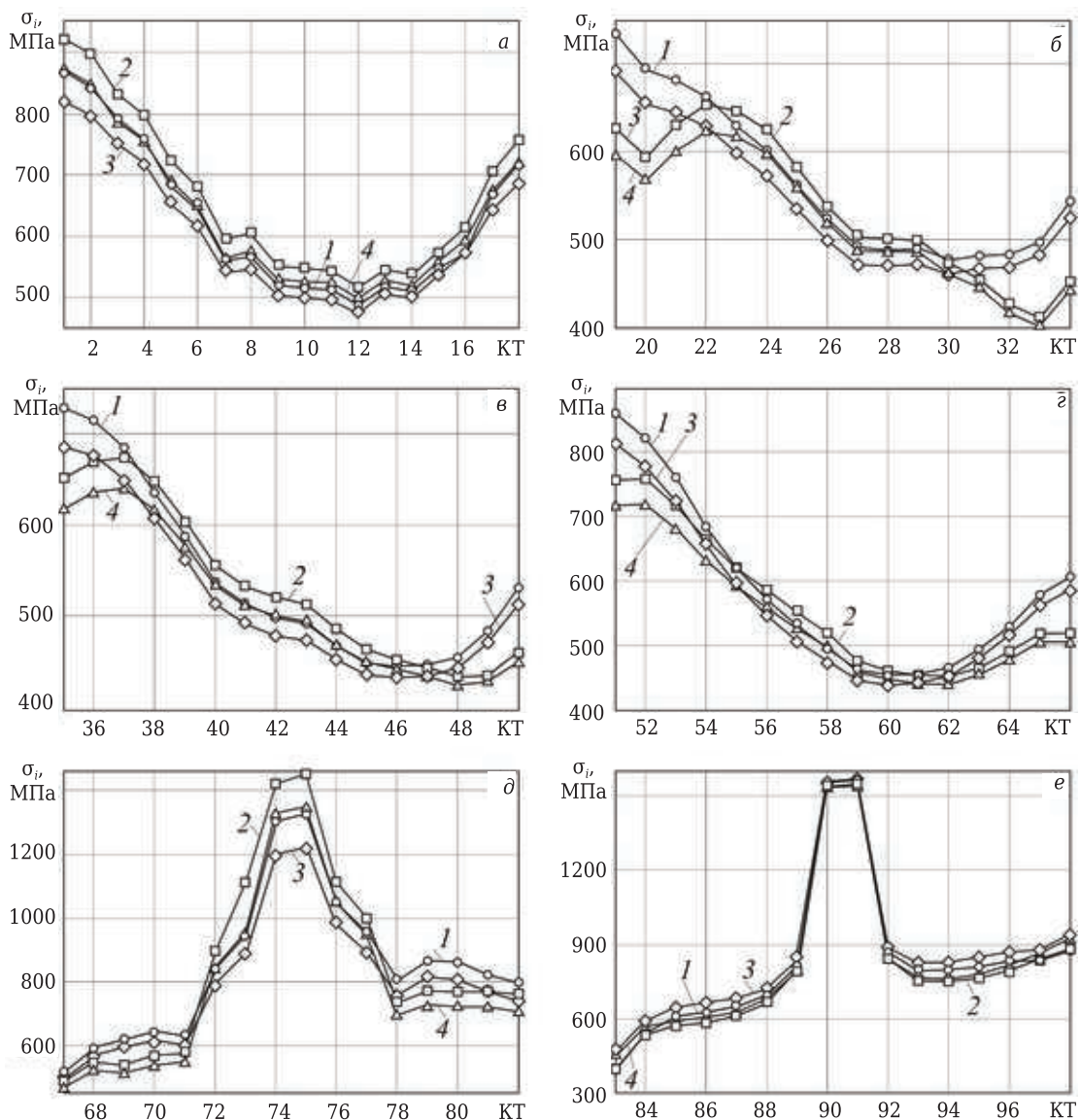


Рис. 3. Характер изменения  $\sigma_i$  в поверхностях C1 (а), C2 (б), C3 (в), C4 (г), C5 (д) и C6 (е) керамики с покрытием систем № 1-4 (1-4) под действием силовой нагрузки

Кривые изменения  $\sigma_i$  в КТ поверхности С1 ПС керамики с покрытием систем № 1–4 показаны на рис. 3, а. Видно, что они имеют два характерных участка. На участке КТ1–КТ12  $\sigma_i$  уменьшаются, а на участке КТ12–КТ18 увеличиваются. Установлено, что в поверхности С1 ПС керамики системы № 1  $\sigma_i$  изменяется от 488 ( $\sigma_{\text{мин}}$ ) до 869 МПа ( $\sigma_{\text{макс}}$ ) при  $\Delta\sigma_i = 381$  МПа и  $M_e = 568$  МПа, системы № 2 — от 516 до 921 МПа при  $\Delta\sigma_i = 405$  МПа и  $M_e = 606,5$  МПа, системы № 3 — от 471 до 816 МПа при  $\Delta\sigma_i = 345$  МПа и  $M_e = 555$  МПа, системы № 4 — от 499 до 872 МПа при  $\Delta\sigma_i = 373$  МПа и  $M_e = 585$  МПа. Наибольшими значениями  $\Delta\sigma_i$  и  $M_e$  характеризуется система № 2, наименьшими — система № 3.

Характер изменения  $\sigma_i$  в КТ поверхности С2 ПС керамики с покрытием систем № 1–4 показан на рис. 3, б. Видно, что на графике имеются две пары однотипных кривых сглаженной формы: первая для систем № 1, 3, вторая для систем № 2, 4. Особенность кривых для систем № 1, 3 — наибольшая  $\sigma_i$  в КТ19 и наименьшая в КТ30, а для систем № 2, 4 — наибольшая  $\sigma_i$  в КТ22 и наименьшая в КТ33. В поверхности С2 ПС керамики системы № 1  $\sigma_i$  изменяется от 477 до 732 МПа при  $\Delta\sigma_i = 255$  МПа и  $M_e = 534$  МПа, системы № 2 — от 413 до 655 МПа при  $\Delta\sigma_i = 242$  МПа и  $M_e = 523$  МПа, системы № 3 — от 462 до 691 МПа при  $\Delta\sigma_i = 229$  МПа и  $M_e = 513$  МПа, системы № 4 — от 403 до 623 МПа при  $\Delta\sigma_i = 220$  МПа и  $M_e = 503$  МПа. Наибольшими значениями  $\Delta\sigma_i$  и  $M_e$  характеризуется система № 1, наименьшими — система № 4.

Характер изменения  $\sigma_i$  в КТ поверхности С3 ПС керамики с покрытием четырех систем показан на рис. 3, в. Для кривых систем № 1, 3 наибольшая  $\sigma_i$  зафиксирована в КТ35, наименьшая — в КТ46; для систем № 2, 4 наибольшая  $\sigma_i$  — в КТ37, наименьшая — в КТ48. В поверхности С3 ПС керамики системы № 1  $\sigma_i$  изменяется в диапазоне от 448 до 728 МПа при  $\Delta\sigma_i = 280$  МПа и  $M_e = 508$  МПа, системы № 2 — от 436 до 676 МПа при  $\Delta\sigma_i = 240$  МПа и  $M_e = 519,5$  МПа, системы № 3 — от 435 до 686 МПа при  $\Delta\sigma_i = 251$  МПа и  $M_e = 486,5$  МПа, системы № 4 — от 427 до 641 МПа при  $\Delta\sigma_i = 214$  МПа и  $M_e = 499,5$  МПа. Наибольшими значениями  $\Delta\sigma_i$  и  $M_e$  характеризуются системы № 1 и 2, наименьшими — системы № 4 и 3.

Характер изменения  $\sigma_i$  в КТ поверхности С4 ПС керамики с покрытием систем № 1–4 показан на рис. 3, г. Наибольшая  $\sigma_i$  для систем № 1, 3 и 2, 4 зафиксирована в КТ51 и КТ52, наименьшая  $\sigma_i$  для систем № 1, 3 и 2, 4 — в КТ60 и КТ62 соответственно. В поверхности С4 ПС керамики системы № 1  $\sigma_i$  изменяется от 453 до 861 МПа при  $\Delta\sigma_i = 408$  МПа и  $M_e = 551$  МПа, системы № 2 — от 452 до 759 МПа при  $\Delta\sigma_i = 307$  МПа и  $M_e = 519,5$  МПа, системы № 3 — от 437 до 813 МПа при  $\Delta\sigma_i = 376$  МПа и  $M_e = 531$  МПа, системы № 4 — от 439 до 719 МПа при  $\Delta\sigma_i = 280$  МПа и

$M_e = 505,5$  МПа. Наибольшими значениями  $\Delta\sigma_i$  и  $M_e$  характеризуется система № 1, наименьшими — система № 4.

