



НОВЫЕ

ISSN 1683-4518

ОГНЕУПОРЫ

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ

Огнеупоры в тепловых агрегатах ▲

Сырьевые материалы ▲

Производство и оборудование ▲

Теплотехника ▲

Научные исследования и разработки ▲

Экология ▲

Экономика и рынок ▲

3

МАРТ 2022



19–20 мая
2022 года

Москва. НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСИС»

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

МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ОГНЕУПОРЩИКОВ И МЕТАЛЛУРГОВ

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

Среди постоянных участников и партнеров конференции:

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

НИТУ «МИСИС», 119049, Москва, Ленинский проспект, д. 4
ТЕЛ.: +7 (963) 665-67-16, E-MAIL: OGNET@MISIS.RU, WWW.KOM.MISIS.RU

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

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

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

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

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



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

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

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

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

Подписано в печать 28.03.22. Формат 60х84 1/8.
Бумага мелованная.
Цифровая печать. Усл. печ. л. 9,25.
Заказ

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Давыдов С. Я., Амдур А. М., Апакашев Р. А., Федоров С. А. Образование шлаковых расплавов техногенных золотосодержащих материалов и применение хвостов обогащения в стройиндустрии.....3

ПРОИЗВОДСТВО И ОБОРУДОВАНИЕ

Непочатов Ю. К., Плетнёв П. М., Тюлькин Д. С. Изготовление корундовых лодочек и тиглей, используемых для плавки металлов и анализа материалов, методом литья...8

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

Барский Евгений. Некоторые свойства энтропии для критических режимов двухфазных потоков.....12

Трубицын М. А., Воловичева Н. А., Фурда Л. В., Кузин В. И., Зубашенко Р. В. Исследования в области получения активированного оксида алюминия. Часть 1. Методы получения реактивного глинозема....16

Клюшников А. М., Гуляева Р. И., Сергеева С. В., Петрова С. А., Тюшняков С. Н. Алуминотермический синтез корунда из природного топаза.....23

Ванчурин В. И., Беляков А. В., Сальникова О. Ю., Петров А. Ю. Кремнеземистый материал как носитель для катализатора с закрепленным наноструктурным активным компонентом.....30

Кашеев И. Д., Глызина А. Э., Устьянцев В. М. Фазовые превращения в системе диатомит–ортофосфорная кислота при нагреве при 800–1400 °C.....37

Бабашов В. Г., Максимов В. Г., Варрик Н. М. Оценка влияния текстуры керамических волокон на основе оксида алюминия на их прочность.....41

Перевилов С. Н., Арлашкин И. Е., Щербак О. Ю. Прочностные и теплофизические свойства плотных и пористых материалов на основе нитрида кремния.....45

Абдрахимов В. З., Абдрахимов Е. С. Использование обожженного шлама в качестве шамота и его влияния на фазовый состав кислотоупоров....52

Михальченко А. М., Кравченко И. Н., Филин Ю. И., Козарез И. В., Величко С. А., Ерофеев М. Н. Исследование механизма абразивного изнашивания полимерных композитов с дисперсным наполнителем....57

Кузин В. В., Григорьев С. Н., Волосова М. А., Федоров М. Ю. Значимость покрытий AlN и TiN для контролируемой трансформации напряженного состояния поверхностного слоя Si₃N₄–TiC-керамики в условиях силового нагружения.....62

РЕЦЕНЗИИ

Плетнёв П. М. О книге-монографии И. Д. Кашеев и К. Г. Земляного «Технология неформованных огнеупоров»....69

Abstracts.....73

RAW MATERIALS

Davydov S. Ya., Amdur A. M., Apakashev R. A., Fedorov S. A. Formation of slag melts technogenic gold-bearing materials and application of enrichment tailings in the construction industry.....3

MANUFACTURING AND EQUIPMENT

Nepochatov Yu. K., Pletnev P. M., Tyulkin D. S. Production of corundum boats and crucibles used for metal melting and material analysis by casting method.....8

