



**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** ▲

**10**

**ОКТАБРЬ 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. EWAI (ЕГИПЕТ)
ВЕРЕЩАГИН В. И.	СОКОЛОВ В. А.	GARTEN VICTORIA (ГЕРМАНИЯ)
ВОРОНИНА О. Б.	СОСКОВЕЦ О. Н.	JASEK SZCZERBA (ПОЛЬША)
ГОРБАНЕНКО В. М.	СТОЛИН А. М.	MARTYNYENKO 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. Гаерик, 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@isis.ru](mailto:ognemet@isis.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 30.10.21. Формат 60x84 1/8.  
Бумага мелованная.  
Цифровая печать. Усл. печ. л. 9,00.  
Заказ

## СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

## RAW MATERIALS

**Валиев Н. Г., Багазеев В. К., Давыдов С. Я., Апакашев Р. А., Бойков И. С.** Мелкозернистые рудные минералы — сырье для производства огнеупоров.....3

**Valiev N. G., Bagazeev V. K., Davydov S. Ya., Apakashev R. A., Boikov I. S.** Fine-grained ore minerals raw materials for the production of refractories.....3

## ТЕПЛОТЕХНИКА

## HEAT ENGINEERING

**Матюхин В. И., Матюхина А. В.** Повышение равномерности тепловой обработки слоя волокнистой теплоизоляции на горизонтальном конвейере при боковой подаче теплоносителя.....8

**Matyukhin V. I., Matyukhina A. V.** Increase of uniformity of heat treatment of layer of fibrous heat insulation on horizontal conveyor at side supply of heat carrier.....8

## НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

## SCIENTIFIC RESEARCH AND DEVELOPMENT

**Поздравляем юбиляра****Congratulation**

**Алексею Васильевичу Белякову** — 75 лет.....10

The 75th birthday of **Alexey Vasil'evich Belyakov**....10

**К 50-летию промышленного производства и применения отечественных кварцевых огнеупоров****Cement-free refractory concretes. Part 12-1. HCBS and ceramic concretes of siliceous compositions**

**Пивинский Ю. Е., Гришпун Е. М., Гороховский А. М.** Бесцементные огнеупорные бетоны. Часть 12-1. ВКВС и керамобетоны кремнеземистых составов...12

**Pivinskii Yu. E., Grishpun E.M., Gorokhovskii A. M., Dyakin P. V.** Cement-free refractory concretes. Part 12-1. HCBS and ceramic concretes of siliceous compositions.12

**Хмелёв А. В.** Разработка плотных и твердых материалов на основе оксидно-безоксидных соединений с добавками интерметаллических компонентов в ходе плазменно-искрового спекания.....26

**Hmelovs A. V.** Development of dense and solid materials based on oxide-non-oxide compounds with additives of intermetallic components during plasma-spark sintering.....26

**Козаев А. А., Хабибулин Э. Э., Хайдаров Б. Б., Суворов Д. С., Хайдаров Т. Б., Лысов Д. В., Кузнецов Д. В.** Исследование влияния состава связующего на механические характеристики брикетов пылей электросталеплавильного производства.....42

**Kozhev A. A., Khabibulin E. E., Khaidarov B. B., Suvorov D. S., Khaidarov T. B., Lysov D. V., Kuznetsov D. V.** Study of the effect of the composition of the binder on the mechanical characteristics of dust briquettes of electric arc furnace production.....42

**Антонович В., Зданявичюс П., Мачюлайтис Р., Стонис Р., Борис Р., Малайшкене Ю.** Исследования щелочной стойкости шамотных заполнителей.....48

**Antonovič V., Zdanevičius P., Mačiulaitis R., Stonys R., Boris R., Malaiškienė J.** The investigation on the alkali resistance of fireclay fillers.....48

**Пицик О. Н., Платонов А. А.** Исследование влияния импрегнирования на клинкероустойчивость высокочистых периклазошпинельных огнеупоров.....53

**Pitsik O. N., Platonov A. A.** Study of the effect of impregnation on the clinker resistance of high-purity periclase-spinel refractories.....53

**Соков В. Н., Сокова С. Д.** Ячеистый вибропневмоуплотненный корунд. Часть 3. Выбор прессующего усилия и порядка его приложения при виброуплотнении глиноземо-пенополистирольных масс.....59

**Sokov V. N., Sokova S. D.** Cellular vibro pneumatic compacted corundum. Part 3. The choice of pressing force and the order of its application during vibration compaction of alumina-foam polystyrene masses.....59

**Кузин В. В., Григорьев С. Н., Волосова М. А., Федоров М. Ю.** Анализ влияния схемы нагружения на напряженное состояние поверхностного слоя  $Al_2O_3$ -TiC-керамики с покрытиями AlN и TiN.....63

**Kuzin V. V., Grigor'ev S. N., Volosova M. A., Fedorov M. Yu.** Analysis of influence of loading scheme on the stress state of the surface layer of  $Al_2O_3$ -TiC-ceramics with AlN and TiN coating.....63

**Abstracts**.....71

**Abstracts**.....71

Д. т. н. **Н. Г. Валиев**, д. т. н. **В. К. Багазеев**, д. т. н. **С. Я. Давыдов** (✉),  
д. х. н. **Р. А. Апакашев**, **И. С. Бойков**

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

УДК 553.623:666.76.001.8

## МЕЛКОЗЕРНИСТЫЕ РУДНЫЕ МИНЕРАЛЫ — СЫРЬЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ОГНЕУПОРОВ

Дана характеристика нового месторождения циркон-рутил-ильменитовых песков Центральное в Рассказовском районе Тамбовской обл., не требующих операций дробления и применения химических реагентов для обогащения. Приведены классы крупности для циркона, рутила, ильменита. Рассмотрено количественное распределение рудных минералов в рудных песках месторождения Центральное по крупности. Дано определение предельно допустимого содержания взвешенных веществ в воде водоема при смешивании со сбрасываемой водой. Предложена конструкция диафрагменного сгустителя, обеспечивающего как сгущение, так и изменение гранулометрического состава твердой фракции.

**Ключевые слова:** циркон-рутил-ильменитовые пески, огнеупорные материалы, классы крупности, пульпа, сгуститель.

**М**есторождение циркон-рутил-ильменитовых песков Центральное в Рассказовском районе Тамбовской обл. относится к крупнейшим мировым россыпным месторождениям с запасами 1,6 млрд т рудных песков. По заказу горнопромышленной компании «Титан» на месторождении проведены опытно-промышленные испытания для разработки технического проекта новой опытной обогатительной фабрики (<https://tass.ru/ekonomika/6872425>). Получение промышленного концентрата планируется обеспечить за счет механического обогащения, концентрат не требует операций дробления и применения химических реагентов. (<https://moluch.ru/archive/292/66268/>).

Более 50 % всего циркона используется в керамической промышленности благодаря его способности придавать непрозрачность (белизну и яркость) и блеск таким изделиям, как плитка, керамическая сантехника и глиняная посуда. Циркон — прочный и твердый материал, который сохраняет физический и химический составы под влиянием высоких температур и агрессивных сред. Это очень хороший плавильный и огнеупорный материал, используемый для изготовления огнеупорных изделий, особенно для сталеплавильных и стекловаренных печей. Используется также как формовочный

песок для специализированного литья по выплавляемым моделям или высокоточного литья.

В природном виде циркон содержит 56–57 %  $ZrO_2$  и 32–35 %  $SiO_2$ . В его состав входят такие примеси, как  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$  и др. При производстве огнеупоров исходный циркониевый концентрат предварительно спекают при 1600 °С и обрабатывают соляной кислотой для удаления примесей. Изделия изготавливают только на органической связке (клею), без примесей стабилизирующих веществ. После прессования изделия спекают при 1550 °С. Огнеупорность готовых изделий 1900–2000 °С.

Разработка и обогащение россыпей обычно включают следующие технологические процессы: разрушение связности и добычу рудных песков, транспортировку их на фабрику, дезинтеграцию (дробление), промывку, грохочение (отсев крупной гальки, обычно >3 мм), обесшламливание (отмыв глинистых частиц <0,05 мм), гравитационное обогащение отмытой зернистой массы на высокопроизводительных гравитационных аппаратах (конусные, винтовые сепараторы, шлюзы и т. п.), магнитную и электрическую сепарацию тяжелых концентратов. Первую стадию обогащения, включающую дезинтеграцию, обесшламливание, гравитацию, называют первичным обогащением россыпей, вторую стадию (электромагнитная, электрическая сепарация, иногда флотация) — доводкой черновых концентратов.

В результате первичного обогащения сбрасывают до 70–90 % породообразующих («пустых») минералов плотностью менее 2,9 г/см<sup>3</sup> (глину, кварц и полевые шпаты). Тяжелые минералы плотностью более 2,9 г/см<sup>3</sup> (ильменит,



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

рутил, циркон и др.) концентрируются почти по 90–95 % в коллективном черновом концентрате. Далее этот концентрат доводочными операциями с применением разных методов сепарации разделяется на мономинеральные селективные концентраты ильменита, рутила, циркона и др.

Рассматриваемые россыпи представлены кварцевыми песками, почти не связанными глиной и содержащими до 25–30 % (в среднем 12 %) тяжелых минералов. В составе тяжелой фракции 28–60 % ильменита, 5–14 % рутила, 7–60 % циркона и др. (рис. 1).

Все рудные минералы в основном концентрируются в двух классах крупности (см. таблицу); несколько более мелкий размер имеет циркон (см. рис. 1, в). (<http://www.vestnik.vsu.ru/pdf/heologia/2018/04/2018-04-06.pdf>).

Современная технология разделения коллективного титан-циркониевого концентрата предусматривает сочетание магнитной и электростатической сепарации. Эффективное разделение минералов этими методами, особенно электростатическим, достигается при крупности зерен 0,1–2 мм [1] (рис. 2). Для минералов крупностью менее 0,1 мм данные технологии не позволяют проводить эффективную переработку с извлечением редких и редкоземельных элементов из-за размеров частиц исходного сырья.

При небольшой дальности гидротранспортирования заиливание трубопровода не превышает 10 % его диаметра. Опыты показали, что при гидротранспорте одноразмерных песков расслоения по крупности практически не про-

исходит, не происходит и существенного сгущения пульпы. Наблюдается концентрация тяжелых частиц в придонной части потока, а сгуститель предназначен в основном для разделения потока на верхнюю и нижнюю (придонную) части. Таким образом, сгуститель по конструкции является технологическим приспособлением для выделения придонной части потока [2–5].

Расслоение частиц по плотности является предпосылкой попутной концентрации частиц тяжелых минералов. В опытной установке [4] разделение потоков рассматривалось на горизонтальных участках пульповода небольшой длины непосредственно перед намывом нижней части пульпы в отдельный штабель. Верхнюю часть в зависимости от содержания полезного минерала направляли на дальнейшую переработку (в штабель резерва) или в гидроотвал.

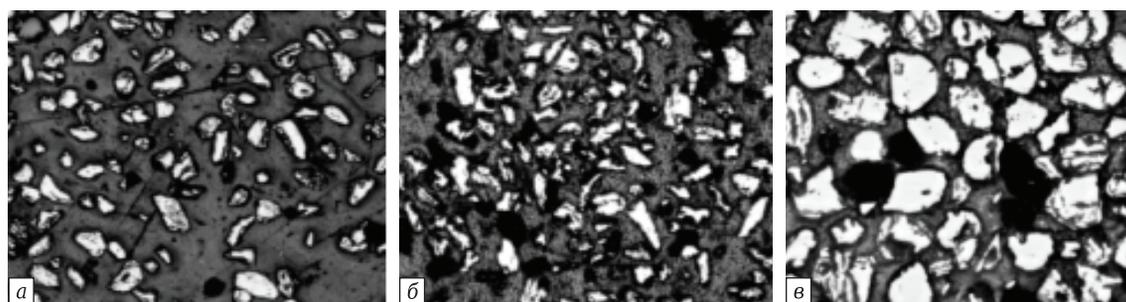
В сбрасываемой в водоем осветленной воде присутствует некоторое количество пылевидных и глинистых частиц грунта. Предельно допустимое содержание взвешенных веществ в водоеме регламентировано [6]. Предельно допустимое содержание взвешенных веществ в водоеме  $C_{ex}$ , мг/л, при смешивании со сбрасы-

**Классы крупности рудных материалов**

Минерал	Размер частиц, мм	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Содержание TiO <sub>2</sub> , %
Ильменит	0,15–0,05	3,8–4,2	61,4
Рутил	0,12–0,04	3,8–4,2	96,5
Циркон	0,15–0,02	4,7	65,6



**Рис. 1.** Минералы тяжелой фракции месторождения Центральное: а — ильменит; б — рутил; в — циркониевый концентрат



**Рис. 2.** Распределение рудных минералов в рудных песках месторождения Центральное по крупности: а — ильменит; б — рутил; в — циркон [1]

ваемой водой определяется по формуле (<https://docs.cntd.ru/document/553865857>)

$$C_{ex} = C_{1\lim}(aQ/q + 1) + C_{\phi}, \quad (1)$$

где  $C_{1\lim}$  — допустимое по нормам увеличение концентрации взвешенных веществ в воде после спуска в водоем сбросной воды для водоемов, предназначенных для купания, спорта и отдыха,  $C_{1\lim} = 0,75$  мг/л;  $a$  — коэффициент смешения, определяется по данным (<https://docs.cntd.ru/document/553865857>);  $Q$  — расход воды водоема у места выпуска сбросной воды,  $m^3/c$ ;  $q$  — средний расход сбросной воды, выпускаемой в водоем,  $m^3/c$ ;  $C_{\phi}$  — содержание взвешенных веществ (фоновое) в воде водоема, мг/л.

В данном случае происходит максимальное расслоение тяжелых крупных и легких мелких частиц. Это свойство используется в гидромеханизации для сгущения пульпы в горизонтальных сгустителях. С учетом патента 1587114 «Разводящий пульпопровод» [5] и информации [2, 3] на рис. 3 показана схема сгустителя для отделения части воды и мелких частиц от полезной массы пульпы с использованием диафрагмы 4, установленной на границе раздела верхнего и нижнего потока гидросмеси.

Диафрагменный сгуститель представляет собой устройство, позволяющее делить поток гидросмеси наклонной плоскостью — диафрагмой 4, регулируемой относительно горизонтальной оси 5. Сгущение потока гидросмеси горизонтальным делением на верхнюю 2 (осветленную) и нижнюю 3 (сгущенную) части основано на том, что в нижней части потоков перемещается наибольшее количество твердого материала. При транспортировании материала, разнородного по крупности или удельному весу, в нижних слоях потока оказываются более крупные частицы и частицы с большим удельным весом. Таким образом, в диафрагменном сгустителе при делении потока происходит не только сгущение гидросмеси, но и изменение гранулометрического состава твердой фракции; как правило, с потоком осветленной воды уносятся наиболее мелкие твердые частицы.

В нашем случае плоские частицы при малых скоростях стремятся двигаться волочением по дну потока. При нахождении в потоке твердых округленных частиц одинаковых геометрических размеров окатанные частицы раньше выйдут из состояния покоя и начнут двигаться при меньшей средней скорости потока, поскольку трение качения меньше трения скольжения. Скорость перемещения окатанных частиц по дну потока будет выше, чем пластинчатых. Круглые частицы перескакивают через плоские, и скачкообразное движение круглых частиц наступает быстрее. Одинаковые по форме, но разные по размеру твердые частицы движутся с разной скоростью.

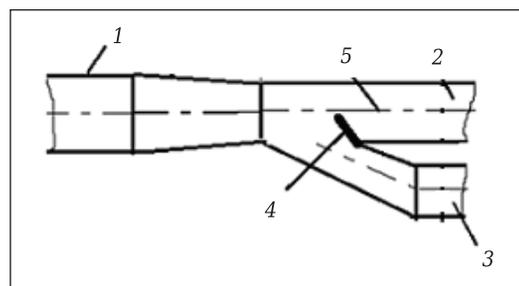


Рис. 3. Схема пульпопровода земснаряда горизонтального типа: 1 — пульпопровод от земснаряда; 2 — осветленная пульпа; 3 — сгущенная пульпа; 4 — диафрагма; 5 — горизонтальная ось

Для оценки попутной концентрации тяжелых минералов в нижнем потоке в настоящем исследовании принимаются следующие положения:

- процесс образования придонного слоя тяжелых минералов рассматривается не как процесс осаждения взвешенных частиц в потоке пульпы, а как процесс сдвижения, волочения и перекачивания частиц образовавшегося в трубопроводе осадка;

- разделение частиц в поперечном сечении потока аналогично распределению частиц по крупности по формуле Розина – Раммлера [7–10]:

$$R_i = 100 \cdot \exp \left[ - \left( \frac{d_i}{d_e} \right)^b \right], \quad (2)$$

где  $R_i$  — суммарный выход частиц «+», %;  $d_i$  — крупность частиц, мм;  $d_e$  — крупность частиц, соответствующая выходу  $R = 63,2$  %;  $b$  — параметр распределения частиц по крупности.

Для исследования выполнено преобразование формулы (2) к виду [4]:

$$r = \exp \left[ - 3 \left( \frac{d_i}{d_n} \right)^b \right], \quad (3)$$

где  $r$  — суммарный выход частиц «+», доли ед.;  $d_n$  — номинальная крупность частиц, мм, соответствующая выходу  $R = 5$  %;  $b = 0,94(\lg K_n)^{-1}$ ;  $K_n$  — коэффициент неоднородности песков по крупности [9].

Основная часть тяжелых полезных минералов и равнораспределенных частиц песка составляет придонный слой потока. Остальные, меньшей крупности, чем равнораспределенные, и взвешиваемые из придонного слоя тяжелые частицы, выносятся верхним потоком. Дополнительное взвешивание тяжелых частиц происходит при прохождении непосредственно через ответвление, которое является местным гидравлическим сопротивлением.

При прохождении как в прямооточной части, так и в ответвлении трубопровода возникают потери энергии потока (напора). В зависимости от соотношения расходов при разделении потока разница потерь энергии достигает 20–30 %

[11, 12]. Это соотношение, по мнению авторов настоящей статьи, распространяется и на величину концентрации тяжелых частиц между верхним и нижним трубопроводами.

Большинство редкометалльных россыпей представлено практически однородным тонкозернистым материалом крупностью менее 1 мм с удельным сцеплением 7–10 кПа и углом внутреннего трения около 35°. Такие грунты по трудности разработки методами гидромеханизации относятся к первой категории с удельным расходом воды при разработке гидромониторами 4,5 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>, землесосными снарядами 6,5 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> [13].

Критическая скорость движения пульпы  $V_{кр}$ , м/с, по пульпопроводу определяется по следующей формуле (<https://docs.cntd.ru/document/553865857>):

$$V_{кр} = 8,3(D)^{1/3}(C_0\psi_{ср})^{1/6}, \quad (4)$$

где  $D$  — диаметр пульпопровода для гидравлического транспортирования пульпы без заиливания, м;  $C_0$  — действительная объемная консистенция пульпы, определяемая по формуле

$$C_0 = (\rho_{см} - \rho_в)/(\rho_т - \rho_в), \quad (5)$$

где  $\rho_{см}$  — действительная плотность пульпы, кг/м<sup>3</sup>;  $\rho_т$  и  $\rho_в$  — плотность частиц взвеси и воды соответственно, кг/м<sup>3</sup>;  $\psi_{ср}$  — коэффициент гидравлической крупности частиц. Значения коэффициента  $\psi_{ср}$  приведены ниже:

Фракция грунта, мм.....	0,05–0,10	0,10–0,25
$\psi_{ср}$ .....	0,02	0,20

Диаметр пульпопровода  $D$ , м, в котором поток пульпы движется в режиме скоростей, близких к критическим, следует определять по формуле (<https://docs.cntd.ru/document/553865857>)

$$D = 2\sqrt{\frac{Q_{в.пасп}}{\pi V_{кр}}}, \quad (6)$$

где  $Q_{в.пасп}$  — паспортный расход по воде грунтового насоса, м<sup>3</sup>/ч.

На основе анализа закономерностей гидротранспорта пульпы, гранулометрического распределения песков и результатов физического моделирования процесса в лабораторных условиях проводили аналитическое обоснование параметров попутной концентрации тяжелых минералов. Основные положения оценки попутной концентрации: при гидротранспорте песков в трубопроводе образуется придонный слой крупных и тяжелых частиц, перемещающихся волочением и перекачиванием. При этом распределение частиц по крупности и плотности в поперечном сечении потока пульпы соответствует формуле Розина – Раммлера (уравнение (2)).

Глинистое сырье из продуктивного слоя, выделяемое при обогащении, представляет собой огнеупорное и тугоплавкое среднедисперсное сырье каолинового состава. Это сырье после дополнительной обработки глины может быть использовано для производства строительной керамики. Кварцевые пески продуктивного слоя в основной своей массе являются мелкозернистыми, с зернами преимущественно остроугольной осколочной, реже полукруглой формы, представлены кварцевым материалом с некоторой примесью полевых шпатов и слюды (<http://www.vestnik.vsu.ru/pdf/heologia/2018/04/2018-04-06.pdf>).

При проведении дополнительной обработки исследуемый кварцевый концентрат может быть рекомендован для производства полубелого стекла, изоляторов, труб, стекловаты, облицовочных плиток, черепицы, силикатного кирпича. При дополнительной обработке методами электромагнитной сепарации и флотации пески могут быть использованы для производства листового оконного стекла. На основе кварцевых песков возможна также организация производства жидкого силикатного стекла, весьма перспективного и дефицитного материала. Оно способно заменить цемент, так как стоит дешевле, его производство не создает экологических проблем, оно гораздо долговечнее. Жидкое стекло



**Рис. 4.** Готовая продукция, получаемая при комплексном использовании песков цирконильменитовых месторождений: 1 — гранулированное пеностекло; 2 — пеностекло; 3 — пенобетон; 4 — СВС-фильтры; 5 — пропант (гранулированный каолинит); 6 — акриловая краска

можно впрыскивать в грунт и получать крепкие фундаменты быстрее и с меньшими затратами. С наполнителями оно без обжига образует строительные блоки. В перспективе из жидкого стекла можно будет получать обычное оконное стекло.

В мире основная масса циркониевых концентратов используется в натуральном виде и только 10–15 % перерабатывается для получения соединений циркония, металлов и сплавов. Основными потребителями циркониевого концентрата в натуральном виде как неметаллического сырья являются производства керамики и глазури,

огнеупоров для металлургической и стекловаренной промышленности, литейного дела.

При комплексной переработке руд цирконий-ильменитовых месторождений получают такие полуфабрикаты, как гидроксиды железа, редких земель, тория, урана; металлургическую смесь фторидов редких земель; тетрафторид циркония; титановый пигмент и др. (<http://earchive.tru.ru/>). Кроме того, можно производить готовую продукцию: пропант — гранулированный каолинит, пеностекло, пенобетон, СВС-фильтры из ильменита, акриловую краску, которая в данный момент широко используется (рис. 4).

### Библиографический список

1. **Левченко, Е. Н.** Научно-методическое обоснование минерало-технологической оценки редкометалльно-титановых россыпей : автореф. дис. ... докт. геол.-минерал. наук, 2011. — 40 с. (<http://vims-geo.ru/documents/41/Levchenko.pdf>).
2. **Бессонов, Е. А.** Технология и гидромеханизация гидромеханизированных работ : справ. пособие для инженеров и техников / Е. А. Бессонов. — М. : Центр, 1999. — 544 с.
3. **Журин, В. Д.** Оборудование гидромеханизации / В. Д. Журин, А. П. Юфин. — М. : Госстройиздат, 1960. — 300 с.
4. **Багазеев, В. К.** Оценка попутной концентрации тяжелых минералов при гидротранспорте пульпы в трубопроводе / В. К. Багазеев, И. С. Бойков, Н. Г. Валиев, И. Л. Здоровец // Изв. вузов. Горный журнал. — 2019. — № 7. — С. 25–33.
5. **Пат. 1587114 SU.** Разводящий пульпопровод / Рошупкин Д. В. — № 4446385 ; заявл. 21.06.1988 ; опубл. 23.08.1990, Бюл. № 31.
6. **СанПиН 2.1.5.980-00. 2.1.5.** Водоотведение населенных мест, санитарная охрана водных объектов. Гигиенические требования к охране поверхностных вод. Санитарные правила и нормы (<https://legalacts.ru/doc/sanpin-215980-00-215-vodootvedenie-naselennykh-mest-sanitarnaja/>).
7. **Петропавловская, В. Е.** Гранулометрический состав как критерий регулирования свойств дисперсных систем / В. Е. Петропавловская, Т. Б. Новиченкова,

В. В. Белов, А. Ф. Бурьяков // Строительные материалы. — 2013. — № 1. — С. 64, 65.

8. **Zvereva, N. A.** Internal structure of a powder during of its compacting. In: 14 International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA / N. A. Zvereva, V. A. Valtsifer. — Praha (Czech Republic), 2000. — P. 63.

9. **Багазеев, В. К.** Гидромеханизация: разработка песчано-гравийных месторождений землесосными снарядами / В. К. Багазеев, Н. Г. Валиев. — Екатеринбург : УГГУ, 2006. — 152 с.

10. **Давыдов, С. Я.** Энергосберегающее оборудование для транспортировки сыпучих материалов : исследование, разработка, производство / С. Я. Давыдов. — Екатеринбург : ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2007. — 317 с.

11. **Филиппов, В. В.** Технологические трубопроводы и трубопроводная арматура / В. В. Филиппов. — Самара : СГТУ, 2007. — 70 с.

12. **Идельчик, И. Е.** Справочник по гидравлическим сопротивлениям / И. Е. Идельчик. — М. : Машиностроение, 1992. — 560 с.

13. Единые нормы и расценки на строительные, монтажные и ремонтно-строительные работы. Сборник Е2. Земляные работы. Вып. 2. Гидромеханизированные земляные работы (<https://files.stroyinf.ru/Data1/2/2550/index.htm>). ■

Получено 14.06.21

© Н. Г. Валиев, В. К. Багазеев, С. Я. Давыдов, Р. А. Апкашев, И. С. Бойков, 2021 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

## ИССМС 2022 — МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО КЕРАМИЧЕСКИМ МАТЕРИАЛАМ И КОМПОНЕНТАМ

7–8 февраля 2022 г. Амстердам, Нидерланды



УДК 621.782:662.998-494

## ПОВЫШЕНИЕ РАВНОМЕРНОСТИ ТЕПЛОВОЙ ОБРАБОТКИ СЛОЯ ВОЛОКНИСТОЙ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИИ НА ГОРИЗОНТАЛЬНОМ КОНВЕЙЕРЕ ПРИ БОКОВОЙ ПОДАЧЕ ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ

На основании литературных данных определены условия эффективной конструкции печи полимеризации минераловатных изделий. Показано, что боковая подача теплоносителя в рабочее пространство печи всегда сопровождается неравномерным распределением тепла по ширине минераловатного ковра. Обоснована конструкция внутренней части тепловой камеры в виде наклонной пластины. Средняя степень неравномерности температурного поля минераловатного слоя, оцененная по относительному изменению средней температуры по горизонтам и по всему сечению слоя после реконструкции тепловой камеры печи, снизилась от 122 до 5–7 %. При этом производительность всей технологической линии повысилась на 5–6 %, брак снизился на 3–4 %.

**Ключевые слова:** печь полимеризации, минераловатный ковер, тепловая камера, наклонная пластина, равномерность температурного поля.

**М**ногостадийное производство волокнистых теплоизоляционных материалов, включающее высокотемпературное плавление минеральных компонентов с получением подвижного расплава и распыление его с помощью центрифуг, завершается механическим формованием минеральной ваты в виде плоского ковра заданной толщины; далее следуют введение в состав ковра жидкого связующего и последующая тепловая обработка в печах полимеризации [1]. От степени завершенности этих стадий во многом зависят технико-экономические показатели всего процесса производства волокнистых теплоизоляционных материалов.

Технологические ограничения параметров нагрева формованных изделий (температура, скорость нагрева, скорость фильтрации теплоносителя, состав газовой атмосферы) предполагают выбор печи для проведения этой стадии с использованием камерного режима [2]. В зависимости от требуемой производительности агрегата могут быть использованы тепловые аппараты камерного или проходного типа. В них при относительно низких температурах (до 200–300 °С) производятся сушка и упрочнение минераловат-

ного ковра, содержащего водный раствор органического связующего в количестве от 2–3 % (на легкой продукции) до 50–55 % (на тяжелой продукции). В состав агрегата обычно входят: узел подготовки исходных формованных изделий, тепловые камеры, камера охлаждения и узел подготовки готовых изделий.

Обязательным элементом технологической линии по производству формованных изделий является тепловая камера, в которой происходит тепловая обработка изделий последовательно на стадиях сушки, полимеризации (поликонденсации), низкотемпературного обжига и охлаждения. В тепловой камере проходят основные процессы удаления влаги из минераловатного ковра и отверждения связующего. Наиболее эффективно требуемые тепловые и температурные условия нагрева формованных изделий достигаются при перекрестной схеме движения материалов и теплоносителя [3]. При этом обеспечиваются условия гибкого управления тепловым режимом в отдельной тепловой камере за счет варьирования скоростей фильтрации газов, их температуры, распределения газовых потоков по объему.

Для обеспечения завершенности большинства физико-химических преобразований в каждом элементе слоя тепловой режим камер должен быть постоянным ( $t_{\text{печи}} = \text{const}$ ), а количество проходящего через нее материала не должно существенно влиять на изменение температуры греющего газа [4]. Это достигается небольшой и постоянной подачей в камеру нагреваемого слоя, правильной организацией движения газа,



В. И. Матюхин

E-mail: matyhin53@mail.ru

в результате чего тепло постоянно поступает в каждый элемент слоя. В таких условиях средняя температура минераловатного ковра постепенно повышается до заданного значения, обеспечивая тем самым установление рациональных параметров его сушки и отверждения связующего. При этом величина удельного теплового потока остается постоянной. Благодаря большой разности температур между газами и материалом печи полимеризации способны поддерживать высокую производительность. В то же время для них характерна повышенная температура отходящих газов, что является причиной существенных теплопотерь, низкого теплового КПД и повышенного расхода тепла. Поэтому наиболее эффективными средствами улучшения технико-экономических показателей таких тепловых агрегатов являются выбор и поддержание рациональных рабочих температур в отдельных камерах при максимальном использовании тепла отходящих газов.

Для удобства наиболее часто подача и отвод теплоносителя в рабочей камере печи полимеризации осуществляются через боковую стенку, создавая перекрестную схему движения газов и материалов. Результаты экспериментальных исследований теплового состояния минераловатного ковра в этих условиях в многокамерной печи полимеризации типа СМТ 097 с подачей теплоносителя в первых трех камерах снизу вверх и с последующим реверсом газового потока сверху вниз показаны на рис. 1.

Анализ полученных данных показывает, что боковая подача теплоносителя в рабочее пространство всегда сопровождается неравномерным распределением тепла по ширине минераловатного ковра. Перепад температур по ширине изделий в рабочем пространстве печи полимеризации может достигать 50–70 град на каждый метр. Это обусловлено в первую очередь газодинамическими условиями движения газов.

Представим подающую газовую камеру агрегата в виде газораспределителя переменного сечения с подачей теплоносителя в слой через щель постоянной ширины (рис. 2) [5]. В нем поток горячих газов с расходом  $Q_n$  и скоростью  $W_n$  поступает во входное сечение размерами  $a_n$  и  $b$ . Длина газораспределителя равна  $L$ , ширина щели  $\delta$ , а его закрытая часть ограничена наклонной поверхностью, образующей с другими поверхностями клин. Определим, какой должна быть конфигурация наклонной поверхности этого клина, т. е. профиль вертикального параметра  $a = a_x$ , чтобы обеспечить равномерную раздачу воздуха на условиях постоянного перепада статического давления в щели [6].

Для выбранных сечений  $x$  и  $x + dx$  расходы воздуха составят  $Q_x$  и  $Q_x + dQ_x$ , а нормальная скорость истечения в сечении  $x$  будет равна  $W_x$ . Тогда по уравнению неразрывности из баланса расходов установим:

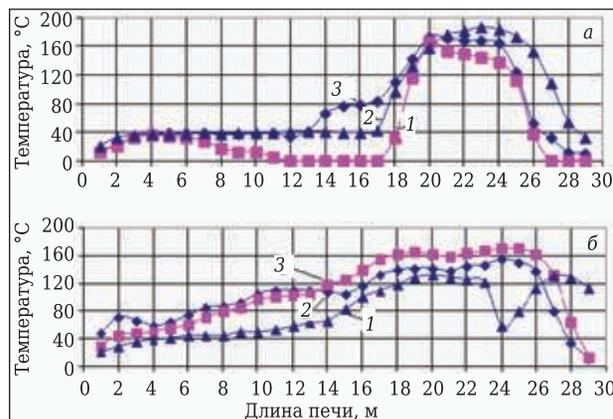


Рис. 1. Изменение температурного поля верха (а) и низа (б) минераловатного ковра: 1 -- слева по ходу движения конвейера; 2 -- по центру; 3 -- справа по ходу движения конвейера

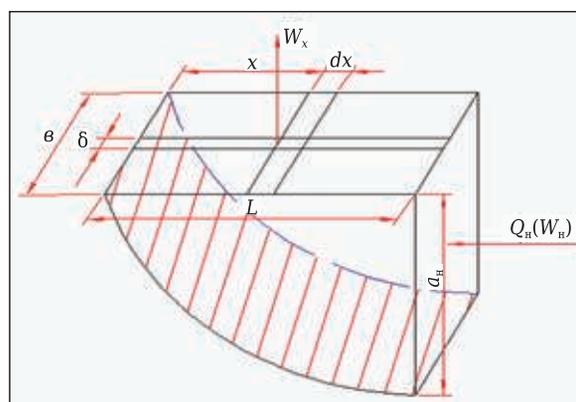


Рис. 2. Схема газораспределителя переменного сечения

$$dQ_x = W_x \delta dx, W = \mu \sqrt{\frac{2\Delta P}{\rho}}, \quad (1)$$

где  $\mu$  — кинематическая вязкость воздуха,  $m^2/c$ ;  $\Delta P$  — перепад давления между сечениями, Па;  $\rho$  — плотность воздуха,  $kg/m^3$ .

Очевидно, что при  $\Delta P = const$  и нормальной скорости газов через щель ( $W = const$ ) можно записать  $\int dQ = \int W \delta dx, Q_x = W \delta x.$  (2)

Составим для выбранных сечений уравнение Бернулли:

$$\Delta P + \frac{\rho W_x^2}{2} + \frac{d(\rho W_x^2)}{2} = \Delta P + \frac{\rho W_x^2}{2} + \frac{\lambda}{d_s} \cdot \frac{\rho W_x^2}{2} dx, \quad (3)$$

где  $\lambda$  — коэффициент газодинамического сопротивления газораспределителя, доли ед.;  $d_s$  — эквивалентный размер щели газораспределителя, м.

После сокращения одинаковых членов уравнения, его дифференцирования и сокращения результата на  $W_x$  с подстановкой  $d_s = \frac{4F}{\Pi}$  ( $F$  — поверхность поперечного сечения газораспределителя,  $m^2$ ;  $\Pi$  — периметр поперечного сечения газораспределителя, м) получаем

$$W'_x = W_x \lambda (a_x + \epsilon) / 4 a_x \epsilon \quad (4)$$

Так как  $W_x = \frac{Q_x}{a_x \epsilon} = \frac{W \delta x}{a_x \epsilon}$ ,  $W'_x = W'(a_x - a'_x x) \cdot \epsilon \cdot a_x^2$  то из выражения (4) можно записать уравнение

$$a'_x - \chi a'_x = \lambda x (a_x + \epsilon) / 4 \epsilon \quad (5)$$

Приводя уравнение (5) к нормальному виду, получим дифференциальное уравнение

$$a'_x + \left( \frac{\lambda}{4\epsilon} - \frac{1}{x} \right) a_x + \frac{\lambda}{4} = 0 \quad (6)$$

Его интегрирование дает выражение для расчета профиля наклонной поверхности газораспределителя в виде

$$a_x = x \cdot \exp\left(\frac{-\lambda x}{\epsilon}\right) \left[ c - \left(\frac{\lambda}{4}\right) \int \exp\left(\frac{\lambda x}{4\epsilon}\right) \frac{dx}{x} \right] \quad (7)$$

где  $c$  — постоянная интегрирования, которую находим из граничных условий при  $x = L$ :

$$c = \frac{a_n}{\lambda} \cdot \exp\left(\frac{\lambda L}{4\epsilon}\right) + \frac{\lambda}{4} \int_0^L \exp\left(\frac{\lambda L}{4\epsilon}\right) \frac{dx}{x} \quad (8)$$

После подстановки выражение (8) в выражение (7) получим уравнение для высоты канала:

$$a_x = x \cdot \exp\left(\frac{-\lambda x}{\epsilon}\right) \left[ \frac{a_n}{\lambda} \cdot \exp\left(\frac{\lambda L}{4\epsilon}\right) + \frac{\lambda}{4} \int_0^L \exp\left(\frac{\lambda L}{4\epsilon}\right) \frac{dx}{x} \right] \quad (9)$$

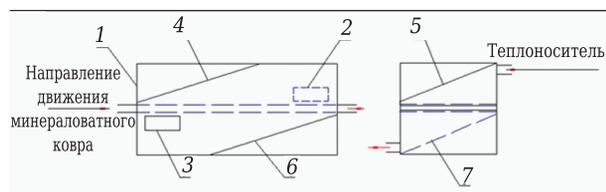
Преобразуем уравнение (9) в форму, удобную для вычисления:

$$a_x = A \cdot a_n + B \cdot \epsilon \quad (10)$$

где  $A = \bar{x} \cdot \exp\left[\frac{\lambda L}{4\epsilon} (1 - \bar{x})\right]$ ,

$$B = \frac{\lambda L}{4\epsilon} \bar{x} \cdot \exp\left[-\frac{\lambda L \bar{x}}{4\epsilon}\right] \int_0^L \exp\left(\frac{\lambda L}{4\epsilon} \frac{d\bar{x}}{\bar{x}}\right), \bar{x} = \frac{x}{L}, 0 \leq \bar{x} \leq 1.$$

Тогда профиль газораспределителя при его заданных длине  $L$  и высоте  $a_n$  определится параметром  $\frac{\lambda L}{4\epsilon}$ . Для существующих печей полимеризации этот параметр изменяется в пределах 0,05–0,2, а профиль направляющей плиты представляет собой наклонную прямую плоскость. В этом случае конструкция входного и выходного патрубков тепловой камеры (рис. 3) должна претерпеть ряд изменений.

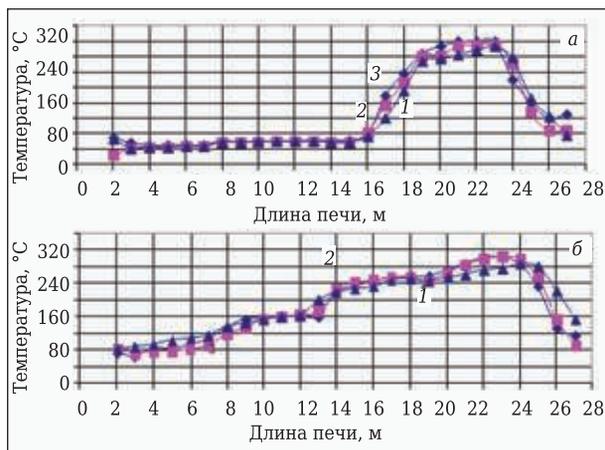


**Рис. 3.** Схема реконструкции внутренней части тепловой камеры: 1 — тепловая камера; 2 — входной патрубок; 3 — выходной патрубок; 4 — верхняя продольная пластина; 5 — верхняя поперечная пластина; 6 — нижняя продольная пластина; 7 — нижняя поперечная пластина

В верхней части тепловой камеры от ввода основного потока следует установить наклонную пластину 5, соединяющую верх рабочего пространства с ее нижней частью. Место установки пластины выбирается, исходя из удобства. Кроме того, в продольном сечении камеры в направлении движения ковра следует установить также наклонную пластину 4, соединяющую верхнюю внутреннюю поверхность камеры от ввода теплоносителя с нижней образующей противоположной стороны камеры. В нижней части камеры следует выполнить зеркальное изменение сечения рабочего пространства, установив наклонную пластину 7 от начала выходного патрубка к началу камеры по ее поперечному сечению, а также в продольном направлении от нижней внутренней поверхности камеры со стороны выходного патрубка к верхней образующей нижней части камеры на противоположной стороне.

Предлагаемые изменения конструкции газовых нижних и верхних частей тепловой камеры были выполнены на одной из технологических линий по производству плит ППЖ 200. Результаты исследований усредненных температурных кривых нагрева минераловатных изделий по горизонтам после реконструкции печи полимеризации показаны на рис. 4.

Сравнительный анализ полученных данных с результатами экспериментальных исследований (см. рис. 1) показал, что минимальный перепад температур по ширине минераловатного ковра после реконструкции нижней и верхней частей тепловой камеры составил в среднем 5–7 град/м. При этом максимальный перепад температур по ширине ковра до реконструкции достигал максимального значения 55–60 град/м на 11 м (2-я камера). После установки выравнивающих пластин в нижней и верхней частях



**Рис. 4.** Изменение температурного поля верха (а) и низа (б) минераловатного ковра после реконструкции тепловой камеры печи полимеризации: 1 — слева по ходу движения конвейера; 2 — по центру; 3 — справа по ходу движения конвейера

тепловой камеры этот показатель сократился до 1–2 град/м. Согласно полученным результатам, средняя степень неравномерности температурного поля минераловатного слоя, оцененная по относительному изменению средней температуры по всему сечению слоя, после реконструкции снизилась от 122 до 5–7 %.

Проведенные технические мероприятия по выравниванию тепловых условий нагрева минераловатного слоя позволили повысить производительность всей технологической линии на 5–6 % и снизить брак производимых теплоизоляционных изделий на 3–4 %.

#### Библиографический список

1. *Сперантов, Н. А.* Шлаковая вата / *Н. А. Сперантов, А. В. Тыцкий* ; под ред. К. Э. Горайнова. — М. : Металлургия, 1953. — 191 с.

2. *Китайцев, В. А.* Технология теплоизоляционных материалов : уч. для вузов / *В. А. Китайцев* ; 3-е изд., перераб. и доп. — М. : Стройиздат, 1970. — 384 с.

3. *Матюхин, В. И.* Выбор и обоснование конструкции печи для тепловой обработки формованных волокнистых изделий / *В. И. Матюхин, А. В. Матюхина, И. Д. Кащеев* // Новые огнеупоры. — 2009. — № 3. — С. 48–55.

4. *Ярошенко, Ю. Г.* Теплофизические основы тепловой работы металлургических печей и агрегатов : уч. пособие / *Ю. Г. Ярошенко, В. С. Швыдкий, Н. А. Спирин* [и др.]. — Екатеринбург : АМК «День РА», 2019. — 464 с.

5. *Матюхин, В. И.* Обоснование изменений конструкции тепловой камеры печи полимеризации для тепловой обработки формованных волокнистых изделий / *В. И. Матюхин, И. Д. Кащеев, А. В. Матюхина* // Изв. вузов. Черная металлургия. — 2011. — № 2. — С. 42–46. ■

Получено 17.04.21

© В. И. Матюхин, А. В. Матюхина, 2021 г.

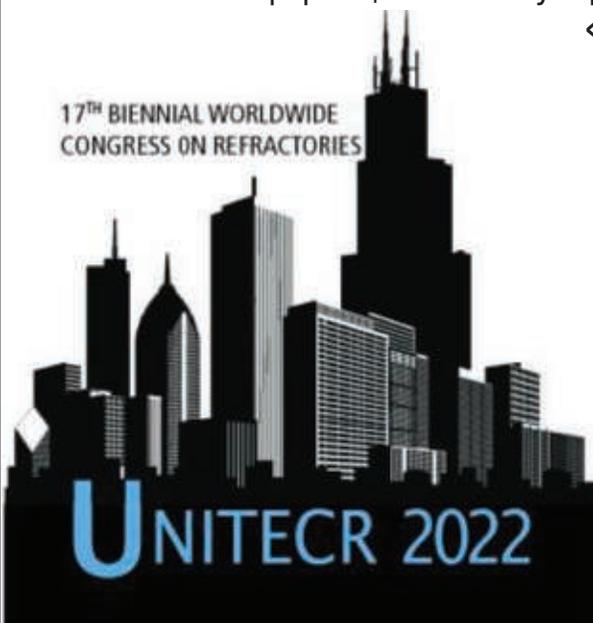
#### НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

## UNITECR 2022 — 17-й всемирный конгресс и объединенная международная техническая конференция по огнеупорам

### «Огнеупоры как глобальная отрасль»

17<sup>TH</sup> BIENNIAL WORLDWIDE  
CONGRESS ON REFRACTORIES

15–18 марта 2022 г.  
Чикаго, США



#### Тезисы докладов принимаются по основным темам:

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

[ceramics.org](http://ceramics.org)

## **АЛЕКСЕЮ ВАСИЛЬЕВИЧУ БЕЛЯКОВУ — 75 лет**

**И**звестному ученому, доктору химических наук, заслуженному работнику высшей школы профессору кафедры химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ имени Д. И. Менделеева **Алексее Васильевичу Белякову** исполнилось 75 лет.

Алексей Васильевич родился 4 сентября 1946 г. в Москве. После окончания средней школы с серебряной медалью он поступил в Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева (РХТУ имени Д. И. Менделеева). В 1970 г. Алексей Васильевич с отличием окончил институт (кафедра химической технологии керамики и огнеупоров) по специальности «Материалы квантовой электроники» и в том же году был зачислен в очную аспирантуру. В 1974 г. Алексей Васильевич защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата технических наук на тему «Шлако-разъедание плотной керамики из чистых окислов» под руководством заведующего кафедрой профессора Д. Н. Полубояринова и был его последним аспирантом.

После окончания аспирантуры Алексей Васильевич Беляков был оставлен для работы на кафедре и прошел путь от младшего научного сотрудника до профессора. В 1977–1978 гг. А. В. Беляков проходил стажировку в Массачусетском технологическом институте (США) у всемирно известного специалиста в области керамики профессора У. Д. Кингери, а в 1989–1990 гг. — стажировку в Северо-Восточном университете (г. Шеньян, КНР).

В 2000 г. Алексей Васильевич защитил диссертацию на соискание ученой степени доктора химических наук на тему «Физико-химические основы формирования структуры в оксидной керамике», а в 2001 г. ему присвоено ученое звание профессора.