Характер изменения  $\sigma_i$  в КТ поверхности С5 ПС керамики с покрытием систем № 1–4 показан на рис. 3, д. Видно, что кривые имеют одинаковую форму, причем на центральном участке значения  $\sigma_i$  сначала резко увеличиваются до максимальных значений в КТ74–КТ75, а затем уменьшаются, что свидетельствует о формировании структурных концентраторов напряжений. На периферийных участках (КТ67–КТ71 и КТ78–КТ82)  $\sigma_i$  имеют достаточно стабильные значения. Установлено, что в поверхности С5 ПС керамики системы № 1  $\sigma_i$  изменяется от 512 до 1323 МПа при  $\Delta\sigma_i = 811$  МПа и  $M_e = 831,5$  МПа, в системе № 2 — от 482 до 1447 МПа при  $\Delta\sigma_i = 965$  МПа и  $M_e = 763,5$  МПа, в системе № 3 — от 499 до 1222 МПа при  $\Delta\sigma_i = 723$  МПа и  $M_e = 786$  МПа, в системе № 4 — от 469 до 1349 МПа при  $\Delta\sigma_i = 880$  МПа и  $M_e = 721,5$  МПа. Наибольшими значениями  $\Delta\sigma_i$  и  $M_e$  характеризуются системы № 2 и 1, наименьшими — системы № 3 и 4.

Характер изменения  $\sigma_i$  в КТ поверхности С6 ПС керамики с покрытием четырех систем показан на рис. 3, е. Видно, что кривые однотипной формы свидетельствуют об образовании наибольшей  $\sigma_i$  на их центральном участке в КТ90 и КТ91, что также свидетельствует о формировании структурных концентраторов напряжений. В поверхности С6 керамики системы № 1  $\sigma_i$  изменяется в диапазоне от 399 до 1570 МПа при  $\Delta\sigma_i = 1171$  МПа и  $M_e = 810,5$  МПа, системы № 2 — от 393 до 1544 МПа при  $\Delta\sigma_i = 1151$  МПа и  $M_e = 761$  МПа, системы № 3 — от 466 до 1572 МПа при  $\Delta\sigma_i = 1106$  МПа и  $M_e = 834,5$  МПа, системы № 4 — от 454 до 1545 МПа при  $\Delta\sigma_i = 1091$  МПа и  $M_e = 781,5$  МПа. Наибольшими значениями  $\Delta\sigma_i$  и  $M_e$  характеризуются системы № 1 и 3, наименьшими — системы № 4 и 2.

Гистограммы распределения  $\sigma_i$  в КТ поверхности С1–С6 ПС керамики с покрытием систем № 1–4 под действием сосредоточенной и распределенной сил показаны на рис. 4. Видно, что значения  $\sigma_i$  во всех поверхностях можно считать нормально распределенными, однако значения статистических характеристик для разных систем существенно различаются.

Распределение  $\sigma_i$  в КТ поверхностей С1–С6 ПС керамики с покрытием системы № 1 показано на рис. 4, а. Установлено, что в поверхности С1  $\sigma_{\text{ср}} = 627,1$  МПа при  $s = 123,8$ , в поверхности С2  $\sigma_{\text{ср}} = 564,9$  МПа при  $s = 88,5$ , в поверхности С3  $\sigma_{\text{ср}} = 543,9$  МПа при  $s = 97,3$ , в поверхности С4  $\sigma_{\text{ср}} = 587,1$  МПа при  $s = 131,9$ , в поверхности С5  $\sigma_{\text{ср}} = 845,7$  МПа при  $s = 233,8$ , в поверхности С6  $\sigma_{\text{ср}} = 834,9$  МПа при  $s = 314,9$ . Наибольшими значениями  $\sigma_{\text{ср}}$  и  $s$  в системе № 1 характеризуются поверхности С5 и С6, наименьшими — поверхности С3 и С2 соответственно.

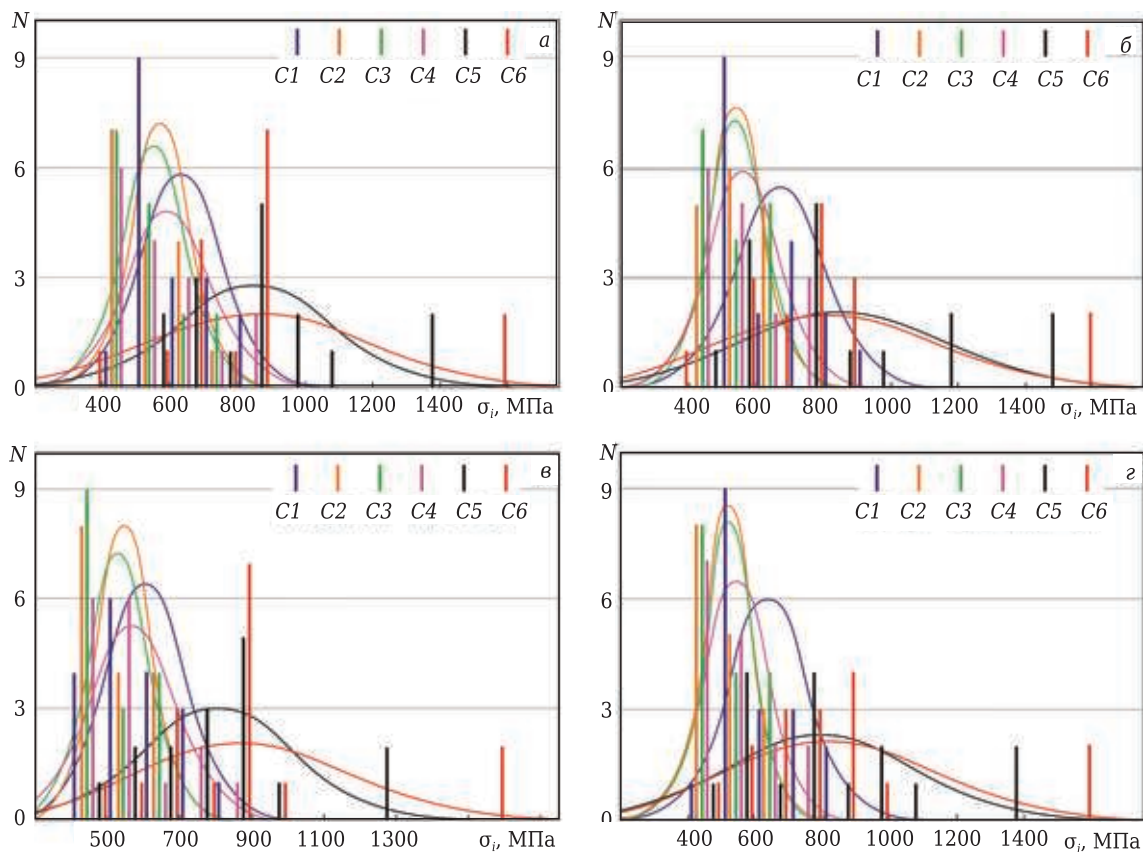


Рис. 4. Гистограммы распределения  $\sigma_i$  в КТ поверхностей C1–C6  $\text{Al}_2\text{O}_3$ –TiC-керамики с покрытием систем № 1–4 (а–г) под действием силовой нагрузки

Распределение  $\sigma_i$  в КТ поверхностей C1–C6 ПС керамики с покрытием системы № 2 показано на рис. 4, б. Установлено, что в поверхности C1  $\sigma_{cp} = 662,3$  МПа при  $s = 131,3$ , в поверхности C2  $\sigma_{cp} = 540,6$  МПа при  $s = 83,3$ , в поверхности C3  $\sigma_{cp} = 536,8$  МПа при  $s = 88,2$ , в поверхности C4  $\sigma_{cp} = 563,6$  МПа при  $s = 108,6$ , в поверхности C5  $\sigma_{cp} = 839,1$  МПа при  $s = 303,5$ , в поверхности C6  $\sigma_{cp} = 802,8$  МПа при  $s = 316,8$ . Наибольшими значениями  $\sigma_{cp}$  и  $s$  в системе № 2 характеризуются поверхности C5 и C6, наименьшими — поверхности C3 и C2.

Распределение  $\sigma_i$  в КТ поверхностей C1–C6 ПС керамики с покрытием системы № 3 показано на рис. 4, в. Установлено, что в поверхности C1  $\sigma_{cp}$  составляет 600,1 МПа при  $s = 111,7$ , в поверхности C2  $\sigma_{cp} = 540,8$  МПа при  $s = 79,4$ , в поверхности C3  $\sigma_{cp} = 521,3$  МПа при  $s = 87,7$ , в поверхности C4  $\sigma_{cp} = 562,4$  МПа при  $s = 121,1$ , в поверхности C5  $\sigma_{cp} = 797,8$  МПа и  $s = 208,4$ , в поверхности C6  $\sigma_{cp} = 868,5$  МПа при  $s = 300,4$ . Наибольшими значениями  $\sigma_{cp}$  и  $s$  в системе № 3 характеризуется поверхность C6, наименьшими — поверхности C3 и C2.