SCIENTIFIC RESEARCH AND DEVELOPMENT

Barsky Eugene. Certain properties of entropy in critical regimes of two-phase flow.....12

Trubitsyn M. A., Volovicheva N. A., Furda L. B., Kuzin V. I., Zubashchenko R. V. Research in the area of obtaining of activated alumina. Part 1. Methods for producing reactive alumina.....16

Klyushnikov A. M., Gulyaeva R. I., Sergeeva S. V., Petrova S. A., Tyushnyakov S. N. Aluminothermic synthesis of corundum from natural topaz.....23

Vanchurin V. I., Belyakov A. V., Salnikova O. Yu., Petrov A. Yu. Silica material as a support for a catalyst with a fixed nanostructural active component.....30

Kashcheev I. D., Glyzina A. E., Ust'yantsev V. M. Phase transformations in the diatomite–orthophosphoric acid system under heating at 800–1400 °C.....37

Babashov V. G., Maksimov V. G., Varrik N. M. Evaluation of the effect of alumina-based ceramic fiber texture on strength.....41

Perevislov S. N., Arlashkin I. E., Shcherbakova O. Yu. Strength and thermophysical properties of dense and porous materials based on silicon nitride.....45

Abdrakhimov V. Z., Abdrakhimov E. S. The use of burnt sludge of alkaline etching as a chamotte and its influence on the phase composition of acid-resistant materials....52

Mikhalchenkov A. M., Kravchenko I. N., Filin Yu. I., Kozarez I. V., Velichko S. A., Erofeev M. N. Study of the mechanism of abrasive wear of polymer composites with dispersed filler.....57

Kuzin V. V., Grigor'ev S. N., Volosova M. A., Fedorov M. Yu. Significance of AlN and TiN coatings for controlled transformation of stress state of Si₃N₄–TiC ceramics surface layer under force loading conditions.....62

REVIEWS

Pletnev P. M. On the book-monograph I. D. Kashcheev and K. G. Zemlyanoy «Technology of unformed refractory»....69

Abstracts.....73

Д. т. н. **С. Я. Давыдов**¹ (✉), д. т. н. **А. М. Амдур**¹, д. х. н. **Р. А. Апакашев**¹,
С. А. Федоров^{1, 2}

¹ ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет»,
Екатеринбург, Россия

² ФГБУН «Институт металлургии УрО РАН», Екатеринбург, Россия

УДК 669.054.82:622.765.8]:69

ОБРАЗОВАНИЕ ШЛАКОВЫХ РАСПЛАВОВ ТЕХНОГЕННЫХ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ И ПРИМЕНЕНИЕ ХВОСТОВ ОБОГАЩЕНИЯ В СТРОЙИНДУСТРИИ

При плавлении техногенного минерального материала образуется значительное количество шлака. От выхода и свойств получаемых шлаков полностью зависят потери ценных металлов, т. е. их конечное извлечение. Предложены способы обогащения золотом силикатно-карбонатных и сульфидных техногенных материалов в высокотемпературных футерованных плавильных установках. Показана необходимость усиления зоны шлака в плавильных печах с помощью высококачественных обожженных магнезитохромитовых огнеупоров. Показано, что образующийся при плавлении силикатно-карбонатных хвостов обогащения шлак можно использовать в цементной промышленности в виде добавки и при закладке горных выработок в качестве заполнителя закладочных смесей.

Ключевые слова: техногенные образования, футеровка плавильных печей, дисперсное золото, шлак, штейн.

В техногенных отходах сосредоточена большая доля мировых запасов золота [1]. В России ресурсный потенциал техногенных золотосодержащих объектов оценивается 55–60 % объема добытого в стране золота [2]. В таких материалах золото часто представлено микродисперсными частицами, что затрудняет его обогащение [3]. На примере обогащения микродисперсного золота огнеупорных силикатно-карбонатных материалов, включающего нагрев измельченного материала до расплавленного состояния, показано, что золото переходит в свободное состояние и размеры его частиц заметно увеличиваются [4].