В разные годы А. В. Беляков был секретарем партбюро и председателем профбюро факультета, заместителем секретаря парткома института по работе с иностранными учащимися, членом секции конструкционной керамики для двигателей ГКНТ СССР. Он дважды (вместе с соавторами) — лауреат первой премии на конкурсе НИР, организованном Минвузом СССР (1980 и 1989 гг.), трижды удостоен звания «Соросовский доцент» (1996, 1997 и 2000 гг.).

Более 20 лет, начиная с 1992 г. и до объединения с факультетом технологии неорганических веществ в 2012 г., — Алексей Васильевич был последним деканом факультета химической технологии силикатов РХТУ имени Д. И. Менделеева, с 2008 по 2019 г. — руководил



кафедрой химической технологии керамики и огнеупоров. В 2003 г. он награжден почетным званием «Заслуженный работник высшей школы Российской Федерации», является действительным членом Академии инженерных наук им. А. М. Прохорова.

Область научных интересов профессора А. В. Белякова — технология оксидной керамики, высокодисперсные порошки, керамика для литья жаропрочных сплавов, химическая стойкость керамических материалов, применение химии кристаллов с дефектами в технологии керамики, синергетический подход к процессам и свойствам керамики.

С 1980 г. по настоящее время А. В. Беляков является членом ряда диссертационных советов, созданных на базе РХТУ имени Д. И. Менделеева, ИМЕТ имени А. А. Байкова РАН, с 1982 по 2012 г. выполнял обязанности секретаря экспертного совета ВАК Минобрнауки РФ по химической технологии.

В настоящее время профессор А. В. Беляков преподает студентам по программам бакалавриата и программам магистратуры дисциплины «Оборудование и основы проектирования предприятий по производству керамики», «Химическое сопротивление неметаллических материалов», «Оборудование для реализации технологии художественной обработки материалов (ТХОМ)», «Специальные технологии керамики», «Методы синтеза наночастиц и нанокompозици-

онных материалов», «Физическая химия твердого тела»; руководит выпускными квалификационными работами студентов по программам высшего образования — программам бакалавриата, магистратуры; ведет подготовку научно-педагогических кадров в аспирантуре. Под его руководством защищено девять кандидатских диссертаций и одна докторская.

Алексей Васильевич — автор более 350 научных публикаций, включая 17 учебных пособий, 45 авторских свидетельств и патентов. Профессор А. В. Беляков является соавтором базового комплекта учебных пособий для студентов, изучающих процессы, свойства и технологии высокотемпературных функциональных материалов: «Химическая технология керамики» (2003 и 2011 гг.), «Сборник задач по химической технологии керамики» (2005 г.), «Оксидная керамика:

спекание и ползучесть» (2007 г.), «Коррозионная стойкость тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» (2008 г.), «Методы получения наноразмерных порошков из неорганических неметаллических материалов» (2011 г.), «Оборудование для измельчения в технологии керамики» (2019 г.). Под его редакцией увидели свет монографии в серии «Знаменитые мendeleeвцы» в память о выдающихся ученых кафедры — А. С. Власове и Р. Я. Попильском.

В течение многих лет Алексей Васильевич, являясь членом редакционной коллегии, активно сотрудничает с журналом «Новые огнеупоры». Алексей Васильевич пользуется большим уважением среди научных и инженерно-технических работников предприятий керамической и огнеупорной отраслей России и стран ближнего зарубежья.

***Сотрудники факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов и кафедры химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ имени Д. И. Менделеева, а также редакция и редакционная коллегия журнала «Новые огнеупоры», друзья и коллеги сердечно поздравляют Алексея Васильевича со знаменательным юбилеем и желают ему крепкого здоровья, дальнейших успехов***



Д. Т. Н. Ю. Е. Пивинский<sup>1</sup> (✉), Е. М. Гришпун<sup>2</sup>, А. М. Гороховский<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ООО НВФ «Керамбет-Огнеупор», Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> ОАО «Динур», г. Первоуральск Свердловской обл., Россия

УДК 666.974.2:666.76

## БЕСЦЕМЕНТНЫЕ ОГНЕУПОРНЫЕ БЕТОНЫ. Часть 12-1. ВКВС и керамобетоны кремнеземистых составов\*

Рассмотрены основные этапы развития в СССР и РФ технологии и производства кварцевых сталеразливочных огнеупоров. В 70–90-е годы прошлого века основным производителем этих огнеупоров являлся Подольский завод огнеупорных изделий (ПЗОИ), а в последние 25 лет — Первоуральский динасовый завод (ПДЗ, ныне ОАО «Динур»). На этом заводе разработана и внедрена технология получения предельно концентрированных ВКВС на основе плавленного кварца собственного производства как матричной системы керамобетонных саморастекающихся масс. С их применением реализован принципиально новый метод формования — центробежное литье в металлических формах. Получаемые при этом изделия с керамобетонной структурой характеризуются пониженной пористостью (до 10–13 %) и повышенной стойкостью в службе. Для некоторых типов разливаемой стали их стойкость не уступает аналогичным корундографитовым изделиям. За весь период производства выпущено около 90 тыс. т этих огнеупоров, что по современным ценам составляет около 14 млрд руб. товарной продукции. В настоящее время ОАО «Динур» является в РФ не только монопольным производителем кварцевых огнеупоров, но и на протяжении более 30 лет единственным в стране производителем крупногабаритных кварцевых оболочек роликов печей для термообработки специальных марок листовой стали. Разработкой технологий кварцевой керамики и огнеупоров было предопределено рождение нового типа перспективных керамических вяжущих — ВКВС как основы БЦОБ — керамобетонов. С использованием этих технологий была создана целая серия оксидных, силикатных керамических и огнеупорных материалов.

**Ключевые слова:** ВКВС, керамобетоны, плавленный кварц, кварцевое стекло, кварцевая керамика, сталеразливочные огнеупоры, центробежное литье, безобжиговые технологии, высокоглиноземистые керамобетоны, зернистый наполнитель.

В начале 70-х годов прошлого века в связи с расширением в СССР производства стали с использованием метода непрерывной разливки исключительно острой оказалась проблема производства отечественных погружаемых сталеразливочных стаканов с требуемой эксплуатационной стойкостью. Проведенные в эти годы испытания имевшихся тогда в СССР графитошамотных глухондных стаканов при разливке стали марки 17Г2СФ на Новолипецком металлурги-

ческом комбинате позволили разливать не более 25 т стали, или 0,3 плавки [1, с. 360].

В 1970 г. по предложению сотрудников ЦНИИЧМ имени И. П. Бардина были проведены научные разработки вставок-дозаторов для непрерывной разливки стали на основе известной к тому времени технологии высокоплотной кварцевой керамики [2]. Эта работа проводилась Ю. Е. Пивинским в зарождавшейся в те годы организации, известной в настоящее время как Государственный научный центр РФ АО «Обнинское научно-производственное предприятие «Технология» имени А. Г. Ромашина». Опытная партия этих изделий была изготовлена с использованием основных принципов технологии кварцевой керамики применительно к нуждам ракетно-космической техники [2–4]. Для формования методом шликерного литья использована высококонцентрированная суспензия на основе прозрачного кварцевого стекла плотностью 1,90 г/см<sup>3</sup> [5]. Сопоставительные испытания вставок-дозаторов на основе кварцевой керамики и аналогичных графитоглиноземистых изделий Внуковского огнеупорного завода были про-

\* Продолжение. Части 1–11 статьи опубликованы в журнале «Новые огнеупоры» № 9 и 11 за 2019 г., № 1, 3, 7 и 9 за 2020 г., № 1, 5, 6, 8 и 9 за 2021 г.



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

ведены в промежуточном ковше МНЛЗ завода «Сибэлектросталь» (г. Красноярск). В результате этих оказавшихся положительными испытаний было сделано заключение, что «лучшие результаты получены на дозаторах из высокоплотной кварцевой керамики» [5].

В ходе дальнейших исследований было показано, что аналогичной стойкостью в службе могут обладать также погружаемые стаканы для разлива стали. В 1972 г. по заданию Минчермета СССР организация производства кварцевых сталеразливочных погружаемых стаканов для Новолипецкого металлургического комбината (НЛМК) была поручена Подольскому заводу огнеупорных изделий (ПЗОИ). При производстве кварцевых сталеразливочных стаканов на ПЗОИ были реализованы основные технологические принципы получения кварцевой керамики [2–4]: одностадийный мокрый помол в керамических мельницах с дополнительной стабилизацией суспензии, шликерным литьем и обжигом [6, 7]. Однако в отличие от технологии кварцевой керамики при производстве кварцевых огнеупоров мокрый помол суспензий проводили при существенно меньшей концентрации (плотность до 1,75 г/см<sup>3</sup>), что ухудшало качество изделий [1, 4]. Глухонные погружаемые стаканы на ПЗОИ получали наливным шликерным литьем в гипсовых формах.

Кардинальное совершенствование технологии кварцевых сталеразливочных огнеупоров достигнуто благодаря многолетнему сотрудничеству сначала сотрудников ВИО, а затем фирмы «Керамбет-Огнеупор» с Первоуральским динасовым заводом [1, 4, 8–14] (фото 1). При этом впервые в широких масштабах реализованы технологии ВКВС плавленного кварца, центробежное формование изделий в металлических формах и переход производства на керамобетонную технологию. Все это позволило резко увеличить стойкость изделий в службе и повысить рентабельность производства [15–23]. При этом завод производит по центробежной технологии не только сталеразливочные стаканы и защитные трубы для разлива стали, но и крупногабаритные оболочки роликов печей для термообработки специальных марок стали.

### ОТ ТЕХНИЧЕСКОЙ КВАРЦЕВОЙ КЕРАМИКИ К ОГНЕУПОРАМ И КЕРАМОБЕТОНАМ. КОНЦЕПЦИЯ ПРОДВИЖЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЙ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ВКВС

Основопологающими в процессе разработки ВКВС и разнообразных материалов на их основе явились исследования по керамическим материалам на основе кварцевого стекла, начатые в 1965 г. [8, 11, 12]. В те годы перед специалистами в области технической керамики и огнеупоров была поставлена сверхсложная задача — созда-

ние керамических обтекателей для ракет разных классов [3, 4, 8, 11, 12]. В отличие от прежних стеклопластиковых обтекателей, эксплуатация которых допускала скорость ракеты до 2 Махов, потребовались обтекатели для скоростей, достигающих 7–8 Махов. При старте такой ракеты вследствие аэродинамического сопротивления обтекатель за несколько секунд нагревается более чем до 1500 °С. Кроме требований высокой теплозащитной способности и термостойкости к обтекателям предъявляются также высокие требования по механической прочности, радиопрозрачности при соблюдении высокой точности их геометрических размеров [8, 11]. Выполнение этих требований усложнялось габаритами изделий (высотой 1–2 м).

Анализ требований к керамическим обтекателям для ракет показывал, что из всех известных неорганических материалов в наибольшей степени им удовлетворяет кварцевое стекло. Однако получение обтекателей по традиционной технологии формования изделий из кварцевого стекла ввиду его исключительно высокой вязкости даже при 1800–2000 °С оказалось невозможным. Поэтому с точки зрения устранения технологических трудностей возникла идея применения для этой цели керамической технологии. Предполагали, что при этом будут сохраняться ценные свойства кварцевого стекла.

Для формования изделий было принято шликерное литье из водных суспензий в гипсовых формах с последующей сушкой и спеканием. Для указанных керамических материалов был предложен термин «кварцевая керамика» [24], который позже стал общепринятым [3, 4, 8]. В отличие от известных технологий получения аналогичных материалов, приведенных в обзоре [24], были разработаны новые процессы, позволяющие резко улучшить свойства кварцевой керамики. В этой технологии впервые были реализованы те положения, на основе которых позже были сформулированы основополагающие в технологии ВКВС принципы высокой концентрации



Фото 1. А. М. Гороховский, Ю. Е. Пивинский, Е. М. Гришпун (слева направо) на Международной конференции огнеупорщиков и металлургов (2007 г., Москва)

(при мокром помоле), повышенной температуры, предельного разжижения и дополнительной стабилизации [2–4, 8].

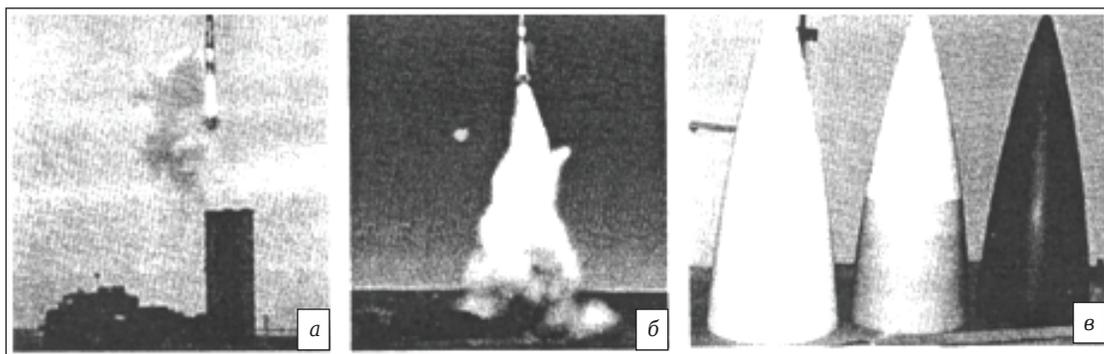
Уже в публикациях 1968 г. были приведены показавшиеся невероятными по тем временам результаты о получении отливок, которые после сушки имели «пористость 8,5–13 %, предел прочности при изгибе 30–75 кг/см<sup>2</sup> (3–7,5 МПа), при сжатии 500–900 кг/см<sup>2</sup> (50–90 МПа), воздушную усадку 0,05–0,2 %. Повышенная прочность объясняется не только плотностью отливок, но и присутствием кремниевой кислоты, нарабатываемой непосредственно в процессе мокрого измельчения и обладающей отличными связующими свойствами» [2, 25]. Если в предшествующих работах [24] по аналогичным материалам для повышения прочности отливок при литье вводили связки (типа этилсиликата или кремнезоля), то в разработанной технологии [2, 25] более эффективная связка получалась непосредственно при мокром помоле суспензий и последующей их реологической стабилизации (метод механического перемешивания). Из этого следует, что несмотря на то, что в этих работах задача создания керамических вяжущих (в современном понимании) не ставилась, вполне обоснованно можно считать, что *вяжущие свойства керамических суспензий как искусственных керамических вяжущих впервые были реализованы в технологии кварцевой керамики.*

Необычной особенностью технологии кварцевой керамики оказалась высокая степень уплотнения материала уже на стадии получения суспензий и формования [2–4]. Столь низких значений пористости полуфабриката к тому периоду не было получено ни на одном материале, в том числе при применении прессования при сверхвысоком давлении. Если обычно основное уплотнение керамики достигается при спекании, то в новой технологии основную стадию уплотнения материала в значительной мере удалось как бы перенести на процессы получения суспензии и формования. Благодаря этому впервые получена высокоплотная и высокопрочная керамика при относительно низкой

усадке и температуре спекания и удалось избежать неблагоприятного эффекта кристобалитизации [3, 4, 8, 13, 14, 26].

Таким образом, технология кварцевой керамики оказалась идеальной для производства ракетных обтекателей. Как отмечено даже 30 лет спустя [27], «в природе нет материала с более высокой, чем у керамики из SiO<sub>2</sub>, термостойкостью и температурной стабильностью диэлектрических характеристик, а искусственно синтезировать такой материал даже в отдаленной перспективе не представляется возможным». Применительно к производству заготовок обтекателей технология кварцевой керамики впервые реализована в 70-е годы прошлого века и продолжает применяться в настоящее время [28] (рис. 1).

Уже в конце 60-х годов прошлого века были проведены исследования, предопределившие использование ВКВС в качестве вяжущих систем бесцементных бетонов (керамобетонов). Так, на основе ВКВС кварцевого стекла с использованием зернистого заполнителя из плавленного кварца были получены литейные системы (бетонные смеси) влажностью 7–8 %, позволившие изготовить обычным литьем в пористых формах прочный полуфабрикат пористостью 6,5–9,0 % с пределом прочности при сжатии после сушки 20–30 МПа [26]. Кроме того, впервые был предложен и изучен принцип шликерной (суспензионной) пропитки зернистого каркаса заполнителя, а также получен материал повышенной плотности [26]. Принцип шликерной пропитки был развит в дальнейшем [29–31] при получении керамобетонов с жесткофиксированным каркасом (ЖФК) заполнителя. Аналогичный зарубежный процесс формования низкоцементных огнеупорных бетонов, получивший название Infil-Cast [13], появился только десятилетия спустя после публикаций [26, 31] и запатентован в США в 2000 г. Этот метод за рубежом считается «революционно новым». С учетом высокой прочности материала, полученного рассмотренными способами, весьма обоснованно можно считать, что в работе [26] были впервые использованы вяжущие свойства



**Рис. 1.** Пуск зенитных управляемых ракет типа С-300 (а, б), снабженных головными антенными обтекателями, изготовленными из кварцевой керамики (в)

ВКВС для связывания («цементации») заполнителя и эти материалы целесообразно признать первыми бесцементными бетонами (1969 г.).

История развития технологий материалов на основе ВКВС за более чем полувековой период свидетельствует о том, что каждый из этапов ее продвижения сопровождался упреждающим созданием реальных изобретений и реализацией соответствующих технико-экономических инноваций. Так, чтобы раздвинуть рамки технологии от технической кварцевой керамики (очень дорогие материалы и изделия для ракетно-космической техники) до огнеупоров аналогичного химического состава с такой же высокой термостойкостью, нужно было решить проблему — увеличить объемы производства в сотни раз, а себестоимость материалов снизить в десятки раз [32]. Каким же образом была решена эта задача, позволившая создать огнеупоры, присутствующие на сверхконкурентном рынке уже 50 лет?

Исходя из принципа «разумной достаточности», в допустимых пределах были снижены требования к чистоте исходного сырья (содержание примесей). Вместо прозрачного кварцевого стекла на основе горного хрусталя применили плавленный кварц на основе кварцевого песка. Кроме того, был разработан и внедрен принципиально новый плазменный реактор для получения плавленного кварца, что в сумме уменьшило стоимость сырья в десятки раз. Были сконструированы, изготовлены и освоены шаровые мельницы с 20–30-кратным увеличением рабочего объема. При этом их футеровка из плавленного кварца была заменена на высокоглиноземистую, что повысило ее стойкость от 10–12 до 500–600 помолов. Мелющие тела из прозрачного кварцевого стекла были заменены на высокоглиноземистые, которые в 10 раз дешевле и ускоряют помол в 3 раза. Таким образом, и на стадии получения ВКВС было достигнуто более чем 10-кратное удешевление процесса. Был разработан принципиально новый метод формования — центробежный, позволивший сократить продолжительность процесса от 20 ч до 20 мин, а срок службы форм увеличить в тысячи раз. Затем была разработана керамобетонная технология огнеупоров, что позволило уменьшить расходы ВКВС почти в 2 раза. При этом была не только значительно снижена их себестоимость, но и повышена стойкость в службе [1, 8–14]. Кроме того, были значительно снижены энергозатраты, связанные с сушкой и обжигом. Если технология заготовок обтекателей связана с необходимостью их алмазной обработки, то требуемая точность геометрических размеров огнеупорных изделий достигается за счет их весьма низкой усадки (до 0,2–0,3 %) и высокоточной по размерам формы. На протяжении всех 50 лет технология совер-

шенствовалась и, как отмечено в статье [12], превосходит технологию производства заготовок ракетных обтекателей, которая по основным параметрам осталась «замороженной» на уровне конца 70-х годов прошлого века.

Столь существенные разработки и инновации были реализованы в процессе разработки формованных и неформованных керамобетонов, получаемых на основе ВКВС высокоглиноземистого состава с 10–12 % высокодисперсного кварцевого стекла [13, 14, 33–35]. Объем их производства многократно превышает производство кварцевых огнеупоров.

### **ЦЕНТРОБЕЖНОЛИТЫЕ КВАРЦЕВЫЕ ОГНЕУПОРЫ С КЕРАМОБЕТОННОЙ СТРУКТУРОЙ**

Начиная с 1972 г. на протяжении многих лет ПЗОИ был монопольным или основным производителем кварцевых огнеупорных изделий (сталеразливочных стаканов и защитных труб). Возможно, по этой причине в связи с отсутствием конкуренции на рынке огнеупоров специалистами ПЗОИ длительное время игнорировались наши рекомендации по совершенствованию и модернизации технологии. В конечном итоге, не выдержав конкуренции со стороны ПДЗ (уже в конце 90-х годов), как отмечено во фрагменте «Проигнорированные рекомендации, или как умирают производства» книги [8, с. 58–62], «после 30-летнего периода работы было прекращено когда-то процветающее и самое стабильное производство. Вряд ли найдется более грустный и поучительный пример для периода становления рыночного этапа отечественной экономики».

По сравнению с горьким опытом совершенствования технологии на ПЗОИ диаметрально противоположным образом развивалось аналогичное производство кварцевых огнеупоров на ПДЗ; к организации производства приступили на 15 лет позже, чем на ПЗОИ. Опытные работы по получению кварцевых огнеупоров на ПДЗ были начаты в середине 80-х годов прошлого века в связи с заданием Минчермета СССР по производству оболочек роликов печей типа Тандем, применяемых на НЛМК и ЧерМК для термообработки (отжига) специальных марок листовой стали. На таких печах, поставляемых французской фирмой, ранее эксплуатировались импортные огнеупоры марки Масрок (Masrock). Оболочки роликов характеризовались значительно большими, чем сталеразливочные трубы и стаканы, габаритными размерами (длина до 1800, диаметр до 230 мм при массе до 80 кг) и высокой точностью размеров. В связи с этим резко усложнялась технология их производства. Попытки изготовления подобных изделий на ПЗОИ еще в начале 80-х годов ввиду их сложности оказались безуспешными.



**Рис. 2.** Оболочки роликов печей для термообработки специальных марок листовой стали, полученные на основе ВКВС плавленного кварца центробежным методом



**Фото 2.** Теплозащитные трубы, полученные на основе ВКВС плавленного кварца центробежным методом



**Фото 3.** Коллектив сотрудников ПДЗ, который впервые еще в конце 1987 г. освоил безобжиговую (автоклавную) технологию производства кварцевых огнеупоров. Нижний ряд: слева — А. Н. Соловьев (первый начальник участка), справа — В. Г. Медведев (начальник отделения с 1990 г.), средний ряд: первый справа — М. З. Нагинский, второй — Ю. Е. Пивинский

Таким образом, уже на начальном этапе на ПДЗ пришлось проводить опытные работы, разрабатывать технологию и осваивать производство таких сложных изделий. В самом начале этих работ на ПДЗ применили принципиально новый для керамики и огнеупоров способ формования — центробежный в металлических формах [15, 16]. Использование для этой цели относительно низкоконцентрированных суспензий плотностью 1,72–1,76 г/см<sup>3</sup> (как на ПЗОИ) не позволило получить заготовки пористостью 25–27 %. Их обжиг даже при относительно низких температурах приводил к 100 %-ному браку. Вследствие этого за весь 1986 год интенсивной работы на ПДЗ не было получено ни одного качественного изделия.

В конце 1986 г. к решению этой проблемы совместно с коллективом инженерно-технических работников ПДЗ приступили и сотрудники лаборатории огнеупоров и масс на основе керамических суспензий ВАО. В результате плодотворного сотрудничества впервые были разработаны промышленный вариант технологии мокрого помола высококонцентрированных суспензий SiO<sub>2</sub> (1,90 г/см<sup>3</sup>), а также метод центробежного литья оболочек роликов с переменной частотой вращения формы [9, 10, 15, 16]. Для реализации этого способа формования в лаборатории ВАО был разработан и поставлен на завод опытный образец уникального формовочного агрегата (по его принципу и подобию были изготовлены на заводе все действующие и ныне формовочные станки). Принципиально важным в освоении технологии кварцевых огнеупоров оказался тот факт, что применение высокоплотных суспензий (а соответственно, и высокоплотных и прочных отливок на их основе) позволило достигать требуемой прочности изделий с помощью гидротермальной обработки или термообработки в печах при пониженных температурах [17, 20, 36, 37]. И уже в начале 1987 г. в СССР проблема производства оболочек роликов была решена, а их стойкость превышала стойкость импортных изделий [14] (рис. 2). Постепенно начали осваивать производство и более массовой продукции: погружаемых стаканов и защитных труб по центробежной технологии (фото 2). По сравнению с процессом литья в гипсовые формы на ПЗОИ в условиях крупномасштабного производства этот метод оказался исключительно эффективным: продолжительность формования сократилась в 50–70 раз, а срок службы форм в сотни и тысячи раз.

Уже 4 марта 1988 г. [8, с. 65, 66] на Оскольском электрометаллургическом комбинате были проведены промышленные испытания опытных партий центробежно-формованных кварцевых труб для защиты струи металла и стаканов для разлива металла, произведенных на ПДЗ по безобжиговой (гидротермальной) технологии (фото 3). Эксплуатационные характеристики этих изделий были значитель-

но выше, чем у аналогичных изделий, производимых на ПЗОИ по обжиговой технологии. При этом стаканы ПЗОИ обеспечивали разливку 2–3 плавков при износе 5–8 мм за плавку, а стаканы ПДЗ 4 плавков при износе 1,5–2,5 мм за плавку.

Параллельно с освоением технологии на ПДЗ аналогичное производство кварцевых сталеразливочных огнеупоров по разработкам и рекомендациям ВИО было освоено в начале 90-х годов прошлого века на Красногоровском огнеупорном заводе (Украина). Это производство (хотя и в незначительных объемах) успешно функционировало вплоть до 2014 г. и прекращено в связи с военными действиями в Донецкой области.

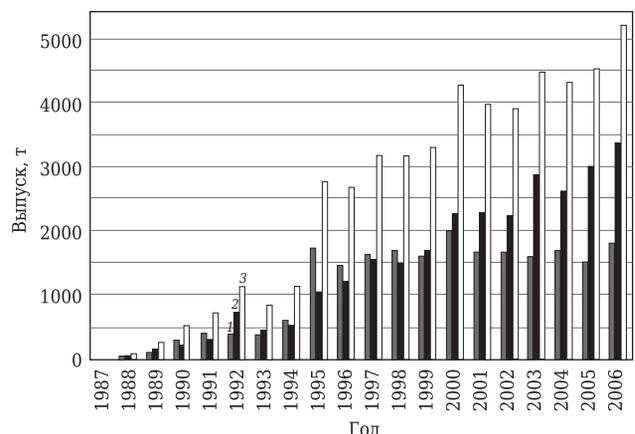
Между тем следует отметить, что в первые годы освоения технологии кварцевых огнеупоров на ПДЗ эта продукция не считалась особенно перспективной. Это объяснялось тем, что еще в середине 80-х годов прошлого века ведущими специалистами ВИО и ВПО «Союзогнеупор» Минчермета СССР разрабатывались планы перспективного развития огнеупорной отрасли страны вплоть до 2000 г. В области огнеупоров для МНЛЗ, следуя общепринятой мировой тенденции, беспспорный приоритет в прогнозах был отдан корундографитовым огнеупорам. Доля же кварцевых огнеупоров в общем объеме их потребления в этом классе к концу 90-х годов, согласно прогнозу, должна была уменьшиться до 10–20 %. Однако, несмотря на неутешительные в отношении кварцевых огнеупоров прогнозы, нами в декабре 1988 г. был составлен свой весьма амбициозный прогноз и план развития этого вида продукции. Он был диаметрально противоположен общепринятому. Согласно договору между ВИО и ПДЗ по нашему прогнозу производства на 1995 год, на ПДЗ планировалось строительство специализированного цеха производительностью 5000 т в год кварцевых огнеупоров [8, с. 67]. В конце 80-х годов, разрабатывая прогноз, никто не мог предположить ни развала СССР, ни двукратного падения производства стали в России, ни многократного уменьшения производства динаса на ПДЗ. Может показаться удивительным, но несмотря на все эти непредвиденные факторы, в долгосрочной перспективе наш прогноз оказался реальным. Максимальный объем намеченного производства (5000 т в 1995 г.) реально превзойден в 2006 г.

Динамика производства кварцевых огнеупоров на ПДЗ за 20-летний период с 1987 по 2006 г. показана на рис. 3. В стартовом 1987 г. было изготовлено только 45 оболочек роликов (4,5 т), 246 погружаемых стаканов (2,5 т), 143 защитные трубы (3,3 т), т. е. годовой выпуск изделий составил 10,3 т. Незначительным был объем и в последующие годы: в 1990 г. он был увеличен до 529 т, в 1991 г. до 722 т.

Резкий рост производства кварцевых огнеупоров отмечается во второй половине 90-х годов

прошлого века, и это для ПДЗ в тот период оказалось жизненно важным. Как отмечено в статье [9], в силу ряда не зависящих от завода причин в те годы он обвалюно (в 5–6 раз) терял объем производства своей основной продукции — динаса. Поэтому необходимость увеличения выпуска кварцевых огнеупоров была обусловлена не только необходимостью производства высокопроизводительной продукции (именно кварцевые огнеупоры в середине 90-х годов были основными «кормильцами» завода), но и возрастающей потребностью металлургов в этой продукции.

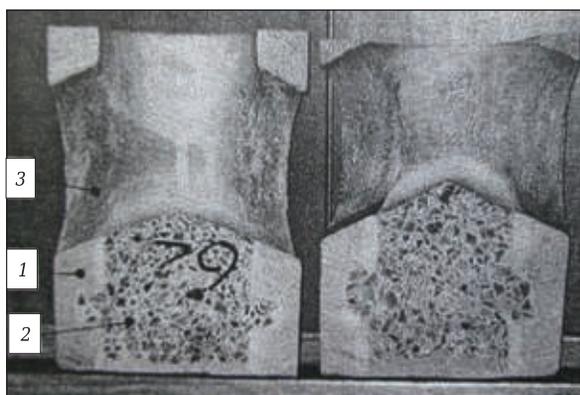
Как следует из рис. 3, с 1990 по 1995 г. объем производства кварцевых огнеупоров увеличился в 5,5 раза, и ПДЗ стал сначала основным, а в начале XXI века монопольным производителем этого класса огнеупоров в России. Если вплоть до 1998 г. основной (по тоннажу) продукцией являлись погружаемые стаканы, то постепенно существенно возросла доля производства защитных труб. За весь 35-летний период (с 1987 по 2021 г.) общее число изготовленных на ПДЗ стаканов и труб составило около 4,2 млн. Кроме того, за эти годы произведено около 12 тыс. оболочек роликов и около 1 млн мелкоштучных изделий для черной и цветной металлургии, химической, машиностроительной и ряда других отраслей промышленности. На основе кварцевых керамобетонов серийно изготавливались крупногабаритные блоки для стекловаренных, коксовых и других печей [1, с. 311]. Суммарный объем производства кварцевых огнеупоров при этом составил около 90 тыс. т, что, по средним ценам этих огнеупоров в настоящее время, составляет около 14 млрд руб. товарной продукции. Максимальный объем производства кварцевых сталеразливочных огнеупоров — 5400 т достигнут в 2006 г. Следует отметить, что в 2006 г. через кварцевые огнеупоры, производимые на ПДЗ, разлито не менее 75 % стали, произведенной в РФ на МНЛЗ. Достигнутый в 2006 г. уровень производства более чем в



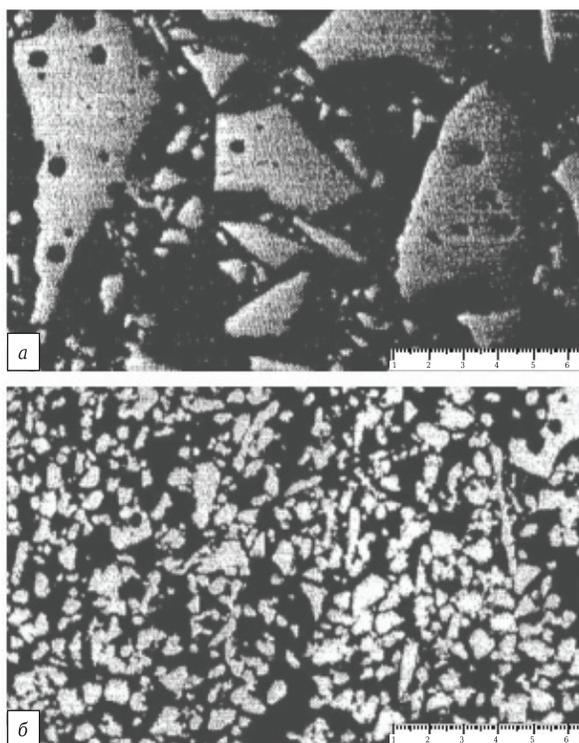
**Рис. 3.** Динамика производства кварцевых огнеупоров на Первоуральском динасовом заводе: 1 (■) — погружаемые стаканы; 2 (■) — защитные трубы; 3 (□) — общий объем производства

10 раз превышает аналогичный объем на ПДЗ в 1990 г. (год максимального производства в СССР стали и огнеупоров).

В области сталеразливочных кварцевых огнеупоров принципиально важным достижением 90-х годов явилась разработка технологии центробежного формования огнеупоров с керамобетонной структурой. С применением этой технологии удалось получить относительно равномерную по толщине изделия структуру при содержании крупной фракции (0,05–2,0 мм) до 50–60 %. Такой среднезернистый бетон характеризуется пористостью 10–12 % и вместе



**Рис. 4.** Разрез донной части кварцевого сталеразливочного стакана с коническим рассекателем: 1 — основная (цилиндрическая) часть стакана; 2 — днище стакана, отформованное из крупнозернистого керамобетона; 3 — конический рассекатель



**Рис. 5.** Макроструктура материала центробежного формования: а — средняя зона по толщине теплозащитной трубы; б — внутренняя поверхность изделия

с тем тонкокапиллярной структурой. Реализация этой технологии сопровождалась одновременным снижением затрат производства за счет эффекта введения при мокром помеле слива (отхода производства центробежного формования). При этом представилось возможным не только эффективно использовать отходы, но и значительно (в 1,5 раза) ускорить процесс измельчения, а также повысить плотность суспензии до 1,91–1,93 г/см<sup>3</sup>. Плотность или объемная концентрация исходных ВКВС является основным фактором, определяющим качество и стойкость огнеупоров. Так, в 2005–2006 гг. в серии опытных промышленных помолов достигнут рекордный уровень плотности ВКВС (1,98–2,0 г/см<sup>3</sup>, влажность < 9 %) [4, 38]. Погружаемые стаканы, полученные на основе этих ВКВС, характеризовались значительно меньшим (на 40–50 %) износом в службе (по результатам контрольных замеров износа изделий после эксплуатации на МНЛЗ ММК в начале 2006 г.).

Следует отметить, что в производстве глухонных кварцевых стаканов применяется двухстадийная (позапанная) технология. Центробежное формование цилиндрической части сталеразливочных стаканов производится с применением формовочных систем, содержащих зернистый заполнитель с  $D_{max} = 1,0 \div 1,5$  мм. Механизм формообразования этих изделий — центробежное уплотнение. В случае производства глухонных стаканов вариация технологии керамобетона состоит в том, что формование донной части предварительно высушенных стаканов осуществляется из керамобетонной смеси с существенно более крупным составом заполнителя. Это позволяет сформировать безусадочную структуру донной части изделия, так как в структуре получаемого при этом кварцевого керамобетона объемная доля зернистого заполнителя (1–10 мм) из кварцевого стекла достигает 60–70 %. Это определяет безусадочность материала донной части стакана даже при длительном процессе разливки стали (рис. 4). Структурообразование керамобетонной смеси влажностью 5–6 % при формовании донной части достигается за счет частичного ее обезвоживания по механизму всасывания части воды из смеси в предварительно подсушенные стенки стакана (механизм, аналогичный процессу шликерного литья).

В отличие от кварцевых керамобетонов, формируемых методами вибролитья и вибропрессования и характеризующихся обычно содержанием макропор (захваченного воздуха), структура центробежно-формованных керамобетонов лишена этих дефектов. Благодаря этому достигаются пониженные показатели пористости, повышенные — прочности и коррозионной стойкости. На рис. 5 показана макроструктура материала керамобетонной теплозащитной трубы центро-

бежного формования [1]. Подобные изделия в основном характеризуются равномерной зернистой структурой, и только их внутренняя часть (рабочий канал) отличается более тонкозернистой структурой. Из рис. 5, а очевидны полифракционный состав заполнителя и достаточно плотная упаковка частиц в матричной системе материала. Большинство частиц характеризуется анизотропной формой, а самые крупные из них содержат поры диаметром до 20–30 мкм, что характерно для непрозрачного кварцевого стекла [4, 14]. Внутренняя рабочая часть изделия (см. рис. 5, б) характеризуется относительно равнозернистой структурой и отсутствием крупных частиц заполнителя ( $D_{\max}$  в пределах 50–100 мкм).

В отличие от сталеразливочных огнеупоров применительно к центробежно-формованным крупногабаритным кварцевым оболочкам роликов, применяемых для транспортировки стальной ленты в печах термообработки динамной стали, предъявляются определенные требования по качеству (степени шероховатости) рабочей поверхности. В этой связи технология получения таких изделий предусматривает использование литейных систем со значительно меньшим содержанием зернистой фракции при  $D_{\max}$  в пределах 0,2–0,3 мм. Преимущественный размер частиц в средней зоне изделий находится в интервале 20–100 мкм, что видно из рис. 5, б.

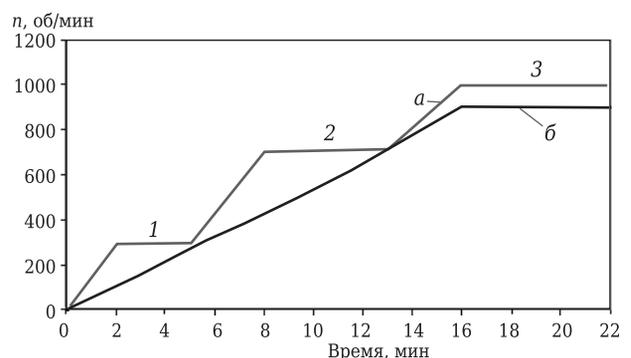
Наряду с концентрацией и реотехнологическими свойствами исходной формовочной системы столь же важное значение в технологии центробежного формования имеет его режим. Задача оптимизации режима состоит в получении предельно плотного полуфабриката с одновременным требованием минимальной степени его неравноплотности. И все это должно достигаться при относительно непродолжительном процессе формования. Обычно применяют трехступенчатый режим формования (рис. 6). Практически опробован с положительными результатами и режим, в котором скорость медленно поднимается до максимальной и после этого проводится выдержка, — одноступенчатый режим (см. рис. 6, б).

С учетом высокой степени дилатансии режим формования, как показано на рис. 6, осуществляется при ступенчатом или медленном повышении скорости ( $n$  или  $\omega$ ). На рис. 6 показаны два режима центробежного формования кварцевых теплозащитных труб, характеризующихся наружным диаметром  $D_n = 150$  мм и толщиной стенки 25 мм, т. е. с  $D_{вн} = 100$  мм. Как следует из рис. 6, а, на первоначальном этапе за 2 мин скорость повышается до 300 об/мин с последующей 3-мин выдержкой. На этом этапе окружная скорость  $\omega$  не превышает 2,3 м/с. В последующем на протяжении 3 мин скорость поднимается до  $n = 700$  об/мин с последующей 5-мин выдержкой. На заключительном этапе процесс осуществляется при  $n = 1000$  об/мин.

Исходя из принципа реотехнологического соответствия, выбор минимальных значений  $n$  или  $\omega$  на первом этапе формования обусловлен максимальной дилатансией исходной формовочной системы. Течение столь концентрированных систем возможно только при незначительных напряжениях или скоростях сдвига. На конечной стадии первого этапа уже достигается конечное уплотнение близлежащего к форме слоя массы (см. рис. 6, область 1) с соответствующим уменьшением концентрации, а соответственно, и дилатансии, остающейся в подвижном состоянии суспензии (см. рис. 6, области 2 и 3). С учетом этого второй этап осуществляется уже при существенно большей скорости. При этом существенно снижается концентрация суспензии, что позволяет вести заключительный этап формования при значительно большей скорости ( $n = 1000$  об/мин). По отношению к наружному диаметру значение  $\omega$  при этом увеличивается до 7,8 м/с. Однако с учетом того, что перед началом заключительной стадии формования толщина отливки уже приближается к заданной, реальная скорость, исходя из внутреннего диаметра изделия, составляет 5–6 м/с. В случае одноступенчатого режима (см. рис. 6, б) увеличение  $n$  составляет 55 об/мин. Выдержка в течение 3–5 мин осуществляется при  $n = 950\div 1000$  об/мин.

По сравнению с технической кварцевой керамикой термообработка кварцевых огнеупоров осуществляется при пониженных температурах (до 1150–1170 °С). Это исключает возможность крайне нежелательной стадии процесса кристобалитизации. При этом несмотря на незначительную усадку изделий (до 0,2–0,3 %), их  $\sigma_{сж}$  достигает 40–50 МПа.

В отличие от вариантов безобжиговой технологии кварцевых огнеупоров, предусматривающих, как правило, гидротермальную (автоклавную) обработку предварительно высушенных изделий [3, 4, 8, 17, 31], в последние годы разработан и опробован новый способ получения безобжиговых кварцевых огнеупоров [39–41]. В



**Рис. 6.** Скоростные режимы центробежного формования сталеразливочных огнеупоров: а — трехступенчатый; б — одноступенчатый; остальные обозначения — в тексте

этом способе эффект упрочнения материала по УХАКС-механизму [8, 39–41] достигается введением в исходную формовочную систему оптимальной добавки порошка силикат-глыбы (дисперсный метасиликат натрия) и последующими формованием и сушкой. Режим сушки должен обеспечивать растворение в поровом объеме материала частиц метасиликата натрия, а соответственно, и SiO<sub>2</sub> на контактах частиц полуфабриката с последующей полимеризацией порового раствора на заключительной стадии сушки (до 110–120 °С). Этот процесс сопровождается значительным ростом прочности (эффект «холодного спекания»). В результате промышленных испытаний кварцевых защитных труб для разлива стали, полученных по безобжиговой технологии, установлено, что по эксплуатационным характеристикам они не уступают аналогичным обожженным изделиям [39]. Следует отметить, что присутствие в составе безобжиговых изделий некоторого содержания Na<sub>2</sub>O способствует ускорению их кристобалитизации при службе. Между тем известно, что кристобалит, обладая повышенной огнеупорностью, способствует повышению стойкости кварцевых огнеупоров [1, 4, 39–41].

Одними из важнейших факторов «живучести» разработанных в ОАО «Динур» кварцевых огнеупоров для разлива стали, вопреки отрицательным предсказаниям, являются их высокие технико-экономические показатели, оцениваемые обычно соотношением цена : качество. Производство кварцевых огнеупоров является высокорентабельным для производителя и весьма эффективным для потребителя [1, 8–14]. При этом большое значение имеет надежность кварцевых огнеупоров при службе — за последние 30 лет не известен ни один случай аварийности, связанный с их качеством. В то же время для разных типов корундографитовых огнеупоров как зарубежного, так и отечественного производства из-за их недостаточной термостойкости такие случаи далеко не единичны.

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Проанализированы основные этапы развития в СССР и РФ работ по созданию технологий, промышленному производству и службе кварцевых огнеупоров за 50-летний период. Рассмотрена концепция продвижения технологии технической кварцевой керамики, разработанной в конце 60-х годов прошлого века (материалы для ракетно-космической техники), к широкомасштабному производству кварцевых сталеразливочных огнеупоров. В этом аспекте была успешно решена задача — как увеличить объемы производства в сотни раз, а себестоимость огнеупоров по сравнению с кварцевой керамикой снизить в десятки раз. Продолжительное время кварцевые

огнеупоры производились на Подольском заводе огнеупорных изделий методом шликерного литья с использованием низкоконцентрированных суспензий. Кардинальное совершенствование технологии достигнуто на Первоуральском динасовом заводе, на котором начиная с середины 80-х годов прошлого века внедрены технология ВКВС плавленного кварца и принципиально новый процесс центробежного формования изделий в металлических формах. С 90-х годов начинается перевод технологии на получение кварцевых сталеразливочных стаканов и теплозащитных труб с керамобетонной структурой, которые характеризуются пониженной пористостью и повышенной стойкостью в службе.

Охарактеризована динамика производства кварцевых огнеупоров на ПДЗ (ОАО «Динур»). Максимальный объем производства (5400 т в год) достигнут в 2006 г. При этом за весь период производства (с 1987 по 2021 г.) выпущено около 90 тыс. т кварцевых огнеупоров, что, по средним современным ценам, достигает около 14 млрд руб. товарной продукции.

В настоящее время ОАО «Динур» является в РФ не только монопольным производителем кварцевых огнеупоров, но и на протяжении более 30 лет единственным в стране производителем крупногабаритных кварцевых оболочек роликов печей для термообработки специальных марок листовой стали. Разработкой технологий кварцевой керамики и огнеупоров было предопределено рождение нового типа перспективных керамических вяжущих — ВКВС как основы БЦОБ — керамобетонов. С использованием этих технологий была создана целая серия оксидных, силикатных керамических и огнеупорных материалов.

*(Продолжение следует)*

## **Библиографический список**

1. **Пивинский, Ю. Е.** Кварцевая керамика и огнеупоры. Т. II. Материалы, их свойства и области применения / Ю. Е. Пивинский, Е. И. Суздальцев ; под ред. Ю. Е. Пивинского. — М. : Теплоэнергетик, 2008. — 464 с.
2. **Pivinskii, Yu. E.** High-density fused-silica ceramics / Yu. E. Pivinskii, F. T. Gorobets // Refractories. — 1968. — Vol. 9. № 7/8. — P. 509–516.  
**Пивинский, Ю. Е.** Высокоплотная кварцевая керамика / Ю. Е. Пивинский, Ф. Т. Горобец // Огнеупоры. — 1968. — № 6. — С. 45–51.
3. **Пивинский, Ю. Е.** Кварцевая керамика / Ю. Е. Пивинский, А. Г. Ромашин. — М. : Металлургия, 1974. — 264 с.
4. **Пивинский, Ю. Е.** Кварцевая керамика и огнеупоры. Т. I. Теоретические основы и технологические процессы / Ю. Е. Пивинский, Е. И. Суздальцев ; под ред. Ю. Е. Пивинского. — М. : Теплоэнергетик, 2008. — 672 с.
5. **Фроловский, Н. М.** Служба графито-глиноземистых и плотных кремнеземистых вставок дозаторов при непрерывной разливке стали / Н. М. Фроловский, М. Г. Чигринов, Ю. Е. Пивинский [и др.] // Огнеупоры. — 1971. — № 10. — С. 19–23.