Распределение  $\sigma_i$  в КТ поверхностей C1–C6 ПС керамики с покрытием системы № 4 показано на рис. 4, г. Установлено, что в поверхности C1  $\sigma_{cp}$  составляет 634,7 МПа при  $s = 120,2$ , в поверхности C2  $\sigma_{cp} = 519,4$  МПа при  $s = 75,0$ ,

в поверхности C3  $\sigma_{cp} = 515,6$  МПа при  $s = 78,8$ , в поверхности C4  $\sigma_{cp} = 540,8$  МПа при  $s = 98,6$ , в поверхности C5  $\sigma_{cp} = 789,7$  МПа при  $s = 273,7$ , в поверхности C6  $\sigma_{cp} = 827,7$  МПа при  $s = 305,5$ . Наибольшими значениями  $\sigma_{cp}$  и  $s$  в системе № 4 характеризуется поверхность C6, наименьшими — поверхности C3 и C2.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием усовершенствованной методики компьютерной инженерии ПС керамики проведен силовой анализ напряженно-деформированного состояния ПС  $\text{Al}_2\text{O}_3$ –TiC-керамики с покрытиями AlN и TiN. Установлено, что под действием сосредоточенной силы и распределенной силовой нагрузки происходит локальное вдавливание покрытий AlN и TiN в керамику, причем наибольшие деформации и напряжения зафиксированы в точке приложения сосредоточенной силы.

Установлено влияние покрытий AlN и TiN на характер изменения  $\sigma_i$  в поверхностях C1–C6, формирующих ПС  $\text{Al}_2\text{O}_3$ –TiC-керамики. Результаты моделирования показывают, что наиболее благоприятное напряженно-деформированное состояние под действием силовой нагрузки формируется в ПС керамики с покрытием системы № 4. Для этой системы фиксировали наименьшие значения показателей  $\sigma_{max}$ ,  $\Delta\sigma_i$ ,  $M_e$ ,  $\sigma_{cp}$  и  $s$

в поверхностях C2, C3, C4 и C6. В поверхностях C1 и C5 наименьшие значения аналогичных показателей зафиксированы в ПС керамики системы № 3. Наименее благоприятное напряженно-деформированное состояние ПС под действием силовой нагрузки создается в ПС керамики системы № 1, что подтверждается наибольшими значениями основных показателей  $\sigma_{\max}$ ,  $\Delta\sigma_i$ ,  $M_e$ ,  $\sigma_{\text{ср}}$  и  $s$  в поверхностях C2, C3, C4 и C6. В поверхностях C1 и C5 наибольшие значения аналогич-

ных показателей отмечены у керамики системы № 2. Выявлено также образование микроструктурных концентраторов напряжений на границе покрытий AlN и TiN с исходной керамикой.

\*\*\*

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

### Библиографический список

1. **Kuzin, V. V.** Correlation of diamond grinding regimes with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC ceramic surface condition / V. V. Kuzin, S. Yu. Fedorov // Refract. Ind. Ceram. — 2017. — Vol. 57, № 5. — P. 520–525.

**Кузин, В. В.** Взаимосвязь режимов алмазного шлифования с состоянием поверхности Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC-керамики / В. В. Кузин, С. Ю. Фёдоров // Новые огнеупоры. — 2016. — № 9. — С. 63–68.

2. **Kuzin, V. V.** Features of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC-ceramic specimen edge morphology formation during diamond grinding / V. V. Kuzin, S. Yu. Fedorov, S. N. Grigor'ev // Refract. Ind. Ceram. — 2017. — Vol. 58, № 3. — P. 319–323.

**Кузин, В. В.** Закономерности формирования морфологии кромок образцов Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC-керамики при алмазном шлифовании / В. В. Кузин, С. Ю. Фёдоров, С. Н. Григорьев // Новые огнеупоры. — 2017. — № 5. — С. 63–67.

3. **Kuzin, Valery V.** A new generation of ceramic tools / Valery V. Kuzin, Sergey N. Grigor'ev, David R. Burton [et al.] // Proc. of the 10th International Conference on Manufacturing Research — ICMR 2012. — 2012. — P. 523–528.

4. **Бахарев, В. П.** Основы проектирования и управления процессами финишной обработки керамических и композиционных материалов / В. П. Бахарев. — Иваново : Иван. гос. ун-т, 2009. — 240 с.

5. **Greil, Peter.** Generic principles of crack-healing ceramics / Peter Greil // J. Adv. Ceram. — 2012. — Vol. 1, № 4. — P. 249–267.

6. **Lee, S. K.** Crack-healing behaviour of mullite/SiC/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites and its application to the structural integrity of machined components / S. K. Lee, M. Ono, W. Nakao [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2005. — Vol. 25, № 15. — P. 3495–3502.

7. **Nakao, W.** Critical crack-healing condition for SiC whisker reinforced alumina under stress / W. Nakao, M. Ono, S. K. Lee [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2005. — Vol. 25, № 16. — P. 3649–3655.

8. **Ando, K.** Crack-healing behavior of structural ceramics under constant and cyclic stress at elevated temperature / K. Ando, K. Furusawa, K. Takahashi [et al.] // J. Ceram. Soc. Jpn. — 2002. — Vol. 110, № 1284. — P. 741–747.

9. **Ando, K.** Crackhealing behavior of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC ceramics under cyclic stress and resultant fatigue strength at the healing temperature / K. Ando, K. Takahashi, S. Nakayama [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. — 2002. — Vol. 85, № 9. — P. 2268–2272.

10. **Kuzin, V. V.** Tooling for high-speed cutting / V. V. Kuzin, S. I. Dos'ko, V. F. Popov [et al.] // Russian Engineering Research. — 2005. — Vol. 25, № 9. — P. 20–25.

**Кузин, В. В.** Инструментальное обеспечение высокоскоростной обработки резанием / В. В. Кузин, С. Ю. Фёдоров, М. Ю. Фёдоров [и др.] // Вестник машиностроения. — 2005. — № 9. — С. 46–50.

11. **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.

**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.

12. **Abd El-Rahman, A. M.** Synthesis and annealing effects on the properties of nanostructured Ti-Al-V-N coatings deposited by plasma enhanced magnetron sputtering / A. M. Abd El-Rahman // Mater. Chem. Phys. — 2015. — Vol. 149. — P. 179–187.

13. **Metel, A.** Synthesis of aluminum nitride coatings assisted by fast argon atoms in a magnetron sputtering system with a separate input of argon and nitrogen / A. Metel, S. Grigoriev, M. Volosova [et al.] // Surface & Coatings Technology. — 2020. — Vol. 398. — Article № 126078.

14. **Суджанская, И. В.** Свойства AlN-покрытия, полученного вакуумно-дуговым методом на кремнии / И. В. Суджанская, Д. А. Колесников, В. М. Береснев [и др.] // Вопросы атомной науки и техники. Серия «Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники». — 2011. — № 6 (76). — С. 145–148.

15. **Kuzin, V. V.** The stressed state of the boundary between ceramic and a coating under the effect of power loads / V. V. Kuzin, M. Y. Fedorov // Refract. Ind. Ceram. — 2016. — Vol. 57, № 2. — P. 192–198.

**Кузин, В. В.** Напряженное состояние границы между керамикой и покрытием под действием силовых нагрузок / В. В. Кузин, М. Ю. Фёдоров // Новые огнеупоры. — 2016. — № 4. — С. 38–44.

16. **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. **Kuzin, V.** Method of investigation of the stress-strain state of surface layer of machine elements from a sintered nonuniform material / V. Kuzin, S. Grigoriev // Applied Mechanics and Materials. — 2014. — Vol. 486. — P. 32–35. ■

Получено 03.06.21

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

**В. В. Кочетов**, к. т. н. **А. Б. Гольцов**, д. т. н. **К. И. Логачёв** (✉),  
д. т. н. **О. А. Аверкова**, к. т. н. **В. М. Киреев**  
ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический  
университет имени В. Г. Шухова», Белгород, Россия

УДК 621.928.9: 62-784.431

## ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИНАМИКИ ПЫЛИ В РОТАЦИОННОМ ПЫЛЕУЛОВИТЕЛЕ С РЕГУЛИРУЕМЫМ РАСХОДОМ ВОЗДУХА

Разработан ротационный пылеуловитель, работающий по принципу центробежного сепаратора. Особенностью его конструкции является наличие байпасного рециркуляционного канала очищенного воздуха с регулятором расхода, двух выходных патрубков с раскручивателями потока в виде спиралевидных каналов. Выполнен расчет движения пылевых частиц плотностью  $3000 \text{ кг/м}^3$  и диаметром от 1 до 100 мкм. Проведены исследования по повышению эффективности работы аппарата при помощи центрального композиционного плана и установлению рациональных конструктивно-режимных параметров смесителя рециркуляционного и очищаемого воздуха.