При плавлении сульфидных материалов [5] происходит разделение на сульфидный и оксидный расплавы (штейн и шлак). Продувка шлака и присадки в него флюорита, снижающего вязкость, приводят к ускорению коагуляции и оседанию золотосодержащих дисперсных капель, находящихся в шлаке. Это снижает потери золота. Разработанные устройства для обогащения золотосодержащих материалов представляют собой печь [4, 5], футерованную магнезиальными

огнеупорами. Ресурс печи зависит от типа огнеупорной облицовки, которая, во-первых, защищает металлический корпус печи от воздействия высоких температур расплава, а во-вторых — снижает тепловые потери.

При плавлении техногенного минерального материала образуется значительное количество шлака. Шлаки в рудных плавках являются той средой, в которой протекают основные физико-химические взаимодействия и реакции получения металлсодержащего продукта и обедненного шлака конечного состава, а также происходит разделение жидких продуктов плавки. Масса и свойства шлаков определяют расход теплоты при плавке и оказывают большое влияние на конечные показатели плавки. От выхода и свойств получаемых шлаков полностью зависят потери ценных металлов, т. е. их конечное извлечение.

Устройства для обогащения золотосодержащих минеральных (сульфидных и силикатно-карбонатных) материалов (рис. 1) содержат источник нагрева 1 для расплавления минерального материала [4, 5] в футерованной термостойкой емкости 2.

Термостойкая емкость (по заявке 2021138671 [5]) разделена на две части: нижнюю часть 3 для расплава (штейна) и верхнюю 4 для шлака. После нагрева материала до 1300–1350 °С в термостойкой емкости 2 образуется в нижней части 3 штейн и в верхней части 4 шлак. Верхняя поверхность шлака находится на уровне 5. Штейн и шлак имеют разную плотность и не смешиваются друг с другом. Толщина слоя шлака в 1,5–2



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

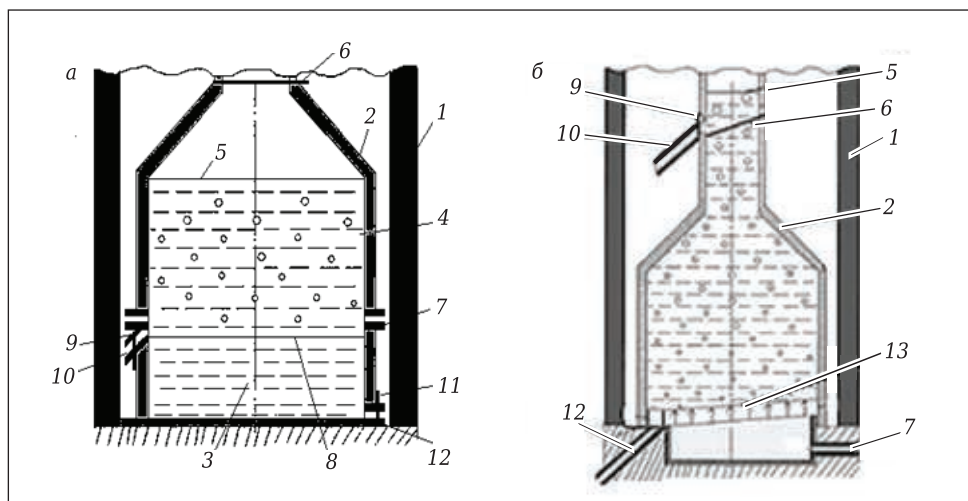


Рис. 1. Устройства для обогащения сульфидных (а) и силикатно-карбонатных материалов (б); обозначения — в тексте

раза больше толщины слоя штейна [6]. Количество сульфидного материала выбирается таким образом, чтобы поверхность образующегося шлака в верхней части 4 термостойкой емкости 2 находилась на уровне 5. Далее включается источник нагрева 1 и открывается шиберный затвор 6. В процессе нагрева материала до 1300–1350 °С он плавится; расплав образуется в виде штейна и шлака с границей 8 между ними.