6. **Красотин, К. А.** Производство кварцевых стаканов / К. А. Красотин, Д. А. Миньков, Т. С. Макарова [и др.] // Огнеупоры. — 1973. — № 11. — С. 7–10.
7. **Гавриш, Д. И.** Производство стаканов из непрозрачного кварцевого стекла для МНЛЗ / Д. И. Гавриш, В. И. Громов, В. В. Коломейцев [и др.] // Огнеупоры. — 1978. — № 9. — С. 6–9.
8. **Пивинский, Ю. Е.** Кварцевая керамика, ВКВС и керамобетоны. История создания и развития технологий / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Политехника-принт, 2018. — 360 с.
9. **Гришпун, Е. М.** Двадцатилетняя эпоха сотрудничества / Е. М. Гришпун, Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2007. — № 1. — С. 15–25.
10. **Гришпун, Е. М.** ВКВС и керамобетоны — прорыв в технологии огнеупоров XXI века / Е. М. Гришпун, Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2002. — № 2. — С. 28–33.
11. **Pivinskii, Yu. E.** Half a century development of the domestic quartz ceramics industry. Part 2 / Yu. E. Pivinskii // Refract. Ind. Ceram. — 2017. — Vol. 58, № 4. — P. 357–363.
- Пивинский, Ю. Е.** Полувековая эпоха развития отечественной кварцевой керамики. Часть 2 / Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2017. — № 5. — С. 23–31.
12. **Pivinskii, Yu. E.** Half a century development of the domestic quartz ceramics industry. Part 3 / Yu. E. Pivinskii // Refract. Ind. Ceram. — 2018. — Vol. 58, № 5. — P. 507–513.
- Пивинский, Ю. Е.** Полувековая эпоха развития отечественной кварцевой керамики. Часть 3 / Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2017. — № 7. — С. 12–19.
13. **Пивинский, Ю. Е.** Керамические и огнеупорные материалы : избр. тр. Т. 2 / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Стройиздат СПб., 2003. — 668 с.
14. **Пивинский, Ю. Е.** Реология дисперсных систем, ВКВС и керамобетоны. Элементы нанотехнологий в силикатном материаловедении: избр. тр. Т. 3 / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Политехника, 2012. — 682 с.
15. **Pivinskii, Yu. E.** Centrifugal casting of ceramics. Main parameters and regularities of the process / Yu. E. Pivinskii, T. I. Litovskaya, O. N. Samarina [et al.] // Refractories. — 1991. — Vol. 32, № 11. — P. 551–558.
- Пивинский, Ю. Е.** Изучение центробежного литья керамики. Основные параметры и закономерности процесса / Ю. Е. Пивинский, Т. И. Литовская, О. Н. Самарина [и др.] // Огнеупоры. — 1991. — № 11. — С. 2–6.
16. **Pivinskii, Yu. E.** Centrifugal casting of ceramics and properties of the castings / Yu. E. Pivinskii, T. I. Litovskaya, O. N. Samarina, F. S. Kaplan // Refractories. — 1992. — Vol. 33, № 3. — P. 138–143.
- Пивинский, Ю. Е.** Изучение центробежного литья керамики. Свойства отливок / Ю. Е. Пивинский, Т. И. Литовская, О. Н. Самарина, Ф. С. Каплан // Огнеупоры. — 1992. — № 3. — С. 6–9.
17. **Pivinskii, Yu. E.** Development, introduction and service of unfired quartz refractories / Yu. E. Pivinskii, T. I. Litovskaya, O. N. Samarina [et al.] // Refractories. — 1989. — Vol. 30, № 9. — P. 572–578.
- Пивинский, Ю. Е.** Разработка, внедрение в производство и служба кварцевых безобжиговых огнеупоров / Ю. Е. Пивинский, Т. И. Литовская, О. Н. Самарина [и др.] // Огнеупоры. — 1989. — № 9. — С. 40–44.
18. **Rozhkov, E. V.** High-durability submerged fused silica nozzles for continuous steel casting machines: Design, fabrication and service / E. V. Rozhkov, Yu. E. Pivinskii, V. I. Khabarova [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 1997. — Vol. 38, № 11. — P. 467–470.
- Рожков, Е. В.** Разработка и служба кварцевых погружаемых стаканов повышенной стойкости / Е. В. Рожков, Ю. Е. Пивинский, В. И. Хабарова [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 1997. — № 12. — С. 22–25.
19. **Pivinskii, Yu. E.** Record-breaking durability of quartz protecting tubes for steel teeming tested under service conditions / Yu. E. Pivinskii, A. M. Gorokhovskiy, A. V. Makarov // Refract. Ind. Ceram. — 2005. — Vol. 46, № 1. — P. 27, 28.
- Пивинский, Ю. Е.** О рекордной стойкости в службе кварцевых защитных труб для разлива стали / Ю. Е. Пивинский, А. М. Гороховский, А. В. Макаров // Новые огнеупоры. — 2004. — № 12. — С. 17, 18.
20. **Pivinskii Yu. E.** Engineering, manufacturing, and servicing of shaped and highly concentrated ceramic binding suspensions / Yu. E. Pivinskii, E. M. Grichpun, 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.
21. **Pivinskii, Yu. E.** Research in the area of preparing materials based on fused quartz HCBS. Part 1. Comparative evaluation and distinguishing features of quartz ceramic and refractory / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // Refract. Ind. Ceram. — 2014. — Vol. 58, № 4. — P. 311–317.
- Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленного кварца. Часть 1. Сопоставительная оценка и отличительные особенности технологий кварцевой керамики и огнеупоров / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2014. — № 7. — С. 33–40.
22. **Pivinskii Yu. E.** Research in the area of preparing materials based on fused quartz HCBS. Part 2. Quartz steel-pouring refractories / Yu. E. Pivinskii // Refract. Ind. Ceram. — 2015. — Vol. 56, № 1. — P. 20–25.
- Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленного кварца. Часть 2. Кварцевые сталеразливочные огнеупоры / Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2015. — № 1. — С. 17–23.
23. **Pivinskii, Yu. E.** Research in the area of preparing materials based on fused quartz HCBS. Part 3. Study and improvement of centrifugal casting / Yu. E. Pivinskii // Refract. Ind. Ceram. — 2015. — Vol. 56, № 2. — P. 126–135.
- Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленного кварца. Часть 3. Изучение и совершенствование процесса центробежного формования / Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2015. — № 3. — С. 79–90.
24. **Budnikov, P. P.** Quartz ceramics / P. P. Budnikov, Yu. E. Pivinskii // Russias Chemikal Reviews. — 1967. — Vol. 36, № 3. — P. 210–227.
- Будников, П. П.** Кварцевая керамика / П. П. Будников, Ю. Е. Пивинский // Успехи химии. — 1967. — Т. XXXVI, № 3. — С. 511–542.
25. **Pivinskii, Yu. E.** Same features of slip casting quartz glass ceramics / Yu. E. Pivinskii, F. T. Gorobets // Glass and Ceramics. — 1968. — Vol. 25, № 5. — P. 285–290.

**Пивинский, Ю. Е.** Некоторые особенности шликерного литья керамики из кварцевого стекла / Ю. Е. Пивинский, Ф. Т. Горобец // Стекло и керамика. — 1968. — № 5. — С. 19–22.

26. **Пивинский, Ю. Е.** О повышении плотности укладки частиц порошка при формировании керамического полуфабриката / Ю. Е. Пивинский // Стекло и керамика. — 1969. — № 9. — С. 25–29.

27. **Русин, М. Ю.** От технического задания на разработку к экспорту обтекателей / М. Ю. Русин // Наука производству. — 1999. — № 22. — С. 14–16.

28. **Ромашин, А. Г.** Научные и практические аспекты изготовления крупногабаритных, сложнопольных изделий из кварцевой керамики / А. Г. Ромашин, Е. И. Суздальцев, М. Ю. Русин // Новые огнеупоры. — 2004. — № 9. — С. 34–40.

29. **Pivinskii, Yu. E.** Fundamentals of the technology of ceramconcrete / Yu. E. Pivinskii // Refractories. — 1978. — Vol. 19, № 1/2. — P. 102–107.

**Пивинский, Ю. Е.** Основы технологии керамобетона / Ю. Е. Пивинский // Огнеупоры. — 1978. — № 3. — С. 45–51.

30. **Mityakin, P. L.** Properties of quartz-ceramic concrete / P. L. Mityakin, Yu. E. Pivinskii // Refractories. — 1980. — Vol. 21, № 9/10. — P. 501–505.

**Митякин, П. Л.** Свойства кварцевого керамобетона / П. Л. Митякин, Ю. Е. Пивинский // Огнеупоры. — 1980. — № 9. — С. 55–59.

31. **Пивинский, Ю. Е.** Керамические вяжущие и керамобетоны / Ю. Е. Пивинский. — М.: Металлургия, 1990. — 274 с.

32. **Pivinskii, Yu. E.** HCBS ceramic concretes in the XXI century — problems and prospects for applying technology in the field of silicate materials science. Part.1 / Yu. E. Pivinskii // Refract. Ind. Ceram. — 2011. — Vol. 52, № 2. — P. 107–116.

**Пивинский, Ю. Е.** ВКВС и керамобетоны в XXI веке — проблемы и перспективы применения в области силикатного материаловедения. Часть 1 / Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2011. — № 3. — С. 120–130.

33. **Pivinskii, Yu. E.** Cement-free refractory concretes. Part 1. General information. HCBS and ceramic concretes / Yu. E. Pivinskii // Refract. Ind. Ceram. — 2020. — Vol. 60, № 5. — P. 430–438.

**Пивинский, Ю. Е.** Бесцементные огнеупорные бетоны. Часть 1. Общие сведения. ВКВС и керамобетоны / Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2019. — № 9. — С. 14–24.

34. **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. Gorokhovskiy // 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. Гроховский // Новые огнеупоры. — 2019. — № 11. — С. 39–48.

35. **Pivinskii, Yu. E.** Cement-free refractory concretes. Part 3. Very fine forms of silica as effective refractory concrete components / Yu. E. Pivinskii // Refract. Ind. Ceram. — 2020. — Vol. 61, № 7. — P. 31–39.

**Пивинский, Ю. Е.** Бесцементные огнеупорные бетоны. Часть 3. Высокодисперсные виды кремнезема как эффективные компоненты огнеупорных бетонов / Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2020. — № 1. — С. 28–38.

36. **Grishpun, E. M.** Production process and service of quartz steel-casting refractories. Part 1. Features of the process / E. M. Grishpun, Yu. E. Pivinskii, E. V. Rozhkov // Refract. Ind. Ceram. — 1999. — Vol. 40, № 3/4. — P. 170–173.

**Гришпун, Е. М.** О технологии производства и службе кварцевых сталеразливочных огнеупоров. Часть 1. Технологические особенности / Е. М. Гришпун, Ю. Е. Пивинский, Е. В. Рожков // Огнеупоры и техническая керамика. — 1999. — № 4. — С. 42–45.

37. **Grishpun, E. M.** Production process and service of quartz steel-casting refractories. Part 2. Some properties and special features of service / E. M. Grishpun, Yu. E. Pivinskii, E. V. Rozhkov // Refract. Ind. Ceram. — 1999. — Vol. 40, № 5/6. — P. 264–268.

**Гришпун, Е. М.** О технологии производства и службе кварцевых сталеразливочных огнеупоров. Часть 2. Некоторые свойства и особенности службы / Е. М. Гришпун, Ю. Е. Пивинский, Е. В. Рожков // Огнеупоры и техническая керамика. — 1999. — № 4. — С. 42–45; № 6. — С. 42–46.

38. **Pivinskii, Yu. E.** Nanodispersed silica and same aspects nanotechnologies in the field of silicate science. Part 3 / Yu. E. Pivinskii // Refract. Ind. Ceram. — 2008. — Vol. 49, № 1. — P. 38–49.

**Пивинский, Ю. Е.** Нанодисперсный кремнезём и некоторые аспекты нанотехнологий в области силикатного материаловедения. Часть 3 / Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2008. — № 1. — С. 32–43.

39. **Pivinskii, Yu. E.** Research in the area of preparing materials based on fused quartz HCBS. Part 11. Tests for implementing new unfired quartz refractory technology / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, A. D. Buravov [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2016. — Vol. 57, № 4. — P. 373–377.

**Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавного кварца. Часть 11. Опыты по реализации новой безобжиговой технологии кварцевых огнеупоров / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, А. Д. Буравов [и др.] // Новые огнеупоры. — 2016. — № 6. — С. 48–53.

40. **Pivinskii, Yu. E.** Research in the area of preparing materials based on fused quartz HCBS. Part 10. Some properties of cristobalite-containing materials / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, A. Yu. Kolobov // Refract. Ind. Ceram. — 2016. — Vol. 57, № 3. — P. 252–257.

**Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавного кварца. Часть 10. О некоторых свойствах кристобалитсодержащих материалов / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, А. Ю. Колобов // Новые огнеупоры. — 2016. — № 5. — С. 27–33.

41. **Пивинский, Ю. Е.** Теоретические аспекты технологии керамики и огнеупоров : избр. тр. Т. 1 / Ю. Е. Пивинский. — СПб.: Стройиздат СПб., 2003. — 544 с. ■

Получено 29.08.21

© Ю. Е. Пивинский, Е. М. Гришпун, А. М. Гроховский, 2021 г.

# ПАМЯТКА ДЛЯ АВТОРОВ

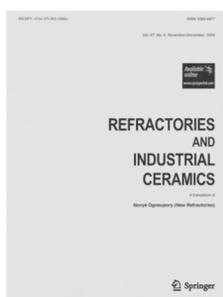
## ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

## RULES OF DRAWING UP OF ARTICLES

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

- 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>

Редакция

## РАЗРАБОТКА ПЛОТНЫХ И ТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДНО-БЕЗОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ДОБАВКАМИ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ В ХОДЕ ПЛАЗМЕННО-ИСКРОВОГО СПЕКАНИЯ

Показано влияние добавок  $Ti_2AlNb$ ,  $NiTi$ ,  $NiNbZr$  и  $NiVTa$  в ходе плазменно-искрового спекания составов при нагрузке прессования 60 МПа в интервале 1200–1600 °С на фазовый состав, микроструктуру, размеры зерен кристаллических фаз, относительную плотность, линейную усадку, физико-механические свойства, линейную корреляцию модуля упругости и ударной вязкости образцов муллит–(Ti, Mo)(C, N)– $c-ZrO_2$ – $c-BN$ , муллит–(Ti, Mo)(C, N)– $\beta-Si_3N_4$ – $c-BN$ . Синтезированные порошки  $Ti(C_{0,7}N_{0,3})$ ,  $\beta-Si_3N_4$ ,  $c-BN$ ,  $Ti_2AlNb$ ,  $NiTi$ ,  $NiNbZr$  и  $NiVTa$  характеризуются интенсивной кристаллизацией фаз  $Ti(C_{0,7}N_{0,3})$ ,  $\beta-Si_3N_4$ ,  $c-BN$ ,  $Ti_2AlNb$ ,  $NiTi$ ,  $Ni_{45}Nb_{35}Zr_{20}$  и  $Ni_{17}V_{61}Ta_{22}$ . Спеченные плазменно-искровым способом  $c-ZrO_2$  при 1400 °С и (Ti, Mo)(C, N) при 1800 °С показывают интенсивную кристаллизацию фаз  $c-ZrO_2$  и  $(Ti_{0,7}Mo_{0,3})(C_{0,7}N_{0,3})$ . Микроструктура спеченных образцов  $c-ZrO_2$  и (Ti, Mo)(C, N) кристаллическая, состоит из различно спекшихся и уплотненных зерен разных форм. Добавки  $Ti_2AlNb$ ,  $NiTi$ ,  $NiNbZr$  и  $NiVTa$  способствуют разной кристаллизации муллита и фаз (Ti, Mo)(C, N),  $ZrO_2$ ,  $\beta-Si_3N_4$ ,  $c-BN$  в интервале 1200–1600 °С. Кристаллизация фазы  $NiTi$  более интенсивна по сравнению с фазой  $Ti_2AlNb$ , наблюдаются более кристаллические фазы  $Ni(Zr, Nb)$ ,  $Ni_{45}Nb_{35}Zr_{20}$ ,  $Ni(Ta, V)$ ,  $Ni_{17}V_{61}Ta_{22}$  в спеченных образцах в интервале 1400–1600 °С. Добавки  $NiTi$  и  $NiVTa$  стимулируют спекание и способствуют формированию более равномерно и плотно спекшейся микроструктуры образцов при 1500 °С, в результате чего образуются полидисперсные составы зерен кристаллических фаз образцов в интервале 1200–1600 °С. Образцы с добавкой  $NiTi$  и  $NiVTa$  показывают более активный прирост и большие значения физико-механических свойств, трещиностойкости, линейной корреляции модуля упругости и ударной вязкости в интервале 1200–1600 °С.

**Ключевые слова:** муллит–(Ti, Mo)(C, N)– $c-ZrO_2$ – $c-BN$ , муллит–(Ti, Mo)(C, N)– $\beta-Si_3N_4$ – $c-BN$ , добавки  $Ti_2AlNb$ ,  $NiTi$ ,  $NiNbZr$ ,  $NiVTa$ , плазменно-искровое спекание.

### ВВЕДЕНИЕ

Использование порошка металла, в частности Mo, Ti или смесей порошков металлов Ta и Ni, Zr и Mo, Zr и Ta, в спекаемых безоксидных, оксидно-безоксидных керамических составах способствует решению ряда проблем, связанных с неравномерной и неполной диффузией на границах спекаемых керамических и металлических частиц, формированием необходимой ширины, однородности, с трещиностойкостью, регулированием соотношения хрупкости и уплотнения, укрепления структуры пограничных слоев керамометаллических материалов [1–4]. В ходе спекания керамометаллических составов исходные порошки металла превращаются в безоксидные компоненты разной плотности [1–3, 5, 6], а смеси порошков металлов образуют интерметаллические

соединения и твердые растворы металлических фаз разных составов и стехиометрий [4]. Данные превращения с учетом их разновидности, комплексности (совокупности), разной сложности и интенсивности в металлических составах наряду с различными твердо-/жидкофазными диффузионными и реакционными процессами в спекаемых керамических составах не всегда стимулируют развитие этих процессов на границах спекаемых керамических и металлических частиц [1–6]. Это связано с разным влиянием формирующихся кристаллических фаз в спекаемых керамических составах на однородность, полноту и интенсивность кристаллизации металлических фаз [1–6]. В связи с этим в спекаемые керамометаллические составы добавляют твердый раствор  $TiC-ZrC$  с соотношением компонентов, при котором полнее и активнее кристаллизуется твердый раствор более плотной структуры керамической фазы, в частности (Ti, Zr)C, наиболее уплотняющий и укрепляющий структуру пограничных слоев керамической и металлической фаз через твердофазное спекание частиц твердого раствора  $TiC-ZrC$  и керамического/металлического порошков [7].



А. В. Хмелёв

E-mail: aleksejs.hmelov44@gmail.com

Другой способ стимулирования спекания керамометаллических составов связан с добавлением порошка Ni или Co или смесей порошков Ni и Co в керамические составы, в ходе которого образуются расплавы Ni или/и Co, формирующие легкоплавкие эвтектики, способствующие однородной диффузии и более полному заполнению пор между спекаемыми частицами оксидного и безоксидного порошков [8–11]. Такое жидкофазное спекание вызывает активный рост оксидных и безоксидных частиц, образование в структуре пограничных слоев керамической и металлической фаз микротрещин различных траектории, длины и ширины, в результате чего снижается уплотнение и укрепление структуры данных пограничных слоев материалов [8–11].

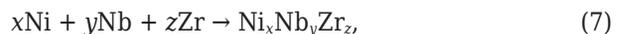
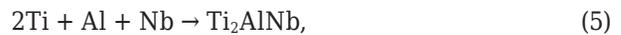
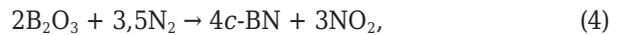
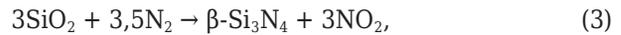
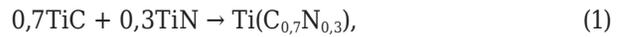
Более современный подход к спеканию керамометаллических составов связан с добавлением в керамические составы смесей порошков, например Ni и Ta, Ni и Zr в сочетании с двойным твердым раствором TaB<sub>2</sub>–NbC [12]. Это позволяет получать твердые растворы керамических фаз разных состава и стехиометрии, в частности (Nb, Ta)C, B и (Ta, Nb)B, C, интерметаллические соединения, твердый раствор металлической фазы Ni(Nb, Ta) через легкоплавкие эвтектики в расплаве Ni [12]. Такой разнофазовый состав по-разному влияет на формы, размеры, спекаемость частиц твердых растворов керамических и металлических фаз, однородность, ширину, уплотнение, укрепление структуры пограничных слоев керамических и металлических фаз, траекторию, длину распространения и ширину микротрещин в пограничных слоях керамометаллических материалов [12]. Для спекания керамометаллических составов со снижением побочных процессов, вызванных порошками Ni или/и Co, в данной работе использовали добавки Ti<sub>2</sub>AlNb, NiTi, NiNbZr, NiVTa в сочетании со смесями оксидного и безоксидного порошков.

Цель настоящей работы — изучение влияния добавок Ti<sub>2</sub>AlNb, NiTi, NiNbZr и NiVTa в ходе плазменно-искрового спекания составов с нагрузкой прессования 60 МПа в интервале 1200–1600 °С на фазовый состав, микроструктуру, размеры зерен кристаллических фаз, относительную плотность, линейную усадку, физико-механические свойства, линейную корреляцию модуля упругости и ударной вязкости образцов муллит–(Ti, Mo)(C, N)–c-ZrO<sub>2</sub>–c-BN, муллит–(Ti, Mo)(C, N)–β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>–c-BN.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для приготовления смеси порошков Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub> использовали Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (компании Aldrich, Бельгия, чистота 97,5 %) и SiO<sub>2</sub> (компании Merck, Германия, чистота 97,5 %). Данные компоненты тщательно взвешивали в весовой пропорции, отвечающей стехиометрии муллита, равной 3:2, перемешивали в планетарной мельнице (RETSCH PM 400) в течение ~ 10 мин.

Синтез порошков Ti(C<sub>0,7</sub>N<sub>0,3</sub>), MoC, β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, c-BN, Ti<sub>2</sub>AlNb, NiTi, NiNbZr и NiVTa проводили в плазмохимической установке в вакууме при 1600 °С в течение 1 ч с использованием компонентов (табл. 1) по реакциям:



Весовые пропорции исходных компонентов для получения порошков Ti(C<sub>0,7</sub>N<sub>0,3</sub>), MoC, β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, c-BN, Ti<sub>2</sub>AlNb, NiTi, NiNbZr, NiVTa приведены в табл. 2, спеченных c-ZrO<sub>2</sub> и (Ti, Mo)(C, N) — в табл. 3. Содержание исходных компонентов, ат. %, в порошках Ti<sub>2</sub>AlNb, NiTi, NiNbZr и NiVTa брали из данных [13–15].

Спеченный c-ZrO<sub>2</sub> получали плазменно-искровым способом в вакууме при 1400 °С под

Таблица 1. Характеристика исходных компонентов

Получаемый порошок	Исходные компоненты	Производитель	Степень чистоты, %
Ti(C <sub>0,7</sub> N <sub>0,3</sub> )	TiC/TiN	Merck, Германия/ Aldrich, Бельгия	98,5/99,5
MoC	MoC	Merck, Германия	99,5
β-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	SiO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	Merck, Германия/ Aldrich, Бельгия	99,5/99,5
c-BN	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /N <sub>2</sub>	Merck, Германия/ Aldrich, Бельгия	99,0/99,5
c-ZrO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub> /Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Merck, Германия/ Aldrich, Бельгия	98,5/99,5
Ti <sub>2</sub> AlNb	Ti/Al/Nb	Merck, Германия/ Aldrich, Бельгия/ Merck, Германия	99,0/98,5/99,5
NiTi	Ni/Ti	Merck, Германия/ Aldrich, Бельгия	98,5/99,0
NiNbZr	Ni/Nb/Zr	Merck, Германия/ Merck, Германия/ Aldrich, Бельгия	99,5/99,7/99,7
NiVTa	Ni/V/Ta	Merck, Германия/ Aldrich, Бельгия/ Aldrich, Бельгия	99,5/99,7/99,7

Таблица 2. Весовые пропорции исходных компонентов

Порошки	Исходные компоненты	Весовые пропорции исходных компонентов, г на 100 г смеси
Ti(C <sub>0,7</sub> N <sub>0,3</sub> )	TiC/TiN	69,23/30,77
MoC	Mo/C	88,89/11,11
β-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	SiO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	64,67/35,33
c-BN	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /N <sub>2</sub>	57,99/42,01
Ti <sub>2</sub> AlNb	Ti/Al/Nb	50,73/12,1/37,17
NiTi	Ni/Ti	53,49/46,51
Ni <sub>45</sub> Nb <sub>35</sub> Zr <sub>20</sub>	Ni/Nb/Zr	34,2/42,2/23,6
Ni <sub>17</sub> V <sub>61</sub> Ta <sub>22</sub>	Ni/V/Ta	12,2/38,5/49,3

Таблица 3. Весовые пропорции, соотношение спекаемых  $ZrO_2$  и  $Y_2O_3$ ,  $Ti(C_{0,7}N_{0,3})$  и  $MoC$

Параметр	Состав	
	c-ZrO <sub>2</sub>	(Ti <sub>0,7</sub> Mo <sub>0,3</sub> )(C <sub>0,7</sub> N <sub>0,3</sub> )
Масса компонентов (97 мол. % ZrO <sub>2</sub> / 3 мол. % Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), г на 100 г смеси	94,62/5,38	–
Соотношение ZrO <sub>2</sub> /Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,58/1	–
Масса компонентов (65 мол. % Ti(C <sub>0,7</sub> N <sub>0,3</sub> ) / 35 мол. % MoC), г на 100 г смеси	–	50,98/49,02
Соотношение Ti(C <sub>0,7</sub> N <sub>0,3</sub> )/MoC	–	1,04/1

нагрузкой прессования 35 МПа в течение 2 мин с использованием исходных компонентов (см. табл. 1) в соотношении (см. табл. 3), соответствующем диаграмме равновесия двухфазовой системы ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (по Брауну и Оделлу, Фан Фу-кану и Келлеру) [16].

Спеченный (Ti, Mo)(C, N) получали плазменно-искровым способом в вакууме при 1800 °С под нагрузкой прессования 60 МПа в течение 2 мин с использованием исходных компонентов в указанном соотношении (см. табл. 3).

Спеченные c-ZrO<sub>2</sub> и (Ti, Mo)(C, N) измельчали в планетарной мельнице RETSCH PM 400 в течение 30 мин до получения порошков с частицами размером от 5 до 10 мкм.

Порошки β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, c-BN, Ti<sub>2</sub>AlNb, NiTi, NiNbZr, NiVTa и спеченных c-ZrO<sub>2</sub>, (Ti, Mo)(C, N) переме-

шивали в весовых пропорциях (табл. 4) в планетарной мельнице RETSCH PM 400 в течение ~10 мин.

Весовые соотношения керамических и металлических компонентов на 100 г смеси показаны ниже:

M65(Ti <sub>0,7</sub> Mo <sub>0,3</sub> )(C <sub>0,7</sub> N <sub>0,3</sub> )8ZrO <sub>2</sub> 5BN22Ti <sub>2</sub> AlNb.....	3,47
M65(Ti <sub>0,7</sub> Mo <sub>0,3</sub> )(C <sub>0,7</sub> N <sub>0,3</sub> )8ZrO <sub>2</sub> 5BN22NiTi.....	6,07
M75(Ti <sub>0,7</sub> Mo <sub>0,3</sub> )(C <sub>0,7</sub> N <sub>0,3</sub> )16Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 8BN1NiNbZr.....	3,09
M75(Ti <sub>0,7</sub> Mo <sub>0,3</sub> )(C <sub>0,7</sub> N <sub>0,3</sub> )16Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 8BN1NiVTa.....	3,00

Полученную смесь порошков Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub> перемешивали с приготовленными группами смесей порошков (Ti, Mo)(C, N)/c-ZrO<sub>2</sub>/c-BN/Ti<sub>2</sub>AlNb, (Ti, Mo)(C, N)/c-ZrO<sub>2</sub>/c-BN/NiTi, (Ti, Mo)(C, N)/β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/c-BN/NiNbZr, (Ti, Mo)(C, N)/β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/c-BN/NiVTa в планетарной мельнице RETSCH PM 400 в течение ~10 мин.

Полученные смеси компонентов насыпали в графитовую пресс-форму диаметром 30 мм и спекали плазменно-искровым методом (SPS, Summimoto, model SPS 825. CE, Dr. Sinter, Япония) в вакууме (6 Па), под нагрузкой прессования 60 МПа, с выдержкой 2 мин в диапазоне 1200–1600 °С со скоростью нагрева 100 °С/мин.

Фазовый состав синтезированных порошков и спеченных образцов определяли с помощью рентгенофазового анализа (model PANalytical X'Pert PRO) с Cu K<sub>α</sub>-излучением, с интервалом сканирования 2θ = 10–60° и со скоростью вращения гониометра 2 град/мин. Микроструктуру спеченных образцов

Таблица 4. Весовые пропорции и соотношение компонентов в исходных смесях порошков

Параметр*	Состав			
	M65(Ti <sub>0,7</sub> Mo <sub>0,3</sub> )(C <sub>0,7</sub> N <sub>0,3</sub> )8ZrO <sub>2</sub> 5BN22Ti <sub>2</sub> AlNb	M65(Ti <sub>0,7</sub> Mo <sub>0,3</sub> )(C <sub>0,7</sub> N <sub>0,3</sub> )8ZrO <sub>2</sub> 5BN22NiTi	M75(Ti <sub>0,7</sub> Mo <sub>0,3</sub> )(C <sub>0,7</sub> N <sub>0,3</sub> )16Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 8BN1NiNbZr	M75(Ti <sub>0,7</sub> Mo <sub>0,3</sub> )(C <sub>0,7</sub> N <sub>0,3</sub> )16Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 8BN1NiVTa
Масса компонентов, г на 100 г смеси:				
65 мол. % (Ti <sub>0,7</sub> Mo <sub>0,3</sub> )(C <sub>0,7</sub> N <sub>0,3</sub> ) / 8 мол. % c-ZrO <sub>2</sub> / 5 мол. % c-BN / 22 мол. % Ti <sub>2</sub> AlNb	45,09/9,10/1,11/44,7	–	–	–
65 мол. % (Ti <sub>0,7</sub> Mo <sub>0,3</sub> )(C <sub>0,7</sub> N <sub>0,3</sub> ) / 8 мол. % c-ZrO <sub>2</sub> / 5 мол. % c-BN / 22 мол. % NiTi	–	58,5/11,8/1,44/28,26	–	–
75 мол. % (Ti <sub>0,7</sub> Mo <sub>0,3</sub> )(C <sub>0,7</sub> N <sub>0,3</sub> ) / 16 мол. % β-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> / 8 мол. % c-BN / 1 мол. % Ni <sub>45</sub> Nb <sub>35</sub> Zr <sub>20</sub>	–	–	35,73/14,22/1,22/48,83	–
75 мол. % (Ti <sub>0,7</sub> Mo <sub>0,3</sub> )(C <sub>0,7</sub> N <sub>0,3</sub> ) / 16 мол. % β-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> / 8 мол. % c-BN / 1 мол. % Ni <sub>17</sub> V <sub>61</sub> Ta <sub>22</sub>	–	–	–	34,85/13,86/1,19/50,1
Соотношение:				
3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub> / (Ti <sub>0,7</sub> Mo <sub>0,3</sub> )(C <sub>0,7</sub> N <sub>0,3</sub> ) / c-ZrO <sub>2</sub> / c-BN / Ti <sub>2</sub> AlNb	2,21/11,0/90,1/2,23	–	–	–
3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub> / (Ti <sub>0,7</sub> Mo <sub>0,3</sub> )(C <sub>0,7</sub> N <sub>0,3</sub> ) / c-ZrO <sub>2</sub> / c-BN / NiTi	–	1,71/8,47/69,4/3,53	–	–
3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub> / (Ti <sub>0,7</sub> Mo <sub>0,3</sub> )(C <sub>0,7</sub> N <sub>0,3</sub> ) / β-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> / c-BN / Ni <sub>45</sub> Nb <sub>35</sub> Zr <sub>20</sub>	–	–	2,8/7,03/81,96/2,04	–
3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub> / (Ti <sub>0,7</sub> Mo <sub>0,3</sub> )(C <sub>0,7</sub> N <sub>0,3</sub> ) / β-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> / c-BN / Ni <sub>17</sub> V <sub>61</sub> Ta <sub>22</sub>	–	–	–	2,87/7,22/84,03/2

\* Масса компонентов (3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/2SiO<sub>2</sub>) — 71,8/28,2 г на 100 г смеси.

изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа SEM-analysis model JSM-T200, Япония, и просвечивающего эмиссионно-электронного микроскопа FE-TEM, JEM2100F фирмы JEOL, Япония. Размеры зерен кристаллических фаз образцов определяли с использованием лазерного гранулометра Analysette 22 NanoTec.

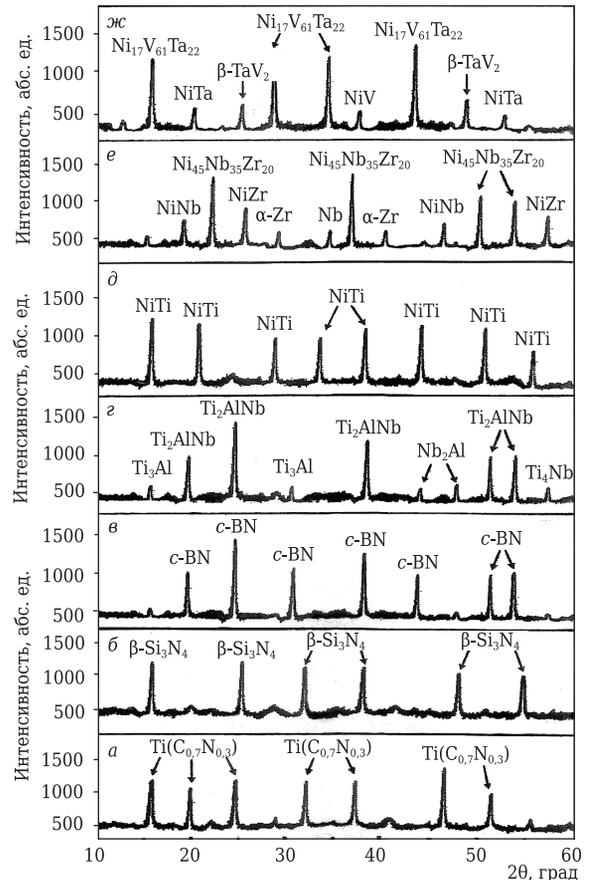
Относительную плотность  $\rho_{отн}$ , открытую пористость  $P_{отк}$ , линейную усадку  $\Delta l$ , модуль упругости  $E$ , твердость по Виккерсу  $HV$ , ударную вязкость  $K_{Ic}$  образцов определяли по известным методикам [5]. Теоретическая плотность, г/см<sup>3</sup>: муллит 3,17, (Ti<sub>0,7</sub>Mo<sub>0,3</sub>)(C<sub>0,7</sub>N<sub>0,3</sub>) 7,4, c-ZrO<sub>2</sub> 6,27,  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 3,17, c-BN 3,49, Ti<sub>2</sub>AlNb 5,26, NiTi 6,6, Ni<sub>45</sub>Nb<sub>35</sub>Zr<sub>20</sub> 7,94, Ni<sub>17</sub>V<sub>61</sub>Ta<sub>22</sub> 8,82.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовый состав порошков Ti(C<sub>0,7</sub>N<sub>0,3</sub>),  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, c-BN, Ti<sub>2</sub>AlNb, NiTi, NiNbZr, NiVTa, синтезированных плазмохимическим способом, показан на рис. 1.

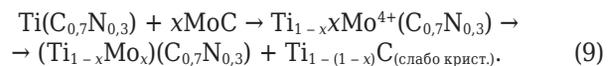
Фазовый состав синтезированных порошков Ti(C<sub>0,7</sub>N<sub>0,3</sub>),  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и c-BN представлен интенсивными дифракционными максимумами Ti(C<sub>0,7</sub>N<sub>0,3</sub>),  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и c-BN (см. рис. 1, а–в). Порошки Ti<sub>2</sub>AlNb, NiTi состоят из кристаллических фаз Ti<sub>2</sub>AlNb, NiTi (см. рис. 1, з, д). Кристаллическая фаза Ti<sub>2</sub>AlNb содержит слабо развитые кристаллические фазы Ti<sub>3</sub>Al, Nb<sub>2</sub>Al и Ti<sub>4</sub>Nb, которые образовались в ходе неполного превращения смесей порошков Ti, Al и Nb в Ti<sub>2</sub>AlNb. Порошок NiNbZr состоит из кристаллических фаз Ni<sub>45</sub>Nb<sub>35</sub>Zr<sub>20</sub>, NiNb, NiZr, Nb и Zr, а порошок NiVTa представлен интенсивной кристаллической фазой Ni<sub>17</sub>V<sub>61</sub>Ta<sub>22</sub> и слабо кристаллическими фазами NiV, NiTa,  $\beta$ -TaV<sub>2</sub> (см. рис. 1, е, ж). Формирование разной интенсивности кристаллических фаз NiNb, NiZr и NiV, NiTa,  $\beta$ -TaV<sub>2</sub> обусловлено отличиями эвтектических реакций в ходе растворения смесей порошков Nb и Zr, V и Ta в расплаве никеля [14, 15]. Различия эвтектических реакций при кристаллизации фаз NiNb, NiZr и NiV, NiTa,  $\beta$ -TaV<sub>2</sub> влияют на кристаллизацию фаз Ni<sub>45</sub>Nb<sub>35</sub>Zr<sub>20</sub> и Ni<sub>17</sub>V<sub>61</sub>Ta<sub>22</sub> [14, 15]. В результате интенсивность кристаллической фазы Ni<sub>45</sub>Nb<sub>35</sub>Zr<sub>20</sub> ниже, чем интенсивность кристаллической фазы Ni<sub>17</sub>V<sub>61</sub>Ta<sub>22</sub> (см. рис. 1, е, ж). Различия составов порошков Ti<sub>2</sub>AlNb, NiTi, NiNbZr, NiVTa связаны с кристаллизацией фаз Ti<sub>2</sub>AlNb, NiTi через расплавы Al, Ni и частично расплав Ti с развитыми диффузионными процессами и более полным превращением смесей исходных компонентов в конечные кристаллические продукты через данные расплавы, в отличие от кристаллизации фаз Ni<sub>45</sub>Nb<sub>35</sub>Zr<sub>20</sub> и Ni<sub>17</sub>V<sub>61</sub>Ta<sub>22</sub>\* через разноинтенсивные эвтектические реакции с разным взаимодействием NiNb и NiZr, NiV, NiTa и  $\beta$ -TaV<sub>2</sub> в расплаве никеля.

\* Стехиометрия Ni<sub>45</sub>Nb<sub>35</sub>Zr<sub>20</sub>, Ni<sub>17</sub>V<sub>61</sub>Ta<sub>22</sub> и (Ti<sub>0,7</sub>Mo<sub>0,3</sub>)(C<sub>0,7</sub>N<sub>0,3</sub>) определялась из процентного содержания Ni, Nb, Zr, Ni, V, Ta и Ti, Mo, C, N в данных соединениях с погрешностью  $\pm 2\%$  методом рентгеновской спектроскопии рассеянных энергий (model JET-2300T).

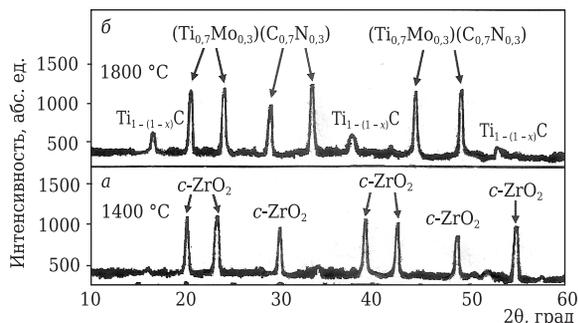


**Рис. 1.** Фазовый состав порошков Ti(C<sub>0,7</sub>N<sub>0,3</sub>) (а),  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (б), c-BN (в), Ti<sub>2</sub>AlNb (з), NiTi (д), NiNbZr (е) и NiVTa (ж), синтезированных плазмохимическим способом при 1600 °С: Ti(C<sub>0,7</sub>N<sub>0,3</sub>) — карбонитрид титана; Ti<sub>3</sub>Al — трититан алюминий; Nb<sub>2</sub>Al — алюминийдиниобий; Ti<sub>4</sub>Nb — тетратитанниобий; Ti<sub>2</sub>AlNb — дититан алюминийниобий; NiTi — никельтитан, NiNb — никельниобий; NiZr — никельцирконий; Nb — кристаллический ниобий;  $\alpha$ -Zr — кристаллический (гексагональный) цирконий; Ni<sub>45</sub>Nb<sub>35</sub>Zr<sub>20</sub> — никельниобийцирконий; NiV — никельванадий; NiTa — никельтантал;  $\beta$ -TaV<sub>2</sub> — танталдиванадий; Ni<sub>17</sub>V<sub>61</sub>Ta<sub>22</sub> — никельванадийтантал

Спеченные c-ZrO<sub>2</sub> и (Ti, Mo)(C, N) характеризуются развитыми дифракционными максимумами c-ZrO<sub>2</sub> и (Ti<sub>0,7</sub>Mo<sub>0,3</sub>)(C<sub>0,7</sub>N<sub>0,3</sub>) со слабо развитой побочной кристаллической фазой Ti<sub>1-(1-x)C</sub> (рис. 2) в ходе формирования твердого раствора по реакции



Образование c-ZrO<sub>2</sub> объясняется встраиванием (интеркаляцией) катионов Y<sup>3+</sup> в кристаллическую структуру тетрагонального ZrO<sub>2</sub>, стимулирующих перестраивание тетрагональной в кубическую структуру ZrO<sub>2</sub> с образованием твердого раствора (кубического) ZrO<sub>2</sub> при 1400 °С и нагрузке прессования 35 МПа. Это соответствует диаграмме равновесия двухфазной системы ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (по Брауну и Одделлу, Фан Фукану и Келлеру) [16].



**Рис. 2.** Фазовый состав спеченных плазменно-искровым способом  $c\text{-ZrO}_2$  при 1400 °C (а) и  $(\text{Ti}, \text{Mo})(\text{C}, \text{N})$  при 1800 °C (б):  $(\text{Ti}_{0,7}\text{Mo}_{0,3})(\text{C}_{0,7}\text{N}_{0,3})$  — твердый раствор карбонитрида молибдена-титана;  $\text{Ti}_{1-(1-x)}\text{C}$  — нестехиометрический карбид титана

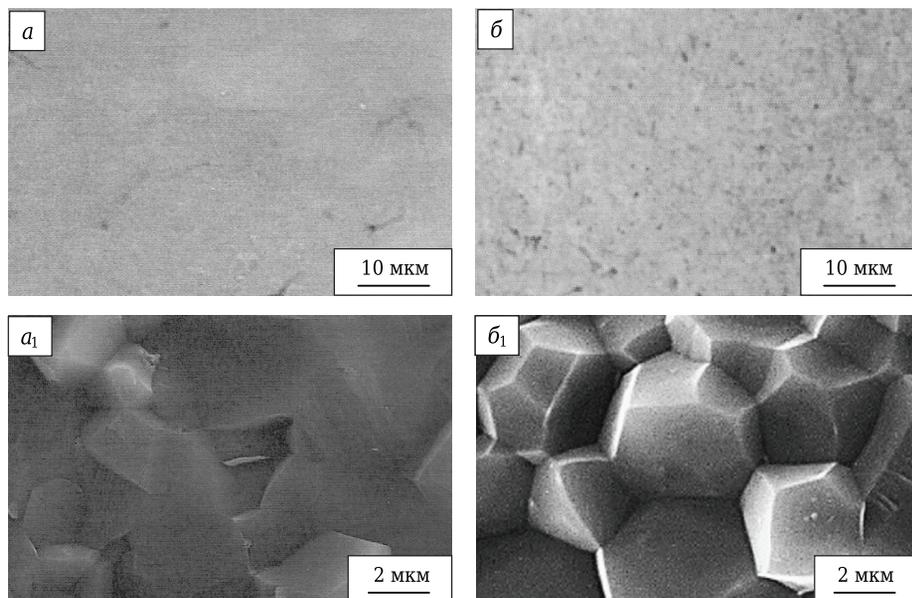
Интенсивная кристаллизация фазы  $(\text{Ti}_{0,7}\text{Mo}_{0,3})(\text{C}_{0,7}\text{N}_{0,3})$  связана со встраиванием катионов  $\text{Mo}^{4+}$  в кристаллическую структуру кубического  $\text{Ti}(\text{C}_{0,7}\text{N}_{0,3})$  с замещением части катионов  $\text{Ti}^{4+}$  на катионы  $\text{Mo}^{4+}$  и образованием кубического  $(\text{Ti}_{0,7}\text{Mo}_{0,3})(\text{C}_{0,7}\text{N}_{0,3})$  в твердой фазе при 1800 °C и нагрузке прессования 60 МПа. Данный процесс развивается по реакции (9).