**Ключевые слова:** ротационный пылеуловитель, эффективность очистки, медианный диаметр частиц, регулируемый расход, производительность пылеуловителя, пылевоздушный поток.

### ВВЕДЕНИЕ

**Д**ля обеспыливания технологических процессов пыльных производств и, соответственно, для снижения вредного воздействия на атмосферу, здоровье людей и работу оборудования необходимы эффективные пылеулавливающие аппараты.

Для установки рациональных конструктивно-режимных параметров смесителя рециркуляционного и очищаемого воздуха представляет интерес исследовать влияние рециркуляционного потока на эффективность пылегазоочистки инерционного аппарата (рис. 1), который относится к пылеулавливающим устройствам [1]. Аппарат работает как центробежный сепаратор и может быть использован для пылеулавливания в разных отраслях промышленности [2], а также при утилизации твердых бытовых отходов. В работах [3, 4] исследован данный аппарат, раскрыты основные теоретические закономерности сепарации твердых частиц, приведены результаты промышленных экспериментов. Однако влияние дополнительного потока и смесителя потоков исследовано не было.

Принцип работы ротационного пылеуловителя (см. рис. 1) заключается в пылесажении

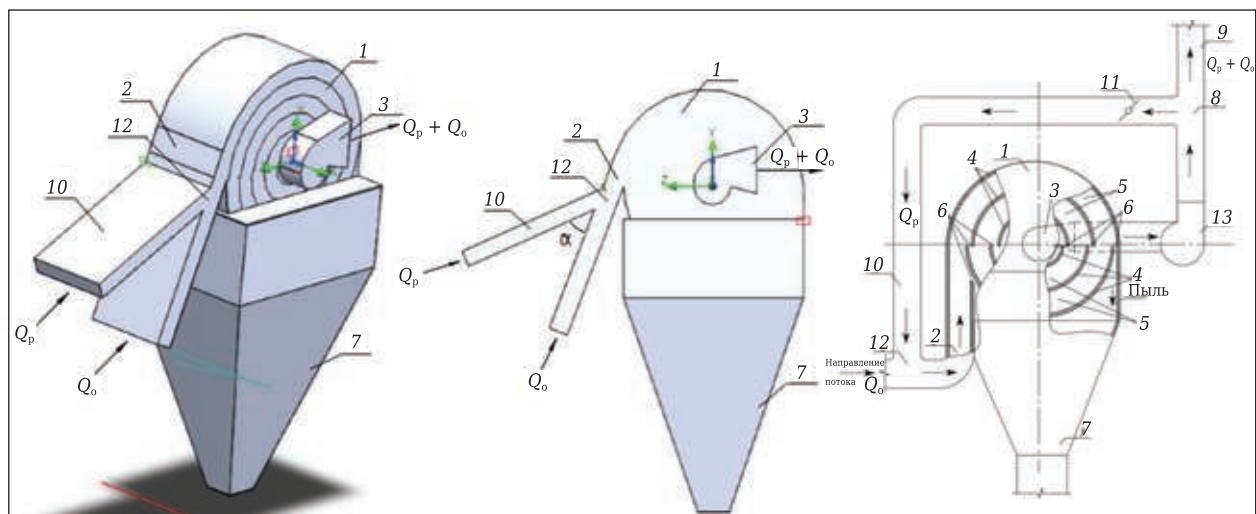
частиц за счет центробежной силы. Аппарат содержит корпус со спиральными пылесадительными каналами, ограниченными изогнутыми по цилиндрической поверхности перегородками, которые смещены одна относительно другой с образованием пылеотводящих щелей между смежными краями перегородок; тангенциальный входной патрубок и осевой выходной патрубок на корпусе; пылесборник, присоединенный снизу к боковой поверхности корпуса.

Согласно предлагаемому решению, входной и выходной патрубки объединяются байпасным рециркуляционным каналом очищенного воздуха с регулятором расхода воздуха.

Центробежный пылеуловитель с регулируемым расходом работает следующим образом. Основной поступающий воздух представляет собой запыленный воздушный поток с частицами от 1 до 100 мкм, который по тангенциальному входному патрубку поступает в спиральный канал. За счет движения по криволинейной траектории частицы пыли концентрируются на периферии каждого из каналов и выводятся через зазоры из данного канала в предыдущий по ходу движения потока. Из первого канала по ходу потока под действием центробежной силы пыль вместе с частью воздуха поступает в бункер-пылесборник, где основная масса частиц оседает. Наиболее легкие (мелкие) фракции продолжают летать и возвращаются через соответствующий зазор в зону активной сепарации, где сепарирующий эффект за счет воздействия на них центробежной силы усиливается вследствие уменьшения радиуса закрутки. Очищенный воздушный поток через вен-



К. И. Логачёв  
E-mail: kilogachev@mail.ru



**Рис. 1.** Расчетная модель исследуемого аппарата очистки пылевоздушного потока с регулируемым расходом воздуха: 1 — сепарационная камера; 2 — тангенциальный входной патрубок; 3 — выходной канал; 4 — верхний и нижний полуцилиндры; 5 — спиральные сепарационные каналы; 6 — зазоры активной сепарации; 7 — бункер-пылесборник; 8 — разделитель потоков; 9 — выходной канал очищенного воздуха; 10 — байпасный рециркуляционный канал; 11 — регулируемая заслонка; 12 — смеситель потоков; 13 — выходной вентилятор

тилятор поступает в выходной канал, затем разделяется в разделителе потока: часть очищенного воздуха выбрасывается в атмосферу через выбросной канал, а другая — поступает в рециркуляционный канал. Расход поступающего воздуха регулируется за счет работы регулятора расхода, например заслонки, для поддержания центробежной силы, действующей на частицы пыли в пылесадительном канале. Рециркуляционный поток воздуха поступает в смеситель рециркуляционного и очищаемого воздуха.

Отличительной особенностью рассматриваемого пылеуловителя от аналогичного аппарата в патенте [5] является наличие байпасного рециркуляционного канала очищенного воздуха 2 с регулятором расхода 7, разделителя 6 и смесителя потоков 14 (см. рис. 1), двух выходных патрубков с раскрывателями потока. Байпасные рециркуляционные каналы ранее предложено было использовать для повышения эффективности систем аспирации [6, 7] за счет организации принудительной [8, 9] и естественной рециркуляции [10, 11] пылевоздушных потоков.

Цель настоящей статьи — выявление оптимальных значений высоты байпасного рециркуляционного канала очищенного воздуха  $B/A$  и угла его входа  $\alpha$  по отношению к смесителю потоков пылеуловителя. Реализация поставленной цели исследований осуществлялась при решении следующих задач:

- разработке компьютерной модели ротационного пылеуловителя в среде Solid Works Flow Works со смесителем воздуха для исследования способа подачи рециркуляционного потока, влияющего на эффективность пылеочистки  $\eta = (1 - N_{\text{вых}}/N_{\text{вх}}) \cdot 100\%$ ;

- разработке байпасного рециркуляционного канала очищенного воздуха для возможности регулирования расхода очищаемого воздуха, а также повышения эффективности работы аппарата  $\eta$ ;

- исследовании аппарата при различных конструктивно-режимных параметрах работы;

- выявлении зависимости расхода очищаемого воздуха  $Q_p/Q_o$  в рециркуляционном канале для анализа эффективности очистки улавливаемых частиц;

- установке рациональных конструктивно-режимных параметров  $Q, B/A, \alpha$  работы смесителя рециркуляционного воздуха;

- анализе полученных результатов, определении эффективности работы аппарата  $\eta$  и формулировке направлений дальнейших исследований.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Построение расчетной области модели и вычислительный эксперимент проводили в программном комплексе Solid Works Flow Simulation, где для численного решения задачи использовали уравнения неразрывности и Навье – Стокса, замкнутые при помощи  $k-\epsilon$ -модели турбулентности с интенсивностью 0,1 % и масштабом турбулентности 0,002 м. Уравнения решались на неструктурированных адаптированных к телу прямоугольных сетках. В вычислительном эксперименте проведено моделирование движения пылевых частиц плотностью 3000 кг/м<sup>3</sup> и диаметрами от 1 до 100 мкм. Для выполнения вычислительного эксперимента в среде Solid Works была построена простран-



ственная твердотельная модель ротационного аппарата и задана расчетная область моделирования двухфазных течений. В ходе расчетов решали внутреннюю газодинамическую задачу движения газодисперсного потока в полости пылеулавливающего аппарата. Воздействие частиц пыли на воздушный поток не учитывали, так же как и в работах [12–14].