Внутренняя полость плавильной печи, согласно технологии футеровки, разделена на разные зоны, которые при эксплуатации испытывают разную нагрузку. Образование зональности в футеровке — одна из главных причин разрушения огнеупоров. Следствие образования зон — изменение ТКЛР в разных зонах огнеупора и впоследствии термическое скалывание по границам зон при изменении температуры футеровки в процессе плавки или при переходе с одного штатного режима работы на другой. Известные огнеупорные продукты имеют открытую пористость в диапазоне 13–20 об. %. В открытые поры в процессе плавки проникают шлак, расплавы или газы и в результате химических реакций разрушают структуру огнеупора и/или полностью изменяют его термомеханические свойства по сравнению с исходным огнеупором.

Поскольку основную часть внутренней облицовки плавильной печи выкладывают стандартными огнеупорами из MgO или MgO–Cr₂O₃, необходимо усиливать зоны шлака и зоны форсунок с помощью обожженных магнезитохромитовых огнеупоров. Невысокая стойкость футеровки плавильных печей требует улучшения свойств огнеупоров путем их пропитки растворами разнообразных связующих. Установлено [7], что лучшей пропитывающей способностью обладает алюмохромфосфатная связка (АХФС). Плотность пропитанного фосфатами магнези-

ального огнеупора при этом возрастает, его пористость уменьшается, термостойкость повышается в 3 раза. Изучение кинетики пропитки огнеупора показало, что кажущаяся плотность огнеупора, пропитанного АХФС оптимальной плотности (1,55 г/см³), выше, чем непропитанного, а его открытая пористость снижается от 22 до 13 %.

В шлак через форсунки 7 (см. рис. 1, а), расположенные выше уровня 8 штейна, подается инертный газ под давлением. Длительность подачи газа 5–10 мин. В процессе продувки шлака образуются газовые пузырьки (рис. 2), которые движутся к его поверхности 5 (см. рис. 1, а). Большое влияние на процесс, протекающий в пузырьковом режиме, оказывает длительность пребывания пузырьков в расплаве, которая, в свою очередь, зависит от вязкости расплава, высоты его слоя и размеров пузырьков. Размер образующегося пузырька d_n , м, определяется по уравнению [8]

$$d_n = \left[\left(\frac{6D\sigma}{g\rho} \right)^2 + 0,03324(V^2 D^{0,867}) \right]^{1/6},$$

где D — диаметр сопла, м; σ — поверхностное натяжение, мДж/м²; ρ — плотность расплава, кг/м³; V — расход газа, м³/с; g — ускорение свободного падения, м/с².

При движении вверх поверхность каждого пузырька собирает на себе несколько золотосодержащих дисперсных сульфидных капель (рис. 3), которые объединяются в крупные. Укрупненные золотосодержащие сульфидные капли отрываются от поверхностей пузырьков. Схема этого процесса показана на рис. 3. Далее капля опускается в слой штейна, обогащая его золотом. В результате резко уменьшается количество золотосодержащих сульфидных капель в шлаке. После окончания подачи газа делают

выдержку штейна и шлака при закрытом шиберном затворе 6 (см. рис. 1, а), чтобы дать время укрупненным золотосодержащим сульфидным каплям осесть в штейн. Далее открывают шиберный затвор 9 и сливают шлак по сливному трубопроводу 10. Затем открывают шиберный затвор 11 и сливают обогащенный золотом штейн по сливному трубопроводу 12.

Во втором случае (по патенту 161572 [4]) продувается весь слой силикатно-карбонатного расплава. При этом количество минерального материала выбирается таким образом, чтобы уровень поверхности 5 (см. рис. 1, б) образующегося расплава в футерованной емкости 2 находился выше шиберного затвора 6. Через форсунку 7 подается газ под давлением в емкость 2. Под действием перепада давления газ проходит через газопроницаемую огнеупорную капиллярную вставку 13 в расплав материала. Происходит продувка всего столба расплава газом. Отсеченная шиберным затвором 6 порция расплава, обогащенная в процессе всплывания укрупненными каплями золота, после открытия шиберного затвора 6 вытекает по наклонному сливному желобу 10 в отдельную огнеупорную емкость для охлаждения и последующего отделения частиц золота от пустой породы.