Микроструктура спеченного  $c\text{-ZrO}_2$  — более равномерно и плотно спекшаяся с минимальным количеством мелких пор (рис. 3, а) по сравнению с микроструктурой  $(\text{Ti}, \text{Mo})(\text{C}, \text{N})$ , в которой заметны отдельные, слабо спекшиеся области твердого раствора (рис. 3, б). Это связано с большей диффузией и более равномерным заполнением пор в спекаемом порошке  $c\text{-ZrO}_2$  через легкоплавкую эвтектику с добавкой  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , в отличие от неоднородных и медленных твердофазных диффузионных процессов в спекаемой смеси порошков  $\text{Ti}(\text{C}_{0,7}\text{N}_{0,3})$  и  $\text{MoC}$ . Как результат, зерна  $c\text{-ZrO}_2$  в основном хорошо спекшиеся и уплотненные с малозаметными пограничными

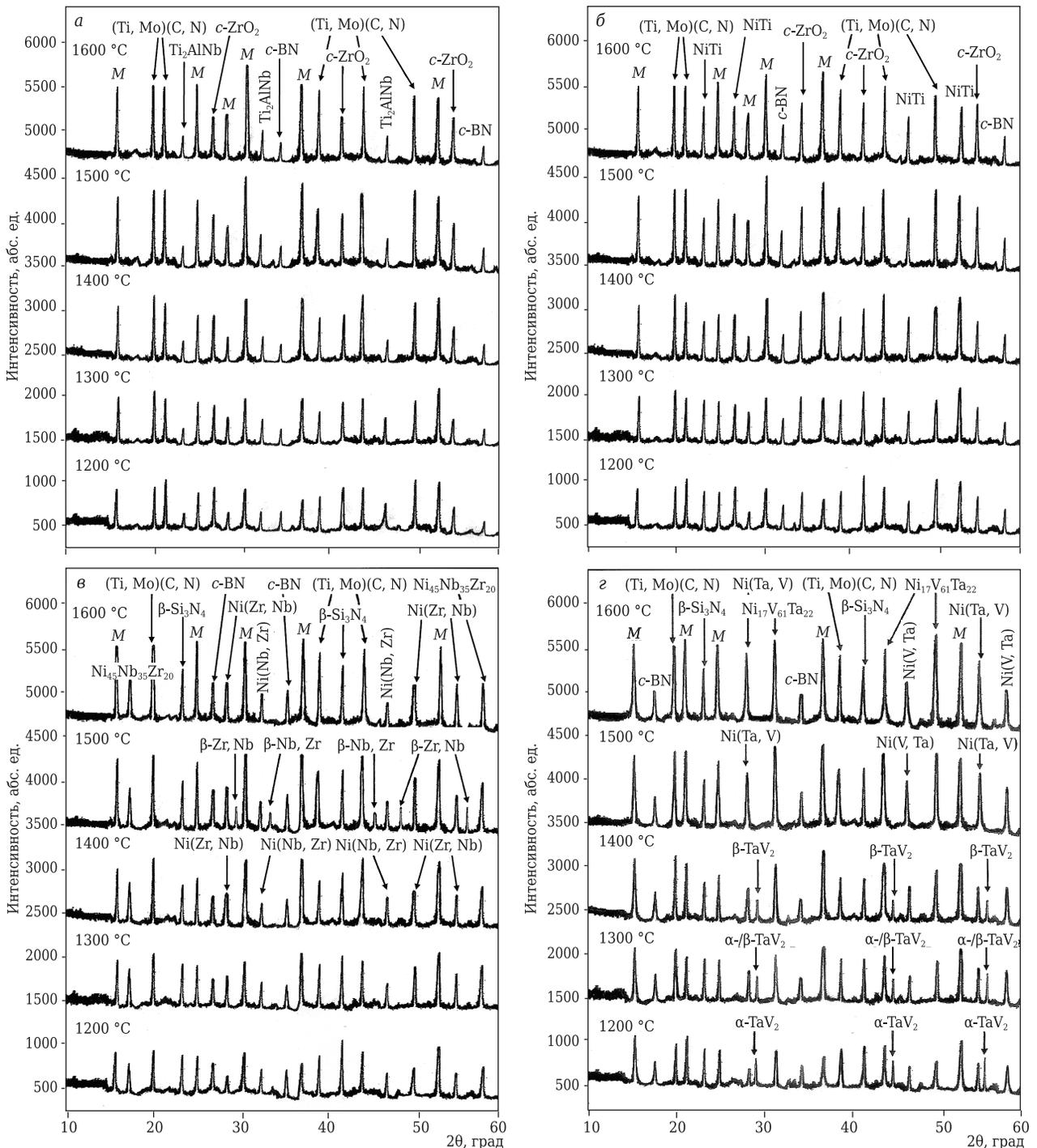
участками и небольшими порами между ними (см. рис. 3, а<sub>1</sub>). Форма зерен монолитно пластинчатая или призматическая с плотной структурой, размеры зерен в основном составляют 4–6 мкм.

Видно, что спеченные зерна  $(\text{Ti}_{0,7}\text{Mo}_{0,3})(\text{C}_{0,7}\text{N}_{0,3})$  тетра-, гекса- и октаэдрической формы размерами 2–3 мкм, они относительно однородно и плотно уплотнены с заметными пограничными участками (см. рис. 3, б<sub>1</sub>). Это обусловлено различиями твердофазных диффузионных процессов на границах спекаемых частиц  $\text{Ti}(\text{C}_{0,7}\text{N}_{0,3})$  и  $\text{MoC}$  в силу разной плотности структур, в частности кубической  $\text{Ti}(\text{C}_{0,7}\text{N}_{0,3})$  и гексагональной  $\text{MoC}$ . В результате неравномерно и постепенно развивается диффузия на пограничных участках спекаемых частиц  $\text{Ti}(\text{C}_{0,7}\text{N}_{0,3})$  и  $\text{MoC}$ .

Образцы с добавкой  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  и  $\text{NiTi}$  характеризуются разноинтенсивной муллитизацией, которая менее развита в присутствии  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$ , чем с добавкой  $\text{NiTi}$  (рис. 4, а, б). Менее интенсивное развитие муллита с добавкой  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  в интервале 1200–1400 °C связано с реакциями  $\text{AlNb}_{49}\text{O}_{124} \rightarrow \text{Al}_2\text{Nb}_{50}\text{O}_{128} \rightarrow \text{ZrSiO}_4/\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29} \rightarrow \text{Al}_2\text{Nb}_{18}\text{O}_{48} \rightarrow \text{ZrSiO}_4$  в интервале 1200–1400 °C [17]. Небольшой прирост муллитизации в образце с добавкой  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  замечен в интервале 1500–1600 °C (см. рис. 4, а). Это обусловлено формированием эвтектических составов  $\text{NbSiO}_4 \rightarrow \text{AlNbO}_4 \rightarrow \text{Al}_2\text{TiO}_5$  через частичное растворение  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  в расплаве  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  на линии разделения (узком участке) твердой фазы и области неограниченной растворимости двухфазной системы равновесия диаграммы  $\text{Ti}_3\text{Al}-\text{Nb}$  [17], в узком диапазоне легкоплавких эвтектик расплава  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  и двух-, трехфазовых систем  $\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2-\text{TiO}_2-\text{ZrO}_2$  в интервале 1500–1600 °C [18–20]. Более активная муллитизация с добавкой  $\text{NiTi}$  связана с образованием эвтектических составов через равномерное и



**Рис. 3.** Микроструктура спеченных плазменно-искровым способом  $c\text{-ZrO}_2$  при 1400 °C (а, а<sub>1</sub>) и  $(\text{Ti}, \text{Mo})(\text{C}, \text{N})$  при 1800 °C (б, б<sub>1</sub>): а, б — общая микроструктура; а<sub>1</sub>, б<sub>1</sub> — микроструктура спеченных зерен



**Рис. 4.** Фазовый состав образцов  $M65(Ti_{0,7}Mo_{0,3})(C_{0,7}N_{0,3})8ZrO_25BN22Ti_2AlNb$  (а),  $M65(Ti_{0,7}Mo_{0,3})(C_{0,7}N_{0,3})8ZrO_25BN22NiTi$  (б),  $M75(Ti_{0,7}Mo_{0,3})(C_{0,7}N_{0,3})16Si_3N_48BN1NiNbZr$  (в) и  $M75(Ti_{0,7}Mo_{0,3})(C_{0,7}N_{0,3})16Si_3N_48BN1NiVTa$  (г), спеченных в диапазоне 1200–1600 °С: М — муллит; (Ti, Mo)(C, N) — твердый раствор карбонитрида молибдена–титана состава  $(Ti_{0,7}Mo_{0,3})(C_{0,7}N_{0,3})$ ; β-Zr, Nb, β-Nb, Zr — твердые растворы цирконийниобия, ниобийциркония; Ni(Zr, Nb), Ni(Nb, Zr) — твердые растворы никельцирконийниобия, никельниобийциркония; Ni(Ta, V), Ni(V, Ta) — твердые растворы никельтанталванадия, никельванадийтантала; α-, β-TaV<sub>2</sub> — танталдиванадий; Ni<sub>45</sub>Nb<sub>35</sub>Zr<sub>20</sub> — никельниобийцирконий; Ni<sub>17</sub>V<sub>61</sub>Ta<sub>22</sub> — никельванадийтантал. α-, β-TaV<sub>2</sub>, Ni<sub>45</sub>Nb<sub>35</sub>Zr<sub>20</sub>, Ni<sub>17</sub>V<sub>61</sub>Ta<sub>22</sub> — химические соединения, составы которых соответствуют составам данных соединений в синтезированных порошках (см. рис. 1, е, з)

полное растворение Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub> в конгруэнтном (стабильном) расплаве NiTi: Ni<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>4</sub> → NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> → Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> в интервалах 1350–1480, 1500–1600 °С [21]. В образцах с добавкой Ti<sub>2</sub>AlNb и NiTi наблюдается равное развитие стабильного состава кристалли-

ческой (Ti, Mo)(C, N) фазы в интервале 1200–1600 °С (см. рис. 4, а, б). Это объясняется схожей кристаллизацией плотной (кубической) структуры фазы (Ti, Mo)(C, N), стойкой к окислению Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub>, растворению в расплавах Ti<sub>2</sub>AlNb и NiTi. Образцы

с добавкой NiNbZr и NiVTa показывают равноинтенсивные муллитизацию и развитие стабильного состава кристаллической фазы (Ti, Mo)(C, N) (см. рис. 4, в, з). В образцах наблюдается примерно равная кристаллизация фаз *c*-BN и  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> до 1400 °С и более активная кристаллизация фазы  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> в интервале 1400–1600 °С (см. рис. 4, а–з). Это объясняется менее плотной (гексагональной) структурой  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> в отличие от плотной (кубической) структуры *c*-BN с выраженными в *c*-BN ковалентными связями, что способствует более активной диффузии в  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. В образцах отсутствует фазовая трансформация *c*-BN → *h*-BN в интервале 1200–1600 °С (см. рис. 4, а–з). Это связано с замедлением/уменьшением роста зерен *c*-BN до 1400 °С/в интервале 1400–1600 °С благодаря формированию и накоплению более мелкодисперсных зерен (Ti, Mo)(C, N), Ti<sub>2</sub>AlNb, NiTi, Ni(Nb, Zr), Ni(V, Ta) на пограничных участках зерен *c*-BN/*c*-BN и крупнодисперсных зерен *c*-ZrO<sub>2</sub>,  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Ni(Zr, Nb), Ni(Ta, V), снижающих/препятствующих диффузии между данными зернами.

В образцах с добавкой Ti<sub>2</sub>AlNb и NiTi различается соотношение интенсивностей кристаллических фаз *c*-ZrO<sub>2</sub> и *c*-BN, где кристаллическая *c*-ZrO<sub>2</sub> более интенсивна по сравнению с менее кристаллической фазой *c*-BN в интервале 1200–1600 °С (см. рис. 4, а, б). Это объясняется большей диффузией *c*-ZrO<sub>2</sub> как оксидного компонента в отличие от меньшей диффузии *c*-BN — безоксидного компонента и частичным окислением *c*-BN в присутствии *c*-ZrO<sub>2</sub> в твердой фазе и через эвтектические составы расплавов Ti<sub>2</sub>AlNb, NiTi. Интенсивность кристаллизации фазы *c*-ZrO<sub>2</sub> в образце с добавкой Ti<sub>2</sub>AlNb ниже, чем в образце с добавкой NiTi в интервале 1200–1600 °С (см. рис. 4, а, б). Так, менее развитая кристаллизация фазы *c*-ZrO<sub>2</sub> с добавкой Ti<sub>2</sub>AlNb связана с составами Zr<sub>12</sub>Nb<sub>24</sub>O<sub>84</sub>/Zr<sub>6</sub>Nb<sub>12</sub>O<sub>42</sub> и реакциями эв-/перизэвтектотидики в трехфазовой системе равновесия диаграммы SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>:  $\alpha$ -ZrSiO<sub>4</sub>  $\rightleftharpoons$  *t*-ZrO<sub>2</sub> + SiO<sub>2</sub>, ZrTiO<sub>4</sub>; ZrTiO<sub>4</sub>  $\rightleftharpoons$  ZrTiO<sub>4</sub> + TiO<sub>2</sub> /  $\alpha$ -ZrTiO<sub>4</sub>  $\rightleftharpoons$  ZrTiO<sub>4</sub> + *t*-ZrO<sub>2</sub> в интервале 1200–1400 °С [20, 22, 23]. Однако прирост кристаллической фазы *c*-ZrO<sub>2</sub> небольшой через расплав Ti<sub>2</sub>AlNb в интервале 1500–1600 °С (см. рис. 4, а). Это связано с неоднородным, постепенным растворением *c*-ZrO<sub>2</sub> в расплаве Ti<sub>2</sub>AlNb на линии разделения (узком участке) твердой фазы и области неограниченной растворимости диаграммы равновесия системы Ti<sub>3</sub>Al-Nb [17], эвтектическом расплаве ZrSiO<sub>4</sub> трехфазной системы SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> до 1680±10 °С [20, 22, 23]. Большая кристаллизация фазы *c*-ZrO<sub>2</sub> в образце с добавкой NiTi обусловлена равномерным и полным растворением *c*-ZrO<sub>2</sub> в конгруэнтном (стабильном) расплаве NiTi с формированием твердого раствора кубического NiO-ZrO<sub>2</sub> в интервале 1310–1600 °С [24].

В образцах отсутствуют продукты взаимодействия (безоксидные кристаллические фазы)

*c*-BN с Ti<sub>2</sub>AlNb, *c*-BN с NiTi в твердой фазе и в расплавах Ti<sub>2</sub>AlNb, NiTi (см. рис. 4, а, б). Это объясняется окислением и превращением Ti<sub>2</sub>AlNb, NiTi в присутствии Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, *c*-ZrO<sub>2</sub> в составы эвтектотидики, перизэвтектотидики, эвтектики, перизэвтектики, стимулирующие кристаллизацию фаз в интервале 1200–1600 °С и при нагрузке прессования 60 МПа (см. рис. 4, а, б).

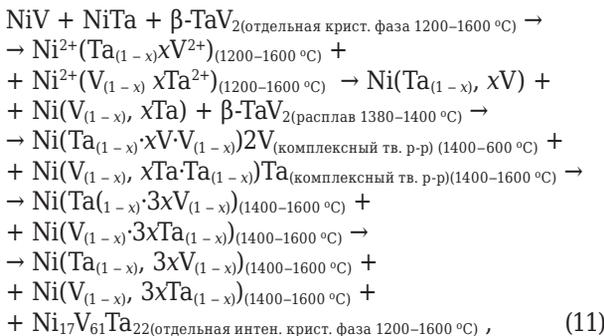
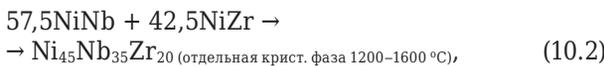
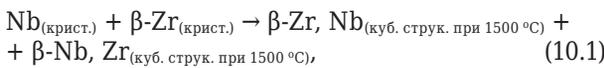
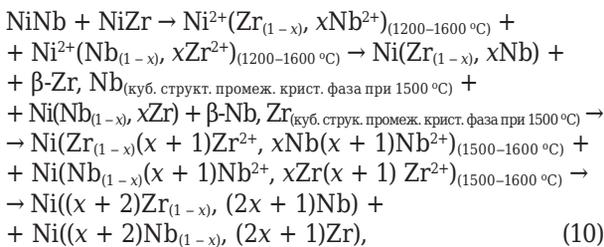
В образцах заметно значительное различие образования кристаллических фаз Ti<sub>2</sub>AlNb и NiTi в интервале 1200–1600 °С (см. рис. 4, а, б). Менее активная кристаллизация фазы Ti<sub>2</sub>AlNb объясняется образованием составов эв-/перизэвтектотидики: AlNb<sub>49</sub>O<sub>124</sub> → Al<sub>2</sub>Nb<sub>50</sub>O<sub>128</sub> → TiNb<sub>24</sub>O<sub>62</sub> → Zr<sub>12</sub>Nb<sub>24</sub>O<sub>84</sub>/AlNb<sub>11</sub>O<sub>29</sub> → Al<sub>2</sub>Nb<sub>18</sub>O<sub>48</sub> → Ti<sub>2</sub>Nb<sub>10</sub>O<sub>29</sub> → Zr<sub>6</sub>Nb<sub>12</sub>O<sub>42</sub> в интервале 1200–1400 °С [19, 20, 25, 26]. Небольшой прирост кристаллизации фазы Ti<sub>2</sub>AlNb (см. рис. 4, а) объясняется постепенным формированием эвтектических составов: NbSiO<sub>4</sub> → AlNbO<sub>4</sub> → Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> → TiNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> на линии разделения (узком участке) твердой фазы и области неограниченной растворимости двухфазной системы равновесия диаграммы Ti<sub>3</sub>Al-Nb [17], в узком диапазоне легколавких эвтектик расплава Ti<sub>2</sub>AlNb и двух-, трехфазных систем Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> [18–20, 25, 26], вызывающих неоднородную и неполную диффузию в эвтектических расплавах в интервале 1500–1600 °С. Это влияет на полноту и интенсивность кристаллизации фазы Ti<sub>2</sub>AlNb в данных расплавах. Также небольшое увеличение интенсивности кристаллической фазы Ti<sub>2</sub>AlNb объясняется постепенным растворением *c*-ZrO<sub>2</sub> в эвтектических составах расплава Ti<sub>2</sub>AlNb со встраиванием катионов Zr<sup>4+</sup> в гексагональную структуру Ti<sub>2</sub>AlNb и формированием плотной (орторомбической) структуры стабильного твердого раствора Ti<sub>2</sub>AlNb в интервале 1500–1600 °С.

Более активно образуется кристаллическая фаза NiTi в интервале 1200–1600 °С (см. рис. 4, б). Это связано с кристаллизацией фазы NiTi через составы эвтектотидики: твердый раствор NiO-TiO<sub>2</sub> → твердый раствор Ni<sub>3</sub>TiO<sub>5</sub> (Ni<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>тв.р. + NiO-TiO<sub>2</sub>тв.р.) → NiTiO<sub>3</sub> до 1400 °С; эвтектические составы: Ni<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>4</sub> → NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> → Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> → NiTiO<sub>3</sub> в ходе равномерного и полного растворения Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub> в расплаве NiTi в интервале 1400–1600 °С [21, 24, 27, 28].

Формирование вышеуказанных составов эвтектотидики, перизэвтектотидики, эвтектики, перизэвтектики обусловлено диффузией кислорода в Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> и *c*-ZrO<sub>2</sub>, встраиванием кислорода в структуры Ti<sub>2</sub>AlNb и NiTi, разным окислением Ti<sub>2</sub>AlNb и NiTi в твердой и жидкой фазах в интервале 1200–1600 °С и при нагрузке прессования 60 МПа.

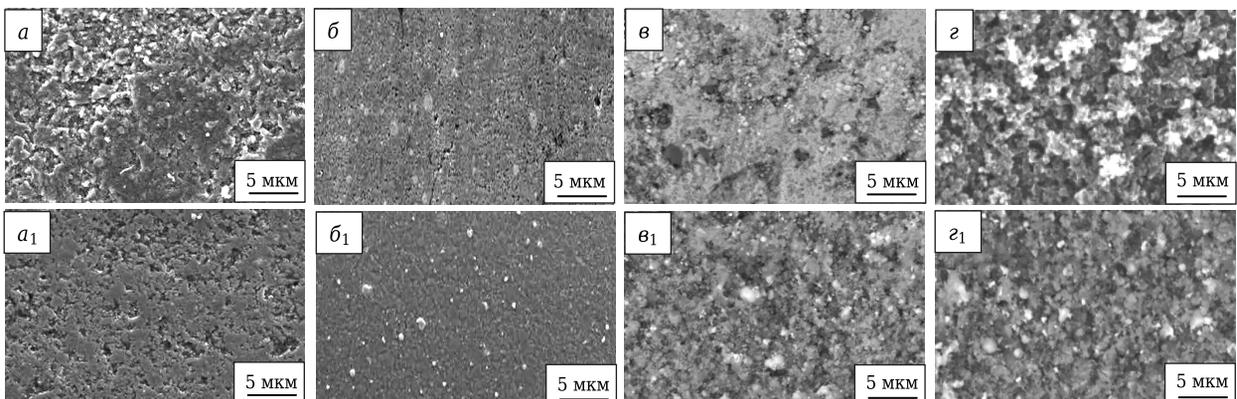
В образцах наблюдаются менее развитые кристаллические фазы Ni(Zr, Nb), Ni(Nb, Zr), Ni<sub>45</sub>Nb<sub>35</sub>Zr<sub>20</sub> по сравнению с большей кристаллизацией фаз Ni(Ta, V), Ni(V, Ta), Ni<sub>17</sub>V<sub>61</sub>Ta<sub>22</sub> в интервале 1200–1600 °С (см. рис. 4, в, з). Это обусловлено не-

активным, неполным встраиванием (интеркаляцией) катионов  $Nb^{2+}$  больших размеров в  $NiZr$ ,  $Zr^{2+}$  в  $NiNb$ , постепенным встраиванием плотных структур  $\beta$ -Zr, Nb и  $\beta$ -Nb, Zr в  $Ni(Zr, Nb)$ ,  $Ni(Nb, Zr)$  при 1500 °C с их твердофазной кристаллизацией (см. реакцию (10)) по сравнению с развитым, полным встраиванием (интеркаляцией) катионов  $V^{2+}$  меньших размеров в  $NiTa$ ,  $Ta^{2+}$  в  $NiV$  и жидкофазной кристаллизацией фаз  $Ni(Ta, V)$ ,  $Ni(V, Ta)$  через расплав  $\beta$ -TaV<sub>2</sub> (см. реакцию (11)). Менее кристаллическая фаза  $Ni_{45}Nb_{35}Zr_{20}$  объясняется твердофазным структурированием через  $NiNb$  и  $NiZr$  (см. реакцию (10.2)), а активное развитие фазы  $Ni_{17}V_{61}Ta_{22}$  связано с жидкофазной кристаллизацией большего содержания фазы  $Ni_{17}V_{61}Ta_{22}$  из исходного порошка (см. рис. 1, з) через расплав  $\beta$ -TaV<sub>2</sub>. Механизмы процессов кристаллизации данных фаз:



Кристаллизация  $Ni_{45}Nb_{35}Zr_{20}$  и  $Ni_{17}V_{61}Ta_{22}$  как отдельных фаз, а не побочных продуктов формирования кристаллических твердых растворов металлических фаз обусловлена разными механизмами образования химических соединений и данных твердых растворов в интервале 1200–1600 °C (см. реакции (10.2) и (11)). При этом не отмечено реакций между кристаллическими оксидными, безоксидными фазами, твердыми растворами металлических фаз и химическими соединениями в образцах, поскольку отсутствуют продукты распада муллита,  $(Ti, Mo)(C, N)$  и окисления  $(Ti, Mo)(C, N)$ ,  $c$ -BN,  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Ti<sub>2</sub>AlNb, NiTi, Ni(Zr, Nb), Ni(Nb, Zr),  $Ni_{45}Nb_{35}Zr_{20}$ , Ni(Ta, V), Ni(V, Ta),  $Ni_{17}V_{61}Ta_{22}$  в интервале 1200–1600 °C.

Микроструктура образца с добавкой Ti<sub>2</sub>AlNb при 1300 °C состоит из множества неоднородно спекшихся областей разных размеров различной плотности с большим количеством пор (рис. 5, а) по сравнению с микроструктурой образца при 1500 °C, которая относительно равномерно, плотно спекшаяся с небольшим количеством пор разных размеров (см. рис. 5, а<sub>1</sub>). Неоднородность микроструктуры образца при 1300 °C вызвана твердофазным спеканием через составы эв-/перизвтектоидики: AlNb<sub>49</sub>O<sub>124</sub> → Al<sub>2</sub>Nb<sub>50</sub>O<sub>128</sub> → TiNb<sub>24</sub>O<sub>62</sub> → Zr<sub>12</sub>Nb<sub>24</sub>O<sub>84</sub> / AlNb<sub>11</sub>O<sub>29</sub> → Al<sub>2</sub>Nb<sub>18</sub>O<sub>48</sub> → Ti<sub>2</sub>Nb<sub>10</sub>O<sub>29</sub> → Zr<sub>6</sub>Nb<sub>12</sub>O<sub>42</sub> в интервале 1200–1400 °C [19, 20, 25, 26] и неоднородным, неполным спеканием частиц  $(Ti, Mo)(C, N)$ ,  $c$ -ZrO<sub>2</sub>,  $c$ -BN, Ti<sub>2</sub>AlNb. Относительно равномерная и плотная микроструктура с большим количеством пор разных размеров образца при 1500 °C обусловлена частично активным жидкофазным спеканием через постепенное образование эвтектических составов NbSiO<sub>4</sub> → AlNbO<sub>4</sub> → Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> → TiNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> в интервале 1500–1600 °C [18–20, 25, 26]. В данном образце большее количество пор разных размеров при 1500 °C (см. рис. 5, а<sub>1</sub>) объясняется более активным ростом зерен муллита,  $c$ -ZrO<sub>2</sub> и менее интенсивным ростом зерен  $(Ti, Mo)(C, N)$ ,  $c$ -BN, Ti<sub>2</sub>AlNb (рис. 6). Это соответствует частично раз-



**Рис. 5.** Микроструктуры образцов  $M65(Ti_{0,7}Mo_{0,3})(C_{0,7}N_{0,3})8ZrO_2.5BN22TiAlNb$  (а, а<sub>1</sub>),  $M65(Ti_{0,7}Mo_{0,3})(C_{0,7}N_{0,3})8ZrO_2.5BN22NiTi$  (б, б<sub>1</sub>),  $M75(Ti_{0,7}Mo_{0,3})(C_{0,7}N_{0,3})16Si_3N_4.8BN1NiNbZr$  (в, в<sub>1</sub>) и  $M75(Ti_{0,7}Mo_{0,3})(C_{0,7}N_{0,3})16Si_3N_4.8BN1NiVta$  (z, z<sub>1</sub>), спеченных при 1300 °C (а, б, в, z) и 1500 °C (а<sub>1</sub>, б<sub>1</sub>, в<sub>1</sub>, z<sub>1</sub>)

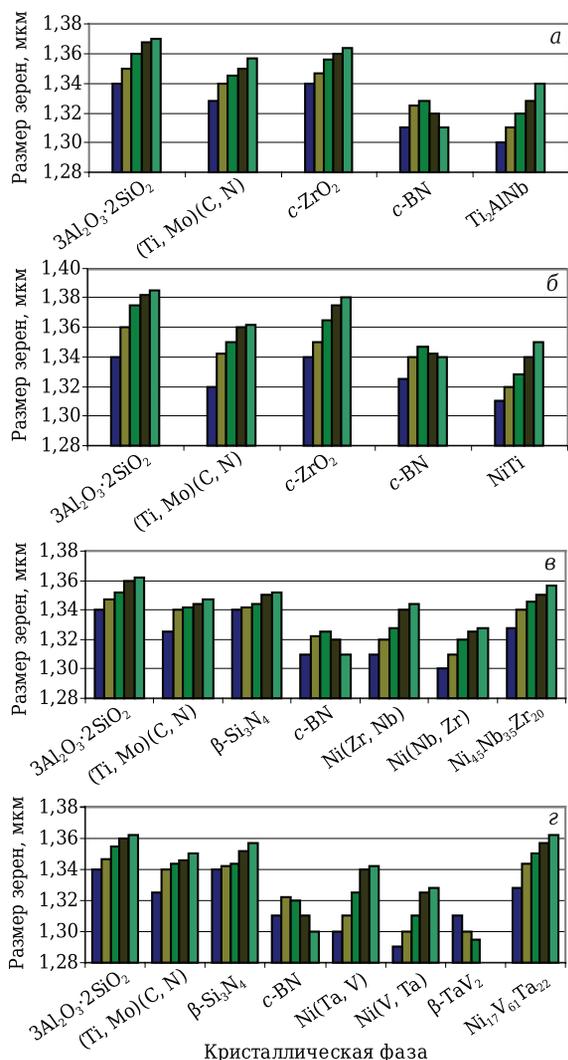
витым диффузионным процессам на линии разделения (узком участке) твердой фазы и области неограниченной растворимости двухфазной системы равновесия диаграммы  $Ti_3Al-Nb$  [17], в узком диапазоне легкоплавких эвтектик расплава  $Ti_2AlNb$  и двух-, трехфазных систем  $Nb_2O_5-SiO_2$ ,  $Nb_2O_5-Al_2O_3$ ,  $SiO_2-TiO_2-ZrO_2$  [18–20, 25, 26].

Наиболее равномерно и плотно спекшаются микроструктуру с небольшим количеством пор имеют образцы с добавкой  $NiTi$  при 1300 и 1500 °C (см. рис. 5, б, б<sub>1</sub>). Небольшое количество пор разных размеров в образце при 1300 °C (см. рис. 5, б) связано с твердофазным спеканием через составы эвтектойда: твердый раствор  $NiO-TiO_2 \rightarrow$  твердый раствор  $Ni_3TiO_5$  ( $Ni_2TiO_{4\text{тв.р.}} + NiO-TiO_{2\text{тв.р.}}$ )  $\rightarrow NiTiO_3$  в диапазоне 1200–1400 °C. Наиболее плотно спекшаяся микроструктура образца при 1500 °C (см. рис. 5, б<sub>1</sub>) объясняется развитым

жидкофазным спеканием через эвтектические составы:  $Ni_2Si_2O_4 \rightarrow NiAl_2O_4 \rightarrow Al_2TiO_5 \rightarrow NiTiO_3$  в ходе растворения  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$  в расплаве  $NiTi$  в интервале 1310–1600 °C [21, 24, 27, 28]. В результате формируется более полидисперсный состав зерен кристаллических фаз (см. рис. 6), равномернее распределяется диффузия вещества на границах спекаемых частиц ( $Ti, Mo$ )(C, N),  $c-ZrO_2$ ,  $c-BN$ ,  $NiTi$  и полнее заполняются поры в интервале 1200–1600 °C. Однако заметны значимые различия микроструктур образцов с добавкой  $Ti_2AlNb$  и  $NiTi$  при 1500 °C (см. рис. 5, а<sub>1</sub>, б<sub>1</sub>). Это связано с разным, в частности большим, влиянием  $NiTi$  на жидкофазное спекание, в отличие от меньшего влияния  $Ti_2AlNb$  на твердо-/жидкофазное спекание соответствующих смесей керамических и металлического порошков с весовыми пропорциями 3,47 и 6,07.

Микроструктура образца с добавкой  $NiNbZr$  более неравномерная, слабо спекшаяся, со множеством более крупных пор по сравнению с относительно плотно спекшейся микроструктурой образца с добавкой  $NiVTa$  при 1300 °C (см. рис. 5, в, г). Это объясняется постепенной кристаллизацией фаз  $Ni(Zr, Nb)$ ,  $Ni(Nb, Zr)$  и  $Ni_{45}Nb_{35}Zr_{20}$  (см. рис. 4, в) в отличие от активной кристаллизации фаз  $Ni(Ta, V)$ ,  $Ni(V, Ta)$  и  $Ni_{17}V_{61}Ta_{22}$  до 1400 °C (см. рис. 4, г) в ходе неполной и менее интенсивной диффузии в спекаемом составе с добавкой  $NiNbZr$  по сравнению с развитой диффузией в спекаемом составе с добавкой  $NiVTa$ . В результате различно спекаются частицы оксидного, безоксидных, твердых растворов и химических соединений металлических порошков разной плотности в твердой фазе в каждом из составов в интервале 1200–1400 °C. У образцов с добавкой  $NiNbZr$  и  $NiVTa$  при 1500 °C более равномерно и плотно спекшаяся микроструктура с порами с небольшим различием в размерах (см. рис. 5, в<sub>1</sub>, г<sub>1</sub>). Это обусловлено активизацией разных видов реакционных превращений (см. реакции (10), (10.2), (11)), по-разному стимулирующих диффузию, спекание частиц оксидного, безоксидных, твердых растворов, химических соединений металлических порошков разной плотности в твердой и жидкой фазах в интервале 1400–1600 °C. Схожесть микроструктур образцов с добавкой  $NiNbZr$  и  $NiVTa$  при 1500 °C (см. рис. 5, в<sub>1</sub>, г<sub>1</sub>) объясняется примерно равным влиянием  $NiNbZr$  и  $NiVTa$  на твердофазное и твердо-/жидкофазное спекание соответствующих смесей керамических и металлического порошков со схожими их весовыми пропорциями 3,09 и 3,00.

Размеры зерен кристаллических фаз,  $\rho_{\text{отн}}$ ,  $\Delta l$  в интервале 1200–1600 °C, микроструктура границ областей керамических (оксидных, безоксидных) и металлических кристаллических фаз при 1500 °C, физико-механические свойства в диапазоне 1200–1600 °C, фото отпечатков вдавливания при 1300 и 1500 °C образцов с добавкой  $Ti_2AlNb$ ,  $NiTi$ ,  $NiNbZr$ ,  $NiVTa$  показаны на рис. 6–10.



**Рис. 6.** Размеры зерен кристаллических фаз образцов  $M65(Ti_{0,7}Mo_{0,3})(C_{0,7}N_{0,3})8ZrO_25BN22Ti_2AlNb$  (а),  $M65(Ti_{0,7}Mo_{0,3})(C_{0,7}N_{0,3})8ZrO_25BN22NiTi$  (б),  $M75(Ti_{0,7}Mo_{0,3})(C_{0,7}N_{0,3})16Si_3N_48BN1NiNbZr$  (в) и  $M75(Ti_{0,7}Mo_{0,3})(C_{0,7}N_{0,3})16Si_3N_48BN1NiVTa$  (г) в интервале 1200–1600 °C: ■ — 1200 °C; ■ — 1300 °C; ■ — 1400 °C; ■ — 1500 °C; ■ — 1600 °C

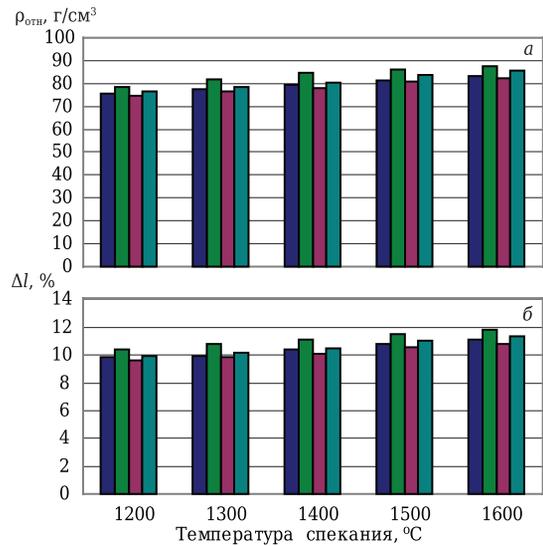
Изменение  $\rho_{отн}$  и  $\Delta l$  образцов с добавкой  $Ti_2AlNb$ ,  $NiTi$ ,  $NiNbZr$ ,  $NiVTa$  отличается, в частности, более постепенный (плавный) прирост спекания показывают образцы с добавкой  $Ti_2AlNb$  и  $NiNbZr$  по сравнению с большей интенсивностью спекания образцов с добавкой  $NiTi$  и  $NiVTa$  в интервале 1200–1600 °С. Плавное спекание образца с добавкой  $Ti_2AlNb$  связано с неравномерным развитием кристаллических фаз (см. рис. 4, а) через составы эв-/перизвтектоидики:  $AlNb_{49}O_{124} \rightarrow Al_2Nb_{50}O_{128} \rightarrow TiNb_{24}O_{62} \rightarrow Zr_{12}Nb_{24}O_{84} / AlNb_{11}O_{29} \rightarrow Al_2Nb_{18}O_{48} \rightarrow Ti_2Nb_{10}O_{29} \rightarrow Zr_6Nb_{12}O_{42}$  в интервале 1200–1400 °С [19, 20, 25, 26] и эвтектические составы:  $NbSiO_4 \rightarrow AlNbO_4 \rightarrow Al_2TiO_5 \rightarrow TiNb_2O_7$  в интервале 1500–1600 °С [18–20, 25, 26], неоднородным, неполным спеканием частиц (Ti, Mo)(C, N),  $c-ZrO_2$ ,  $c-BN$ ,  $Ti_2AlNb$  и множества областей различной плотности, разных размеров с неполным заполнением пор (см. рис. 5, а, а<sub>1</sub>), относительно монодисперсным составом зерен кристаллических фаз (см. рис. 6).

Наиболее активный рост  $\rho_{отн}$  и  $\Delta l$  образца с добавкой  $NiTi$  обусловлен развитым жидкофазным спеканием через эвтектические составы:  $Ni_2Si_2O_4 \rightarrow NiAl_2O_4 \rightarrow Al_2TiO_5 \rightarrow NiTiO_3$  в интервале 1400–1600 °С [21, 24, 27, 28], равномерным и плотным спеканием частиц (Ti, Mo) (C, N),  $c-ZrO_2$ ,  $c-BN$ ,  $NiTi$  с практически полным заполнением пор (см. рис. 5, б, б<sub>1</sub>), более полидисперсным составом зерен кристаллических фаз (см. рис. 6).

Постепенное спекание образца с добавкой  $NiNbZr$  объясняется кристаллизацией фаз  $Ni_{45}Nb_{35}Zr_{20}$  и  $Ni(Zr, Nb)$ ,  $Ni(Nb, Zr)$  через твердофазные реакции (см. рис. 4, в, реакция (10)), неравномерным и неполным заполнением, в частности крупных пор (см. рис. 5, в, в<sub>1</sub>), монодисперсным составом зерен кристаллических фаз (см. рис. 6).

Более интенсивный прирост значений  $\rho_{отн}$  и  $\Delta l$  образца с добавкой  $NiVTa$  объясняется интенсивной кристаллизацией фаз  $Ni_{17}V_{61}Ta_{22}$  и  $Ni(Ta, V)$ ,  $Ni(V, Ta)$  через твердофазные до 1400–1430 °С, жидкофазные реакции в интервале 1430–1600 °С (см. рис. 4, г, реакция (11)), более равномерным твердофазным и жидкофазным спеканием частиц с полным заполнением пор (см. рис. 5, г, г<sub>1</sub>). Благодаря большей кристаллизации фаз  $Ni_{17}V_{61}Ta_{22}$  и  $Ni(Ta, V)$ ,  $Ni(V, Ta)$  (см. рис. 4, г), отличительному механизму кристаллизации фаз (реакция (11)), микроструктурным особенностям (см. рис. 5, г, г<sub>1</sub>) и полидисперсности состава зерен кристаллических фаз (см. рис. 6) образца с добавкой  $NiVTa$  такой образец показывает большие значения  $\rho_{отн}$  и  $\Delta l$  в отличие от данных свойств образца с добавкой  $NiNbZr$  в интервале 1200–1600 °С.

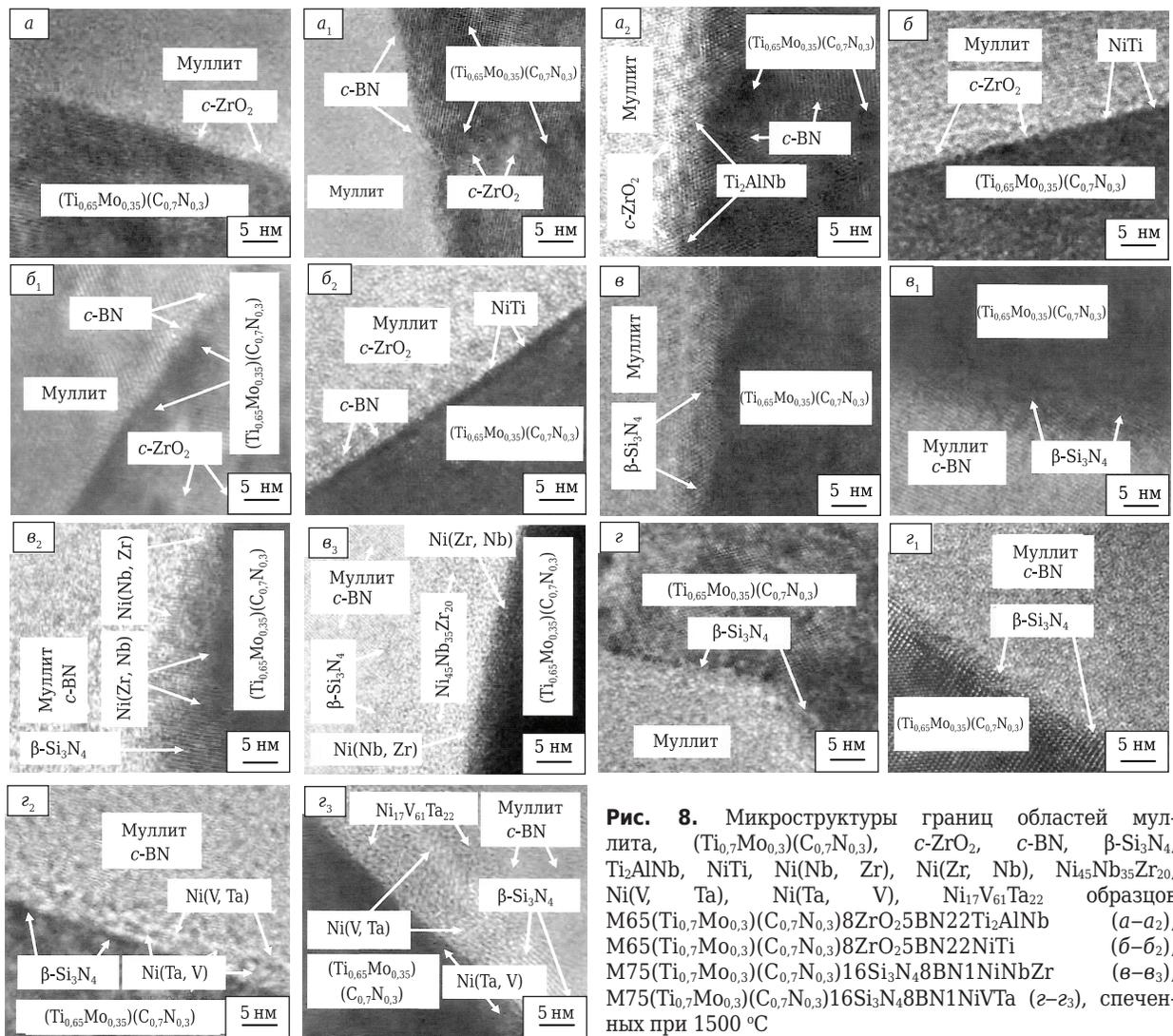
Развитие физико-механических свойств образцов с добавкой  $Ti_2AlNb$ ,  $NiTi$ ,  $NiNbZr$  и  $NiVTa$  соответствует спеканию данных составов в интервале 1200–1600 °С. Так, наиболее активный прирост  $E$ ,  $K_{Ic}$  и  $HV$  показывают образцы с добавкой  $NiTi$  и  $NiVTa$  в отличие от плавного увеличе-



**Рис. 7.** Изменение  $\rho_{отн}$  (а) и  $\Delta l$  (б) образцов  $M65(Ti_{0,7}Mo_{0,3})(C_{0,7}N_{0,3})8ZrO_25BN22Ti_2AlNb$  (■),  $M65(Ti_{0,7}Mo_{0,3})(C_{0,7}N_{0,3})8ZrO_25BN22NiTi$  (■),  $M75(Ti_{0,7}Mo_{0,3})(C_{0,7}N_{0,3})16Si_3N_48BN1NiNbZr$  (■) и  $M75(Ti_{0,7}Mo_{0,3})(C_{0,7}N_{0,3})16Si_3N_48BN1NiVTa$  (■) в интервале 1200–1600 °С

ния данных свойств образцов с добавкой  $Ti_2AlNb$  и  $NiNbZr$ .