Достоверность и обоснованность полученных результатов подтверждается в ранее опубликованных работах [3–5, 15], в которых были приведены сопоставления с теоретическими, лабораторными и натурными экспериментами. Наблюдалась удовлетворительная качественная и количественная корреляция достоверных и экспериментальных данных. В ходе эксперимента основной целью являлось получение адекватных результатов, коррелирующих с реальными экспериментами, проведенными в работе [15].

В среде Solid Works Flow Works в качестве исходных данных для моделирования были приняты (см. рис. 1): объемный расход воздуха  $Q$  на выходе из аппарата  $8,33 \text{ м}^3/\text{с}$  ( $Q_p + Q_o = Q$ ), различные расходы рециркуляционного воздуха  $Q_p$ , основного воздуха  $Q_o$ , температура воздуха на входе в аппарат  $443 \text{ К}$ , свободный вход с давлением  $101325 \text{ Па}$ , непроницаемые стенки, угол  $\alpha$  от  $20$  до  $90^\circ$ . Скорость на входе в аппарат при разных режимах работы  $1 \div 27 \text{ м/с}$ , на выходе из аппарата  $1 \div 22 \text{ м/с}$ .

Факторами исследования вычислительной модели являлись разные значения  $B/A$  и  $\alpha$  по отношению к смесителю потоков. Критериями оценки эффективности работы приняты соотношение уловленных частиц в аппарате и количества поступающих частиц различных диаметров  $N_{\text{вых}}/N_{\text{вх}}$ .

В построенной модели пылеуловителя был исследован смеситель потоков 12 (см. рис. 1), в котором происходит смешение основного и рециркуляционного потоков воздуха. Необходимо определить рациональное соотношение рециркулируемого и поступающего в аппарат расходов воздуха  $Q_p/Q_o$  для повышения эффективности работы аппарата  $\eta$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты проведенных экспериментов показаны на рис. 2–4. Общее количество поступающих в аппарат частиц составляет  $2000$  шт. — по  $125$  частиц каждой исследуемой фракции ( $1, 2, 3, 5, 7, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 70, 80$  и  $100 \text{ мкм}$ ). В эксперименте использован центральный композиционный план, применение которого сократило количество опытов. Полученные результаты эффективности работы  $\eta$  аппаратов очистки воздуха аналогичны результатам работ [16–18].

Основываясь на полученных значениях количества уносимых частиц  $N_{\text{вых}}$  были построены карты линий уровня (рис. 2) для предсказанных значений конструктивно-режимных параметров  $N_{\text{вых}}/N_{\text{вх}}$ , отношения расходов рециркулируемого и поступающего в аппарат воздуха  $Q_p/Q_o$  и отношения высоты к ширине канала  $B/A$ .

В сравнении полученных данных эффективности очистки аппарата  $\eta$  численного эксперимента было получено уравнение регрессии (коэффициент детерминации  $R^2 = 0,75$ )

$$N_{\text{вых}}/N_{\text{вх}} = 0,31 + 0,038 \cdot \ln(Q_p/Q_o) - 0,38 \cdot B/A. \quad (1)$$

Из графика зависимости (см. рис. 3) количества уносимых частиц  $N_{\text{вых}}/N_{\text{вх}}$  от расхода  $Q_p/Q_o$ , построенного по формуле (1), следует, что при уменьшении подачи рециркуляционного расхода  $Q_p/Q_o$  возрастает эффективность очистки улавливаемых частиц  $\eta = (1 - N_{\text{вых}}/N_{\text{вх}}) \cdot 100 \%$ . Наиболее рациональным и эффективным является соотношение каналов  $B/A = 0,232/1,16 = 0,2$  и угол  $\alpha = 20^\circ$ . При увеличении угла более  $20^\circ$  возникает завихрение потока вследствие срыва основного потока и  $\eta$  снижается.

Внедрение рециркуляционного канала в конструкцию ротационного пылеуловителя с возможностью регулирования расхода очищаемого воздуха показало, что отмечается повышение эффективности очищаемого воздуха. При увеличении величины  $Q_p/Q_o > 0,2$  зависимость  $\eta$  от  $Q_p/Q_o$  становится практически линейной (см. рис. 3). При правильном выборе расхода очищаемого воздуха рециркуляционного патрубка в совокупности с остальными факторами можно добиться значительного увеличения эффективности работы аппарата с возможностью регулирования расхода поступающего воздуха на очистку.

В работе [15] был проведен вычислительный эксперимент, из которого следует, что эффективность пылеулавливания при отсутствии рециркуляционного потока составляла  $\eta = 62 \div 79 \%$  для частиц плотностью  $3000 \text{ кг/м}^3$ . С байпасным рециркуляционным каналом и соотношением

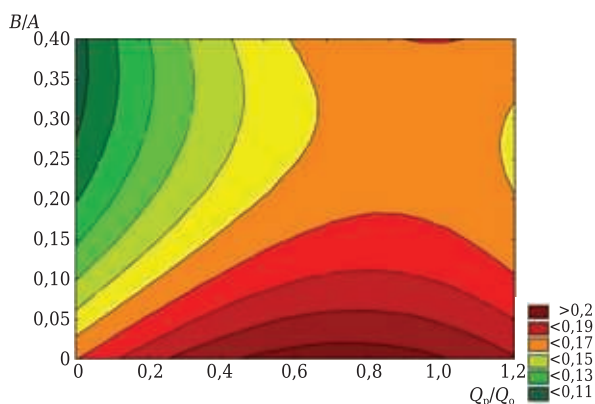


Рис. 2. Карты линий уровня соотношений  $N_{\text{вых}}/N_{\text{вх}}$ ,  $Q_p/Q_o$ ,  $B/A$

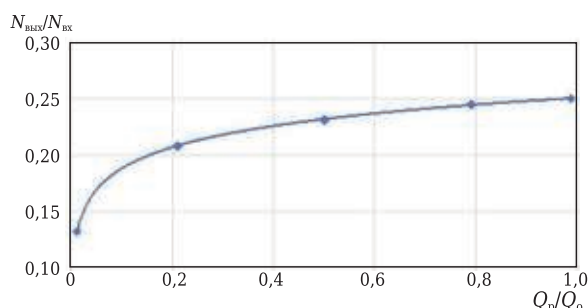
$Q_p/Q_o > 0,2$  доля очистки исследуемых частиц пыли находится в пределах  $\eta = 75\div 80\%$ . При величине  $Q_p/Q_o < 0,2$  эффективность очистки достигает  $\eta = 88\%$ .

По актам внедрения, представленным в работе [3], степень очистки аппарата  $\eta$  при оптимальных условиях составляет  $60\div 90\%$  в зависимости от физических свойств и дисперсного состава пыли. Выполненный анализ эффективности улавливания частиц с регулируемым расходом воздуха показал, что внедрение рециркуляционного патрубка эффективно сказывается на работе аппарата и позволяет совершенствовать конструктивно режимные параметры аппарата. В работе [15] проводили эксперимент, направленный на выявление степени улавливания частиц пыли при различных диаметрах (см. рис. 4). Линии 1–3 представляют собой работу аппарата без байпасного рециркуляционного канала при разной производительности. После внедрения в конструкцию байпасного рециркуляционного канала и повторения эксперимента (см. рис. 4, линия 4) наблюдается повышение эффективности при малых диаметрах частиц пыли.

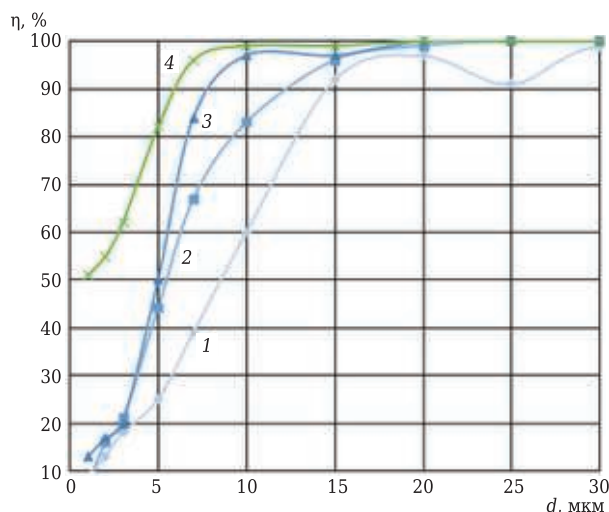
В аппарате пылеочистки важным фактором при разработке усовершенствованной конструкции с рециркуляционным патрубком является повышение сопротивления. В компьютерной модели значение сопротивления учитывали при проведении эксперимента [19–21]. Рост сопротивления пропорционален высоте канала  $B$ , расчет которого произведен для нахождения рациональных размеров рециркуляционного канала.

С увеличением количества поступающего воздуха на рециркуляцию  $Q_p$  наблюдается повышение сопротивления байпасного рециркуляционного канала и, следовательно, снижение эффективности байпасного рециркуляционного канала. На сопротивление в аппарате существенное влияние оказывает сечение входных каналов  $B/A$  и, как следствие, скорость воздуха в каналах. В большинстве случаев перепад сопротивлений на входе и выходе аппарата составляет до 3000 Па.