При использовании в стройиндустрии шлака химическое воздействие на него дождевой воды приводит к выносу тяжелых металлов и загрязнению почвы и ближайших водоемов. Варианты использования любых техногенных образований, и в частности шлаков, должны в первую очередь базироваться на анализе возможного влияния на окружающую среду, и в особенности на почву. Для этого определили вещественный состав шлака (на примере продуктов плавления золотосодержащего силикатно-карбонатного материала при 1300 °С) и провели сравнение этого состава с ориентировочно допустимыми концентрациями (ОДК) и предельно допустимыми концентрациями (ПДК) для нейтральных по pH почв [9, 10].

Исследуемый шлак представляет собой однородную стекломассу темно-бурого цвета. В шлаке преобладают SiO_2 , CaO и Al_2O_3 , $\text{CaO/SiO}_2 = 0,6$ (табл. 1); отмечается повышенное содержание Cu , Zn , Pd и As . Исследование минерального состава с применением рентгеноструктурного анализа показало, что он состоит (мас. %): из стекла (40–50), кварца (10–15), окерманита (10–15), муллита (8–10), магнезита (3–5) и минералов на основе оксидов кальция и алюминия (5–6).

Содержание Cu , As , Sb , S , Mn превышает установленные нормы, количество Pb и Zn находится в допустимых пределах для нейтральных почв. При продувке расплава воздухом для флотации и укрупнения дисперсных капель золота сера, мышьяк и сурьма (как показал термодинамический анализ, проведенный с помощью па-

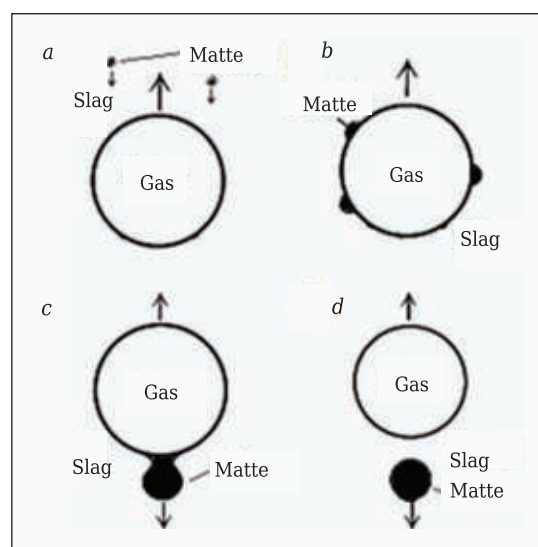


Рис. 2. Схема движения дисперсных сульфидных капель (Matte) и газовых пузырьков (Gas) в шлаке (Slag): а — движение газового пузырька и золотосодержащих дисперсных сульфидных капель навстречу друг к другу в шлаке; б — сбор газовым пузырьком дисперсных капель; в — объединение капель в одну крупную на поверхности газового пузырька и отрыв укрупненной капли от этого пузырька; д — движение укрупненной капли в сторону штейна и всплывание газового пузырька к поверхности шлака

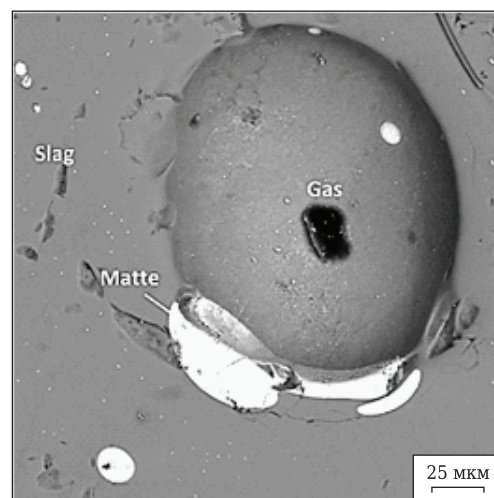


Рис. 3. Прикрепленные к газовому пузырьку (Gas) золотосодержащие сульфидные капли (Matte) в шлаке (Slag). Снимок сделан в режиме BSE