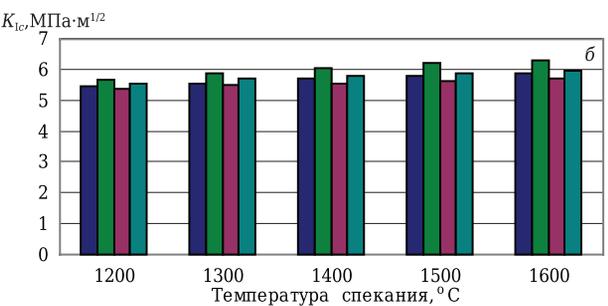
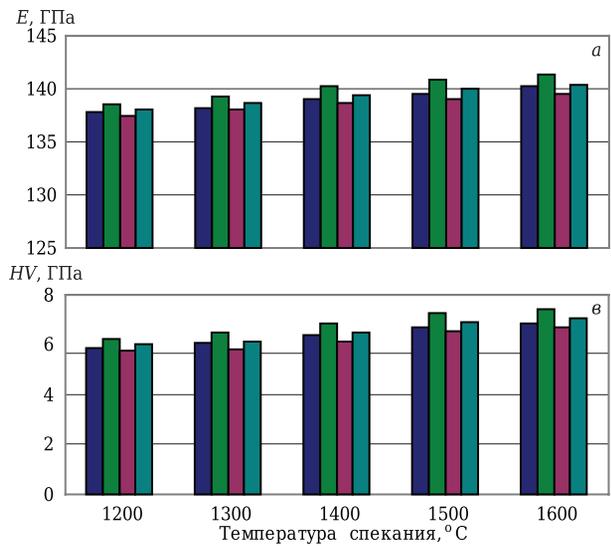
Постепенное развитие физико-механических свойств образца с добавкой  $Ti_2AlNb$  в интервале 1200–1600 °С обусловлено неоднородным спеканием множества областей различной плотности и разных размеров с частичным заполнением пор (см. рис. 5, а, а<sub>1</sub>), относительно монодисперсным составом зерен кристаллических фаз (см. рис. 6), формированием узких пограничных слоев  $c-ZrO_2$ ,  $c-BN$  в сочетании с немного широким промежуточным слоем  $Ti_2AlNb$  (см. рис. 8, а–а<sub>2</sub>). Это способствует неравномерному увеличению жесткости и твердости, уплотнению и укреплению, неполному рассеиванию напряжений на границах разнородных частиц и распределению пластических свойств в узких пограничных слоях  $c-ZrO_2$ ,  $c-BN$  образца. Это связано со смещением дислокаций неплотной структуры возле широкого пограничного слоя  $Ti_2AlNb$  (см. рис. 10, а<sub>1,2</sub>) в сочетании со множеством мелких, точечных и наслоением дислокаций однородной и плотной структуры возле узких пограничных слоев  $c-ZrO_2$ ,  $c-BN$  (см. рис. 10, а<sub>1,2</sub>, а<sub>1,3</sub>). Это объясняется большей подвижностью и слабым уплотнением на стыках пластинок в смещении дислокаций (см. рис. 10, а<sub>1,2</sub>), неполным взаимодействием точечных дислокаций с локальными областями напряжений на границе точечных и смещения дислокаций (см. рис. 10, а<sub>1,2</sub>), неравномерным уплотнением и укреплением глобулярных формирований в наслоении дислокаций (см. рис. 10, а<sub>1,3</sub>). В данном образце узкие микротрещины распространяются извилисто на большие расстояния в большем количестве (см. рис. 10, а<sub>1</sub>, а<sub>1-1</sub>), в основном возле смещения дислокаций, частично на границе точечных и смещения дис-



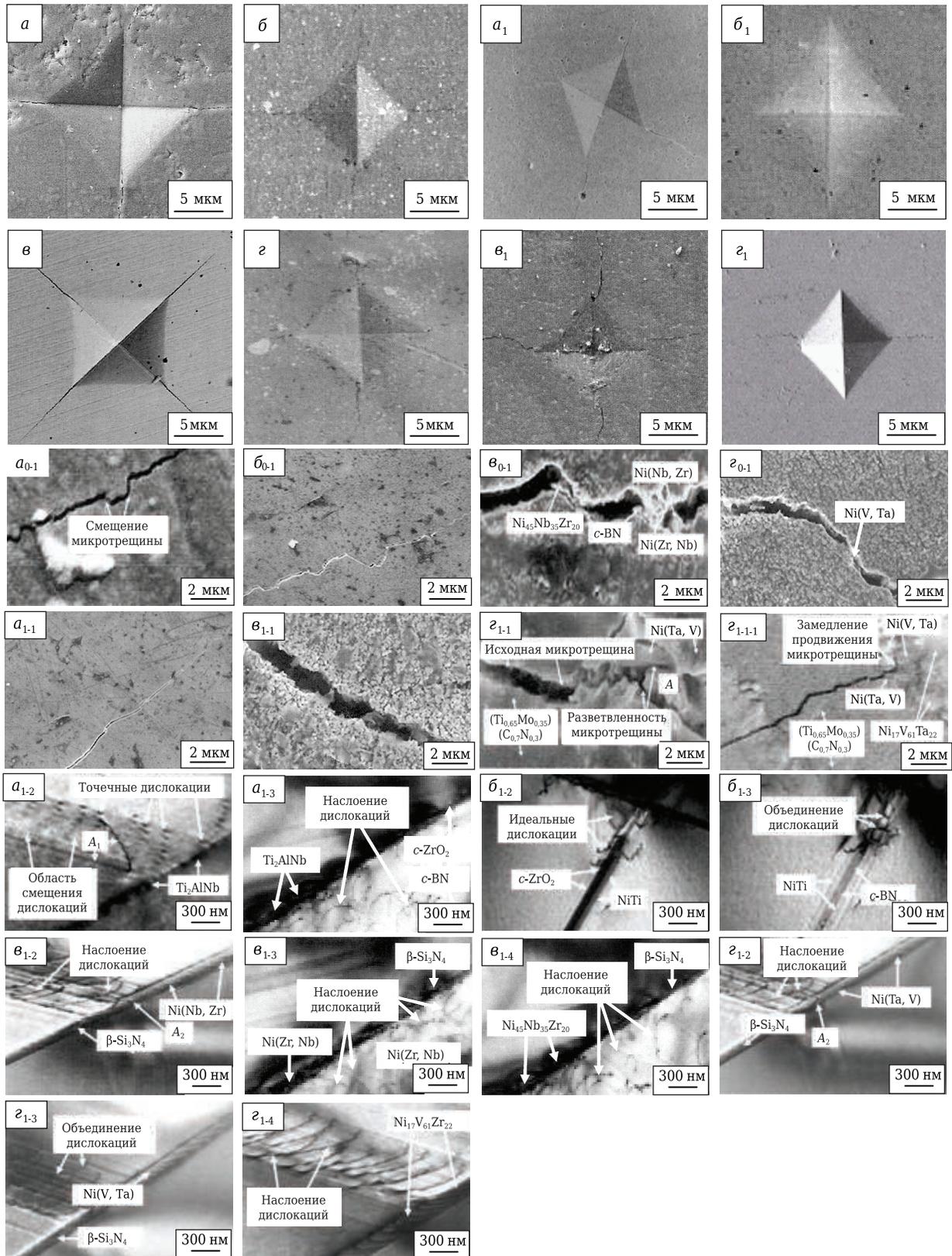
**Рис. 8.** Микроструктуры границ областей муллита,  $(Ti_{0,65}Mo_{0,35})(C_{0,7}N_{0,3})$ ,  $c-ZrO_2$ ,  $c-BN$ ,  $\beta-Si_3N_4$ ,  $Ti_2AlNb$ ,  $NiTi$ ,  $Ni(Nb, Zr)$ ,  $Ni(Zr, Nb)$ ,  $Ni_{45}Nb_{35}Zr_{20}$ ,  $Ni(V, Ta)$ ,  $Ni(Ta, V)$ ,  $Ni_{17}V_{61}Ta_{22}$  образцов  $M65(Ti_{0,7}Mo_{0,3})(C_{0,7}N_{0,3})8ZrO_25BN22Ti_2AlNb$  ( $a-a_2$ ),  $M65(Ti_{0,7}Mo_{0,3})(C_{0,7}N_{0,3})8ZrO_25BN22NiTi$  ( $б-б_2$ ),  $M75(Ti_{0,7}Mo_{0,3})(C_{0,7}N_{0,3})16Si_3N_48BN1NiNbZr$  ( $в-в_3$ ),  $M75(Ti_{0,7}Mo_{0,3})(C_{0,7}N_{0,3})16Si_3N_48BN1NiVTa$  ( $з-з_3$ ), спеченных при 1500 °C

локаций с пограничным слоем  $Ti_2AlNb$  при 1500 °C (см. рис. 10,  $a_{1-2}$ ). Менее извилистая траектория продвижения широких микротрещин заметна в образце при 1300 °C (см. рис. 10,  $a, a_{0.1}$ ), где уплотнение и укрепление структуры образца ниже.

Наиболее активный рост свойств образца с добавкой  $NiTi$  объясняется равномерно, плотно спекшимися микроструктурами (см. рис. 5,  $б, б_1$ ), полидисперсным составом зерен кристаллических фаз (см. рис. 6), узкими пограничными слоями  $c-ZrO_2$ ,



**Рис. 9.** Изменение  $E$ ,  $K_{1c}$  и  $HV$  образцов  $M65(Ti_{0,7}Mo_{0,3})(C_{0,7}N_{0,3})8ZrO_25BN22Ti_2AlNb$  (■),  $M65(Ti_{0,7}Mo_{0,3})(C_{0,7}N_{0,3})8ZrO_25BN22NiTi$  (■),  $M75(Ti_{0,7}Mo_{0,3})(C_{0,7}N_{0,3})16Si_3N_48BN1NiNbZr$  (■) и  $M75(Ti_{0,7}Mo_{0,3})(C_{0,7}N_{0,3})16Si_3N_48BN1NiVTa$  в интервале 1200–1600 °C



**Рис. 10.** Фото отпечатков вдавливания при измерении *HV* образцов, спеченных из составов  $M65(Ti_{0,7}Mo_{0,3})(C_{0,7}N_{0,3})8ZrO_25BN22Ti_2AlNb$  (*a*, *a*<sub>1</sub>),  $M65(Ti_{0,7}Mo_{0,3})(C_{0,7}N_{0,3})8ZrO_25BN22NiTi$  (*б*, *б*<sub>1</sub>),  $M75(Ti_{0,7}Mo_{0,3})(C_{0,7}N_{0,3})16Si_3N_48BN1NiNbZr$  (*в*, *в*<sub>1</sub>) и  $M75(Ti_{0,7}Mo_{0,3})(C_{0,7}N_{0,3})16Si_3N_48BN1NiVta$  (*з*, *з*<sub>1</sub>) с указанием траекторий и ширины распространяющихся микротрещин в образцах (*a*<sub>0-1</sub>, *a*<sub>1-1</sub>, *б*<sub>0-1</sub>, *в*<sub>0-1</sub>, *в*<sub>1-1</sub>, *з*<sub>0-1</sub>, *з*<sub>1-1</sub>, *з*<sub>1-1-1</sub>), видов дислокаций возле пограничных слоев (*a*<sub>1-2</sub>, *a*<sub>1-3</sub>, *б*<sub>1-2</sub>, *б*<sub>1-3</sub>, *в*<sub>1-2</sub>-*в*<sub>1-4</sub>, *з*<sub>1-2</sub>-*з*<sub>1-4</sub>), при 1300 °С (*a*-*з*, *a*<sub>0-1</sub>-*з*<sub>0-1</sub>) и 1500 °С (*a*<sub>1-2</sub>, *a*<sub>1-3</sub>, *б*<sub>1-2</sub>, *б*<sub>1-3</sub>, *в*<sub>1-2</sub>-*в*<sub>1-4</sub>, *з*<sub>1-2</sub>-*з*<sub>1-4</sub>): *A* —  $Ni_{17}V_{61}Ta_{22}$ ; *A*<sub>1</sub> — границы области смещения дислокаций; *A*<sub>2</sub> — стыки пограничных слоев

c-BN, NiTi (см. рис. 8, б–б<sub>2</sub>). Это в целом наиболее увеличивает жесткость и твердость, уплотнение и укрепление пограничных структур разноразмерных частиц, рассеивание напряжений на границах разноразмерных частиц и равномерное распределение пластических свойств в узких пограничных слоях c-ZrO<sub>2</sub>, c-BN, NiTi образца. Это связано с формированием идеальных и объединением дислокаций вблизи узких пограничных слоев c-ZrO<sub>2</sub>, c-BN и NiTi (см. рис. 10, б<sub>1-2</sub>, б<sub>1-3</sub>), которые активно взаимодействуют с разноразмерными частицами муллита, (Ti, Mo)(C, N), c-ZrO<sub>2</sub>, c-BN, NiTi (см. рис. 6) и локальными областями напряжений вокруг данных частиц, стимулирующих однородное рассеивание напряжений в данных дислокациях и пограничных слоях. Это объясняется прочным уплотнением (малоподвижностью) и развитыми упругими свойствами на стыках разноразмерных пластинок данных дислокаций. Благодаря наиболее равномерному и полному рассеиванию напряжений в данных дислокациях и пограничных слоях отсутствуют места локализации микротрещин. Таким образом, в данном образце отсутствуют микротрещины при 1500 °С (см. рис. 10, б<sub>1</sub>) по сравнению с извилистой траекторией распространения узкой микротрещины большой длины при 1300 °С (см. рис. 10, б, б<sub>0-1</sub>).

Менее активное увеличение физико-механических свойств показывает образец с добавкой NiNbZr в интервале 1200–1600 °С. Это объясняется неравномерно и слабо спекшейся микроструктурой (см. рис. 5, в, в<sub>1</sub>), менее полидисперсным составом зерен кристаллических фаз (см. рис. 6), более широкими пограничными слоями β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Ni(Nb, Zr), Ni(Zr, Nb), Ni<sub>45</sub>Nb<sub>35</sub>Zr<sub>20</sub> (см. рис. 8, в<sub>1–3</sub>). В результате уменьшаются жесткость и твердость, уплотнение и укрепление, неоднородно рассеиваются напряжения на границах разноразмерных частиц, распределяются пластические свойства и образуются различные участки хрупкости, в частности меньшие в узком пограничном слое Ni(Nb, Zr), а большие в широких пограничных слоях β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Ni(Zr, Nb) и Ni<sub>45</sub>Nb<sub>35</sub>Zr<sub>20</sub> образца (см. рис. 8, в<sub>2</sub>, в<sub>3</sub>). Это вызвано наложением дислокаций разной однородности и плотности возле разношироких пограничных слоев β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Ni(Nb, Zr), Ni(Zr, Nb), Ni<sub>45</sub>Nb<sub>35</sub>Zr<sub>20</sub> (см. рис. 10, в<sub>1-2</sub>–в<sub>1-4</sub>). Как результат, образуются сильно неравномерные участки напряжений в данных дислокациях и пограничных слоях, вызванные разной подвижностью и уплотнением на стыках пластинок и глобулярных формирований данных дислокаций. Это сильно выражено в наложении дислокаций неравномерной и неплотной структуры с неравномерно уплотненными глобулярными формированиями возле неоднородного, широкого пограничного слоя Ni<sub>45</sub>Nb<sub>35</sub>Zr<sub>20</sub> (см. рис. 10, в<sub>1-4</sub>), менее выражено в наложении дислокаций частично плотной структуры с немного уплотненными широкими пластинками возле равномерных, рав-

ношироких пограничных слоев β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и Ni(Nb, Zr), между которыми имеется стык (см. рис. 10, в<sub>1-2</sub>) в ходе постепенного деформационного сдвига от β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> слоя к слою Ni(Nb, Zr) в силу высокой плотности наложения дислокаций и большей твердости слоя Ni(Nb, Zr), минимально — в наложении дислокаций равномерной и плотной структуры с сильно уплотненными глобулярными формированиями возле неоднородных, разношироких пограничных слоев β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и Ni(Zr, Nb) (см. рис. 10, в<sub>1-3</sub>). Расположение более плотной и твердой структуры Ni(Nb, Zr) между менее плотными и хрупкими структурами Ni(Zr, Nb), Ni<sub>45</sub>Nb<sub>35</sub>Zr<sub>20</sub> разной плотности (см. рис. 8, в<sub>3</sub>) не уплотняет и не укрепляет структуры Ni(Zr, Nb) и Ni<sub>45</sub>Nb<sub>35</sub>Zr<sub>20</sub>. Это вызвано большей подвижностью на стыках глобулярных формирований в наложении дислокаций возле пограничного слоя Ni<sub>45</sub>Nb<sub>35</sub>Zr<sub>20</sub> (см. рис. 10, в<sub>1-4</sub>), частично на стыках широких пластинок в наложении дислокаций возле пограничного слоя Ni(Nb, Zr) (см. рис. 10, в<sub>1-2</sub>), неполным, слабым уплотнением и укреплением структур Ni(Zr, Nb) и Ni(Nb, Zr), Ni(Zr, Nb) и Ni<sub>45</sub>Nb<sub>35</sub>Zr<sub>20</sub> (см. рис. 8, в<sub>3</sub>). В таком образце широкие микротрещины распространяются сильно извилисто на большие расстояния (см. рис. 10, в<sub>1</sub>, в<sub>1-1</sub>) возле наложения дислокаций неравномерных, неплотных структур с пограничным слоем Ni<sub>45</sub>Nb<sub>35</sub>Zr<sub>20</sub> (см. рис. 10, в<sub>1-4</sub>), частично с пограничными слоями β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и Ni(Nb, Zr) при 1500 °С (см. рис. 10, в<sub>1-2</sub>) по сравнению с извилисто-прямолинейной траекторией продвижения микротрещин большей длины (см. рис. 10, в) и с наличием возле микротрещины разной плотности и размеров частиц c-BN, Ni(Nb, Zr), Ni(Zr, Nb), Ni<sub>45</sub>Nb<sub>35</sub>Zr<sub>20</sub> при 1300 °С (см. рис. 10, в<sub>0-1</sub>).

Большее развитие физико-механических свойств образцов с добавкой NiVTa связано с относительно равномерно и плотно спекшимися микроструктурами (см. рис. 5, з, з<sub>1</sub>), более полидисперсным составом зерен кристаллических фаз (см. рис. 6), более узкими пограничными слоями β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Ni(Ta, V) и Ni(V, Ta) (см. рис. 8, з–з<sub>3</sub>). Как результат, увеличение жесткости и твердости, уплотнения и укрепления, рассеивания напряжений на границах разноразмерных частиц и распределения пластических свойств в пограничных слоях образца более равномерны. Причиной является в основном объединение, частично наложение дислокаций высокой, немного низкой однородности и плотности с примерно равноширокими пластинками возле равномерных, узких пограничных слоев β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Ni(Ta, V), Ni(V, Ta) (см. рис. 10, з<sub>1-2</sub>, з<sub>1-3</sub>). Это значительно снижает инициацию неоднородных участков напряжений в данных дислокациях и пограничных слоях благодаря меньшей подвижности и большему уплотнению на стыках пластинок данных дислокаций. Данные процессы обратны развиты в наложении дислокаций неравномерной и неплотной структуры со слабо уплотненными широки-

ми пластинками возле неоднородного, широкого пограничного слоя  $Ni_{17}V_{61}Ta_{22}$  (см. рис. 10,  $z_{1.4}$ ). В то же время между пограничными слоями  $\beta-Si_3N_4$  и  $Ni(Ta, V)$  появляется двойной стык (см. рис. 10,  $z_{1.2}$ ) в ходе активного деформационного сдвига от слоя  $\beta-Si_3N_4$  к слою  $Ni(Ta, V)$  в силу низкой плотности наслоения дислокаций и низкой твердости  $Ni(Ta, V)$ . В результате данный образец характеризуется различными видами и траекториями продвижения микротрещин, в частности разветвленностью и извилистостью с замедлением продвижения микротрещин при 1500 °C (см. рис. 10,  $z_1, z_{1.1}, z_{1.1.1}$ ). Схожая извилистая траектория распространения микротрещин (см. рис. 10,  $z$ ) и небольшой ширины микротрещины, посреди которой расположен мостик  $Ni(V, Ta)$ , частично замедляющий продвижение микротрещины, заметны в образце при 1300 °C (см. рис. 10,  $z_{0.1}$ ). Так, разветвленность широкой микротрещины с извилистой траекторией продвижения (см. рис. 10,  $z_{1.1}$ ) развита возле наслоения дислокаций неравномерной и неплотной структуры с пограничным слоем  $Ni_{17}V_{61}Ta_{22}$  (см. рис. 10,  $z_{1.4}$ ). Это вызвано неоднородной, неплотной структурой  $Ni_{17}V_{61}Ta_{22}$  возле слоистой структуры  $Ni(Ta, V)$ , слабым уплотнением, укреплением структур  $Ni(Ta, V)$  и  $Ni_{17}V_{61}Ta_{22}$  (см. рис. 10,  $z_{1.1}$ ), отсутствием механизма уплотнения и укрепления данных структур через разветвленность микротрещины [5], что вызывает охрупчивание, разрушение данных структур и соответствующих пограничных слоев, при этом первично  $Ni_{17}V_{61}Ta_{22}$ , вторично  $Ni(Ta, V)$ . Встраивание плотной структуры  $Ni(V, Ta)$  в хрупкую структуру  $Ni_{17}V_{61}Ta_{22}$  (см. рис. 8,  $z_3$ ) не уплотняет и не укрепляет структуру  $Ni_{17}V_{61}Ta_{22}$ . Это связано с большей подвижностью на стыках широких пластинок в наслоении дислокаций возле пограничного слоя  $Ni_{17}V_{61}Ta_{22}$  (см. рис. 10,  $z_{1.4}$ ), неполным уплотнением, укреплением структур  $Ni(V, Ta)$  и  $Ni_{17}V_{61}Ta_{22}$  (см. рис. 8,  $z_3$ ). Замедление продвижения узкой микротрещины по извилистой траектории с полным приостановлением возле частиц  $Ni(V, Ta)$  (см. рис. 10,  $z_{1.1.1}$ ). Активное продвижение возле объединения дислокаций равномерной и плотной структуры с максимально уплотненными малыми пластинками и пограничными слоями  $\beta-Si_3N_4, Ni(V, Ta)$  (см. рис. 10,  $z_{1.3}$ ). Это объясняется интенсивным взаимодействием распространяющейся микротрещины с объединением дислокаций, разнородными частицами  $\beta-Si_3N_4$  и  $Ni(V, Ta)$  (см. рис. 6) и рассеиванием напряжений впереди микротрещины с уменьшением напряжений на границе микротрещины и частиц  $Ni(V, Ta)$  благодаря большому уплотнению и укреплению стыков малых пластинок (см. рис. 10,  $z_{1.2}$ ), разнородных частиц  $\beta-Si_3N_4, Ni(V, Ta)$  (см. рис. 6) и развитым пластическим свойствам на стыках малых пластинок в объединении дислокаций (см. рис. 10,  $z_{1.3}$ ), на границах разнородных частиц  $\beta-Si_3N_4, Ni(V, Ta)$  (см. рис. 6). В результате объединение дислока-

ций (см. рис. 10,  $z_{1.3}$ ) и разнородные частицы  $\beta-Si_3N_4, Ni(V, Ta)$  (см. рис. 6) наиболее уплотняют и укрепляют структуру пограничных слоев  $\beta-Si_3N_4, Ni(V, Ta)$  в отличие от наслоения дислокаций с пограничными слоями  $\beta-Si_3N_4$  и  $Ni(Ta, V)$  (см. рис. 10,  $z_{1.2}$ ). Вышеуказанные процессы и результаты физико-механических свойств образцов различно влияют на линейную корреляцию  $E$  и  $K_{Ic}$  образцов в интервале 1200–1600 °C (рис. 11).

В образцах с добавкой  $Ti_2AlNb$  и  $NiTi, NiNbZr$  и  $NiVTa$  заметно различие  $R^2$ , равное 0,0173 и 0,0256. Данная разница  $R^2$  схоже коррелирует с расположением значений  $E$  и  $K_{Ic}$  относительно линейных прямых образцов в интервале 1200–1600 °C. Корреляционная точность значений свойств относительно линейных прямых в образце с добавкой  $NiTi$  выше, чем в образце с добавкой  $Ti_2AlNb$ , а расположение линейных прямых относительно значений  $E$  и  $K_{Ic}$  образцов с добавкой  $Ti_2AlNb, NiTi$  совпадает в интервале 1200–1600 °C. Схожая корреляционная точность значений свойств относительно линейных прямых и схожее расположение линейных прямых относительно значений  $E$  и  $K_{Ic}$  заметно в образцах с добавкой  $NiNbZr, NiVTa$  в интервале 1200–1600 °C.

Схожесть корреляционной точности значений свойств относительно линейных прямых и расположения линейных прямых образцов с добавкой  $Ti_2AlNb$  и  $NiTi$  в интервале 1200–1600 °C обусловлена схожими реакционными механизмами твердофазной и жидкофазной кристаллизации фаз  $Ti_2AlNb$  и  $NiTi$  (см. рис. 4,  $a, б$ ), полидисперсным составом зерен кристаллических фаз (см. рис. 6), схожей шириной пограничных слоев  $c-ZrO_2, c-BN$  с более узким пограничным слоем  $NiTi$ , чем  $Ti_2AlNb$  (см. рис. 8,  $a-a_2, б-б_2$ ), равной

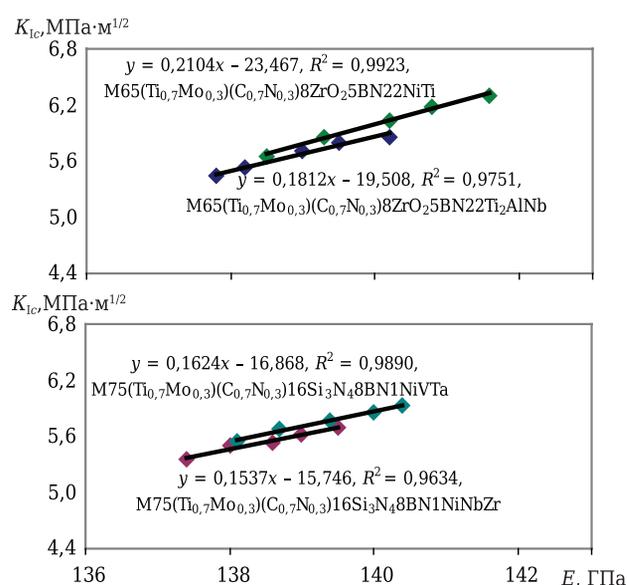


Рис. 11. Линейная корреляция  $E$  и  $K_{Ic}$  образцов в интервале 1200–1600 °C

трещиностойкостью (см. рис. 10, а, б) и траекторией распространения микротрещин с небольшим различием ширины при 1300 °С (см. рис. 10,  $a_{0-1}$ ,  $b_{0-1}$ ), высокой плотностью разных видов дислокаций и схожего их уплотняющего и укрепляющего воздействия на структуру пограничных слоев (см. рис. 10,  $a_{1-2}$ ,  $a_{1-3}$ ,  $b_{1-2}$ ,  $b_{1-3}$ ). Однако небольшие отличия значений  $R^2$  вызваны неоднородностью микроструктур (см. рис. 5, а, б,  $a_1$ ,  $b_1$ ), различием трещиностойкости (см. рис. 10,  $a_1$ ,  $b_1$ ) с наличием и отсутствием распространения микротрещин при 1500 °С (см. рис. 10,  $a_{1-1}$ ), что не вызывает изменений корреляционной точности значений свойств относительно линейных прямых образцов с добавкой  $Ti_2AlNb$  и  $NiTi$ . Это связано с высоким уплотняющим и укрепляющим эффектом процессов на микроструктурном уровне (см. рис. 8, а– $a_2$ , б– $b_2$  и 10, а, б,  $a_{1-2}$ ,  $a_{1-3}$ ,  $b_{1-2}$ ,  $b_{1-3}$ ).

В образцах с добавкой  $NiNbZr$  и  $NiVTa$  схожесть корреляционной точности значений свойств относительно линейных прямых и расположения линейных прямых в интервале 1200–1600 °С объясняется схожей однородностью микроструктур (см. рис. 5, в, г,  $v_1$ ,  $z_1$ ), полидисперсным составом зерен кристаллических фаз (см. рис. 6). Однако большие отличия значений  $R_2$  образцов с добавкой  $NiNbZr$ ,  $NiVTa$  связаны с различием реакционных механизмов кристаллизации металлических фаз твердых растворов (см. рис. 4, в, г, реакции (10), (11)), отличием ширины пограничных слоев  $\beta-Si_3N_4$ ,  $Ni(Nb, Zr)$  и  $Ni(Ta, V)$ ,  $Ni(Zr, Nb)$  и  $Ni(Ta, V)$ ,  $Ni_{45}Nb_{35}Zr_{20}$  и  $Ni_{17}V_{61}Ta_{22}$  (см. рис. 8, в– $v_3$ , г– $z_3$ ), разным расположением хрупких структур  $Ni(Zr, Nb)$ ,  $Ni_{45}Nb_{35}Zr_{20}$  и  $Ni(Ta, V)$ ,  $Ni_{17}V_{61}Ta_{22}$  относительно плотных структур  $Ni(Nb, Zr)$  и  $Ni(V, Ta)$  (см. рис. 8,  $v_3$ ,  $z_3$ ), разной трещиностойкостью (см. рис. 10, в, г,  $v_1$ ,  $z_1$ ), различной траекторией распространения микротрещин разной ширины при 1300, 1500 °С (см. рис. 10,  $v_{0-1}$ ,  $z_{0-1}$ ,  $v_{1-1}$ ,  $z_{1-1}$ ,  $z_{1-1-1}$ ), отличием однородности, плотности, видов дислокаций и их уплотняющего, укрепляющего эффекта на

структуру пограничных слоев (см. рис. 10,  $v_{1-2}$ – $v_{1-4}$ ,  $z_{1-2}$ – $z_{1-4}$ ).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано влияние добавок  $Ti_2AlNb$ ,  $NiTi$ ,  $NiNbZr$  и  $NiVTa$  в ходе плазменно-искрового спекания составов при нагрузке прессования 60 МПа в интервале 1200–1600 °С на фазовый состав, микроструктуру, размеры зерен кристаллических фаз,  $\rho_{отн}$ ,  $\Delta l$ , физико-механические свойства, линейную корреляцию  $E$  и  $K_{Ic}$  образцов муллит– $(Ti, Mo)(C, N)$ – $c-ZrO_2$ – $c-BN$ , муллит– $(Ti, Mo)(C, N)$ – $\beta-Si_3N_4$ – $c-BN$ .

Синтезированные порошки  $Ti(C_{0.7}N_{0.3})$ ,  $\beta-Si_3N_4$ ,  $c-BN$ ,  $Ti_2AlNb$ ,  $NiTi$ ,  $NiNbZr$  и  $NiVTa$  характеризуются интенсивной кристаллизацией фаз  $Ti(C_{0.7}N_{0.3})$ ,  $\beta-Si_3N_4$ ,  $c-BN$ ,  $Ti_2AlNb$ ,  $NiTi$ ,  $Ni_{45}Nb_{35}Zr_{20}$  и  $Ni_{17}V_{61}Ta_{22}$ . Спеченные плазменно-искровым способом  $c-ZrO_2$  при 1400 °С и  $(Ti, Mo)(C, N)$  при 1800 °С показывают интенсивную кристаллизацию фаз  $c-ZrO_2$  и  $(Ti_{0.7}Mo_{0.3})(C_{0.7}N_{0.3})$ . Микроструктура спеченных  $c-ZrO_2$  и  $(Ti, Mo)(C, N)$  кристаллическая, состоит из различно спекшихся и уплотненных зерен разных форм.

Добавки  $Ti_2AlNb$ ,  $NiTi$ ,  $NiNbZr$  и  $NiVTa$  способствуют разной кристаллизации фаз муллита,  $(Ti, Mo)(C, N)$ ,  $ZrO_2$ ,  $\beta-Si_3N_4$ ,  $c-BN$  в интервале 1200–1600 °С. Кристаллическая фаза  $NiTi$  более интенсивная по сравнению с кристаллизацией фазы  $Ti_2AlNb$ , наблюдаются более кристаллические фазы  $Ni(Zr, Nb)$ ,  $Ni_{45}Nb_{35}Zr_{20}$ ,  $Ni(Ta, V)$ ,  $Ni_{17}V_{61}Ta_{22}$  в спеченных образцах в интервале 1400–1600 °С. Добавки  $NiTi$  и  $NiVTa$  способствуют формированию более равномерно и плотно спекшейся микроструктуры образцов при 1500 °С и стимулируют спекание, в результате образуются полидисперсные составы зерен кристаллических фаз образцов в интервале 1200–1600 °С. Образцы с добавкой  $NiTi$  и  $NiVTa$  показывают более активный прирост и большие значения физико-механических свойств, большую трещиностойкость, высокую линейную корреляцию  $E$  и  $K_{Ic}$  в интервале 1200–1600 °С.

## Библиографический список

1. **Vedant, R.** Development of  $ZrB_2$ – $B_4C$ – $Mo$  ceramic matrix composite for high temperature applications / R. Vedant // A thesis submitted to National institute of Technology Rourkela. — 2014. — P. 1–61.
2. **Anupam, P.** Development of  $ZrB_2$ – $SiC$ – $Ti$  by multi stage spark plasma sintering at 1600 °C / P. Anupam, M. Ragini, K. Nagarajan // J. Ceram. Soc. Jpn. — 2016. — Vol. 124, № 4. — P. 393–402.
3. **Naidoo, M.** Preparation of  $(Ti, Ta)(C, N)$  by mechanical alloying / M. Naidoo, J. Raethel, I. Sigalas, M. Herrmann // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. — 2012. — Vol. 35, № 2. — P. 178–184.
4. **Hmelov, A. V.** Development of dense materials by spark-plasma sintering of oxide – oxide-free components with different mixtures of metal powders / A. V. Hmelov // Refract. Ind. Ceram. — 2020. — Vol. 61, № 3. — P. 313–321.

**Хмельёв, А. В.** Развитие плотных материалов плазменно-искровым спеканием оксидно-безоксидных компонентов с различными смесями порошков металлов / А. В. Хмельёв // Новые огнеупоры. — 2020. — № 6. — С. 27–36.

5. **Hmelov, A. V.** Development of oxide-free oxide materials under spark-plasma sintering conditions of a mixture of oxide-free components and various metal powder additives / A. V. Hmelov // Refract. Ind. Ceram. — 2020. — Vol. 61, № 1. — P. 73–81.

**Хмельёв, А. В.** Разработка оксидно-безоксидных материалов в условиях плазменно-искрового спекания смеси безоксидных компонентов и различных добавок порошка металла / А. В. Хмельёв // Новые огнеупоры. — 2020. — № 2. — С. 18–24.

6. **Yu, J.** Dependence of Nb doping on microstructure and mechanical properties of  $Al_2O_3/Ti_3SiC_2$  composites / J. Yu,

- G. Shi, O. Li, J. Wu, L. Zhang // J. Mater. Sci. — 2020. — Vol. 55, № 17. — P. 7259–7267.
7. **Hmelov, A. V.** Spark-plasma sintering of oxide–non-oxide components with the addition of a TiC–ZrC solid solution and various metal powder mixtures / A. V. Hmelov // Refract. Ind. Ceram. — 2021. — Vol. 61, № 5. — P. 568–579.
- Хмелёв, А. В.** Плазменно-искровое спекание оксидно-безоксидных компонентов с добавлением твердого раствора TiC–ZrC и различных смесей порошков металла / А. В. Хмелёв // Новые огнеупоры. — 2020. — № 10. — С. 27–38.
8. **Ren, X.** Spark plasma sintered WC–Ni carbides with various contents of ZrC nanopowder / X. Ren, Z. Peng, Y. Peng, C. Wang // Key Eng. Mater. — 2014. — Vol. 591, № 1. — P. 75–78.
9. **Zhang, J.** Spark plasma sintering and characterization of WC–Co–c-BN composites / J. Zhang, R. Tu, T. Goto // Eng. Mater. — 2014. — Vol. 616, № 4. — P. 194–198.
10. **Fei, Y.** The phase composition and mechanical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiC–TiN ceramic materials with different Ni content / Y. Fei, Ch. Huang, H. Liu // J. Ceram. Sci. Tech. — 2019. — Vol. 10, № 2. — P. 1–8.
11. **Verma, V.** Processing of TiCN–WC–Ni/Co cermets via conventional and spark plasma sintering technique / V. Verma, M. Kumar // Trans. Ind. Inst. Met. — 2017. — Vol. 70, № 3. — P. 843–853.
12. **Hmelov, A. V.** Stimulation of spark-plasma sintering of mixtures of oxide–non-oxide components by adding a solid solution TaB<sub>2</sub>–NbC and through a nickel melt in mixtures of metal powders / A. V. Hmelov // Refract. Ind. Ceram. — 2021. — Vol. 62, № 1. — P. 74–88.
- Хмелёв, А. В.** Стимулирование плазменно-искрового спекания смесей оксидно-безоксидных компонентов добавлением твердого раствора TaB<sub>2</sub>–NbC и через расплав никеля в смесях порошков металлов / А. В. Хмелёв // Новые огнеупоры. — 2021. — № 2. — С. 14–29.
13. **Karakozov, B. K.** Structural and phase transformations in alloys during spark plasma sintering of Ti + 23,5 at. % Al + 21 at. % Nb powder mixtures / B. K. Karakozov, M. K. Skakov, Sh. R. Kurbanbekov, A. A. Sitnikov // Inorg. Mater. — 2018. — Vol. 54, № 1. — P. 37–42.
14. **Tokunaga, T.** Thermodynamic analysis of the phase equilibria in the Ni–Nb–Zr system / T. Tokunaga, S. Matsumoto, H. Ohtani, M. Hasebe // Mater. Trans. — 2007. — Vol. 48, № 9. — P. 2263–2271.
15. **Wang, C.** Phase equilibria in the Ni–V–Ta ternary system / C. Wang, Y. Liang, S. Yang, J. Zhang // Metals. — 2018. — Vol. 8, № 10. — P. 762–774.
16. **Торопов, Н. А.** Диаграммы состояния силикатных систем / Н. А. Торопов, В. П. Барзаковский, Р. В. Лапин. — Л.: Наука, 1979. — С. 437–439.
17. **Zhang, H.** Phase transformation and microstructure control of Ti<sub>2</sub>AlNb-based alloys: a review / H. Zhang, N. Yan, H. Liang, Y. Li // J. Mater. Sci. Technol. — 2021. — Vol. 80, № 30. — P. 203–216.
18. **Ibrahim, M.** The binary system Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–SiO<sub>2</sub> / M. Ibrahim, N. Bright // J. Am. Ceram. Soc. — 2006. — Vol. 45, № 5. — P. 221, 222.
19. **Zhang, X.** Preparation and characterization of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system ceramics with different Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additions / X. Zhang, J. Zhou, Y. Jiang, C. Wu, C. Lin // Eng. Mater. — 2013. — Vol. 544, № 4. — P. 60–63.
20. **Garcia-Prieto, A.** Influence of microstructural characteristics on fracture toughness of refractory materials / A. Garcia-Prieto, M. D. Ramos-Lotito, D. Gutierrez-Campos, C. Baudin // J. Eur. Ceram. Soc. — 2015. — Vol. 35, № 6. — P. 1956–1970.
21. **Phillips, B.** Phase equilibria in the system NiO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> / B. Phillips, J. J. Hutta, I. Warsaw // J. Am. Ceram. Soc. — 2006. — Vol. 46, № 12. — P. 579–583.
22. **Wannagon, A.** Formation and thermal stability in the SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> system / A. Wannagon, N. Mishima, T. Wakasugi, R. Ota, J. Fukanaga // J. Ceram. Soc. Jpn. — 1997. — Vol. 105, № 11. — P. 940–946.
23. **Ilatovskaia, M.** Thermodynamic description of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> system based on experimental data / M. Ilatovskaia, G. Savinykh, O. Fabrichnaya // J. Eur. Ceram. Soc. — 2017. — Vol. 37, № 10. — P. 3461–3469.
24. **Zygmuntowicz, J.** Fabrication and characterization of ZrO<sub>2</sub>/Ni composites / J. Zygmuntowicz, P. Falkowski, A. Miazga, K. Konopka // J. Aust. Ceram. Soc. — 2018. — Vol. 54, № 4. — P. 655–662.
25. **Choi, S. H.** Reaction kinetics and morphological study of TiNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> synthesized by solid-state reaction / S. H. Choi, B. Ali, S. K. Hyun, J. J. Sim // Arch. Metall. Mater. — 2017. — Vol. 62, № 2. — P. 1051–1056.
26. **Perez, R. J.** Thermodynamic evaluation of the Nb–O–Zr system / R. J. Perez, A. R. Massih // J. Nucl. Mater. — 2007. — Vol. 360, № 3. — P. 242–255.
27. **Chuprina, G. V.** Reactions of NiTi with oxygen / G. V. Chuprina, M. I. Shalya // Powder Metall. Ceram. — 2002. — Vol. 41, № 1/2. — P. 85–89.
28. **Qiu, A.-T.** Calculation of phase diagram of Ti–Ni–O system and application to deoxidation of NiTi alloy / A.-T. Qiu, L.-J. Liu, W. Pang, X.-G. Lu, C.-H. Li // Trans. Non-ferrous Met. Soc. China. — 2011. — Vol. 21, № 8. — P. 1808–1816. ■

Получено 14.09.21  
© А. В. Хмелёв, 2021 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

**14-я ТИХООКЕАНСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО ТЕХНОЛОГИИ КЕРАМИКИ И СТЕКЛА (PACRIM) И ЕЖЕГОДНОЕ СОБРАНИЕ ПО СТЕКЛУ И ОПТИЧЕСКИМ МАТЕРИАЛАМ (GOMD 2021)**

**14<sup>TH</sup> PACIFIC RIM CONFERENCE ON CERAMIC AND GLASS TECHNOLOGY** including  
**Glass & Optical Materials Division Meeting (GOMD 2021)**

December 12-17, 2021 | Vancouver, BC, Canada | [ceramics.org/pacrim14](http://ceramics.org/pacrim14)

12–17 декабря 2021 г. Ванкувер, Канада [ceramics.org/pacrim14](http://ceramics.org/pacrim14)

А. А. Козаев<sup>1</sup>, Э. Э. Хабибулин<sup>1</sup>, Б. Б. Хайдаров<sup>1</sup> (✉), Д. С. Суворов<sup>1</sup>,  
Т. Б. Хайдаров<sup>2</sup>, Д. В. Лысов<sup>3</sup>, к. т. н. Д. В. Кузнецов<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup> ФГБОУ ВО «Российский экономический университет имени Г. В. Плеханова», Москва, Россия

<sup>3</sup> ООО «Функциональные наноматериалы», Москва, Россия

УДК 666.762:662.8+691.54

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА СВЯЗУЮЩЕГО НА МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ БРИКЕТОВ ПЫЛЕЙ ЭЛЕКТРОСТАЛЕПЛАВИЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Получены образцы брикетов на основе пыли электросталеплавильного производства с разными органическими и минеральными связующими материалами. Проведены исследования зависимости предела прочности при сжатии брикетов от вида связующих и их количества в образцах, испытания образцов на сбрасывание и истираемость, а также исследование химического состава образцов восстановленных брикетов. Предварительно исследованы фазовый, химический и гранулометрический составы электросталеплавильной пыли, определены значения оптимальной влажности, необходимой для создания брикетов с наивысшими механическими характеристиками.

**Ключевые слова:** электросталеплавильная пыль, брикетирование, органические связующие, минеральные вяжущие.

### ВВЕДЕНИЕ

Металлургия является одной из самых ресурсоемких отраслей промышленности. При производстве чугуна и стали вырабатывается большое количество побочных продуктов, таких как пыли и шламы. Доля чёрной металлургии в загрязнении атмосферы от общих загрязнений промышленностью составляет порядка 20 %. Основной вклад в это загрязнение вносят пыли, которые выделяются в количестве около 10 т на 100 т продукции [1]. Также вклад вносит шлак, который образуется вместо пыли при мокрой газоочистке, выпадает в осадок и собирается в качестве побочного продукта [2].

Пыль является результатом процесса испарения веществ и последующей их конденсации. Она также образуется в результате кипения расплава и разрыва пузырей монооксида углерода [3]. Состав пыли и шлама напрямую связан с составом металлической шихты, кото-

рую загружают в печи. При этом температура в доменных и сталеплавильных печах может достигать 2000 °С, что приводит к испарению таких металлов, как Zn и Pb, которые затем накапливаются в газоочистительных системах. Таким образом, основными компонентами сталеплавильной пыли являются Zn и Fe, также в составе могут присутствовать Ca, Mn, Mg, Si, Cl и Cr [4–6]. Большой процент пыли и шлама не подвергается переработке, а поступает в хранилища и шлаконакопители, хотя пыль можно использовать как железосодержащее вторичное сырье. Причинами, по которым пыль оставляют в хранилищах, служат нестабильность ее состава, дисперсность и высокое содержание Zn, который не следует использовать в шихте для доменной плавки [4].

Современной металлургии необходим поиск оптимального способа переработки пыли сталеплавильного производства и безопасный способ хранения существующих цинкосодержащих отходов. Большинство путей переработки или хранения пыли предполагают ее агломерацию. Основным и имеющим хороший потенциал развития способом агломерации пылевидных железосодержащих частиц является брикетирование посредством смачивания материала со связующим, экструдирования и последующей сушки, после которых пыль приобретает необходимые механические ха-



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

рактеристики для использования в шихте, становится более простой в обращении, транспортировке и хранении.

На предприятиях при брикетировании электросталеплавильной пыли часто используют дорогостоящие зарубежные связующие материалы, например Alcotac CB11 BASF (BASF). В данной работе проводили исследование механических характеристик брикетов из пыли на основе различных минеральных и органических связующих: BASF и относительно дешевых связующих отечественного производства (ЛСТ, ПВА, цемента, смеси на основе минеральных вяжущих).

### ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Для получения брикетов использовали пыль электродуговых печей (пыль ЭДП) предприятия ПАО «Северсталь» (г. Череповец, Россия), связующие материалы Alcotac CB11 BASF, ЛСТ, ПВА, цемент, а также смеси на основе минеральных вяжущих следующего состава: смесь 1 (20 мас. % цемент; 5 мас. % гипс; 75 мас. % шлак), смесь 2 (15 мас. % цемент; 10 мас. % гипс; 75 мас. % шлак). Химический состав пыли ЭДП, мас. %: Fe 34,9, O 28,9, Zn 17,5, C 5,5, Na 3,8, Mn 2,9, Ca 2,6, Cl 2,0, Si 1,4, K 1,2, Pb 1,2, Mg 0,9, S 0,5, Al 0,3, Cr 0,3, P 0,2.

В пыли содержится значительное количество металлов, таких как Fe и Zn, которые присутствуют в материале в соединениях с кислородом, а также значительное количество углерода — 5,5 %.

### МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ

#### Метод стандартного уплотнения

Методом стандартного уплотнения по ГОСТ 22733-2016 [7] проводили определение оптимальной влажности смеси, используемой при брикетировании. Метод заключается в установлении зависимости плотности смеси от влажности при послойном (в три слоя) уплотнении образцов, при этом работа уплотнения постоянная и происходит постепенное последовательное увеличение показателей влажности материала. Для проведения испытаний используют прибор Союздорнии (устройство для механизированного или ручного уплотнения материала падающим с постоянной высоты грузом), и форму для образца железосодержащего материала.

#### Метод приготовления образцов. Брикетирование

После определения оптимальной влажности и плотности смеси стало возможным создание образцов брикетов из пыли ЭДП. Брикеты изготавливали в специальной форме методом одноосного прессования на гидравлическом прессе



Рис. 1. Внешний вид (а) и схема формы для изготовления брикетов (б): 1 — выпрессовыватель; 2 — матрица; 3 — верхний плунжер; 4 — нижний плунжер

при давлении 5 т и выдерживали 5 мин. Форма для прессования брикетов состоит из двух (верхнего и нижнего) плунжеров, матрицы с внутренним диаметром 30 мм и выпрессовывателя (рис. 1).

Для получения одного брикета допустимого размера использовали 90 г сухой смеси. Перед брикетированием сухую смесь смешивали с водой с расчетом на оптимальное значение влажности и перемешивали в течение 5–10 мин. Из полученной смеси отбирали 10 г для контроля влажности на анализаторе влажности AND ML-50.

Остальную смесь загружали в матрицу, предварительно смазанную машинным маслом. Загрузку проводили небольшими дозами, примерно в 5 заходов, уплотняя ее специальным плунжером для удаления воздуха и предотвращения образования воздушных пор в брикете. Далее смесь брикетировали методом одноосного сжатия с помощью гидравлического прессы СОРОКИН при давлении на верхний плунжер в 5 т и выдержке около 5 мин.

Для выпрессовки форму переворачивали и ставили на верхний плунжер, накрывали выпрессовывателем и прикладывали незначительную нагрузку до полного выхода брикета (рис. 2).



Рис. 2. Внешний вид брикетов

### Методика проведения исследований

Распределение частиц по размерам определяли с помощью лазерного дифракционного анализатора Fritsch Analysette-22 NanoТес. Прибор имеет довольно широкий диапазон измерений размера частиц от 0,01 до 2000 мкм, что позволяет проводить достаточно эффективный анализ. Для проведения исследования смесь объемом 1 см<sup>3</sup> предварительно диспергировали в 150 мл воды с использованием ультразвукового гомогенизатора мощностью 200 Вт. Эта процедура необходима для получения наиболее равномерной суспензии, что способствует получению достоверных результатов исследований.