При внедрении байпасного рециркуляционного канала происходит слияние потоков чистого воздуха и загрязненного воздуха, поступающего на очистку, изменяется направление потока в сторону стенки каналов аппарата, что создает дополнительное давление к пристеночной области стенок каналов частиц, вследствие которого образуется коагуляция частиц. При коагуляции масса частицы возрастает, что способствует ее перемещению на периферию циркулирующего слоя, выходу из него и движению опять в разбавленном потоке к следующей равновесной орбите с более высокой скоростью [21–24]. С учетом вышесказанного, в дальнейшем необходимо произвести математическое



**Рис. 3.** Зависимость количества уносимых частиц  $N_{\text{вых}}/N_{\text{вх}}$  от  $Q_p/Q_o$  при величинах  $B/A = 0,1-0,4$



**Рис. 4.** Степень улавливания частиц пыли  $\eta, \%$  разного диаметра  $d$  плотностью  $3000 \text{ кг/м}^3$  при разной производительности установки: 1 —  $2,77 \text{ м}^3/\text{с}$ ; 2 —  $5,55 \text{ м}^3/\text{с}$ ; 3 —  $8,33 \text{ м}^3/\text{с}$ ; 4 —  $8,33 \text{ м}^3/\text{с}$  ( $Q_o$ ) с байпасным рециркуляционным каналом ( $Q_p/Q_o = 0,11 / 8,22 = 0,013 \text{ м}^3/\text{с}$ ) и  $\alpha = 20^\circ$

моделирование смесителя с разными углами рециркуляционного канала.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана компьютерная модель ротационного пылеуловителя в среде Solid Works Flow Works со смесителем воздуха, исследован способ подачи рециркуляционного потока с учетом рациональных параметров, влияющего на эффективность пылеочистки  $\eta$ .

Предложено использование байпасного рециркуляционного канала очищенного воздуха для ранее разработанной модели пылеуловителя, повышающий эффективность очистки аппарата до  $\eta = 88\%$ .

Выявлены рациональные конструктивно-режимные параметры для работы смесителя рециркуляционного и очищаемого воздуха:  $Q_p = 0,11 \text{ м}^3/\text{с}$ ,  $Q_o = 8,22 \text{ м}^3/\text{с}$ ,  $B/A = 0,2$ ,  $\alpha = 20^\circ$ .

Установлено, что ширину и высоту рециркуляционного канала  $B/A$  нельзя уменьшать, поскольку создается повышенное сопротивление и эффективность аппарата  $\eta$  уменьшается,

рациональные параметры рециркуляционного канала  $B/A \geq 0,2$ , влияние угла  $\alpha$  незначительно, но предпочтительно должно составлять  $\alpha = 20 \div 45^\circ$ .

Определено влияние отношения расходов  $Q_p/Q_0$  в рециркуляционном канале на эффективность очистки улавливаемых частиц (см. рис. 2, 3);

Эффективность работы аппарата при уменьшении величины  $Q_p/Q_0$  менее 0,2 увеличивается. Наибольшая эффективность работы аппарата  $Q_p/Q_0$  достигается в диапазоне от 0,01 до 0,2 и составляет  $\eta = 88 \%$ .

### Библиографический список

1. **Ветошкин, А. Г.** Процессы и аппараты пылеочистки : уч. пособие / А. Г. Ветошкин. — Пенза : Изд-во Пенз. гос. ун-та, 2005. — 210 с.
2. **Платонов, А. М.** Совершенствование аэродинамических условий сепарации пыли в сухих циклонах / А. М. Платонов // Промышленная и санитарная очистка газов. — 1984. — № 5. — С. 2, 3.
3. **Буров, А. А.** Ресурсосбережение при очистке газовых выбросов в атмосферу ; в сб. научных статей «Современная наука: исследования, идеи, результаты, технологии» / А. А. Буров, А. И. Буров, Н. А. Вишнякова, В. А. Толкач. — Киев : НПВК «Триакон», 2010. — Вып. 3 (5). — С. 11–14.
4. **Буров, А. А.** Центробежная очистка промышленных выбросов в атмосферу / А. А. Буров, А. И. Буров, А. В. Силин, О. Н. Цабиев // Экологія довкілля та безпека життєдіяльності. — 2005. — № 6. — С. 44–51.
5. **Пат. 2016665 Российская Федерация.** Центробежный сепаратор / Буров А. А., Буров А. И., Котляревский П. А., Кошур Н. Х., Мальгота А. А. — № 4943501/26 ; Оpubл. 30.07.94.
6. **Logachev, I. N.** Methods and means of reducing the power requirements of ventilation systems in the transfer of free-flowing materials / I. N. Logachev, K. I. Logachev, O. A. Averkova // Refract. Ind. Ceram. — 2013. — Vol. 54, № 3. — P. 258–262.
7. **Логачёв, И. Н.** Способы и средства снижения энергоёмкости аспирационных систем при перегрузке сыпучих материалов / И. Н. Логачёв, К. И. Логачёв, О. А. Аверкова // Новые огнеупоры. — 2013. — № 6. — С. 66–70.
8. **Киреев, В. М.** Рециркуляционные энергоэффективные системы аспирации с использованием эффекта Коанда / В. М. Киреев, В. А. Минко, А. Б. Гольцов // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В. Г. Шухова. — 2018. — № 12. — С. 57–62.
9. **Ovsyannikov, Y. G.** Reducing the power consumption of ventilation systems through forced recirculation / Yu. G. Ovsyannikov, A. B. Gol'tsov, A. S. Seminenko [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2017. — Vol. 57, № 5. — P. 557–561.
10. **Овсянников, Ю. Г.** Снижение энергоёмкости аспирационных систем за счет принудительной рециркуляции / Ю. Г. Овсянников, А. Б. Гольцов, А. С. Семиненко [и др.] // Новые огнеупоры. — 2016. — № 10. — С. 64–68.
11. **Kireev, V. M.** The use of coanda effect in energy-efficient recirculating aspiration systems / V. M. Kireev,

При  $Q_p/Q_0$  больше 0,2  $\eta = 75 \div 80 \%$ . При возможности регулирования расхода очищаемого воздуха заслонкой в байпасном рециркуляционном канале эффективность составила  $\eta = 62 \div 79 \%$ .

Полученные результаты на основании вычислительных экспериментов коррелируют с результатами, полученными в работах [3, 6], коэффициент корреляции составляет 0,88–0,95.

\* \* \*

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 18-79-10025).

12. **Logachev, K. I.** Simulation of air flows in ventilation shelters with recirculation / K. I. Logachev, I. V. Kryukov, O. A. Averkova // Refract. Ind. Ceram. — 2015. — Vol. 56, № 4. — P. 428–434.
13. **Логачёв, К. И.** Моделирование воздушных потоков в аспирационном укрытии с рециркуляцией / К. И. Логачёв, И. В. Крюков, О. А. Аверкова // Новые огнеупоры. — 2015. — № 8. — С. 57–62.
14. **Averkova, O. A.** Analytical and experimental study of the air recirculation in a loading porous tube with a combined bypass chamber / O. A. Averkova, I. V. Kryukov, I. N. Logachev, K. I. Logachev // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. — 2017. — Vol. 90, № 2. — P. 318–328.
15. **Logachev, K. I.** Simulations of dust dynamics around a cone hood in updraft conditions / K. I. Logachev, A. M. Ziganshin, O. A. Averkova // J. Occup. Environ. Hyg. — 2018. — Vol. 15. — P. 715–731.
16. **Logachev, K. I.** Modeling of air and dust flows in the range of action of a round suction funnel above an impermeable plane. Part 1. A mathematical model and algorithm for its computer implementation / K. I. Logachev, O. A. Averkova, E. I. Tolmacheva [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2016. — Vol. 56. — P. 679–683.
17. **Логачёв, К. И.** Моделирование пылевоздушных течений в спектре действия круглого отсоса-раструба над непроницаемой плоскостью. Часть 1. Математическая модель и алгоритм ее компьютерной реализации / К. И. Логачёв, О. А. Аверкова, Е. И. Толмачева, А. К. Логачёв, В. Г. Дмитриенко // Новые огнеупоры. — 2015. — № 12. — С. 56–60.
18. **Logachev, K. I.** Modeling of air and dust flows in the range of action of a round suction funnel above an impermeable plane. Part 2. Characteristics of separation region and efficiency of capture of dust particles / K. I. Logachev, O. A. Averkova, E. I. Tolmacheva [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2016. — Vol. 57. — P. 103–107.
19. **Логачёв, К. И.** Моделирование пылевоздушных течений в спектре действия круглого отсоса-раструба над непроницаемой плоскостью. Часть 2. Характеристики отрывной области и эффективность улавливания пылевых частиц / К. И. Логачёв, О. А. Аверкова, Е. И. Толмачева [и др.] // Новые огнеупоры. — 2016. — № 2. — С. 62–66.
20. **Кочетов, В. В.** Анализ работы и способы совершенствования ротационного пылеуловителя / В. В.