Исследование качественного фазового состава пыли проводили методом рентгеновской дифракции с помощью дифрактометра Дифрей 401. Для определения количественного фазового и элементного составов использовали данные, полученные при применении рентгенофлуоресцентного спектрометра ARL 9900. Исследования микроструктуры материалов проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа с термоэмиссионным вольфрамовым катодом VEGA3 TESCAN, также установка оснащена приставкой для энергодисперсионного элементного микроанализа Oxford Instruments, с помощью которой исследовался химический состав пыли ЭДП. Испытания на определение предела прочности при сжатии проводили не менее чем через 48 ч после брикетирования на гидравлическом прессе ПГМ-М400.

Определение потери массы брикетов при сбрасывании (ударная прочность) является важным параметром, определяющим прочность брикетов при перегрузке на различных участках промышленной линии). Испытание проводили согласно ГОСТ 25471–82 [8]. Навеску брикетов массой 2 кг сбрасывали с высоты 2 м в металлическую чашу с ровным дном, установленную на полу помещения. После первого сбрасывания содержимое металлической чаши вынимали и проводили повторное сбрасывание. Далее извлекали части брикетов значительно больше 10 мм, а оставшуюся часть просеивали на сите с размером ячейки 5 мм. Массу, прошедшую через сито, взвешивали, она и являлась результатом испытаний.

Для проведения технологических операций по перегрузке готовых брикетов требуется обеспечение требуемых свойств истираемости. При недостаточном показателе истираемости при перегрузке возможно образование большого количества пылевидных частиц, что в дальнейшем может приводить к возникновению проблем при переработке брикетов. Согласно требованиям, после проведения испытания выход частиц размером менее 5 мм должен быть менее 15 %. Испытания на истираемость проводили согласно ГОСТ 26136–84 [9]. Для проведения исследования навеску брикетов 2 кг помещали во вращающийся барабан диаметром 50 см с внутренним ребром для обеспечения перемешивания. После чего барабан вращали в течение 2 мин с частотой 30 об/мин. Далее материал извлекали и просеивали через сито с размером ячейки 5 мм, прошедший материал взвешивали и вычисляли выход частиц.

Также важной частью было исследование процессов восстановления и удаления Zn, которые проводили с применением трубчатой печи (рис. 3). Для исследования равные навески брикетов из пыли с различными связующими помещали в реактор трубчатой печи электроспротивления, после чего проводили нагрев системы с продуванием реактора газом-восстановителем и выдержкой при максимальной температуре в течение 6 ч. Нагрев проводили со скоростью 15 °С/мин до 870 °С, после чего скорость нагрева меняли до 5 °С/мин, нагревали до 900 °С и выдерживали в печи при этой температуре чуть более 6 ч. Затем

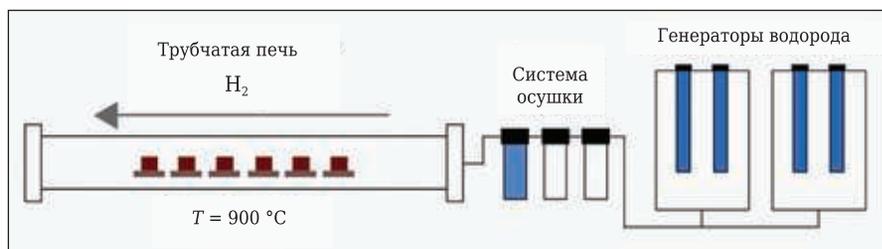


Рис. 3. Устройство для проведения восстановления

осуществляли контроль массы конечного материала, а также исследование элементного состава.

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

Высокое содержание цинка в химическом составе исходной пыли ЭДП — это следствие того, что металлический лом часто подвержен оцинковке, хлор попадает в лом из автомобильной краски. В данной пыли несвойственное высокое содержание углерода, который вероятно появился при разрушении графитовых стержней и из лома.

По результатам фазового анализа пыли ЭДП найдены четыре основные фазы: феррит цинка  $ZnFe_2O_4$ , магнетит  $Fe_3O_4$ , оксид цинка  $ZnO$  и графит  $C$ , также присутствуют фазы оксидов железа  $Fe_2O_3$  и  $FeO$ ,  $NaCl$ ,  $KCl$ . Полученный количественный фазовый состав пыли, %:  $ZnFe_2O_4$  42,5,  $Fe_3O_4$  28,2,  $C$  13,4,  $ZnO$  5,6,  $Fe_2O_3$  4,5,  $NaCl$  2,8,  $KCl$  2,0,  $FeO$  1,1.

Анализ гранулометрического состава пыли (рис. 4) показал, что она является полидисперсной и имеет максимумы в 0,3 и 2 мкм. Средний диаметр частиц составил 1,1 мкм.

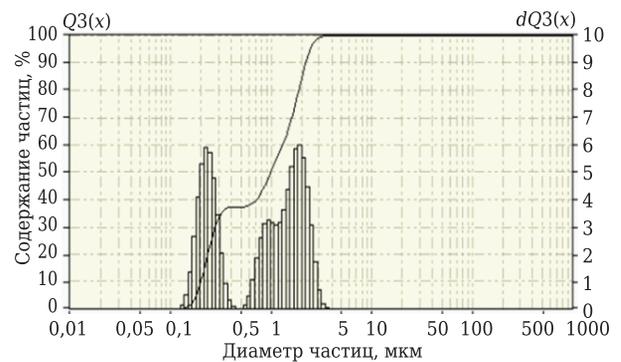
Образец состоит из изолированных частиц различной формы, в том числе и сферической (рис. 5). Размер частиц находится в диапазоне от 0,1 до 4 мкм, что коррелирует с результатами гранулометрического анализа согласно гистограмме (см. рис. 4).

Для брикетирования влажность материала, и получаемые при ней плотность и прочность являются важными параметрами. Проведены исследования пыли ЭДП в смеси со связующими в различных соотношениях для установления оптимального интервала влажности (табл. 1).

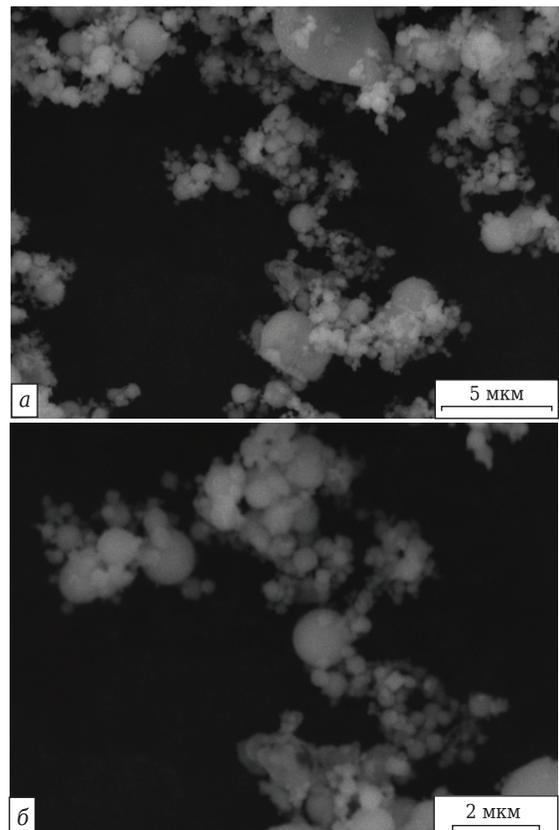
Предел прочности при сжатии брикетов, при использовании органического связующего

BASF немного выше, чем при использовании ЛСТ и ПВА. Значения предела прочности при сжатии брикетов с ЛСТ и ПВА в количестве 3 % сравнимы с прочностью брикетов с 1 % BASF (рис. 6). При этом следует учитывать, что связующие имеют разную стоимость и использование ЛСТ дешевле, чем связующего BASF.

Согласно требованиям, после сбрасывания доля частиц размером более 5 мкм должна составлять не менее 85 %. Установлено, что связующее BASF позволяет получить потери массы 3,4 %, при использовании альтернативных связующих наилучший результат, который составляет 6,5 %, достигается при применении ЛСТ



**Рис. 4.** Гистограмма распределения частиц пыли ЭДП по размеру



**Рис. 5.** Микрофотографии пыли ЭДП

**Таблица 1. Значения оптимальной влажности для различных связующих**

Связующее	Количество, %	Оптимальная влажность, %
ЛСТ	1	13
	2	13
	3	12
	4	12
BASF	1	12
	2	12
	3	12
	4	11
ПВА	1	12
	2	11
	3	11
	4	10
Смесь 1	10	9
	15	8
Смесь 2	10	10
	15	9
Цемент	10	11
	15	10

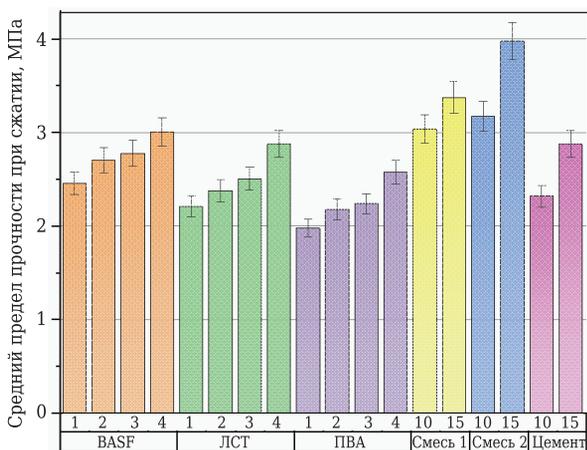


Рис. 6. Сравнительные диаграммы влияния различных связующих и их количества, %, на прочность брикетов

табл. 2). Наибольшая потеря массы отмечается у образцов с добавлением ЛСТ и ПВА и составляет почти 41 %. Образцы с добавлением минеральных вяжущих имеют меньшие показатели, что связано с составом.

По результатам химического анализа восстановленных брикетов (табл. 3) установлена возможность полного удаления Zn, Cl и щелочных металлов из брикетов на основе различных связующих путем нагрева до 900 °С в восстановительной среде.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено комплексное исследование цинкодержательной пыли. Установлено, что рассматриваемый материал состоит из частиц различной формы, в большинстве случаев сферической,

Таблица 2. Результаты исследования потери массы брикетов

Потери массы, %	Образец со связующим					
	1 % BASF	3 % ЛСТ	3 % ПВА	15 % смеси 1	15 % смеси 2	15 % цемента
При сбрасывании	3,4	6,5	13,9	–	–	–
При истирании	4,1	2,6	4,7	–	–	–
При восстановлении	39,9	40,7	40,7	34,7	34,6	36,3

Таблица 3. Элементный состав восстановленных образцов, %, с разными связующими

Элемент	Образец со связующим					
	1 % BASF	3 % ЛСТ	3 % ПВА	15 % смеси 1	15 % смеси 2	15 % цемента
Fe	54,4	60,0	57,4	50,6	38,3	55,7
O	16,3	14,1	15,4	17,7	25,4	9,5
Ca	11,5	9,1	9,5	12,9	17,6	6,5
Mn	8,1	6,8	7,1	5,6	1,4	3,5
C	1,1	2,5	2,6	2,2	3,9	12,4
Si	3,4	2,6	3,1	4,4	5,8	0,5
Mg	2,8	2,8	3,0	3,7	4,6	1,0
Al	0,6	0,5	0,8	1,0	1,8	8,6
S	0,8	0,6	0,5	1,1	0	0
Zn	0	0	0	0	0	0
Cl	0	0	0	0	0	0
K	0	0	0,1	0	0	0
Na	0	0	0	0	0	0
Cr	0,5	0,5	0,3	0,6	0,5	0
P	0,4	0,4	0,2	0,2	0,4	0

(табл. 2). Использование пылей ЭДП с ПВА не позволяет получать брикеты с хорошей стойкостью к сбрасыванию.

Показано, что при испытании на истираемость все исследуемые образцы соответствуют требованиям (не более 15 % потери массы). При этом истираемость образцов с добавлением связующего BASF составляет 4 %, а с добавлением ЛСТ 2,5 %, из чего следует, что по данному критерию использование ЛСТ более выгодно (см. табл. 2).

Проведено исследование влияния различных типов связующих, использованных при получении брикетов, на процесс восстановления. Восстановление проводили при 900 °С в течение 6 ч, оценивали массу образца и рассчитывали потерю массы, что является косвенным параметром при оценке удаления Zn, Cl, Na и K (см.

размер которых колеблется от 0,1 до 4 мкм, фазовый состав включает преимущественно ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ZnO и графит.

Методом стандартного уплотнения определена оптимальная влажность, равная 10–13 % для органических и 8–11 % для минеральных связующих, при которой достигается максимальная плотность при брикетировании цинкодержательной пыли.

Получены и исследованы образцы с различными органическими и минеральными связующими, выявлены отечественные аналоги связующих материалов, при использовании которых возможно получение брикетов из пыли с оптимальными для хранения, транспортировки и переработки механическими характеристиками, определены зависимости механических

характеристик брикетов от типа и количества связующего.

Характеристики при применении таких связующих, как ЛСТ и ПВА, в количестве 3 % сопоставимы с характеристиками при использовании 1 % BASF. Минеральные связующие показали наибольший предел прочности при сжатии брикетов.

Проведено восстановление брикетов с различными связующими при температуре 900 °С в

токе водорода. Установлена возможность полного удаления Zn, Cl и щелочных металлов из брикетов на основе различных связующих в данных условиях. Полученный результат может быть использован для разработки эффективной технологии переработки цинксодержащих пылей сталеплавильного производства, включающей получение горячебрикетированного железа и цинкового концентрата.

#### Библиографический список

1. **Большина, Е. П.** Экология металлургического производства : курс лекций / Е. П. Большина. — Новотроицк : НФ НИТУ «МИСиС». — 2012.
2. **Гельманова, З. С.** Особенности образования и использования вторичных ресурсов в металлургическом производстве / З. С. Гельманова, Д. М. Жаксыбаев // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. — 2016. — № 7-5. — С. 749–753.
3. **Доронин, И. Е.** Промышленные способы переработки сталеплавильной пыли / И. Е. Доронин, А. Г. Свяжсин // Металлург. — 2010. — № 10. — С. 48–53.
4. **Omran, M.** Utilization of blast furnace sludge for the removal of zinc from steelmaking dusts using microwave heating / M. Omran, T. Fabritius // Separation and Purification Technology. — 2019. — Т. 210. — С. 867–884.
5. **Liu, X. L.** Recovery of iron and zinc from blast furnace dust using iron-bath reduction / X. L. Liu, Z. J. Liu, J. L. Zhang [et al.] // High Temperature Materials and Processes. — 2019. — Т. 38, № 1. — Р. 767–772.
6. **Доброхотов, В. Б.** Комплексная утилизация пылевидных отходов металлургического производства / В. Б. Доброхотов, М. А. Абрамов, Е. Г. Степанов // Вестник Рыбинской государственной авиационной технологической академии им. П. А. Соловьева. — 2020. — № 4. — С. 96–101.
7. **ГОСТ 22733–2016.** Грунты. Метод лабораторного определения максимальной плотности. — М. : Издательство стандартов, 2019.
8. **ГОСТ 25471–82.** Руды железные, агломераты и окатыши. Метод определения прочности на сбрасывание. — М. : ИПК Издательство стандартов, 2004.
9. **ГОСТ 26136–84.** Руды железные, концентраты, агломераты и окатыши. Методы отбора и подготовки проб для физических испытаний. — М. : Издательство стандартов, 1984. ■

Получено 14.10.21

© А. А. Козаев, Э. Э. Хабибулин, Б. Б. Хайдаров, Д. С. Суворов, Т. Б. Хайдаров, Д. В. Лысов, Д. В. Кузнецов, 2021 г.

#### НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

**С  
И  
М  
Т  
Е  
С**

15<sup>th</sup> International Ceramics Congress  
June 20-24/2022

Celebrating 50 YEARS

9<sup>th</sup> Forum on New Materials  
June 25-29/2022

**15-й МЕЖДУНАРОДНЫЙ КОНГРЕСС ПО КЕРАМИКЕ**  
20–24 июня 2022 г.

**9-й ФОРУМ ПО НОВЫМ МАТЕРИАЛАМ**  
25–29 июня 2022 г.

г. Монтекатини-Терме, Италия

<http://2022.cimtec-congress.org/>

Montecatini Terme, Italy  
June 20-29, 2022

PISA FIRENZE SIENA

Д. т. н. **В. Антонович**, д. т. н. **П. Зданявичюс**, д. т. н. **Р. Мачюлайтис**,  
д. т. н. **Р. Стонис**, д. т. н. **Р. Борис** (✉), д. т. н. **Ю. Малайшкене**

*Институт строительных материалов, Вильнюсский  
технический университет имени Гедиминаса, г. Вильнюс, Литва*

УДК 666.362:66.094.7

## ИССЛЕДОВАНИЯ ЩЕЛОЧНОЙ СТОЙКОСТИ ШАМОТНЫХ ЗАПОЛНИТЕЛЕЙ

Исследована щелочная стойкость шамотного заполнителя, используемого для изготовления сухих смесей жаростойкого бетона. Оценка щелочной стойкости шамота, количество глинозема в котором составляло примерно 26, 37 и 44 мас. %, проведена с помощью рентгенофазового анализа смесей шамота и карбоната калия. Показано, что при разном количестве глинозема шамот неустойчив к щелочной коррозии при 1100 и 1200 °С.

**Ключевые слова:** *шамотный заполнитель, жаростойкий бетон, щелочная стойкость.*

### ВВЕДЕНИЕ

**В** последние годы биомасса (древесина, солома, энергетические растения и др.) является одним из основных видов топлива для зеленой энергетики. Однако при ее сжигании возникают различные проблемы с энергетическим оборудованием, в частности с долговечностью футеровки аппаратов. Замечено, что в некоторых случаях из-за щелочной коррозии долговечность обычных шамотных огнеупоров, которые относятся к группе алюмосиликатных материалов, в этом типе оборудования не достигает и двух лет [1, 2].

Щелочная коррозия алюмосиликатов обычно вызывается оксидами калия и/или натрия и их солями, которые образуются при сжигании биомассы. При этом образуются различные продукты коррозии (лейцит, кальсилит, полевошпат и др.), объем которых превышает объем исходных минералов материала [3]. Установлено [4], что при проникновении  $K_2O$  в материал и достижении концентрации ~30 мас. %, увеличение объема алюмосиликатных минералов из-за образования продуктов коррозии в шамотном огнеупоре составило ~19 %, а в муллитовом ~22 %. При этом происходит так называемый щелочной взрыв и разрушение огнеупора [5]. Когда значительное количество щелочного расплава проникает в структуру огнеупора,

образуются видоизмененные зоны материала. Возникающие напряжения между начальной и измененной зоной материала в итоге приводят к расслоению и разрушению материала [6]. Чаще всего такие случаи наблюдаются тогда, когда температура в тепловом аппарате достигает температуры плавления пепла ( $\geq 1200$  °С), образующегося при горении биомассы.

При сравнении щелочной стойкости разных алюмосиликатных материалов отмечено [7, 8], что по мере увеличения содержания глинозема в его составе стойкость огнеупора к щелочной коррозии уменьшается, хотя огнестойкость материала и увеличивается.

В составе шамота преобладают кварц, кристобалит и муллит, а содержание стеклофазы может достигать 20 % [9]. Утверждается [10], что щелочные соединения, проникая в структуру алюмосиликатного материала, сначала реагируют со стеклофазой, а затем с муллитом [11]. Также отмечено, что ионы щелочных металлов легче всего проникают в матрицу материала, накапливаются в ней и только после этого вступают в реакцию с заполнителями. Протекание щелочной коррозии может быть разным из-за неодинаковых химического и минералогического составов шамота.

В жаростойких бетонах используют шамотные заполнители с содержанием  $Al_2O_3$  от 25 до 44 мас. % [12]. Кроме  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$  шамот также содержит небольшое количество оксидов, таких как  $Fe_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $Na_2O$  и  $K_2O$  [13]. Представляется важным оценить щелочную стойкость заполнителя при подборе состава бетона, предназначенного к службе в энергетическом оборудовании, работающем на биомассе.



Р. Борис  
E-mail: renata.boris@vilniustech.lt

Цель данной работы — оценка стойкости разных типов шамотного заполнителя к щелочной коррозии при 1100 и 1200 °С.

**МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ**

Исследовали шамотный заполнитель фракции 0–5 мм марок БОС125, БОС135 и БОС145 (табл. 1, рис. 1) фирмы Tabex Ozmo, Польша. Также применяли добавку молотого кварцевого песка (SiO<sub>2</sub> 99,2 %, S<sub>уд</sub> = 490 м<sup>2</sup>/кг).

Использовали химический реагент K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (99,0 %) компании Sigma-Aldrich, США, и химический эталон TiO<sub>2</sub> (99,8 %), анатаз компании Aldrich, США.

Для оценки щелочной стойкости шамотного заполнителя использовали метод таблетки, с помощью которого определяли минералогический состав образца после воздействия щелочного реагента (соли K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Составы композиций (смеси измельченного шамота и порошка реагента с добавкой кварцевого песка и без нее) представлены в табл. 2, при этом расчетное содержание K<sub>2</sub>O во всех смесях составило 10 %.

Установлено, что добавка кварца препятствует проникновению щелочных соединений в материал или ограничивает их контакт [14, 15]. Поэтому часть смесей изготовлена с добавкой молотого кварцевого песка.

Образцы-таблетки диаметром 38 и высотой 5 мм изготавливали с помощью пресса с усилием 180 кН, затем их в течение 5, 10 и 15 ч обжигали при 1100 °С и в течение 5 и 15 ч при 1200 °С. После обжига образцы измельчали в лабораторной шаровой мельнице и к ним в качестве эталона добавляли TiO<sub>2</sub> (10 мас. %).

Для определения фазового состава исследуемых образцов использовали рентгеновский дифрактометр ДРОН-7 (Россия). Параметры испытания: напряжение 30 кВ, ток 12 мА, диапазон углов дифракции 2θ от 4 до 60°, шаг перемещения детектора 0,02°, время измерения интенсивности пошаговое 0,5 с, Cu K<sub>α</sub>-излучение, λ = 0,1541837 нм. Анализ рентгенограмм проводили с использованием базы данных PDF-2 (2003 г.). Количественные изменения минералов оценивали по высоте основного дифракционного пика минерала: кальсилита (KAlSiO<sub>4</sub>; d = 0,312, 0,258 и 0,400 нм), лейцита (KAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>; d = 0,327, 0,344 и 0,538 нм), корунда (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; d = 0,255, 0,160 и 0,209 нм), муллита (Al<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>13</sub>; d = 0,339, 0,343 и 0,221 нм), тридимита (SiO<sub>2</sub>; d = 0,408, 0,428 и 0,380 нм), кварца (SiO<sub>2</sub>; d = 0,334, 0,425 и 0,182 нм). Для точности вычисления сумма интенсивности пиков основных минералов была приравнена к 100 %, после чего интенсивность пиков каждого минерала была пересчитана.

Таблица 1. Характеристика шамотного заполнителя

Характеристика	Марка заполнителя		
	БОС125	БОС135	БОС145
Химический состав, мас. %:			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26,31	36,60	44,30
SiO <sub>2</sub>	59,18	53,70	49,50
CaO	2,05	3,05	0,60
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,90	3,33	2,07
MgO	0,88	0,74	0,92
TiO <sub>2</sub>	0,88	1,30	1,35
K <sub>2</sub> O	0,70	0,97	0,73
Na <sub>2</sub> O	0,23	0,15	0,31
прочие	6,87	0,16	0,22
Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	1350	1430	1510
Огнеупорность, °С	1690	1710	1750

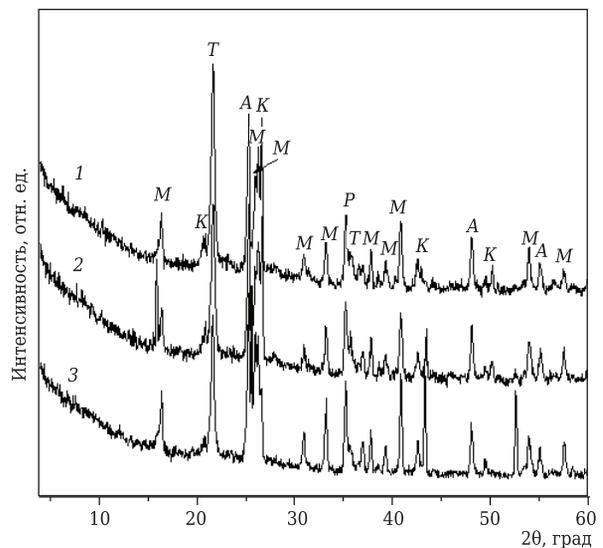


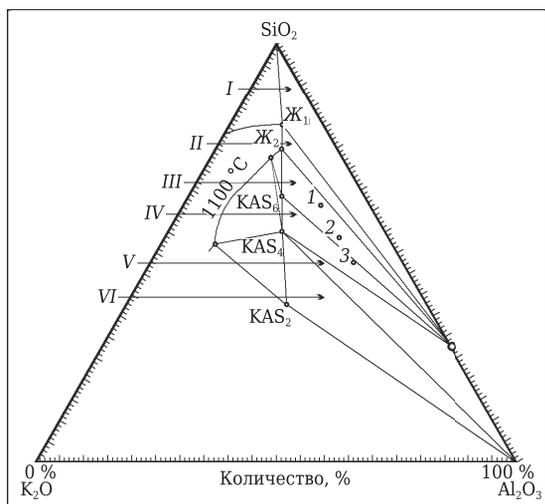
Рис. 1. Рентгенограмма шамотного заполнителя: 1 — БОС125; 2 — БОС135; 3 — БОС145; М — муллит; К — кварц; Т — тридимит; Р — корунд; А — анатаз (добавленный в исследуемый образец как химический эталон)

Таблица 2. Составы исследуемых композиций

Марка состава	Шамот соответствующей марки, г	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , г	Молотый кварцевый песок, г
C125	15	2,58	—
C135			
C145			
СК125	15	2,58	0,75
СК135			
СК145			

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

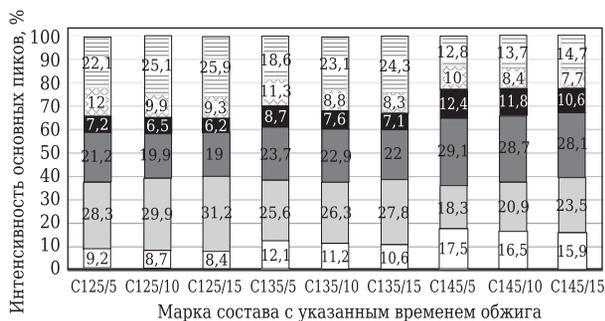
Теоретически возможное протекание процесса щелочной коррозии алюмосиликатного материала можно оценить из трехкомпонентной системы K<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> (рис. 2). С помощью данной диаграммы [16–18] оценивали составы шамота БОС125, БОС135 и БОС145 (см. табл. 1) при условии, что материал состоит только из K<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



**Рис. 2.** Фазовая диаграмма состояния трехкомпонентной системы  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$  при  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ : 1 — C125; 2 — C135; 3 — C145

и  $SiO_2$ . Когда такой материал, например, при  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  подвергается воздействию соли  $K_2CO_3$ , образуются продукты реакции (включая прирост количества  $K_2O$ ), состав которых можно определить в любой точке диаграммы.

В работе [16] показано, что при низких концентрациях  $K_2O$  кремнезем ( $SiO_2$ ), муллит ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ) и жидкая фаза  $Ж_1$  находятся в равновесии в точках, расположенных внутри малого треугольника I (см. рис. 2). При увеличении количества  $K_2O$  в системе количество образующейся жидкой фазы непрерывно увеличивается, и в отмеченном на диаграмме треугольнике II существуют муллит и жидкая фаза  $Ж_1-Ж_2$ . Дальнейшее увеличение концентрации  $K_2O$  приводит к последовательным изменениям химического и фазового составов в отдельных зонах: в треугольнике III находятся жидкая фаза  $Ж_2$ , муллит и полевошпатовый шпат ( $KAlSi_3O_8$ ), в IV — полевошпатовый шпат, муллит и лейцит ( $KAlSi_2O_6$ ). Лейцит, муллит и корунд существуют в равновесии в треугольнике V, а лейцит, кальсилит ( $KAlSiO_4$ ) и корунд — в зоне малого треугольника VI.



**Рис. 3.** Интенсивность основных пиков образовавшихся фаз по данным рентгенофазового анализа смеси шамотного заполнителя с карбонатом калия после 5, 10 и 15 ч обжига при  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ : □ — кальсилит; ■ — лейцит; ■ — муллит; ■ — корунд; ▨ — тридимит; ▨ — кварц

Отмеченные на диаграмме точки 1, 2 и 3 (индексация по табл. 2) соответствуют составу смеси исследуемого шамота с 10 мас. %  $K_2O$ . При  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  точки 1 и 2 расположены внутри треугольника III. В этом случае в материале данного состава (с  $Al_2O_3 < 37\%$ ) образуется продукт коррозии — полевошпатовый шпат. В составе шамота с наибольшим содержанием глинозема ( $\sim 44\%$ ), отмеченном на диаграмме точкой 3 образуется полевошпатовый шпат и лейцит (треугольник IV). Следует отметить утверждение [16, 17, 19], что в рассматриваемой системе полевошпатовый шпат, инконгруэнтная точка плавления которого составляет  $1150 \pm 20\text{ }^\circ\text{C}$ , очень трудно кристаллизуется при температуре ниже температуры плавления на  $50-75\text{ }^\circ\text{C}$  (то есть при  $\sim 1100\text{ }^\circ\text{C}$ ). При повышении температуры до  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  происходит некоторое смещение зон треугольников III-IV с увеличением количества жидкой фазы.

Ход щелочной коррозии в реальных композициях шамота из-за наличия в нем стеклофазы и примесей несколько отличается от результатов, полученных с помощью анализа диаграммы состояния трехкомпонентной системы  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ .

Вне зависимости от марки шамотного заполнителя в смеси с карбонатом калия после обжига при  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 5 ч идентифицированными с помощью рентгеноструктурного анализа продуктами коррозии являлись кальсилит и лейцит. Отмечено [17], что кальсилит образуется в присутствии  $Na_2O$  в интервале  $650-1200\text{ }^\circ\text{C}$ . Примеси этого оксида присутствуют и в исследуемых сортах шамота (см. табл. 1).

В процентном выражении интенсивности идентифицированных пиков показаны на рис. 3. Установлено, что в зависимости от марки шамотных заполнителей интенсивности основных пиков продуктов коррозии разнятся. Чем выше содержание глинозема в заполнителе (в интервале от  $\sim 26$  до  $\sim 44\%$ , см. табл. 1), тем выше интенсивность основного пика кальсилита (больше его процентное содержание), а лейцита ниже (меньшее процентное содержание, составы C125, C135 и C145, см. рис. 4). При увеличении продолжительности обжига образцов до 10 и 15 ч при  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  замечена тенденция уменьшения интенсивности основного пика кальсилита, который является менее стабильным продуктом коррозии, и увеличения лейцита — более термодинамически стабильного минерала (см. рис. 4, составы C125/10, C135/10, C145/10 и C125/15, C135/15 и C145/15).

При анализе влияния продолжительности обжига на интенсивность основных пиков исходных минералов шамота в смеси с карбонатом калия можно также отметить, что содержание муллита, тридимита и корунда имеет тенденцию к снижению, так как эти минералы непосредственно участвуют в образовании про-

дуктов коррозии. Так, например, в работе [20] указано, что образование лейцита происходит при достаточно низких температурах (в интервале 760–930 °С), когда кристобалит (в нашем случае тридимит) растворяется в расплаве стеклофазы.

Как показывает анализ диаграммы состояния трехкомпонентной системы  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ , после обжига образцов при повышенной температуре (1200 °С) количество жидкой фазы в системе увеличивается [17]. Этим можно объяснить и тенденции к изменению интенсивности пиков продуктов коррозии в зависимости от сорта шамота. Если, согласно результатам исследований, проведенных при 1100 °С, интенсивность основных пиков кальсилита увеличивается, а лейцита уменьшается, то с увеличением количества глинозема в материале при 1200 °С эта тенденция становится противоположной — интенсивность кальсилита уменьшается, а лейцита увеличивается (см. рис. 4).

Исходя из того, что объем новообразованный при формировании лейцита больше, чем при образовании кальсилита (соответственное увеличение объема на ~10 и ~6 %) [20], можно прогнозировать разную степень разрушения материала при воздействии щелочных соединений в зависимости от температуры обжига и сорта шамота.

Авторы [15] указывают на положительное влияние свободного и реактивного  $SiO_2$ , способствующего увеличению щелочной стойкости алюмосиликатного материала. Цель следующей серии испытаний — установить, влияет ли дополнительное количество добавки кварца на количество кальсилита и лейцита, поскольку уменьшение их количества означало бы замедление процесса коррозии.

Полученные результаты показали (рис. 5), что тенденции, наблюдаемые ранее (см. рис. 3), сохранились. Добавление молотого кварцевого песка к смеси измельченного шамотного заполнителя с карбонатом калия увеличивает абсолютное количество кварца, который участвует в образовании продуктов коррозии, но значительных изменений в образовании продуктов коррозии не наблюдается.

Во всех случаях (в том числе с добавкой молотого кварцевого песка) композиции с шамотными заполнителями довольно легко и быстро поддаются процессу коррозии при взаимодействии с карбонатами калия как при 1100 °С, так и при 1200 °С. Это означает, что для защиты алюмосиликатного материала (в том числе и бетона) от щелочной коррозии необходимо остановить или затруднить проникновение щелочных соединений в его структуру с помощью импрегнирования или применения различных добавок, способствующих уменьшению пористости материала.

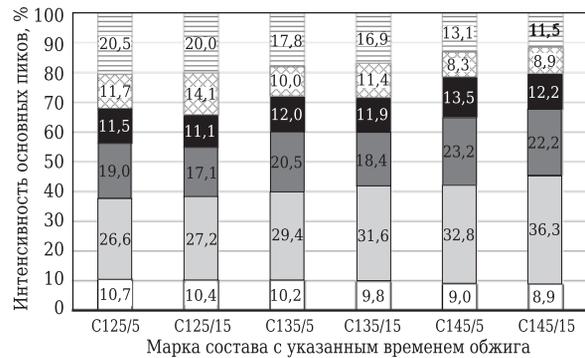


Рис. 4. Интенсивность основных пиков образовавшихся фаз по данным рентгенофазового анализа смеси шамотного заполнителя с карбонатом калия после 5 и 15 ч обжига при 1200 °С: □ — кальсилит; ▒ — лейцит; ■ — муллит; ■ — корунд; ▒ — тридимит; ▒ — кварц

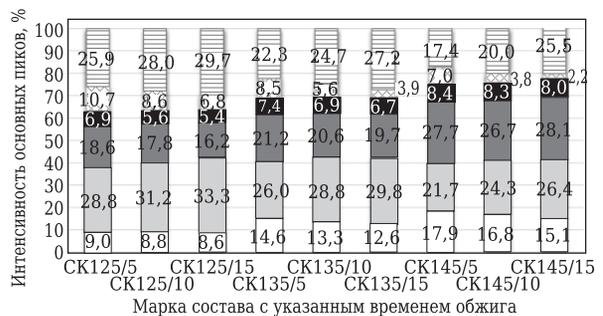


Рис. 5. Интенсивность основных пиков образовавшихся фаз по данным рентгенофазового анализа смеси шамотного заполнителя с молотым кварцевым песком и карбонатом калия после 5, 10 и 15 ч обжига при 1100 °С: □ — кальсилит; ▒ — лейцит; ■ — муллит; ■ — корунд; ▒ — тридимит; ▒ — кварц

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что вне зависимости от химического состава шамотный заполнитель неустойчив к щелочной коррозии при 1100 и 1200 °С. Установлено, что после воздействия данных температур в течение 5 ч в смесях шамота образовались продукты щелочной коррозии — кальсилит ( $KAlSiO_4$ ) и лейцит ( $KAlSi_2O_6$ ). Установлено, что при 1100 °С с увеличением количества глинозема в материале интенсивность основных пиков кальсилита увеличивается, а лейцита уменьшается. При воздействии температуры 1200 °С тенденция становится противоположной — в составах с повышенным содержанием глинозема интенсивность основного пика лейцита увеличивается.

\*\*\*

Работа выполнена при поддержке Литовского совета по науке (LMTLT), в рамках договора № S-MIP-19-41.

**Библиографический список**

1. **Jacob-Lopes, E.** Frontiers in bioenergy and biofuels / E. Jacob-Lopes, L.-Q. Zepka. — Printed in Croatia, 2017. — 511 p.
2. **Antonovič, V.** Refractory materials for biofuel boilers : Chapter 22 / V. Antonovič, J. Szczerba, J. Keriené, R. Stonys, R. Boris // Frontiers in bioenergy and biofuels. Rijeka (Croatia). — 2017. — P. 443–464.
3. **Poirier, J.** Corrosion of Refractories: The Fundamentals / J. Poirier, M. Rigaud // FIRE Compendium Series 2A. — 2017. — P. 454.
4. **Schlegel, E.** Evaluation of phase diagrams with regard to the alkali corrosion of refractories / E. Schlegel // Silikaty. — 2008. — P. 1–5.
5. **Роучка, Г.** Огнеупорные материалы. Структура, свойства, испытания : справочник / Г. Роучка, Х. Вутнау ; пер. с нем. Й. Алленштейн [и др.]. — М. : Интернет Инжиниринг, 2010. — 392 с.
6. **Nishikawa, A.** Technology of monolithic refractories / A. Nishikawa. — Japan : Japan by Toppan Printing Company, Ltd., 1984. — 598 p.
7. **Butzbach, K.** Hasle have a long tradition for producing highly alkali resistant refractory castables / K. Butzbach // Hasle Refractories. — 2019. <https://hasle-refractories.com/?s=alkali+resistant+refractory>.
8. **Boris, R.** The investigation on the structure and properties of medium cement refractory castable with clinker aggregate / R. Boris // Doctoral dissertation. — Vilnius : Technika, 2016. — P. 104.
9. **Didier-Werke, A.-G.** Feuerfeste Werkstoffe und ihre Merktale/A.-G. Didier-Werke//Wiesbaden.—1989.—P.103.
10. **Luis, A.-M.-S.** Potassium vapor attack in refractories of the alumina-silica system / A.-M.-S. Luis, L. Elson, A.-V. Jose // J. Am. Ceram. Soc. — 1990. — Vol. 73, № 5. — P. 1413–1416. doi/abs/10.1111/j.1151-2916.1990.tb05214.x.
11. **Carlborg, M.** Reactions between ash and ceramic lining in entrained flow gasification of wood-exposure studies and thermodynamic considerations / M. Carlborg, D. Boström, M. Öhman, R. Backman // 21st European Biomass Conference and Exhibition. — 2013. — P. 446–449.
12. **Sadik, C.** Recent advances in silica-alumina refractory : a review / C. Sadik, I.-E. El Amrani, A. Albizane // Journal of Asian Ceramic Societies. — 2014. — Vol. 2. — P. 83–96. doi.org/10.1016/j.jascer.2014.03.001.
13. Deutsche Gesellschaft Feuerfest- und Schornsteinbau. Refractory Engineering: materials, design, construction. 3st completely revised edition. — Published by Vulkan Verlag. — 2016. — P. 670.
14. **Boris, R.** Study of alkali resistance of refractory materials used in boilers operating on wood fuel / R. Boris, V. Antonovič, J. Keriené [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2017. — Vol. 57, № 6. — P. 651–654. doi 10.1007/s11148-017-0039-6.
15. **Борис, Р.** Исследование щелочной стойкости огнеупорных материалов, используемых в котлах, работающих на древесном топливе / Р. Борис, В. Антонович, Я. Керене [и др.] // Новые огнеупоры. — 2016. — № 12. — С. 42–45.
16. **Alibasic, E.** Design of castables and their relevance to alkali resistance applications / E. Alibasic, J. Oldin, S. Kannabiran, A. Yiakoumi // 57th International Colloquium on Refractories, Eurocongress, Aachen. — 2014. — P. 67–69.
17. **Scudeller, L.-A.-M.** Potassium vapor attack in refractories of the alumina-silica system / L.-A.-M. Scudeller, E. Longo, J.-A. Varela // J. Am. Ceram. Soc. — 1990. — Vol. 36. — P. 733–740.
18. **Jesse, J.** Phase diagrams in advanced ceramics. The use of phase diagrams to predict alkali oxide corrosion of ceramics / J. Jesse, Jr. Brown // Phase Diagrams in Advanced Ceramics. — 1995. — P. 43–83.
19. **Kim, Dong-Geun.** Thermodynamic optimization of the K<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> system / D.-G. Kim, B. Konar, I.-H. Jung // Ceram. Int. — 2018. — Vol. 44. — P. 16712–16724. doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.06.099.
20. **Madej, D.** Fundamental investigations on the high temperature corrosion of ZrSiO<sub>4</sub>-containing andalusite refractories in cement kiln preheater / D. Madej, J. Szczerba // J. Eur. Ceram. Soc. — 2016. — Vol. 36. — P. 875–883. doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.10.049.
21. **Geith, M.** Special impregnation of alumina bricks to increase the alkali resistance / M. Geith, C. Majcenovic, A. Wiry // RHI Refractories. — 2001. — Vol. 54, № 11. — P. 638–645. ■

Получено 21.09.21  
© В. Антонович, П. Зданявичюс,  
Р. Мачюлайтис, Р. Стонис,  
Р. Борис, Ю. Малайшкене, 2021 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

**ICCN 2022 — МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО КЕРАМИКЕ И НАНОМАТЕРИАЛАМ**

14–15 января 2022 г. Рим, Италия



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

О. Н. Пицик (✉), А. А. Платонов

ООО «Группа «Магнезит», г. Сатка, Челябинской обл., Россия

УДК 666.762:666.762.36

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ИМПРЕГНИРОВАНИЯ НА КЛИНКЕРОУСТОЙЧИВОСТЬ ВЫСОКОЧИСТЫХ ПЕРИКЛАЗОШПИНЕЛЬНЫХ ОГНЕУПОРОВ

Проведено тестирование высокочистых периклазошпинельных огнеупоров, пропитанных разными видами импрегнатов, на устойчивость к воздействию цементного клинкера. Определена глубина и степень пропитки изделий. Исследовано изменение структуры огнеупорных материалов после испытаний. Установлено, что пропитка тиглей алюмосодержащим или углеродсодержащим агентом замедляет проникновение агрессивных компонентов в изделие, снижая глубину и площадь пропитки. Подтверждено положительное влияние пропитки на клинкероустойчивость огнеупоров периклазошпинельного состава.

**Ключевые слова:** периклазошпинельные огнеупоры, импрегнирование, устойчивость к воздействию цементного клинкера.

Успешное применение периклазошпинельных огнеупоров производства Группы «Магнезит» во вращающихся печах по производству цементного клинкера основано на многолетних исследованиях изделий до и после эксплуатации, а также систематическом мониторинге огнеупоров в конкретных условиях службы. В последние годы значительно увеличилась доля предприятий, преимущественно использующих альтернативное топливо в качестве экономически более выгодного варианта энергоносителя. Это позволяет снизить себестоимость целевой продукции и сократить накопление отходов в регионах. К сожалению, при использовании альтернативных видов топлива возникает повышенная нагрузка на огнеупорную футеровку. В качестве агрессивных компонентов выступают сульфаты, карбонаты или хлориды щелочных металлов. Физическое воздействие заключается в выделении солей из газовой фазы, которые впоследствии конденсируются и проникают в структуру огнеупора с увеличением объема, создавая внутренние напряжения. При химическом воздействии составляющие огнеупора вступают в реакцию с солями щелочных металлов. Длительность межремонтного периода вращающихся печей определяется интенсивностью взаимодействия футеровки с обжигаемым мате-

риалом в зоне спекания. Процессы в зоне спекания можно условно разделить на 3 группы:

- взаимодействие с образованием новых минералов или жидкой фазы (растворение или коррозия контактной части огнеупоров);
- проникновение жидкой фазы клинкера и продуктов взаимодействия вглубь огнеупоров по порам (инфильтрация);
- механический износ огнеупоров потоками газов или расплавами (эрозия) [1].

Огнеупоры серии RMAG с индексом Т (Тор), разработанные на Саткинской производственной площадке (ООО «Группа «Магнезит»), предназначены для работы в экстремально тяжелых условиях, в основном в печах сухого способа производства (табл. 1).

Для усиления противодействия агрессивным компонентам клинкера структура огнеупора должна быть защищена от проникновения щелочей без значительного изменения его минералогического состава. В качестве одного из возможных способов защиты поры изделия дополнительно можно заполнить суспензией или химическим раствором, с которым должны будут вступать в реакцию соли щелочных металлов. В настоящей работе в качестве импрегната использовали алюмосодержащий агент (А) или углеродсодержащий агент (С). Алюмосодержащий раствор, заполнивший поры, в процессе службы при нагревании разлагается с образованием активного  $Al_2O_3$ :  $Al_2(OH)_n A \rightarrow H_2O \uparrow + A \uparrow + Al_2O_3$  (где А — кислотный остаток), который, в свою очередь, будет реагировать с компонентами клинкера. Согласно диаграмме состояния двухкомпонентной системы  $CaO-Al_2O_3$  (рис. 1), при температурах обжига клинкера во вращающейся печи первоочередно будут обра-



О. Н. Пицик  
E-mail: opitsik@magnezit.com

Таблица 1. Характеристика высокочистых периклазошпинельных огнеупоров серии RMAG группы Т

Параметр	Марка									
	RMAG T1	RMAG T11	RMAG T1Z	RMAG T12	RMAG T1C	RMAG T2	RMAG T21	RMAG T2Z	RMAG T3	RMAG T31
Предел прочности при сжатии, Н/мм <sup>2</sup>	60	60	60	75	55	60	70	60	55	70
Открытая пористость, %	15,0	15,0	15,0	14,4	14,6	15,0	15,0	15,0	15,0	15,9
Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>	3,00	3,00	3,05	3,03	3,04	3,00	3,00	3,00	2,99	2,96
Температура деформации под нагрузкой, °С, по:										
ГОСТ 4070-2014	>1700	>1700	>1700	1700	1690	1680	>1700	1700	1670	1680
ИСО 1893-2005	>1700	>1700	>1700	>1700	>1700	>1700	>1700	>1700	>1700	1700
Термостойкость, теплосмены:										
1300 °С – вода	25	15	25	10	27	25	15	25	25	15
950 °С – воздух	>100	>80	>100	80	>100	>100	>80	>100	>100	>80
Теплопроводность, Вт/(м·К), при 1000 °С	3,1	3,0	3,0	3,7	3,5	3,1	3,0	3,0	3,1	3,1
Относительное удлинение, %, в интервале 20–1000 °С	1,3	1,3	1,6	1,3	1,3	1,3	1,3	1,6	1,3	1,3
Массовая доля, %:										
MgO	86,0	88,0	85,5	94,5	88,0	87,5	90,0	85,5	87,1	89,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,0	10,0	11,0	3,6	6,3	10,2	7,5	11,0	10,5	7,7
SiO <sub>2</sub>	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,32	0,5	0,4	0,6	0,5
CaO	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,73	1,0	0,7	1,0	1,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,6	0,6	0,6	0,8	2,2	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
ZrO <sub>2</sub>	–	–	1,8	–	–	–	–	1,0	–	–
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	–	–	–	2,1	–	–	–	–	–

зовываться высококальциевые алюминаты типа 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 12CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (с температурой разложения 1535 и 1415 °С соответственно).