Кочетов, А. Б. Гольцов, Т. И. Ильина // Экология промышленного производства. — 2019. — № 3. — С. 42–46.

16. **Ахмедзянов, Д. А.** К вопросу об адекватности трехмерного газодинамического моделирования ГТД в современных программных комплексах / Д. А. Ахмедзянов, А. Е. Кишалов // Вестник Уфимского государственного авиационного технического университета. — 2008. — № 1. — С. 11–20.

17. **Song, J.** Experimental and CFD study of particle deposition on the outer surface of vortex finder of a cyclone separator / J. Song, Y. Wei, G. Sun, J. Chen // Chemical Engineering Journal. — 2017. — Vol. 309. — P. 249–262.

18. **Azarov, V. N.** Experimental study of secondary swirling flow influence on flows structure at separation chamber inlet of dust collector with counter swirling flows / V. N. Azarov, D. V. Lukanin, D. P. Borovkov, A. M. Redhwan // International Review of Mechanical Engineering. — 2014. — Vol. 5. — P. 851–856.

19. **Talbi, K.** An experimental study and a numerical simulation of the turbulent flow under the vortex finder of a cyclone separator / K. Talbi, Z. Nemouchi, A. Donnot, N. Belghar // Journal of Applied Fluid Mechanics. — 2011. — Vol. 4, № 1. — P. 69–75.

20. **Gol'tsov, A. B.** Modeling dust and air flow within an aspirated shelter / A. B. Gol'tsov, K. I. Logachev, O. A.

Averkova // Refract. Ind. Ceram. — 2016. — Vol. 57, № 3. — P. 325–331.

**Гольцов, А. Б.** Моделирование пылевоздушных течений в аспирируемом укрытии / А. Б. Гольцов, К. И. Логачев, О. А. Аверкова // Новые огнеупоры. — 2016. — № 6. — С. 61–66.

21. **Azarov, V. N.** Application of swirling flows in aspiration systems / V. N. Azarov, D. P. Borovkov, A. M. Redhwan // International Review of Mechanical Engineering. — 2014. — Vol. 4. — P. 750–753.

22. **Zhukova, N. S.** Analysis of structural elements CDW apparatus in engineering and environmental systems / N. S. Zhukova, T. O. Kondratenko, V. A. Shibakov // International Scientific Journal Alternative Energy and Ecology. — 2013. — Vol. 12. — P. 62–66.

23. **Oh, J.** Numerical simulation of an internal flow field in a uniflow cyclone separator / J. Oh, S. Choi, J. Kim // Powder Technology. — 2015. — Vol. 274. — P. 135–145.

24. **Bhasker, C.** Flow simulation in industrial cyclone separator / C. Bhasker // Advances in Engineering software. — 2010. — Vol. 41. — P. 220–228. ■

Получено 29.04.21

© В. В. Кочетов, А. Б. Гольцов, К. И. Логачев, О. А. Аверкова, В. М. Куреев, 2021 г.

#### НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

**METALFORUM 2021 — Международная выставка по металлургии, литью и металлообработке**



**ITM**  
INDUSTRY EUROPE  
31.08-3.09.2021  
INDUSTRY AT DIGITAL AGE  
Польша, г. Познань

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

**Профили выставки Metalforum:**

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

# 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 Exel), внедренные в файлы формата DOC, в качестве оригиналов не принимаются, как не обеспечивающие стандартного качества полиграфического исполнения.
- Представляя рукопись в редакцию, авторы передают издателю авторское право на публикацию ее в журнале. В качестве гонорара авторы могут получить отклик своей статьи в формате PDF, который высылают первому автору или любому другому (по указанию авторов). Направление в редакцию работ, опубликованных или посланных для напечатания в редакции других журналов, не допускается.
- Статья, пришедшая в редакцию от зарубежных авторов, вначале отдается на рецензирование, редактируется, переводится на русский язык и публикуется в журнале «Новые огнеупоры». Затем статья отправляется на публикацию в журнал «Refractories and Industrial Ceramics» вместе с английской версией, присланной автором. Таким образом, конечный вариант статьи, опубликованной в журнале «Refractories and Industrial Ceramics», может немного отличаться от первоначального, присланного авторами.
- Журнал приветствует, если авторы, в тех случаях, когда это возможно и применимо, помещают данные, подтверждающие результаты их исследований, на общедоступных ресурсах (репозиториях). Авторам и редакторам, которые не располагают предпочитаемыми репозиториями, рекомендуется ознакомиться со списком таких ресурсов, представленным издательством «Springer Nature», а также с политикой издательства в отношении исследовательских данных.
  - **Список ресурсов**  
<http://www.springernature.com/gp/group/data-policy/repositories>
  - **Политика в отношении исследовательских данных**  
<http://www.springernature.com/gp/group/data-policy/faq>Общие репозитории, такие как figshare и Dryad, также могут быть использованы. Массивы данных, которым репозитории присваивают DOI (идентификаторы цифровых объектов), могут приводиться в списках цитируемых источников. Ссылки на данные должны включать минимум информации, рекомендованной DataCite: авторы, название, издатель (название репозитория), идентификатор.
  - **DataCite** <https://www.datacite.org/>«Springer Nature» предоставляет службу поддержки в отношении исследовательских данных для редакторов и авторов, с которой можно связаться по адресу [researchdata@springernature.com](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.

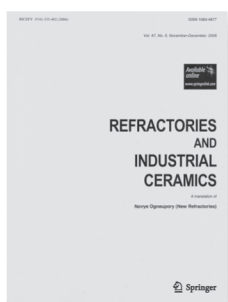
## ВНИМАНИЕ!



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>



## ABSTRACTS

UDC 628.4.038+666.362(470.22):699.86

### The use of Karelia's finely-ground mining waste and local clay for production of heat-insulating materials

Ilyina V. P., Bubnova T. P. // *New Refractories*. — 2021. — No 6. — P. 3–9.

The results of the study of fine-grained feldspathic and talc-chlorite waste from Republic of Karelia's mining companies as a new mineral product for heat-insulating materials and stationary heat accumulators (fireplaces and furnaces) are reported. The physico-mechanical and thermal-physical properties of the materials, based on finely ground waste and local clay, are appraised. The materials produced from pegmatite waste are highly strong, and can be used for lining furnaces and fireplaces. Heat-insulating materials based on talc-chlorite waste have low thermal expansion at 20–900 °C, their thermal resistance increases 9 times (at 980 °C, water) and their mechanical strength is 2,6 times higher than that of samples containing talcum powder. Ill. 3. Ref. 14. Tab. 3.

**Key words:** heat-insulating material, finely-ground waste, mining companies, pegmatite, talc-chlorite, application field.

UDC 666.974.2:666.76

### Cementless refractory castable. Part 9. HCBS and ceramic concretes in the $Al_2O_3-SiO_2-SiC$ system

Pivinskii Yu. E., Dyakin P. V. // *New Refractories*. — 2021. — No 6. — P. 10–24.

The priority-chronological aspect of research and technological development in the field of SiC-containing HCBS and ceramic castables in the systems  $Al_2O_3-SiO_2-SiC$  and  $Al_2O_3-SiO_2-SiC-C$  is characterized. The results of studies on the effect of the firing temperature and prolonged (up to 100 h) high-temperature heat treatment on the oxidation kinetics of SiC of different dispersion and content are considered. A noticeable oxidation, accompanied by an increase in the mass and growth of samples, is noted after 1200 °C and significant at 1300–1400 °C. The effect of the firing temperature in the range of 1000–1400 °C and long holding in a tunnel furnace (60 h at 1300–1400 °C) on the dynamics of phase transformations and the structure of samples of the matrix system based on HCBS of composite composition (bauxite + 11 % VFQG), as well as with an additional content of 15% SiC. In contrast to firing in air, during the service of monolithic gutter masses in the  $Al_2O_3-SiO_2-SiC-C$  system, the working surface of concrete is largely isolated from the air due to cast iron and slag. This drastically reduces the rate of both SiC oxidation and carbon burnout. The zonal structure of the lining is characterized. The data on the effect of heating and cooling on the modulus of elasticity of ceramic castable are presented. Ill. 10. Ref. 49. Tab. 1.

**Key words:** HCBS, ceramic castable, matrix system, silicon carbide, chamotte, bauxite, weight gain, oxidation state, monolithic lining, slag resistance.

UDC 549.641:615.453.2]:669.334.962

### Synthesis and thermal behavior of nanoceramic material based on $Bi_{13}Fe_5Ti_6O_{39}$

Lomanova N. A. // *New Refractories*. — 2021. — No 6. — P. 25–30.