Поры огнеупора заполняются алюминатами кальция, кристаллизующимися в направлении уменьшения градиента температур, препят-

ствуя дальнейшему прохождению агрессивных газов и компонентов клинкера вглубь структуры. Выбор типа углеродсодержащего агента обусловлен тем, что, помимо уменьшения смачиваемости поверхности футеровки, после окисления его в атмосфере печи образуется коксовый остаток, частично заполняющий крупные поры либо изолирующий мелкие.

Перед пропиткой, независимо от применяемого агента, изделия подогрели до 50–60 °С. Пропитку агентом С проводили в специальной камере с вакуумированием: создавали разрежение (~0,08 Н/мм<sup>2</sup>) и подавали импрегнат с выдержкой изделий в течение 2 ч. Пропитку агентом А проводили простым погружением изделий в емкость с раствором определенной плотности с выдержкой (до прекращения выделения пузырьков воздуха). Все пропитанные изделия термообработывали при 220 °С. Зафиксировано значительное уменьшение коэффициента газопроницаемости огнеупоров после пропитки (табл. 2).

Одним из оперативных способов определения клинкероустойчивости огнеупоров, позволяющих оценить степень полноты химического взаимодействия его с реагентами, является тигельный (статический) метод, с помощью которого проведено исследование устойчивости структуры высокочистых периклазошпинельных огнеупоров, пропитанных разными видами импрегната, к воздействию корродиентов. Для проведения испытаний из изделий изготавливали тигли прямоугольной формы с высверливанием в центре несквозного отверстия (рис. 2). Подготовленные образцы-тигли заполняли веществом

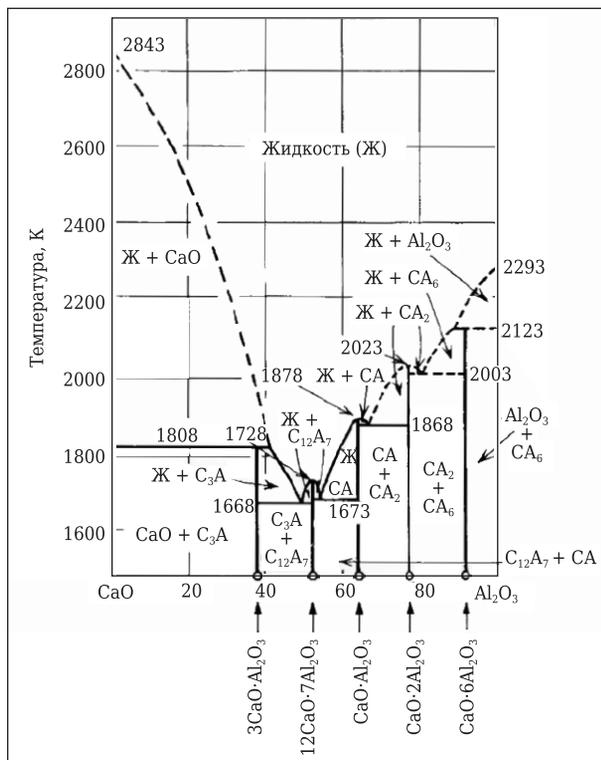


Рис. 1. Диаграмма состояния системы CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Таблица 2. Показатели свойств образцов до и после пропитки

Образцы	Предел прочности при сжатии, Н/мм <sup>2</sup>	Открытая пористость, %	Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>	Коэффициент газопроницаемости, мкм <sup>2</sup>
Непропитанные	79,8	15,2	3,00	0,294
	65,6	15,8	2,97	0,293
Среднее	72,7	15,5	2,99	0,294
	Пропитанные А	73,2	10,7	3,05
69,3		10,5	3,06	0,035
Среднее	71,3	10,6	3,06	0,035
	Пропитанные С	173,6	8,1	3,07
195,8		7,2	3,09	0,011
Среднее	184,7	7,7	3,08	0,012

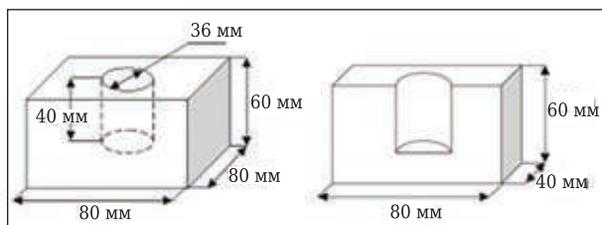


Рис. 2. Схематичное изображение образцов-тиглей до распиливания (а) и в распиле (б)

— корродиентом. Пропитанные образцы тестировали в сопоставлении с непропитанными.

В качестве корродиента для проведения теста применяли смесь сырьевой муки с цементного завода с солями  $K_2SO_4$  и  $NaCl$  (в соотношении, мас. % 80:10:10). Химический состав сырьевой муки,

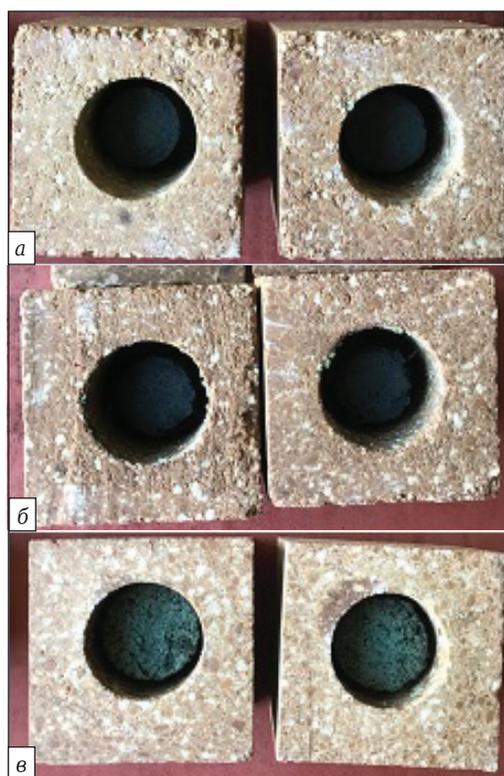


Рис. 3. Фото образцов-тиглей после обжига: а — тигли без пропитки; б — тигли, пропитанные агентом А; в — тигли, пропитанные агентом С

мас. %:  $MgO$  2,30,  $Al_2O_3$  7,16,  $SiO_2$  18,60,  $CaO$  66,9,  $Fe_2O_3$  3,90,  $Na_2O$  0,43,  $K_2O$  0,99;  $\Delta m_{прк}$  — 35,1 %.

Образцы-тигли с корродиентом обжигали одновременно, в идентичных условиях, при максимальной температуре 1680 °С. При установке в печь отверстия накрывали защитными крышками из материала тигля (толщиной 10 мм). Все тигли после обжига имели целостный вид (рис. 3). В рабочих отверстиях образцов сохранился реагент в виде спекшейся массы цилиндрической формы. Самое большое количество остаточного реагента наблюдается в тиглях, пропитанных углеродсодержащим импрегнатом. При этом в обоих случаях реагент контактирует с огнеупором только в нижней части рабочего отверстия (рис. 4), где наблюдается изменение окраски образцов до темно-коричневого цвета. Во время распиловки реагент скололся (рис. 5).

Для проведения петрографических исследований обожженные тигли распиливали по центру вдоль вертикального сечения на две равные части и готовили аншлифы. Мощность образовавшейся в образцах рабочей зоны (зоны коррозии и пропит-

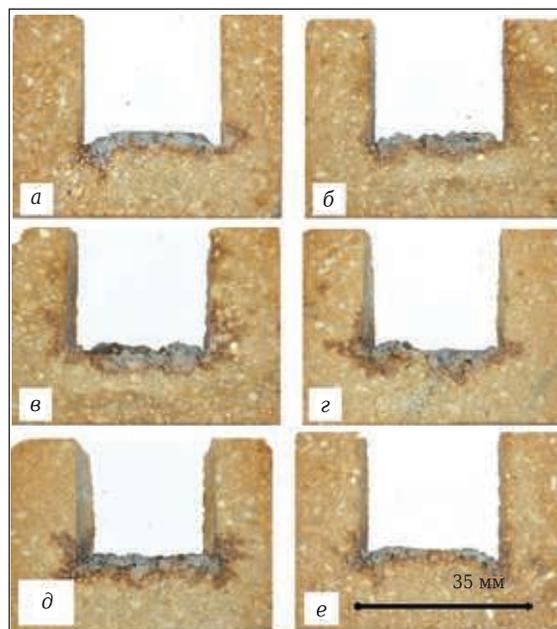


Рис. 4. Тигли в распиле после теста: а, б — непропитанные; в, г — пропитанные агентом С; д, е — пропитанные агентом А

ки) после испытания на клинкероустойчивость определяли с помощью оптического микроскопа Olympus BX53M и вручную переносили на снимки

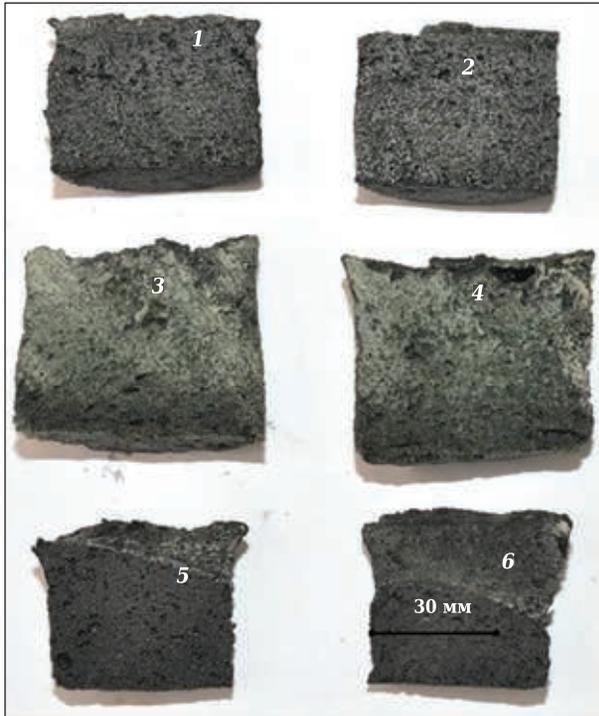


Рис. 5. Реагент из тиглей периклазошпинельного состава после испытания (в распилах): 1, 2 — из тигля, пропитанного агентом А; 3, 4 — из тигля, пропитанного агентом С; 5, 6 — из непропитанного тигля

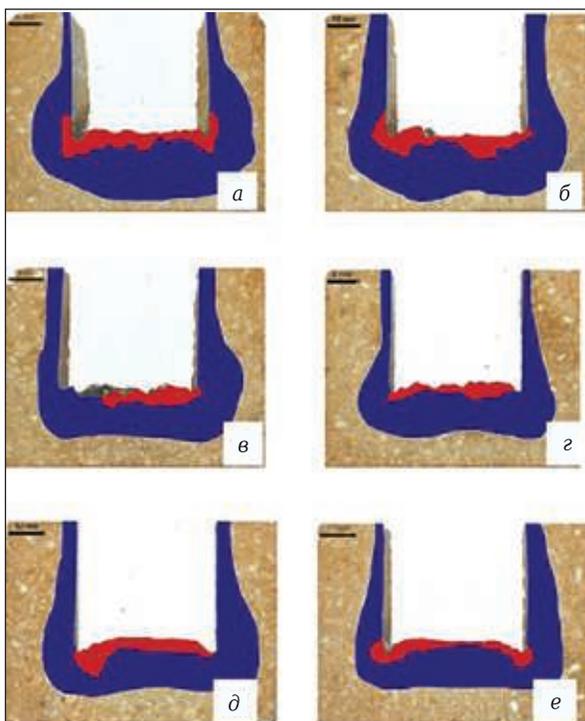


Рис. 6. Тигли после теста в разрезе (■ — зона коррозии; ■ — зона пропитки): а, б — непропитанные тигли; в, г — пропитанные агентом С; д, е — пропитанные агентом А

поверхности распила. Глубину выделенных зон замеряли с использованием программного продукта Image-Pro через каждые 3 мм по дну и по боковым сторонам внутреннего отверстия. Оценку площади пропитки и исследование микроструктуры измененных зон (рис. 6) осуществляли с помощью электронного микроскопа Tescan.

При микроскопическом исследовании тиглей после испытания выделены следующие зоны:

- рабочая, разделяющаяся на подзоны по минерально-фазовому составу и пористости:
  - зона коррозии — область непосредственного контакта огнеупора со шлаком;
  - зона пропитки, образованная ввиду пропитки огнеупора вторичными минералами;
- наименее измененная зона — наиболее удаленная от рабочей контактной поверхности.

Предварительно пропитанные образцы характеризуются меньшим значением глубины рабочей зоны ~10–11 мм по сравнению с неимпрегнированным образцом, значение для которого составило 15 мм (табл. 3).

Механизм взаимодействия корродиента с компонентами структуры образцов-тиглей идентичен и заключается в проникновении высококальциевого силиката по открытому поровому пространству, что приводит к частичной коррозии зерен алюмомагниевого шпинели (АМШ) с последующим образованием новых пропитывающих фаз (алюмината кальция, браунмиллерита, Na–К алюмосиликата).

Образующиеся в образцах после теста на клинкероустойчивость зоны имели особенности минерально-фазового состава (табл. 4, рис. 7) и поровой структуры (табл. 5, рис. 8).

При идентичном начальном содержании АМШ во всех огнеупорах, в рабочей зоне пропитанных образцов содержание ее несколько выше по сравнению с непропитанными, т. е. импрегнирование замедлило коррозию зерен шпинели. В пропитанных огнеупорах фаза высококальциевого силиката более сконцентрирована в зоне коррозии; в непропитанных образцах она мигрирует глубже — в зону пропитки. Для огнеупоров, пропитанных импрегнатами, наиболее устойчивых к коррозии по результатам теста, характерно

Таблица 3. Площадь и глубина рабочей зоны в образцах после теста

Показатель	Образцы		
	непропитанные	пропитанные агентом А	пропитанные агентом С
Глубина рабочей зоны, мм, в том числе:	14,6	10,8	10,6
зоны коррозии	3,9	3,1	2,8
зоны пропитки	10,7	7,7	7,8
Площадь рабочей зоны, %, в том числе:	34,2	27,4	26,5
зоны коррозии	4,9	3,8	3,5
зоны пропитки	29,3	23,6	23,0

Таблица 4. Минерально-фазовый состав образцов после теста

Показатель	Образцы		
	непропитанные	пропитанные агентом А	пропитанные агентом С
АМШ:			
наименее измененная зона	15–16	15–16	15–16
рабочая зона	~12	~14	~14
Алюминаты кальция:			
наименее измененная зона	~3	~3	~3
зона пропитки	~7	~5,5	~4,5
зона коррозии	~6	~4	~3
Высококальциевый силикат:			
наименее измененная зона	2–3	1–2	1–2
зона пропитки	2–3	1–2	1–2
зона коррозии	~1	2–4	2–3
Браунмиллерит:			
наименее измененная зона	–	–	–
зона пропитки	<2	<1	<1
зона коррозии	<10	7–8	6–8
Na–K алюмосиликат:			
наименее измененная зона	<1	<1	<1
зона пропитки	<3	<2	<2
зона коррозии	<2	~1	<1
Сумма силикатов и алюминатов:			
наименее измененная зона	~7	~5,5	~5
зона пропитки	~13	~9,5	~9
зона коррозии	~17	~15	~13,5

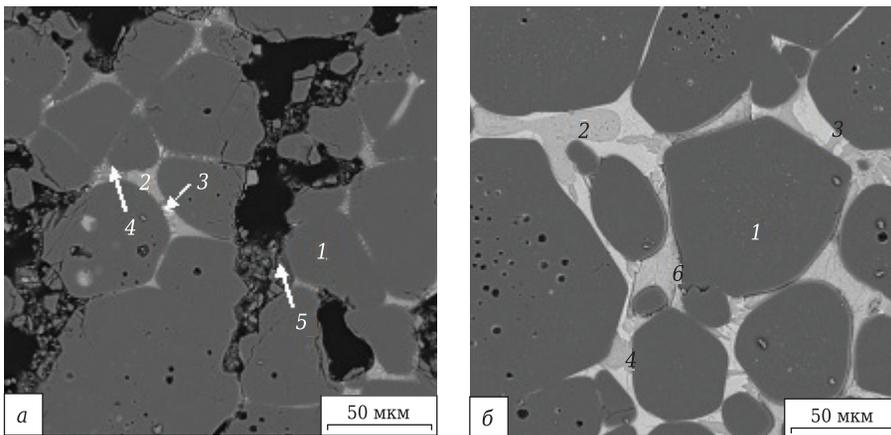


Рис. 7. Типичная структура зоны пропитки (а) и зоны коррозии (б) рабочей зоны образцов после клинкероустойчивости: 1 — периклаз; 2 — алюминат кальция; 3 — браунмиллерит; 4 — Na–K алюмосиликат; 5 — АМШ; 6 — высококальциевый силикат. РЭМ. Детектор BSE.  $\times 1000$

меньшее содержание новообразованных соединений (силикатов и алюминатов кальция, браунмиллерита, Na–K алюмосиликата) по всем зонам

(коррозии, пропитки и наименее измененной). В непропитанных содержание силикатов и алюминатов в данных зонах максимально.

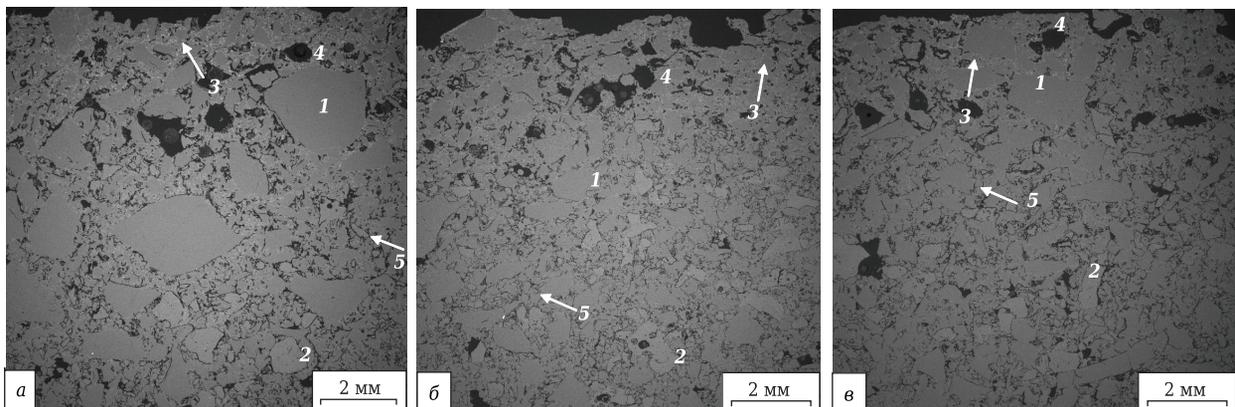


Рис. 8. Общая микроструктура тиглей без пропитки (а), с пропиткой реагентом С (б) и А (в) после теста: 1 — периклаз; 2 — АМШ; 3 — браунмиллерит + вторичные компоненты пропитки; 4 — поры от коррозии АМШ; 5 — открытые сообщающиеся поры. РЭМ. Детектор BSE.  $\times 20$

Таблица 5. Поровая структура матрицы образцов после теста в рабочей зоне

Вид пор	Поры в образцах					
	непропитанных		пропитанных агентом А		пропитанных агентом С	
	мкм	%	мкм	%	мкм	%
<i>Зона пропитки</i>						
Закрытые, изолированные	4–5	<100	2–3	<70	2–3	<40
Открытые:						
сообщающиеся, тупиковые	5,5	<70	6	<70	6	<50
усадочные, кольцевые	3,3	<100	3,5	<40	3	<50
крупные	1–2	<250	1–2	<250	1–2	<200
Общая открытая пористость, %	15		13,5		13	
<i>Зона коррозии</i>						
Закрытые:						
неправильной формы	6–8	<800	4–5	<1000	6–9	<800
удлиненные извилистые	4–5	<100	4–6	<100	2–4	<100
Общая открытая пористость, %	12		10		10	

Рабочая зона, разделенная на две подзоны (рис. 7):

– зона коррозии (темно-коричневого цвета) характеризуется полным растворением пленок и зерен АМШ в пропитывающей высококальциевой силикатной массе с образованием крупных пор 400–800 мкм. Вторичными продуктами растворения АМШ являются браунмиллерит  $\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_2\text{O}_5$  и алюминат кальция  $m\text{CaO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ . В целом выделенная зона плотная, границы между шихтовыми компонентами трудно различимы. Минералы пропитки в виде пленок шириной до 20 мкм наблюдаются повсеместно, как в зернах периклаза, так и в матрице;

– зона пропитки образовалась за счет заполнения открытого порового пространства новообразованными минералами (алюминатом кальция, реже Na–K алюмосиликатом), мигрирующими из зоны коррозии. Характеризуется сохранением зерен и частично пленок АМШ. К структурным особенностям можно отнести образование тупиковых окончаний у открытых сообщающихся пор.

Наименее измененная зона характеризуется частичной заменой силикатной составляющей на компоненты пропитки, по микроструктуре практически соответствует типичному огнеупору до испытания.

Реагент представлен преимущественно кристаллами высококальциевого силиката размером 20–50 мкм, реже деформированными кристаллами алюмината кальция 20–70 мкм, пленками браунмиллерита и Na–K алюмосиликата.

Анализ результатов петрографического исследования показал, что при сопоставимой доле открытых пор разного вида во всех тиглях в матрице рабочей зоны пропитанных образцов они имеют меньший размер, а общая открытая пористость импрегнированных образцов в рабочей зоне несколько меньше по сравнению с непропитанными.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование тиглей, изготовленных из высокочистых периклазошпинельных огнеупоров, предварительно пропитанных разными видами импрегната, в сопоставлении с непропитанными образцами после теста на клинкероустойчивость к выбранному корродиенту показало, что предварительная пропитка тиглей алюмосодержащим (А) или углеродсодержащим (С) агентами приостанавливает и замедляет проникновение агрессивных компонентов в структуру изделия, снижая глубину и площадь пропитки.

Несмотря на то, что механизм защиты структуры при использовании импрегнатов А и С различен (взаимодействие активного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с первоочередным образованием кристаллизующихся высококальциевых алюминатов или заполнение пор кокосовым остатком), мощность рабочей зоны пропитанных образцов-тиглей периклазошпинельного состава сопоставима и составляет ~11 мм по сравнению с данным показателем ~15 мм на непропитанных образцах. Это говорит об эффективности предварительной пропитки, как перспективного метода, позволяющего уменьшить интенсивность проникновения агрессивных компонентов в структуру огнеупоров.

## Библиографический список

1. Шубин, В. И. Футеровка цементных вращающихся печей / В. И. Шубин. — М. : Стройиздат 1975. — 186 с.
2. Аксельрод, Л. М. Разработка новых огнеупорных материалов для вращающихся печей цементной промышленности / Л. М. Аксельрод, О. Н. Пицук, И. Г. Морясев [и др.] // Новые огнеупоры. — 2017. — № 1. — С. 10–14. <https://doi.org/10.17073/1683-4518-2017-1-10-14>. ■

Получено  
© О. Н. Пицук, А. А. Платонов, 2021 г.

Д. т. н. В. Н. Соков (✉), к. т. н. С. Д. Сокова

ФГБОУ ВО НИУ «Московский государственный строительный университет», Москва, Россия

УДК 666.792.22:544.022.535]:666.76-127

## ЯЧЕИСТЫЙ ВИБРОПНЕВМОУПЛОТНЕННЫЙ КОРУНД. Часть 3. Выбор прессующего усилия и порядка его приложения при виброуплотнении глиноземо-пенополистирольных масс\*

При вибропневмоуплотнении масса претерпевает значительные изменения. Отмечаются три ее основных состояния: исходное, промежуточное и состояние разжижения. Формование проходит наиболее успешно, когда условия уплотнения согласовываются с новым физическим состоянием массы. Для быстрого и качественного уплотнения глиноземо-пенополистирольной массы рекомендован порядок взаимодействия между статической составляющей уплотняющего воздействия (пневмопрессования) и динамической составляющей (вибрации). Для снижения усадки при обжиге, расхода электроэнергии при помеле и себестоимости продукции использовали необожженный немолотый (товарный) технический глинозем. Переход от технологии литья к вибропневмоуплотнению позволит снизить себестоимость 1 м<sup>3</sup> изделий на 40 %.

**Ключевые слова:** глиноземо-пенополистирольные массы, вибропневмоуплотнение, пневмопригруз, пенополистирол, перепрессовка сырца, сводообразование, пристенный эффект, «пробка» в сырце.

### ВВЕДЕНИЕ

Успешное формование изделий из легких (250–300 кг/м<sup>3</sup>) и жестких глиноземо-пенополистирольных смесей возможно лишь при наличии пригруза, поэтому выбор его величины и режима уплотнения является важной задачей. Необходимо учитывать отличительную особенность глиноземо-пенополистирольных смесей: зерна пенополистирола, занимающие более 80 % объема смеси, являются легкодеформируемым материалом.

Для формования глиноземо-пенополистирольной массы применен наиболее рациональный способ пневмоуплотнения, позволяющий непрерывно варьировать давление на массу в широких пределах по заданному графику и не требующий тяжелого прессового оборудования. В процессе формования глиноземо-

пенополистирольная масса проходит несколько этапов уплотнения, претерпевая значительные изменения. Наиболее успешно формование протекает в том случае, когда условия уплотнения на каждом этапе формования согласовываются с новым физическим состоянием массы.

Изменение состояния массы в процессе уплотнения можно разделить на три основных этапа: исходное состояние, промежуточное и состояние разжижения. В исходном состоянии жесткая глиноземо-пенополистирольная масса подобна сыпучему телу, обладающему некоторым сцеплением. Такая масса засыпается в форму в объеме, в 1,4–2,5 раза превышающем объем уплотненного сырца (в зависимости от заданной средней плотности готового изделия); при этом зерна пенополистирола и глинозема занимают случайное положение. Непродолжительная вибрация исходной массы в течение 5–10 с приводит к быстрому сближению зерен пенополистирола между собой и уменьшению пустотности массы.

Первый этап формования должен производиться без пригруза, так как самое незначительное давление приводит к увеличению сил трения и затрудняет протекание процесса предварительной упаковки зерен пенополистирола. На втором этапе формования на

\* Части 1 и 2 статьи опубликована в журнале «Новые огнеупоры» № 8 и 9 за 2021 г.



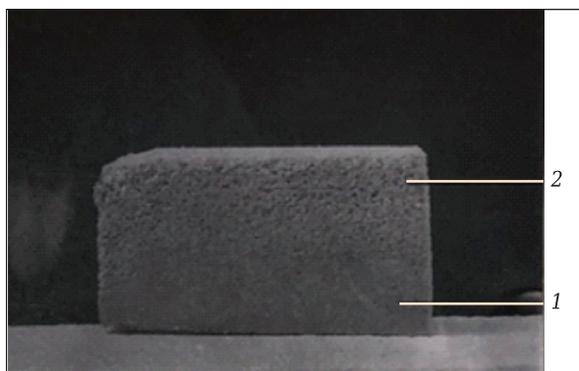
В. Н. Соков  
E-mail: sersok\_07@mail.ru

массу необходимо воздействовать одновременно вибрацией и пригрузом, составляющим 0,35–0,5 максимального прессующего усилия. Основное назначение пригруза заключается в скорейшем переходе массы из промежуточного состояния в состояние разжижения, а также в устранении разрыхления верхнего слоя массы. Под состоянием разжижения понимается такое состояние массы, при котором между зернами выгорающей добавки (в зонах их контакта) появляется некоторая смазка тиксотропно-разжиженной консистенции основного материала, и масса способна свободно изменять свою форму и дополнительно уплотняться за счет упорядочения зерен выгорающей добавки. Заключительный этап формования изделий необходимо проводить при максимальном прессующем усилии, способствующем быстрому разжижению глиноземистого теста и его уплотнению.

Такой порядок взаимодействия между статической составляющей уплотняющего воздействия (прессование) и динамической составляющей (вибрации) позволит наиболее быстро и качественно уплотнить глиноземо-пенополистирольную массу.

Для сравнения рассмотрим еще два возможных случая приложения прессующего усилия.

1. *На уложенную в форму массу вначале действует прессующее усилие, а затем включается вибрация.* В этом случае получают явно выраженная перепрессовка сырца и раскрытие трещин после обжига. Это объясняется следующим. Перемещение твердых компонентов смеси происходит до тех пор, пока внешние силы прессования не уравновешиваются возрастающими силами внутреннего трения, препятствующими этому перемещению. При этом частицы массы занимают как бы наиболее устойчивое положение внутри нее, причем размещение частиц в этом установившемся равновесии может быть далеко не плотным и



**Рис. 1.** Разноплотность отформованного сырца, полученная при одновременном воздействии на массу прессующего усилия и вибрации: 1 — «пробка»; 2 — зона недоуплотнения

компактным, а сам процесс уплотнения массы далеко не завершенным (явление сводообразования). При дальнейшем давлении на массу частичное уплотнение происходит только за счет деформации выгорающей добавки. Повышение давления, соответственно, увеличивает силы внутреннего трения в массе и трения о стенки формы. Все это обуславливает неравномерность уплотнения изделия по его высоте из-за значительного влияния пристенного эффекта. Если теперь на зажатую массу подействовать вибрацией, то свободного перемещения колеблющихся частиц смеси из-за гашения вибрации не происходит. В результате отдозированная масса под усилием прессования занимает рассчитанный объем, но не за счет плотной упаковки частиц массы, а в результате легко деформирующейся под нагрузкой выгорающей добавки (пенополистирола), которая после снятия нагрузки восстанавливает свой первоначальный объем и форму, нарушая сплошность структуры. Сплошность структуры ухудшает также зажатый между частицами воздух. При таком приложении прессующего усилия наряду с перепрессовкой сырца получают изделия, разноплотные по высоте (рис. 1).

Очевидно, в результате прессования и последующего включения вибрации в нижней части сырца происходят миграция и уплотнение частиц глинозема («пробка»), а в верхней части недоуплотнение массы.

2. *На уложенную в форму массу одновременно воздействуют прессующее усилие и вибрация.* В этом случае условия для уплотнения массы более благоприятны, чем в предыдущем случае. Однако и здесь могут возникнуть условия для сводообразования. Все дело в том, с какой скоростью будет производиться нагружение массы. Если рост прессующего усилия будет достаточно медленным, а интенсивность вибрации значительной, то можно ожидать равномерного по всей высоте массы уплотнения. В случае мгновенного приложения полного прессующего усилия создадутся условия, подобные тем, которые были рассмотрены в предыдущем случае.

Предварительная вибрация без прессования приводит к полному разрушению случайно сложившейся при перемешивании структуры массы, а затем к созданию новой, более плотной и устойчивой структуры, обуславливающей получение наиболее монолитного строения стенок пор в готовом изделии. В процессе виброуплотнения массы происходит сближение зерен керамического порошка, обволакивающего выгорающую добавку, а также зерен пенополистирола. Одновременно вытесняются заклинившиеся пузырьки воздуха. Однако предварительное кратковременное вибрирование должно ограничиваться во времени, иначе произойдет некоторое

разрыхление массы (особенно в верхней части), а также просачивание в нее воздуха. Это явление объясняется тем, что, поскольку насыпная плотность выгорающей добавки меньше плотности керамического компонента, зерна пенополистирола всплывают.

Исследовали влияние прессующего усилия и продолжительности вибрирования на уплотняемость массы. Уменьшение продолжительности вибрирования приводило к недоуплотнению сырца (рис. 2).

Результаты экспериментальных исследований свидетельствуют о предпочтительности применения предварительной кратковременной вибрации свободно уложенной массы. При этом достигается хорошая и равномерная уплотняемость глиноземо-пенополистирольной массы, обеспечивающая высокую прочность сырца и обожженных образцов.

Более низкую плотность образцов, полученную в первых двух случаях, можно объяснить присутствием большего количества пор, образованных заземленным воздухом и неправильной укладкой зерен пенополистирола (сводообразованием). Низкая прочность сырца и обожженных образцов, а также большая разница в плотности по высоте этих образцов не позволяют считать эти разновидности вибропрессования подходящими для формования изделий из глиноземо-пенополистирольных масс. Таким образом, установлено следующее:

1. При формовании изделий из жесткой и легкой глиноземо-пенополистирольной массы прессование должно применяться после кратковременной вибрации.

2. Оптимальным давлением на массу от пригруза следует считать 0,025 МПа.

Для повышения усадки изделий при обжиге, расхода электроэнергии при помоле и, как следствие, снижения себестоимости продукции исследовали возможность использования в качестве сырья необожженный немолотый (товарный) технический глинозем. Установлено, что метод вибропрессования позволил получить сырец из товарного глинозема с ровными и четкими гранями, однако при транспортировке и укладке на обжиг сырец разрушался из-за низкой прочности. Обжиг таких заготовок даже при высоких температурах не позволял получить удовлетворительное спекание. Для увеличения прочности сформованного сырца и обожженных изделий часть товарного глинозема заменили на молотый необожженный. Молотый глинозем вводили в количестве 10–80 % через каждые 10 %. Результаты этой серии опытов показали, что с увеличением в массе доли молотого глинозема средняя плотность, прочность и линейная усадка изделий увеличиваются. Содержание в шихте 30–40 % молотого глинозема является оптимальным.



Рис. 2. Сырец, полученный при недостаточной продолжительности виброуплотнения

На прочность легковесных материалов при прочих равных условиях наиболее существенно влияет форма пор. Пористость изделий, изготовленных с применением в качестве выгорающей добавки зерен пенополистирола, имеет ячеистую структуру. Следовательно, стенки пор материала приобретают сферическую форму, способствующую увеличению сопротивления материала сжимающим усилиям. Стенки пор изделий, полученных с применением традиционных выгорающих добавок (опилки, угля, кокса и др.), имея неправильную форму, способствуют концентрации напряжений в стенках пор и, следовательно, снижению прочности изделий. Еще одно из преимуществ новой выгорающей добавки — возможность регулировать в широких пределах гранулометрический состав ее зерен, благодаря чему размер

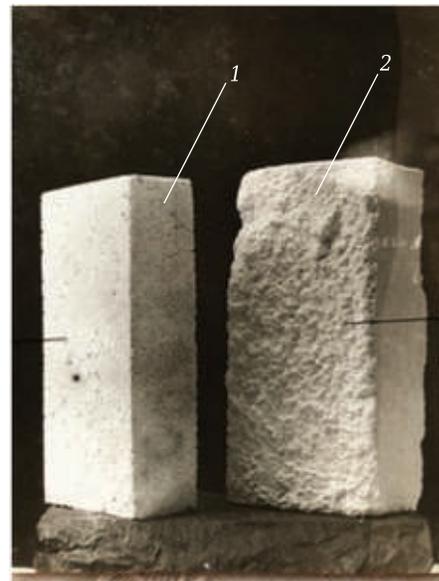


Рис. 3. Корундовые теплоизоляционные изделия, полученные методом выгорающих добавок, при разном способе формования: 1 — изделие ячеистое вибропневмоуплотненное (на пенополистироле) с четкими ребрами и гранями, не требующее обрезки и шлифования (700 кг/м<sup>3</sup>); 2 — изделие литое (на опилках), требующее обрезки и шлифования (1300 кг/м<sup>3</sup>)

пор в изделиях можно направленно изменять в широких пределах (от 0,1 до 5–10 мм). Это имеет большое значение для получения изделий с заданными размерами пор, их структурой и назначением (например, теплоизоляционные изделия или фильтры). Свойства полученных изделий (рис. 3): средняя плотность 700 кг/м<sup>3</sup>, предел прочности при сжатии 5,5 МПа, теплопроводность при температуре на горячей поверхности 600 °С 0,55 Вт/(м·°С).

Переход от технологии литья к вибропнеумоуплотнению позволяет снизить материалоемкость изделий (на 1 м<sup>3</sup> изделий экономится

до 300 кг ценного огнеупорного сырья); снизить срок сушки сырца (без форм на поддонах); сократить парк металлических форм; исключить обрезку и шлифование изделий (отходы достигают 30 %); улучшить экологическую обстановку на предприятии. Реализация результатов исследований и рекомендаций, приведенных в настоящей работе, позволит снизить себестоимость 1 м<sup>3</sup> изделий в целом на 40 %. ■

Получено 20.05.21

© В. Н. Соков, С. Д. Сокова, 2021 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

## Тесна 2022 — 27-я международная выставка технологий и оборудования для керамической промышленности

27–30 сентября 2022 г.

г. Римини, Италия

**Tecnargilla** будет проходить в выставочном центре Римини в соответствии с традицией, которая существовала ранее. Принимая во внимание текущую международную ситуацию, единственный способ обеспечить высокий уровень ведущей мировой выставкой керамических технологий — это поддержание ее обычного двухгодичного формата. По этой причине было принято решение не изменять двухгодичную периодичность выставки, которая традиционно проводится в Римини в четные годы. Tecnargilla, организованная Итальянской выставочной группой в сотрудничестве с Acimas, меняет свое название на **Тесна**.



### Секторы выставки:

- Сырье и массы, химические изделия и добавки
- Добыча сырья и подготовка, взвешивание и дозирование
- Прессование, формование и литье
- Сушка, обжиг и тепловые системы
- Сортировка, упаковка и паллетизация
- Качество и управление производственным процессом
- Обработка поверхности, инструменты для окончательной обработки и принадлежности
- Лабораторное и измерительное оборудование
- Приспособления для применения сжатого воздуха, электричества, электронной и нагревательной системы
- **Огнеупорные материалы, ролики, печная фурнитура и плиты**
- Инструменты, запасные части и принадлежности
- Разное: проектирование, консультационные услуги издательства, торговые ассоциации, разные организации и т. д.

<https://en.tecnaexpo.com/>

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

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

УДК 666.3:546.28'171]:621.914.22

## АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ СХЕМЫ НАГРУЖЕНИЯ НА НАПРЯЖЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ $Al_2O_3$ -TiC-КЕРАМИКИ С ПОКРЫТИЯМИ AlN И TiN

Проанализированы и систематизированы результаты силового, теплового и комбинированного анализов напряженного состояния поверхностного слоя  $Al_2O_3$ -TiC-керамики с покрытиями AlN и TiN. Установленные взаимосвязи использованы для создания керамических режущих инструментов нового поколения с расширенной областью применения.

**Ключевые слова:**  $Al_2O_3$ -TiC-керамика, покрытия AlN и TiN, поверхностный слой (ПС), интенсивность напряжений, системный анализ, компьютерная инженерия.

### ВВЕДЕНИЕ

**Н**а эксплуатационную надежность керамических изделий существенно влияют деформационное поведение, напряженное состояние и характер разрушения их поверхностного слоя (ПС), являющегося уникальным элементом изготовленного изделия [1]. Современные технологии позволяют управлять состоянием ПС; в настоящее время имеется возможность создания трех видов ПС [2–6]. *Первый вид* ПС формируется на керамике в результате механической обработки с использованием алмазных шлифовальных кругов и характеризуется многослойной дефектной структурой, а также присутствием трещин на границе ПС – керамика и высокими остаточными напряжениями [7–11]. *Второй вид* ПС образуется в результате разрушения (испарения) дефектного ПС первого вида высококонцентрированными источниками энергии, например гидроабразивной струей, лазерным лучом, электронным пучком и плазменной струей. Так, в результате импульсного лазерного воздействия побочным эффектом удаления дефектного слоя является образование «нового» слоя с минимальным числом дефектов, сглаженным внешним рельефом и структурой, сформированной по механизму фрагментации

внешних зерен керамики [12]. *Третьим видом* ПС являются слои осажденного функционального покрытия на мало дефектную керамику, обеспечивающие залечивание открытых полостей и создание благоприятных условий фрикционного взаимодействия керамического изделия с контрдеталью при эксплуатации [13].

Сравнительные испытания инструментов из  $Al_2O_3$ -TiC-керамики с разными видами ПС показали, что наибольшую эксплуатационную надежность обеспечивал ПС третьего вида, образованный слоями AlN и TiN. Позитивное влияние этого ПС на надежность инструментов проявлялось в снижении интенсивности элементарных актов разрушения рабочих поверхностей инструментов. Критический анализ результатов физических и вычислительных исследований оксидной керамики подтвердил этот вывод о существенных различиях в поведении ПС разных видов при разных схемах нагружения [14–28]. Природа этих различий базируется на взаимосвязи деформационного поведения и напряженного состояния ПС с элементарными актами его разрушения. Для понимания этой природы изучено деформационное поведение и напряженно-деформированное состояние ПС  $Al_2O_3$ -TiC-керамики с покрытиями AlN и TiN при силовом, тепловом и комбинированном нагружении [29–31]. Повышение информативности закономерностей, установленных в этих работах, весьма актуально для решения инженерных задач.

Цель настоящей работы — установить степень влияния разных видов нагружения на напряженное состояние ПС шлифованной



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

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC-керамики с использованием систематизированных результатов расчетов интенсивности напряжений ( $\sigma_i$ ) в контрольных точках (КТ) при силовом, тепловом и комбинированном анализах.

Статья является заключительной в цикле публикаций [29–31].

### МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Системный анализ выполнен с использованием методики [32] для четырех систем Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC-керамики с покрытиями: система № 1 — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (зерно) – MgO (межзеренная фаза) – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (матрица)/AlN (покрытие), система № 2 — TiC-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AlN, система № 3 — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiN, система № 4 — TiC-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiN. По результатам силового (СА), теплового (ТА) и комбинированного (КА) анализов напряженного состояния ПС Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC-керамики с покрытиями AlN и TiN определены значения четырех статистических характеристик (наименьшие  $\sigma_{\min}$ , наибольшие  $\sigma_{\max}$ , средние  $\sigma_{\text{ср}}$  и стандартное отклонение  $s$  для  $\sigma_i$ ) и установлена степень влияния разных видов нагружения на эти характеристики с использованием диаграмм и оценочного коэффициента.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

На рис. 1–4 показано влияние разных видов нагружения на статистические характеристики в поверхностях C1–C6 ПС керамики четырех систем. Общий анализ этих диаграмм показал,

что степень влияния комбинированного нагружения на  $\sigma_{\min}$ ,  $\sigma_{\max}$  и  $\sigma_{\text{ср}}$  оказалась наибольшей в 39 блоках (из 72), силового — в 33 блоках, тепловое нагружение не оказывает преобладающего влияния на эти статистические характеристики. Наибольшее влияние на  $s$  оказывает комбинированное нагружение; доминирование этого вида нагружения проявляется в 21 блоке (из 24). Силовое нагружение оказывает преобладающее влияние на  $s$  в двух блоках, тепловое — в одном.

Последовательно проанализируем выявленные взаимосвязи для каждой статистической характеристики.

Влияние вида нагружения на  $\sigma_{\min}$  показано на рис. 1. Видно, что силовое нагружение оказывает преобладающее влияние на  $\sigma_{\min}$  в 14 блоках (из 24), комбинированное нагружение — в 10 блоках.

В поверхности C1 наибольшие  $\sigma_{\min}$  зафиксированы во всех системах при силовом нагружении (см. рис. 1, а), причем уменьшение  $\sigma_{\min}$  в системах происходит в последовательности СА → КА → ТА. Значения коэффициентов для этой поверхности:  $K_{111}$  0,4, 0,18, 0,27 и 0,19;  $K_{211}$  0,75, 0,81, 0,7 и 0,72;  $K_{311}$  1,9, 4,57, 2,59 и 3,76 для систем № 1, 2, 3 и 4 соответственно.

В поверхности C2 наибольшие  $\sigma_{\min}$  зафиксированы в системах № 1, 2 и 4 при комбинированном нагружении, в системе № 3 — при силовом (см. рис. 1, б). Уменьшение  $\sigma_{\min}$  в системах № 1 и 4 происходит в последовательности КА → СА → ТА, в системе № 2 — в последовательности КА → ТА →

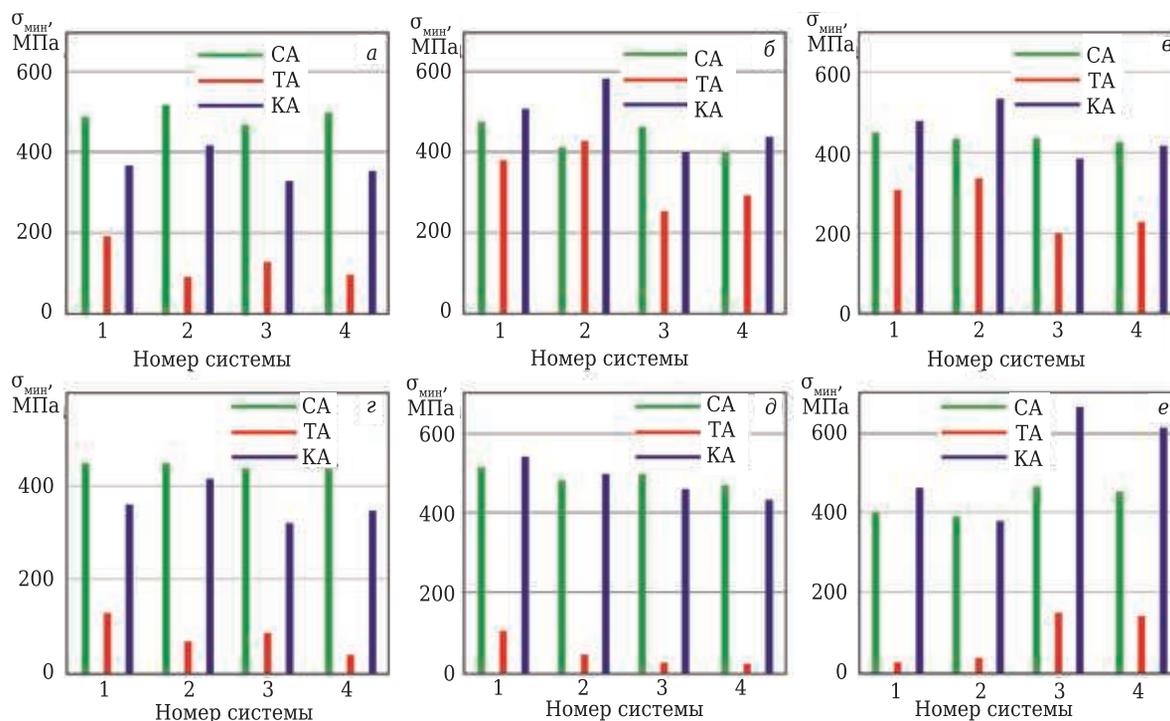


Рис. 1. Влияние вида нагружения на  $\sigma_{\min}$  в поверхностях C1 (а), C2 (б), C3 (в), C4 (г), C5 (д) и C6 (е) ПС Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC-керамики с покрытием систем № 1–4 при СА, ТА и КА

→ СА, в системе № 3 — в последовательности СА → КА → ТА. Значения коэффициентов для этой поверхности:  $K_{112}$  0,8, 1,04, 0,55 и 0,73;  $K_{212}$  1,06, 1,41, 0,86 и 1,1;  $K_{312}$  1,33, 1,36, 1,56 и 1,51 для систем № 1, 2, 3 и 4 соответственно.

В поверхности С3 наибольшие  $\sigma_{\text{мин}}$  зафиксированы в системах № 1 и 2 при комбинированном нагружении, в системах № 3 и 4 — при силовом (см. рис. 1, в). Уменьшение  $\sigma_{\text{мин}}$  в системах № 1 и 2 происходит в последовательности КА → СА → ТА, в системах № 3 и 4 — в последовательности СА → КА → ТА. Значения коэффициентов для этой поверхности:  $K_{113}$  0,67, 0,77, 0,46 и 0,53;  $K_{213}$  1,06, 1,22, 0,88 и 0,98;  $K_{313}$  1,58, 1,58, 1,92 и 1,83 для систем № 1, 2, 3 и 4 соответственно.

В поверхности С4 керамики всех систем наибольшие  $\sigma_{\text{мин}}$  зафиксированы при силовом нагружении (см. рис. 1, г). Уменьшение  $\sigma_{\text{мин}}$  в системах № 1–4 происходит в последовательности СА → КА → ТА. Значения коэффициентов для этой поверхности:  $K_{114}$  0,28, 0,15, 0,2 и 0,09;  $K_{214}$  0,8, 0,92, 0,73 и 0,79;  $K_{314}$  2,8, 6,01, 3,73 и 8,49 для систем № 1, 2, 3 и 4 соответственно.

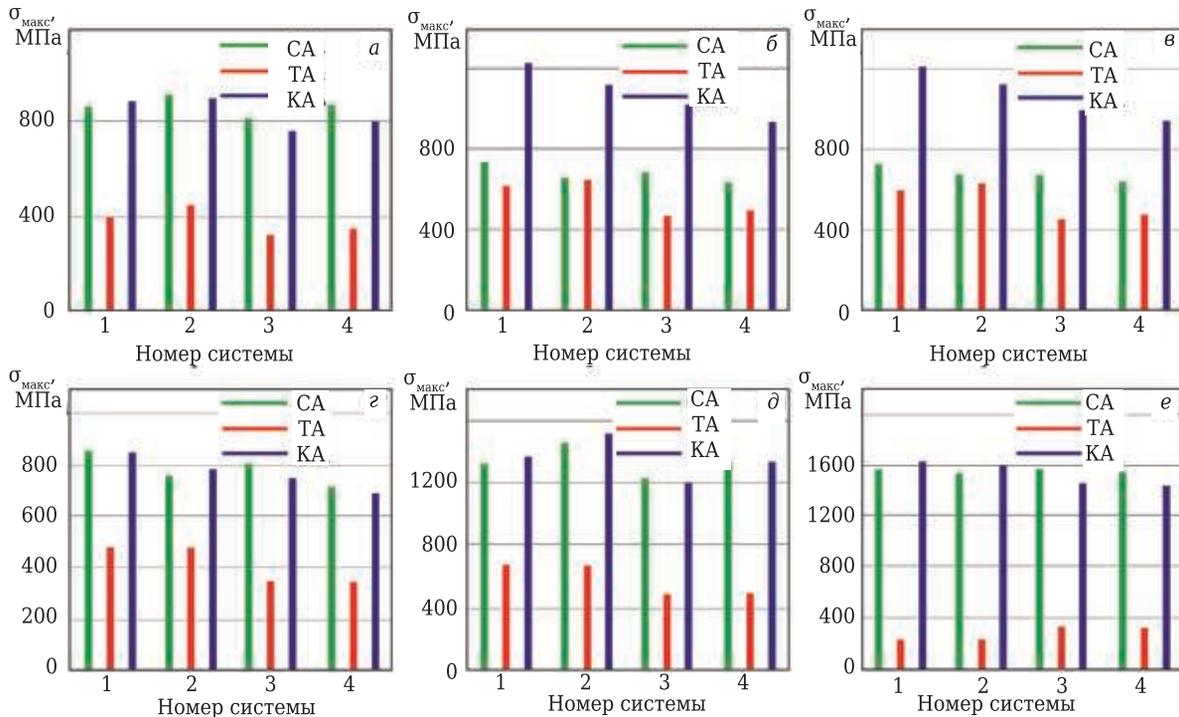
В поверхности С5 наибольшие  $\sigma_{\text{мин}}$  зафиксированы в системах № 1 и 2 при комбинированном нагружении, в системах № 3 и 4 — при силовом (см. рис. 1, д). Уменьшение  $\sigma_{\text{мин}}$  в системах № 1 и 2 происходит в последовательности КА → СА → ТА, в системах № 3 и 4 — в последовательности СА → КА → ТА. Значения коэффициентов для этой поверхности:  $K_{115}$  0,21, 0,1, 0,06 и 0,05;  $K_{215}$  1,05, 1,03, 0,92 и 0,92;  $K_{315}$  5,03, 10,14, 15,86 и 17,28 для систем № 1, 2, 3 и 4 соответственно.

В поверхности С6 наибольшие  $\sigma_{\text{мин}}$  зафиксированы в системах № 1, 3 и 4 при комбинированном нагружении, в системе № 2 — при силовом (см. рис. 1, е). Уменьшение  $\sigma_{\text{мин}}$  в системах № 1, 3 и 4 происходит в последовательности КА → СА → ТА, в системе № 2 — в последовательности СА → КА → ТА. Значения коэффициентов для этой поверхности:  $K_{116}$  0,07, 0,1, 0,32 и 0,32;  $K_{216}$  1,15, 0,97, 1,43 и 1,35;  $K_{316}$  17,04, 9,58, 4,43 и 4,27 для систем № 1, 2, 3 и 4 соответственно.

На рис. 2 показано влияние вида нагружения на  $\sigma_{\text{макс}}$ . Видно, что силовое нагружение оказывает преобладающее влияние на  $\sigma_{\text{макс}}$  в 10 блоках (из 24), комбинированное нагружение — в 14 блоках.

В поверхности С1 наибольшие  $\sigma_{\text{макс}}$  зафиксированы в системах № 2, 3 и 4 при силовом нагружении, в системе № 1 — при комбинированном (см. рис. 2, а). Уменьшение  $\sigma_{\text{макс}}$  в системах № 2–4 происходит в последовательности СА → КА → ТА, в системе № 1 — в последовательности КА → СА → ТА. Значения коэффициентов для поверхности С1:  $K_{121}$  0,46, 0,5, 0,39 и 0,4;  $K_{221}$  1,03, 0,98, 0,93 и 0,92;  $K_{321}$  2,22, 1,99, 2,4 и 2,27 для систем № 1, 2, 3 и 4 соответственно.

В поверхности С2 наибольшие  $\sigma_{\text{макс}}$  зафиксированы во всех системах при комбинированном нагружении (см. рис. 2, б), причем уменьшение  $\sigma_{\text{макс}}$  происходит в последовательности КА → СА → ТА. Значения коэффициентов для этой поверхности:  $K_{122}$  0,85, 0,99, 0,68 и 0,79;  $K_{222}$  1,68, 1,71, 1,48 и 1,51;  $K_{322}$  1,99, 1,72, 2,16 и 1,9 для систем № 1, 2, 3 и 4 соответственно.



**Рис. 2.** Влияние вида нагружения на  $\sigma_{\text{макс}}$  в поверхностях С1 (а), С2 (б), С3 (в), С4 (г), С5 (д) и С6 (е) ПС  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$ -керамики с покрытием систем № 1–4 при СА, ТА и КА

В поверхности *C3* наибольшие  $\sigma_{\max}$  зафиксированы во всех системах при комбинированном нагружении (см. рис. 2, в), причем уменьшение  $\sigma_{\max}$  происходит в последовательности КА → СА → ТА. Значения коэффициентов для этой поверхности:  $K_{123}$  0,82, 0,94, 0,67 и 0,76;  $K_{223}$  1,67, 1,66, 1,47 и 1,48;  $K_{323}$  2,03, 1,77, 2,21 и 1,96 для систем № 1, 2, 3 и 4 соответственно.

В поверхности *C4* наибольшие  $\sigma_{\max}$  в системах № 1, 3 и 4 зафиксированы при силовом нагружении, в системе № 2 — при комбинированном (см. рис. 2, г). Уменьшение  $\sigma_{\max}$  в системах № 1, 3 и 4 происходит в последовательности СА → КА → ТА, в системе № 2 — в последовательности КА → СА → ТА. Значения коэффициентов для этой поверхности:  $K_{124}$  0,56, 0,63, 0,43 и 0,48;  $K_{224}$  0,99, 1,04, 0,93 и 0,97;  $K_{324}$  1,76, 1,65, 2,16 и 2 для систем № 1, 2, 3 и 4 соответственно.

В поверхности *C5* наибольшие значения  $\sigma_{\max}$  зафиксированы в системах № 1 и 2 при комбинированном нагружении, в системах № 3 и 4 — при силовом (см. рис. 2, д). Уменьшение  $\sigma_{\max}$  в системах № 1 и 2 происходит в последовательности КА → СА → ТА, в системах № 3 и 4 — в последовательности СА → КА → ТА. Значения коэффициентов для этой поверхности:  $K_{125}$  0,52, 0,46, 0,4 и 0,36;  $K_{225}$  1,04, 1,05, 0,98 и 1;  $K_{325}$  2, 2,28, 2,48 и 2,76 для систем № 1, 2, 3 и 4 соответственно.

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

КА → СА → ТА, в системах № 3 и 4 — в последовательности СА → КА → ТА. Значения коэффициентов для этой поверхности:  $K_{126}$  0,15, 0,14, 0,21 и 0,21;  $K_{226}$  1,04, 1,04, 0,93 и 0,93;  $K_{326}$  7,03, 7,27, 4,35 и 4,53 для систем № 1, 2, 3 и 4 соответственно.

Влияние вида нагружения на  $\sigma_{\text{ср}}$  показано на рис. 3. Видно, что комбинированное нагружение оказывается приоритетным для  $\sigma_{\text{ср}}$  в 15 (из 24) блоках, силовое нагружение — в 9 блоках.

В поверхности *C1* наибольшие  $\sigma_{\text{ср}}$  зафиксированы во всех системах при силовом нагружении (см. рис. 3, а), причем уменьшение  $\sigma_{\text{ср}}$  происходит в последовательности СА → КА → ТА. Значения коэффициентов для этой поверхности:  $K_{131}$  0,5, 0,47, 0,39 и 0,37;  $K_{231}$  0,92, 0,92, 0,84 и 0,83;  $K_{331}$  1,82, 1,95, 2,17 и 2,23 для систем № 1, 2, 3 и 4 соответственно.

В поверхности *C2* наибольшие  $\sigma_{\text{ср}}$  зафиксированы во всех системах при комбинированном нагружении (см. рис. 3, б), причем уменьшение  $\sigma_{\text{ср}}$  происходит в последовательности КА → СА → ТА. Значения коэффициентов для этой поверхности:  $K_{132}$  0,9, 1, 0,68 и 0,76;  $K_{232}$  1,31, 1,39, 1,13 и 1,18;  $K_{332}$  1,45, 1,39, 1,65 и 1,55 для систем № 1, 2, 3 и 4 соответственно.

В поверхности *C3* наибольшие  $\sigma_{\text{ср}}$  зафиксированы во всех системах при комбинированном нагружении (см. рис. 3, в), причем уменьшение  $\sigma_{\text{ср}}$  происходит в последовательности КА → СА → ТА. Значения коэффициентов для этой поверхности:  $K_{133}$  0,85, 0,91, 0,64 и 0,69;  $K_{233}$  1,27, 1,3, 1,1 и 1,12;  $K_{333}$  1,49, 1,43, 1,72 и 1,61 для систем № 1, 2, 3 и 4 соответственно.

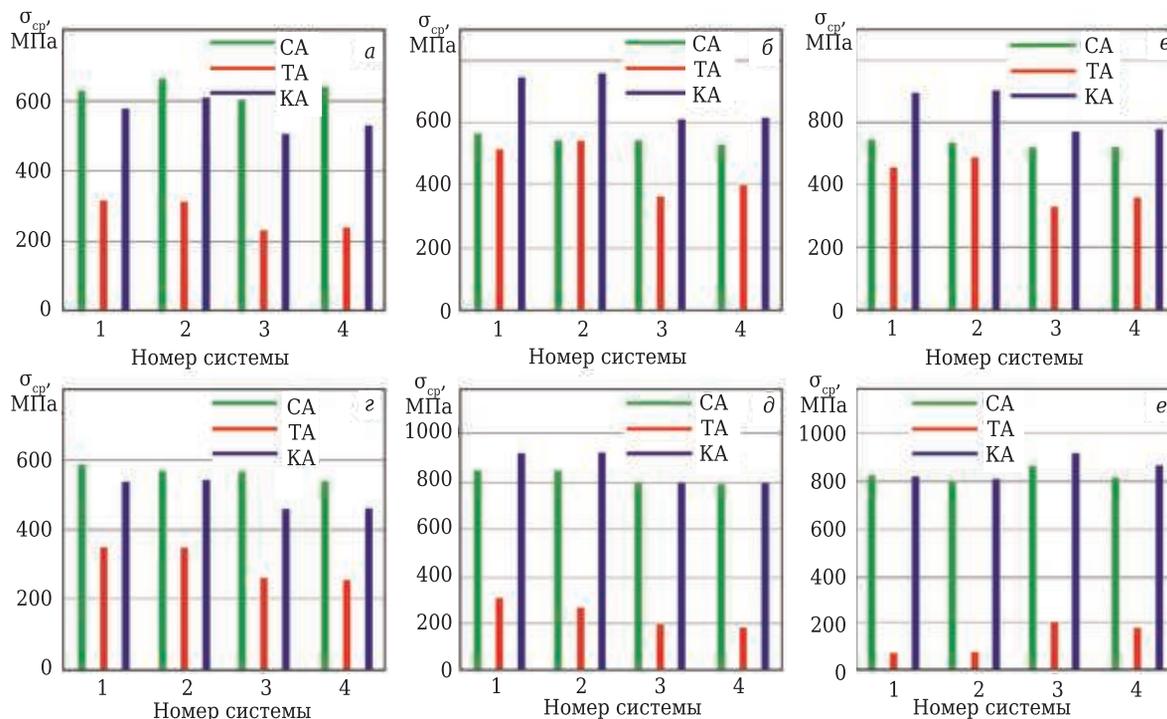


Рис. 3. Влияние вида нагружения на  $\sigma_{\text{ср}}$  в поверхностях *C1* (а), *C2* (б), *C3* (в), *C4* (г), *C5* (д) и *C6* (е) ПС  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$ -керамики с покрытием систем № 1–4 при СА, ТА и КА

В поверхности *C4* наибольшие  $\sigma_{cp}$  зафиксированы во всех системах при силовом нагружении (см. рис. 3, *з*). Уменьшение  $\sigma_{cp}$  происходит в последовательности СА → КА → ТА. Значения коэффициентов для этой поверхности:  $K_{134}$  0,6, 0,61, 0,47 и 0,47;  $K_{234}$  0,92, 0,95, 0,83 и 0,85;  $K_{334}$  1,52, 1,56, 1,77 и 1,81 для систем № 1, 2, 3 и 4 соответственно.

В поверхности *C5* наибольшие  $\sigma_{cp}$  зафиксированы во всех системах при комбинированном нагружении (см. рис. 3, *д*), причем уменьшение  $\sigma_{cp}$  происходит в последовательности КА → СА → ТА. Значения коэффициентов для этой поверхности:  $K_{135}$  0,36, 0,31, 0,24 и 0,23;  $K_{235}$  1,09, 1,08, 1,09 и 1,02;  $K_{335}$  3,07, 3,56, 4,16 и 4,36 для систем № 1, 2, 3 и 4 соответственно.

В поверхности *C6* наибольшие  $\sigma_{cp}$  зафиксированы в системе № 1 при силовом нагружении, в системах № 2–4 — при комбинированном (см. рис. 3, *е*). Уменьшение  $\sigma_{cp}$  в системе № 1 происходит в последовательности СА → КА → ТА, в системах № 2–4 — в последовательности КА → СА → ТА. Значения коэффициентов для этой поверхности:  $K_{136}$  0,09, 0,1, 0,23 и 0,23;  $K_{236}$  0,99, 1,01, 1,06 и 1,07;  $K_{336}$  11,7, 9,9, 4,67 и 4,59 для систем № 1, 2, 3 и 4 соответственно.

Влияние вида нагружения на  $s$  показано на рис. 4. Видно, что наибольшее влияние на  $s$  оказывает комбинированное нагружение; доминирование этого вида нагружения проявляется в 21 блоке (из 24). Силовое нагружение оказывает преобладающее влияние на  $s$  в двух блоках, тепловое — в одном.

В поверхности *C1* наибольшие  $s$  зафиксированы во всех системах при комбинированном нагружении (см. рис. 4, *а*), причем уменьшение  $s$  происходит в последовательности КА → СА → ТА. Значения коэффициентов для этой поверхности:  $K_{141}$  0,5, 0,85, 0,53 и 0,71;  $K_{241}$  1,44, 1,27, 1,32 и 1,27;  $K_{341}$  2,89, 1,49, 2,51 и 1,79 для систем № 1, 2, 3 и 4 соответственно.

В поверхности *C2* наибольшие  $s$  зафиксированы во всех системах при комбинированном нагружении (см. рис. 4, *б*), причем уменьшение  $s$  происходит в последовательности КА → СА → ТА. Значения коэффициентов для этой поверхности:  $K_{142}$  0,9, 0,93, 0,92 и 0,92;  $K_{242}$  2,65, 2,07, 2,56 и 2,12;  $K_{342}$  2,95, 2,23, 2,77 и 2,3 для систем № 1, 2, 3 и 4 соответственно.

В поверхности *C3* наибольшие  $s$  зафиксированы во всех системах при комбинированном нагружении (см. рис. 4, *в*), причем уменьшение  $s$  в системах № 1, 2 и 4 происходит в последовательности КА → ТА → СА, в системе № 3 — в последовательности КА → СА → ТА. Значения коэффициентов для этой поверхности:  $K_{143}$  1,02, 1,17, 0,99 и 1,13;  $K_{243}$  2,45, 2,11, 2,31 и 2,18;  $K_{343}$  2,4, 1,81, 2,33 и 1,93 для систем № 1, 2, 3 и 4 соответственно.

В поверхности *C4* наибольшие  $s$  зафиксированы в системах № 1, 3 и 4 при комбинированном нагружении, в системе № 2 — при тепловом (см. рис. 4, *з*). Уменьшение  $s$  в системах № 1, 3 и 4 происходит в последовательности КА → СА → ТА, в системе № 2 — в последовательности ТА → КА → СА. Значения коэффициентов для этой поверх-

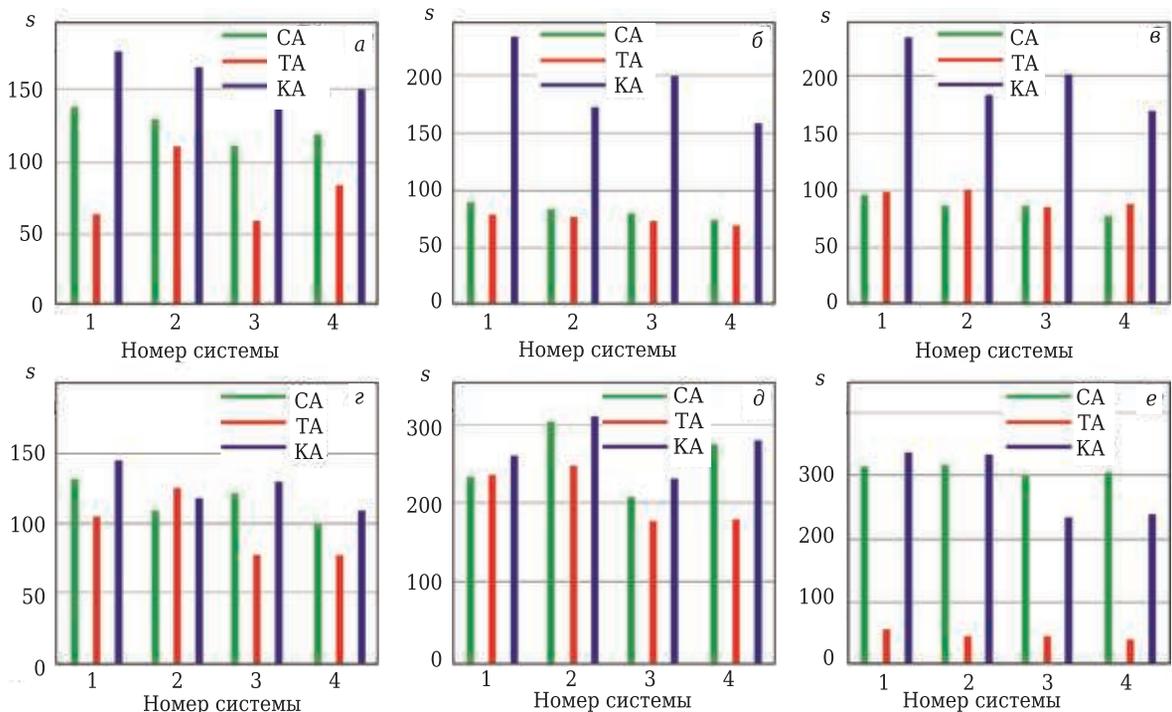


Рис. 4. Влияние вида нагружения на  $s$  в поверхностях *C1* (а), *C2* (б), *C3* (в), *C4* (з), *C5* (д) и *C6* (е) ПС  $Al_2O_3$ -TiC-керамики с покрытием систем № 1–4 при СА, ТА и КА

ности:  $K_{144}$  0,79, 1,15, 0,64 и 0,96;  $K_{244}$  1,11, 1,07, 1,07 и 1,1;  $K_{344}$  1,4, 0,94, 1,67 и 1,15 для систем № 1, 2, 3 и 4 соответственно.

В поверхности С5 наибольшие значения  $s$  зафиксированы во всех системах при комбинированном нагружении (см. рис. 4, д), причем уменьшение  $s$  в системах № 2–4 происходит в последовательности КА → СА → ТА, в системе № 1 — в последовательности КА → ТА → СА. Значения коэффициентов для этой поверхности:  $K_{145}$  1,01, 0,82, 0,85 и 0,66;  $K_{245}$  1,11, 1,02, 1,11 и 1,03;  $K_{345}$  1,1, 1,25, 1,3 и 1,56 для систем № 1, 2, 3 и 4 соответственно.

В поверхности С6 наибольшие  $s$  зафиксированы в системах № 1 и 2 при комбинированном нагружении, в системах № 3 и 4 — при силовом (см. рис. 4, е). В поверхности С6 уменьшение  $s$  в системах № 1 и 2 происходит в последовательности КА → СА → ТА, в системах № 3 и 4 — в последовательности СА → КА → ТА. Значения коэффициентов для этой поверхности:  $K_{146}$  0,18, 0,15, 0,16 и 0,14;  $K_{246}$  1,07, 1,05, 0,78 и 0,78;  $K_{346}$  5,81, 7,11, 4,9 и 5,71 для систем № 1, 2, 3 и 4 соответственно.

#### Библиографический список

1. **Kuzin, Valery V.** A new generation of ceramic tools / Valery V. Kuzin, Sergey N. Grigor'ev, David R. Burton, Andrey D. Batako // Proceedings of the 10th International Conference on Manufacturing Research ICMR 2012. — 2012. — P. 523–528.
2. **Zan, Qing Feng.** Temperature mechanical properties of  $Al_2O_3/Ti_3SiC_2$  multilayer ceramics / Qing Feng Zan, Chang An Wang, Li Min Dong, Yong Huang // Key Eng. Mater. — 2007. — Vols. 280–283. — P. 1877–1880.
3. **Nie, Guanglin.** Fabrication of  $Al_2O_3/AlN$  composite ceramics with enhanced performance via a heterogeneous precipitation coating process / Guanglin Nie, Yehua Li, Pengfei Sheng, Zhuo Tian // Ceram. Int. — 2020. — Vol. 46, № 13. — P. 21156–21165.
4. **Xue, Weijiang.**  $Al_2O_3$  ceramics with well-oriented and hexagonally ordered pores: The formation of microstructures and the control of properties / Weijiang Xue, Yong Huang, Zhipeng Xie, Wei Liu // J. Eur. Ceram. Soc. — 2012. — Vol. 32, № 12. — P. 3151–3159.
5. **Kuzin, V. V.** Correlation of  $Al_2O_3$ -ceramic structure with the mechanism of surface layer formation for workpieces during diamond grinding / V. V. Kuzin, S. N. Grigor'ev, S. Yu. Fedorov // Refract. Ind. Ceram. — 2019. — Vol. 60, № 1. — P. 82–85.  
**Кузин, В. В.** Взаимосвязь структуры  $Al_2O_3$ -керамики с механизмом формирования поверхностного слоя заготовок при алмазном шлифовании / В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, С. Ю. Федоров // Новые огнеупоры. — 2019. — № 1. — С. 65–68.
6. **Kuzin, V.** Surface modification of zirconia (Y-TZP) ceramics induced by pulsed laser machining / V. Kuzin, S. Grigor'ev, M. Fedorov, M. Portnoy // Applied Mechanics and Materials. — 2015. — Vols. 752–753. — P. 481–484.
7. **Kuzin, V. V.** Correlation of diamond grinding regimes with  $Al_2O_3$ -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  $Al_2O_3$ -TiC-

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием систематизированных результатов расчетов интенсивности напряжений при силовом, тепловом и комбинированном анализах определены взаимосвязи вида нагружения со статистическими характеристиками напряженного состояния ПС  $Al_2O_3$ -TiC-керамики с покрытиями AlN и TiN. Установлено, что силовое нагружение оказывает преобладающее влияние на напряженное состояние ПС керамики с покрытиями. Выявленные взаимосвязи позволили разработать рекомендации для выбора покрытий для керамических режущих инструментов из  $Al_2O_3$ -TiC-керамики с расширенной областью применения.

\*\*\*

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

- керамики / В. В. Кузин, С. Ю. Фёдоров // Новые огнеупоры. — 2016. — № 9. — С. 63–68.
8. **Kuzin, V. V.** Features of  $Al_2O_3$ -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  $Al_2O_3$ -TiC-керамики при алмазном шлифовании / В. В. Кузин, С. Ю. Фёдоров, С. Н. Григорьев // Новые огнеупоры. — 2017. — № 5. — С. 63–67.
  9. **Kuzin, V. V.** Estimation of the sensitivity of a complex of characteristics of the stressed state of ceramics — coating boundary to the changes in the properties of structural elements of this system / V. V. Kuzin, M. Yu. Fedorov, M. A. Volosova // Refract. Ind. Ceram. — 2018. — Vol. 58, № 6. — P. 697–703.  
**Кузин, В. В.** Оценка чувствительности комплекса характеристик напряженного состояния границы «керамика - покрытие» к изменению свойств структурных элементов этой системы / В. В. Кузин, М. Ю. Федоров, М. А. Волосова // Новые огнеупоры. — 2017. — № 12. — С. 75–81.
  10. **Kuzin, V.** A model of forming the surface layer of ceramic parts based on silicon nitride in the grinding process / V. Kuzin // Key Eng. Mater. Precision Machining. — 2012. — Vol. 496. — P. 127–131.
  11. **Němeček, J.** X-ray diffraction study of macroscopic residual stresses of  $Al_2O_3 + TiC$  oxide cutting ceramics after surface machining / J. Němeček, K. Kolařík, J. Čapek, N. Ganev, K. Trojan, V. V. Kuzin // Experimental Stress Analysis — 56th International Scientific Conference, EAN 2018. Conference Proceedings. — 2018. — P. 296–302.
  12. **Kuzin, V. V.** Oxide ceramic surface layer modification using continuous laser radiation / V. V. Kuzin // Refract. Ind. Ceram. — 2016. — Vol. 57, № 1. — P. 53–57.  
**Кузин, В. В.** Модификация поверхностного слоя оксидной керамики с использованием непрерывного лазерного излучения / В. В. Кузин // Новые огнеупоры. — 2016. — № 1. — С. 51–55.

13. **Grigoriev, S.** The stress-strained state of ceramic tools with coating / *S. Grigoriev, V. Kuzin, D. Burton, A. D. Batako* // Proceedings of the 37th International MATADOR Conference. — 2013. — P. 181–184.
14. **Yin, Zengbin.** Cutting performance and life prediction of an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiC micro-nano-composite ceramic tool when machining austenitic stainless steel / *Zengbin Yin, Chuanzhen Huang, Juntang Yuan, Bin Zou* // Ceram. Int. — 2015. — Vol. 41, № 5 (B). — P. 7059–7065.
15. **Kivak, Turgay.** Study on turning performance of PVD TiN coated Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + TiCN ceramic tool under cutting fluid reinforced by nano-sized solid particles / *Turgay Kivak, Murat Sarıkaya, Çağrı Vakkas Yıldırım, Şenol Şirin* // Journal of Manufacturing Processes. — 2020. — Vol. 56, Part A. — P. 522–539.
16. **Erbacher, T.** Determination of Residual Stress Gradients in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ceramics after Thermal and Mechanical Loading / *T. Erbacher, Michael Ott, Tilmann Beck, Otmar Vöhringer* // Mater. Sci. Forum. — 2005. — Vols. 490, 491. — P. 485–490.
17. **Konovalenko, Igor S.** Numerical study of deformation and fracture of ceramics nanocomposite with different structural parameters under mechanical loading / *Igor S. Konovalenko, Egor M. Vodoplyanov, Evgeniy V. Shilko* // Key Eng. Mater. — 2016. — Vol. 683. — P. 601–608.
18. **Sadowski, Tomasz.** Theoretical meso-model of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / ZrO<sub>2</sub> ceramic response under compression / *Tomasz Sadowski, Liviu Marsavina* // Key Eng. Mater. — 2014. — Vol. 601. — P. 92–95.
19. **Sevecek, Oldrich.** Assessment of crack-related problems in layered ceramics using the finite fracture mechanics and coupled stress-energy criterion / *Oldrich Sevecek, Michal Kotoul, D. Leguillon, Eric Martin* // Procedia Structural Integrity. — 2016. — Vol. 2. — P. 2014–2021.
20. **Medvedovski, Eugene.** Influence of corrosion and mechanical loads on advanced ceramic components / *Eugene Medvedovski* // Ceram. Int. — 2013. — Vol. 39, № 3. — P. 2723–2741.
21. **Liu, Changxia.** Fracture behaviour, microstructure, and performance of various layered-structured Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC-WC-Co composites / *Changxia Liu, Junlong Sun, Chao Wang, Fengxun Li* // Ceram. Int. — 2021. — Vol. 47, № 14. — P. 19766–19773.
22. **Yin, Zengbin.** Dynamic fatigue behavior of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiC micro-nano-composite ceramic tool materials at ambient and high temperatures / *Zengbin Yin, Chuanzhen Huang, Bin Zou, Hanlian Liu* // Mater. Sci. Eng., A. — 2014. — Vol. 593. — P. 64–69.
23. **Sullivan, John Lawrence.** Microtribological studies of two-phase Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC ceramic at low contact pressure / *John Lawrence Sullivan, Baogui Shi, S. O. Saied* // Tribology International. — 2006. — Vol. 38, № 11/12. — P. 987–994.
24. **Ruiz-Hervias, Jesus.** Residual stresses in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Y-TZP ceramic laminates fabricated by tape and slip casting / *Jesus Ruiz-Hervias, Giovanni Bruno, Jonas Gurauskis, A. J. Sanchez-Herencia, C. Baudin* // Mater. Sci. Forum. — 2008. — Vols. 571, 572. — P. 327–332.
25. **Del Valle, Rosa.** Optimizing substrate and intermediate layers geometry to reduce internal thermal stresses and prevent surface crack formation in 2D-multilayered ceramic coatings / *Rosa Del Valle, D. Lévêque, M. Parlier* // J. Eur. Ceram. Soc. — 2008. — Vol. 28, № 4. — P. 711–716.
26. **Zhang, Gaofeng.** Discrete element simulation of the ultrasonic-assisted scratching process of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic under compressive pre-stress / *Gaofeng Zhang, Gaocan Wu, Yijiang Zeng, Guoguang Xie* // Ceram. Int. — 2020. — Vol. 46, № 18 (A). — P. 29090–29100.
27. **Zhang, Mengwen.** A study on the failure behavior of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ni micro-layered beams under three point bending / *Mengwen Zhang, Xudong Sun, Xiaozhi Hu* // Theoretical and Applied Fracture Mechanics. — 2020. — Vol. 110.
28. **Sakuma, Taketo.** A modern approach to control grain boundaries in ceramics / *Taketo Sakuma, Yuichi Ikuhara, Takahisa Yamamoto* // Mater. Sci. Forum. — 2004. — Vols. 467–470. — P. 557–566.
29. **Кузин, В. В.** Силовой анализ напряженно-деформированного состояния поверхностного слоя Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC-керамики с покрытиями AlN и TiN / *В. В. Кузин, М. А. Волосова, М. Ю. Федоров* // Новые огнеупоры. — 2021. — № 6. — С. 64–69.
30. **Кузин, В. В.** Тепловой анализ напряженно-деформированного состояния поверхностного слоя Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC-керамики с покрытиями AlN и TiN / *В. В. Кузин, М. А. Волосова, М. Ю. Федоров* // Новые огнеупоры. — 2021. — № 7. — С. 57–62.
31. **Кузин, В. В.** Комбинированный анализ напряженно-деформированного состояния поверхностного слоя Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC-керамики с покрытиями AlN и TiN / *В. В. Кузин, М. А. Волосова, М. Ю. Федоров* // Новые огнеупоры. — 2021. — № 8. — С. 66–71.
32. **Kuzin, V. V.** Systematic analysis of the stress-strain state of the surface layer of ground Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiC ceramics / *V. V. Kuzin, S. N. Grigor'ev, M. A. Volosova* // Refract. Ind. Ceram. — 2021. — Vol. 62, № 2. — P. 189–195.
- Кузин, В. В.** Системный анализ напряженно-деформированного состояния поверхностного слоя шлифованной Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiC-керамики / *В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, М. А. Волосова* // Новые огнеупоры. — 2021. — № 3. — С. 64–70. ■

Получено 27.10.21

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

## ABSTRACTS

UDC 553.623:666.76.001.8

### **Fine-grained ore minerals raw materials for the production of refractories**

Valiev N. G., Bagazeev V. K., Davydov S. Ya., Apakashev R. A., Boikov I. S. // *New Refractories*. — 2021. — No 10. — P. 3–7.

The new deposit of zircon-rutile-ilmenite sands «Tsentralnoye» in the Rasskazovsky district of the Tambov region, which does not require crushing operations and the use of chemical reagents for enrichment, is characterized. The size classes for zircon, rutile, and ilmenite are given. The quantitative distribution of ore minerals in the ore sands of the Tsentralnoye deposit by size is considered. The definition of the maximum permissible content of suspended substances in the water of the reservoir when mixed with the discharged water is given. The design of a diaphragm thickener is proposed, which provides both thickening and changing the granulometric composition of the solid fraction. Ill. 4. Ref. 12. Tab. 1.

**Key words:** zircon-rutile-ilmenite sands, refractory materials, size classes, pulp, thickener.

UDC 621.782:662.998-494

### **Increase of uniformity of heat treatment of layer of fibrous heat insulation on horizontal conveyor at side supply of heat carrier**

Matyukhin V. I., Matyukhina A. V. // *New Refractories*. — 2021. — No 10. — P. 8–11.

Based on the literature data, the conditions for the effective design of the mineral wool product polymerization furnace are determined. It is shown that the lateral supply of coolant to the working space is always accompanied by an uneven distribution of heat treatment conditions over the width of the mineral wool carpet. Design of inner part of heat chamber in the form of inclined plate is justified. Estimation of average degree of non-uniformity of temperature field of mineral wool layer by relative change of average temperature in horizons to its average value over the whole section after reconstruction has changed from 122 % to 5–7 %. At the same time, there is an increase in the productivity of the entire production line by 5–6 % and a decrease in the number of scrap by 3–4 %. Ill. 4. Ref. 5.

**Key words:** polymerization furnace, mineral wool carpet, heat chamber, inclined plate, uniformity of temperature field.

UDC 666.974.2:666.76

### **Cement-free refractory concretes. Part 12-1. HCBS and ceramic concretes of siliceous compositions**

Pivinskii Yu. E., Grishpun E.M., Gorokhovskii A. M. // *New Refractories*. — 2021. — No 10. — P. 12–24.

The main stages of development in the USSR and the Russian Federation of technology and production of quartz steel-pouring refractories are considered. In the 70s and 90s of the last century, the main manufacturer of these refractories was the Podolsk Refractory Products Plant (PRPP), and in the last 25 years — the Pervouralsk Dinas Plant (PDP, now

OJSC Dinur). This plant has developed and implemented a technology for producing highly concentrated HCBS based on fused quartz of its own production as a matrix system of ceramic concrete self-spreading masses. With their use, a fundamentally new molding method has been implemented — centrifugal casting in metal molds. The resulting products with a ceramic concrete structure are characterized by reduced porosity (up to 10–13 %) and increased durability in service. For some types of cast steels, their durability is not inferior to similar corundum-graphite products. Over the entire production period, about 90 thousand tons of these refractories were produced, which at current prices is about 14 billion rubles. marketable products. At present, Dinur OJSC is not only a monopoly manufacturer of quartz refractories in the Russian Federation, but also for over 30 years the only manufacturer of large-size quartz casings of furnace rollers for heat treatment of special grades of sheet steel for over 30 years. The development of technologies for quartz ceramics and refractories predetermined the birth of a new type of promising ceramic binders — HCBS as the basis for CFRC-ceramic concretes. Using these technologies, a whole series of oxide, silicate ceramic and refractory materials has been created. Ill. 6. Ref. 41.

**Key words:** HCBS, ceramic concretes, fused quartz, quartz glass, quartz ceramics, steel-pouring refractories, centrifugal casting, non-firing technologies, high-alumina ceramic concretes, granular aggregate.

UDC 666.762.11:666.9.022.6

### **Development of dense and solid materials based on oxide-non-oxide compounds with additives of intermetallic components during plasma-spark sintering**

Hmelovs A. V. // *New Refractories*. — 2021. — No 10. — P. 26–41.

In the article it was shown the effect of  $Ti_2AlNb$ ,  $NiTi$ ,  $NiNbZr$  and  $NiVTa$  additives during spark plasma sintering of compositions at pressing loading of 60 MPa in the range 1200–1600 °C on the phase composition, microstructure, grain sizes of crystalline phases, relative density, linear shrinkage, physical-mechanical properties, linear correlation of modulus of elasticity and fracture toughness of mullite-(Ti, Mo)(C, N)- $c-ZrO_2$ - $c-BN$ , mullite-(Ti, Mo)(C, N)- $\beta-Si_3N_4$ - $c-BN$  samples in this work. Synthesised powders of  $Ti(C_{0.7}N_{0.3})$ ,  $\beta-Si_3N_4$ ,  $c-BN$ ,  $Ti_2AlNb$ ,  $NiTi$ ,  $NiNbZr$  and  $NiVTa$  show intensive crystallization of  $Ti(C_{0.7}N_{0.3})$ ,  $\beta-Si_3N_4$ ,  $c-BN$ ,  $Ti_2AlNb$ ,  $NiTi$ ,  $Ni_{45}Nb_{35}Zr_{20}$  and  $Ni_{17}V_{61}Ta_{22}$  phases. Sintered by spark plasma method  $c-ZrO_2$  at 1400 °C and  $(Ti, Mo)(C, N)$  at 1800 °C show evolved crystallization of  $c-ZrO_2$  and  $(Ti_{0.7}Mo_{0.3})(C_{0.7}N_{0.3})$  phases. Microstructures of sintered  $c-ZrO_2$  and  $(Ti, Mo)(C, N)$  are crystalline, consisting of variously sintered and packed of different shapes of grains. Additives of  $Ti_2AlNb$ ,  $NiTi$ ,  $NiNbZr$  and  $NiVTa$  favour different crystallization of mullite, (Ti, Mo)(C, N),  $ZrO_2$ ,  $\beta-Si_3N_4$ ,  $c-BN$  phases in the range 1200–1600 °C. Crystalline  $NiTi$  phase is more intensive in comparing with the crystallization of  $Ti_2AlNb$  phase, more crystalline  $Ni(Zr, Nb)$ ,  $Ni_{45}Nb_{35}Zr_{20}$ ,  $Ni(Ta, V)$ ,  $Ni_{17}V_{61}Ta_{22}$  phases are observed in the sintered samples in the range 1400–1600 °C. Additives of  $NiTi$  and  $NiVTa$  favour the formation of more uniformly and densely sintered microstructures

of samples at 1500 °C and favour the sintering, in result form polidisperse grains compositions of crystalline phases of samples in the range 1200–1600 °C. Samples with NiTi and NiVTa additives show more active ingrowth and higher values of physical — mechanical properties, higher resistance to the cracking, high linear correlation of modulus of elasticity and fracture toughness in the range 1200–1600 °C. Ill. 11. Ref. 28. Tab. 4.

**Key words:** mullite-(Ti, Mo)(C, N)-c-ZrO<sub>2</sub>-c-BN, mullite-(Ti, Mo)(C, N)-β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-c-BN, additives of Ti<sub>2</sub>AlNb, NiTi, NiNbZr, NiVTa, spark plasma sintering.

UDC 666.762:662.8+691.54

### **Study of the effect of the composition of the binder on the mechanical characteristics of dust briquettes of electric arc furnace production**

Kozaev A. A., Khabibulin E. E., Khaidarov B. B., Suvorov D. S., Khaidarov T. B., Lysov D. V., Kuznetsov D. V. // *New Refractories*. — 2021. — No 10. — P. 42–47.

Samples of briquettes based on dust from electric arc furnace production with various organic and mineral binders were obtained. Investigations of the dependence of the ultimate strength of briquettes on the type of binders and their amount in the samples, testing of samples for dropping and abrasion, as well as the study of the chemical composition of samples of reduced briquettes were carried out. The phase, chemical and granulometric compositions of the electric steelmaking dust have been preliminary investigated, the values of the optimum moisture content required to create briquettes with the highest mechanical characteristics have been determined. Ill. 6. Ref. 9. Tab. 3.

**Key words:** electric arc furnace dust, briquetting, organic binders, mineral binders.

UDC 666.362:66.094.7

### **The investigation on the alkali resistance of fireclay fillers**

Antonovič V., Zdanevičius P., Mačiulaitis R., Stonys R., Boris R., Malaiškienė J. // *New Refractories*. — 2021. — No 10. — P. 48–52.

Alkali resistance of fireclay fillers used for production of dry mixtures of refractory concrete were investigated. Evaluation of the alkali resistance of the fireclay fillers in which the amount of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were ~26, ~37 and ~44 % by weight were examined by X-ray diffraction analysis. Testing the fireclay filler and potassium carbonate mixtures, it was found that the filler regardless of the amount of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is not resistant to alkaline corrosion after firing at the temperatures of 1100 and 1200 °C. Ill. 5. Ref. 20. Tab. 2.

**Key words:** fireclay fillers, refractory concrete, alkali resistance.

UDC 666.762:666.762.36

### **Study of the effect of impregnation on the clinker resistance of high-purity periclase-spinel refractories**

Pitsik O. N., Platonov A. A. // *New Refractories*. — 2021. — No 10. — P. 53–58.

High-purity periclase-spinel refractories impregnated with different types of impregnates were tested for resistance to cement clinker. Determined the depth and degree of impregnation of products. The change in the structure of refractory materials after testing is investigated. It was found that impregnation of crucibles with aluminum-containing or carbon-containing agents slows down the penetration of aggressive components into the product, reducing the depth and area of impregnation. The positive effect of impregnation on the clinker resistance of refractories of periclase-spinel composition was confirmed. Ill. 8. Ref. 2. Tab. 5.

**Key words:** periclase-spinel refractories, impregnation, resistance to cement clinker.

UDC 666.792.22:544.022.535]:666.76-127

### **Cellular vibro pneumatic compacted corundum. Part 3. The choice of pressing force and the order of its application during vibration compaction of alumina-foam polystyrene masses**

Sokov V. N., Sokova S. D. // *New Refractories*. — 2021. — No 10. — P. 59–62.

With vibro-pneumatic compaction, the mass undergoes significant changes. Three of its main states are noted: initial, intermediate and liquefaction state. Shaping is most successful when the compaction conditions are consistent with the new physical state of the mass. For fast and high-quality compaction of alumina-foam polystyrene mixtures, the order of interaction between the static component of the compaction effect (pneumatic pressing) and the dynamic component (vibration) is recommended. To reduce shrinkage during firing, energy consumption during grinding and reduce the cost of production, unburned unmilled (commercial) technical alumina was used. The transition from casting technology to vibro-pneumatic compaction will reduce the cost of 1 m<sup>3</sup> of products by 40 %. Ill. 3.

**Key words:** alumina-foam polystyrene mixtures, vibro-pneumatic compaction, pneumatic loading, expanded polystyrene, raw material repressing, bridging, wall effect, «plug» in the raw material.

UDC 666.3:546.28'171]:621.914.22

### **Analysis of influence of loading scheme on the stress state of the surface layer of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC-ceramics with AlN and TiN coating**

Kuzin V. V., Grigor'ev S. N., Volosova M. A., Fedorov M. Yu. // *New Refractories*. — 2021. — No 10. — P. 63–69.

The results of force, thermal and combined stress analysis of the surface layer of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC ceramics with AlN and TiN coatings are analyzed and systematized. The established relationships are used to create ceramic cutting tools of a new generation with an expanded field of application. Ill. 4. Ref. 32.

**Key words:** Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC ceramic, AlN and TiN coatings, surface layer (SL), stress intensity, systematic analysis, computational engineering