The process of formation by the chemical coprecipitation method of nanoceramic material based on layered perovskite-like complex oxide  $Bi_{13}Fe_5Ti_6O_{39}$  with the structure of the Aurivillius phase has been described. The temperatures of the onset of formation, the onset of decomposition, and activation of sintering, as well as the coefficient of linear thermal extension of the material, have been determined. Technological parameters for the synthesis of the material with a high yield of the target product and the ability to vary the crystallite size in the range of 70–85 nm have been determined. Ill. 4. Ref. 33. Tab. 1.

**Key words:** layered perovskite-like oxides, Aurivillius phases, nanocrystals, thermal behavior, sintering.

UDC 666.762.091

### The structure and phase composition of the cermet charge in the $Al-Al_2O_3$ system obtained using mechanical processing of aluminum powder in a planetary ball mill

Ivanov D. A., Val'vano G. E., Borodina T. I. // *New Refractories*. — 2021. — No 6. — P. 31–38.

The cermet charge in the  $Al-Al_2O_3$  system was obtained by mechanical processing (MP) in a planetary ball mill of aluminum powder of the industrial grade PAP-2 (GOST 5494–95), consisting of flake particles of submicron thickness with a coating of stearin. Depending on the MP modes used, 4 types of charge were obtained, the bulk density of which varied from 0,33 to 1,1 g/cm<sup>3</sup>. For all types of charge, the synthesis of the  $\alpha-Al_2O_3$  phase was observed as a result of the exothermic reaction of the interaction of air oxygen with the surface of aluminum particles during the MP. It is also possible to form boehmite and gibbsite when the activated surface of Al particles interacts with atmospheric water vapor. The local X-ray spectral analysis (EDX) was used to detect X-ray amorphous carbon in the composition of the charge, the appearance of which is associated with the impact-shearing effect of grinding bodies, leading to the nucleation of X-ray amorphous carbon inclusions due to the thermal destruction of stearin. The maximum bending strength of the sintered cermet was 550 MPa. This cermet is characterized by a discrete fracture: the formation of dimples as a result of the shear of layered packets under the action of tangential stresses. The revealed mechanisms cermet's fractures allow us to establish the optimal modes of MP of powder compositions for obtaining various constructional elements from them. Ill. 7. Ref. 28. Tab. 2.

**Key words:** mechanical processing (MP), mechanical alloying, mechanical activation, planetary ball mill, aluminum powder PAP-2, cermet  $Al-Al_2O_3$ , fracture mechanism, fractogram of the fracture surface.

UDC 620.22-419.8-492.2.017:536.495]:621.791.927.55

### Evaluation of the thermal stability of composite powder materials in a plasma jet

Kravchenko I. N., Kuznetsov Yu. A., Galinovskii A. L., Velichko S. A., Ionov P. A., Kartsev S. V. // *New Refractories*. — 2021. — No 6. — P. 39–43.

The results of studies of the thermal stability of materials operating in a plasma jet at high temperatures and a sharp change in thermal loads are presented. It has been proven that the use of plasma generators with the introduction of various powder materials makes it possible to simulate the operating conditions of parts in high-temperature gas flows with heated particles. The effect of the introduced powder materials on the thermal stability of samples prepared by plasma spraying from molybdenum, as well as tungsten and tungsten-based compositions is investigated. An installation is proposed for assessing the thermal stability of composite materials and protective hardening coatings operating under high-temperature gas flows, which makes it possible to determine their erosion resistance. Ill. 3. Ref. 32. Tab. 2.  
**Key words:** thermal stability, gas flow, plasma jet, thermophysical properties, thermal loading, erosion resistance.

UDC 666.3-1:546.831:620.186.14

### **Composite zircon ceramics based on raw materials activated by ammonium bifluoride**

Sharafiev Sh. M., Vereshchagin V. I. // *New Refractories*. — 2021. — No 6. — P. 44–50.

The results of studies of the synthesis processes of baddeleyite-zircon ceramics based on fluorinated plasma-dissociated and natural zircon are presented. It was found that to obtain densely sintered ceramics based on fluorinated natural zircon, the introduction of CaO is required to stabilize free  $ZrO_2$  in the composition of the ceramics. The introduction of  $Y_2O_3$  into the composition of ceramics based on plasma-dissociated zircon makes it possible to reduce the sintering temperature from 1600 to 1500 °C. It is difficult to obtain ceramics based on plasma-dissociated zircon with a high degree of fluorination due to the formation of an excessive amount of  $ZrF_4$ . Ill. 7. Ref. 23. Tab. 3.

**Key words:** zirconium silicate, zirconium oxide, ammonium bifluoride, fluorination.

UDC 661.862.22[539.383

### **Composite materials based on $Al_2O_3$ -SiC-TiB<sub>2</sub> obtained by SHS extrusion and their high-temperature annealing**

Chizhikov A. P., Konstantinov A. S., Antipov M. S., Bazhin P. M., Stolin A. M. // *New Refractories*. — 2021. — No 6. — P. 51–55.

As a result of the combination of the processes of self-propagating high-temperature synthesis (SHS) and shear high-temperature deformation, realized in the method of SHS-extrusion, ceramic rods based on  $Al_2O_3$ -SiC-TiB<sub>2</sub> were obtained. The influence of technological parameters of the process (delay time, pressing pressure) on the length of the obtained rods has been studied. The obtained materials were annealed in the range 1000–1300 °C, and the microstructure and phase composition of the materials were studied before and after heat treatment. Ill. 3. Ref. 25. Tab. 1.

**Key words:** self-propagating high-temperature synthesis (SHS), aluminum oxide, titanium diboride, silicon carbide, SHS-extrusion, composite material, heat treatment.

UDC 662.613.122:[666.943.2

### **Obtaining and investigation of a finely dispersed fraction of granulated blast-furnace slags for use as components of clinker-free binders**

Khaidarov B. B., Suvorov D. S., Lysov D. V., Abramov A. K., Luchnikova G. G., Khaidarov T. B., Kuznetsov D. V., Bychkov A. V., Burmistrov I. N., Mamulat S. L. // *New Refractories*. — 2021. — No 6. — P. 56–63.

A method for obtaining a finely dispersed fraction of ground blast-furnace granulated slag has been developed. The resulting material with the introduction of an alkaline additive can be offered as an alternative to foreign analogous fine-dispersed mineral binders, an example of which can be microcement. A comprehensive study of granular slags of two metallurgical plants was carried out, the physicochemical characteristics of materials were determined. The possibility of obtaining a fraction of ground granular slag with a particle size of no more than 16 microns using vortex electromagnetic homogenization and subsequent air classification is shown. Ill. 5. Ref. 16. Tab. 8.

**Key words:** fine binders, air classification, granulated blast furnace slag, hydraulic binders, vortex electromagnetic homogenization.

UDC 666.3:546.28'171]:621.914.22

### **Force analysis of the stress-strain state of the surface layer of $Al_2O_3$ -TiC-ceramics with AlN and TiN coatings**

Kuzin V. V., Volosova M. A., Fedorov M. Yu. // *New Refractories*. — 2021. — No 6. — P. 64–69.

Regularities of stress-strain state of surface layer of  $Al_2O_3$ -TiC-ceramics with AlN and TiN coatings under the action of force load are established using the methodology of computer engineering. The features of influence of AlN and TiN coatings on the nature of changes in the stress intensity in the surfaces of structural elements forming the surface layer of  $Al_2O_3$ -TiC ceramics are determined. The formation of microstructural stress concentrators at the boundary of the AlN and TiN coatings with the initial ceramics is revealed. Ill. 4. Ref. 17. Tab. 1.

**Key words:** computational engineering,  $Al_2O_3$ -TiC ceramic, surface layer, coatings AlN и TiN, stress-strain state, stress intensity, stress concentrator, defect.

UDC 621.928.9: 62-784.431

### **Numerical simulation of the dynamics of dust in a rotary dust collector with an adjustable air flow**

Koochetov V. V., Gol'tsov A. B., Logachev K. I., Averkova O. A., Kireev V. M. // *New Refractories*. — 2021. — No 6. — P. 70–75.

A rotary dust collector has been developed that works on the principle of a centrifugal separator. A feature of its design is the presence of a bypass recirculation channel of cleaned air with a flow regulator, two outlet pipes with flow uncoilers in the form of spiral channels. The calculation of the motion of dust particles with a density of 3000 kg/m<sup>3</sup> and a diameter of 1 to 100 microns has been performed. Research has been carried out to improve the efficiency of the apparatus using a central compositional plan and to establish rational design and operating parameters of the mixer for recirculating and purified air. Ill. 4. Ref. 24.

**Key words:** rotary dust collector, cleaning efficiency, median particle diameter, adjustable flow rate, dust collector capacity, dust air flow.