кета программ HSC Chemistry 9.0 на основе минерального состава) перейдут в газовую фазу. С точки зрения более полного удаления мышьяка расплав следует также продуть природным газом [11]. Расчет показал, что необходимый объем газа при содержании мышьяка в шлаке, равном 460 г/т, составляет 22 м³ на 1 т расплава. Количество мышьяка в шлаке при этом снизится до 3,6 г/т, что соответствует нормам ОДК и ПДК.

Применение исследуемого шлака для закладки открытых карьеров и других нарушен-

Таблица 1. Химический состав шлака, полученного после плавления при 1300 °С силикатно-карбонатного материала

Макрокомпоненты		Микрокомпоненты	
оксид	содержание, мас. %	элемент	содержание, мас. %
SiO ₂	38,83	Ni	0,002
Al ₂ O ₃	18,3	Cu	0,028
TiO ₂	0,46	Zn	0,013
Fe ₂ O ₃	7,6	As	0,046
FeO	3,86	Mo	0,001
MgO	4,5	Sb	0,009
CaO	23,4	Pb	0,009
MnO	0,43	Au	2,3·10 ⁻⁴
K ₂ O	1,85	Ag	13,8·10 ⁻⁴
Na ₂ O	0,84	Pd	1,7·10 ⁻⁴
P ₂ O ₅	0,098	Pt	0,05·10 ⁻⁴
SO ₃	0,098	Cd	0,5·10 ⁻⁴

ных земель запрещено по ГОСТ 15.5.1.03–86 [12], а также по ГН 2.1.7.2511–09 [9] и ГН 2.1.7.2041–06 [10] (гигиенические нормативы, установленные Федеральной службой по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека) из-за превышения норм ОДК и ПДК компонентами Cu, Mn и преобладающим содержанием в шлаке стекла. По этим причинам шлак не может применяться в дорожном строительстве и сельском хозяйстве. Но его можно использовать при закладке горных выработок в качестве заполнителя закладочных смесей вместе с вскрышными и пустыми породами месторождений. Так утилизируют сталеплавильные и конвертерные шлаки [13–15].

Шлак после концентрирования золота гравитационными способами обогащения находится в виде дисперсного порошка фракции –0,071 мм. Ветер будет легко разносить его со шлакоотвалов, загрязняя атмосферный воздух и уничтожая плодородный почвенный слой [16]. Один из вариантов его утилизации — использование в производстве цемента [13]. В цементной промышленности металлургический шлак применяется в качестве корректирующей добавки [17]. Преимущественно используют регламентированный ГОСТ 3476–74 гранулированный доменный шлак, реже шлаки цветной металлургии. Государственными стандартами и предприятиями – производителями цемента

установлены нормативы по химическому составу шлака и критерии его качества. Модуль основности указывает на устойчивость шлака к известковому распаду, модуль активности отвечает за скорость затвердевания шлака в измельченном состоянии при взаимодействии с водой: чем выше модуль, тем быстрее шлак затвердевает. Расчетные показатели исследуемого шлака приведены в табл. 2.

Из табл. 2 следует, что шлак не отвечает двум критериям качества: по коэффициенту качества по ГОСТ 3476–74 и коэффициенту основности по ГОСТ 31108–2003. По химическому составу (в том числе и по содержанию примесей) шлак соответствует предъявляемым требованиям. Чтобы шлак удовлетворял всем критериям, в исходную шихту следует добавить 12 мас. % СаО. Это снизит также вязкость расплава, что приведет к увеличению скорости коагуляции частиц золотa. Близкий по составу магнитогорский литейный шлак применялся для производства шлако-ангидритового цемента.

По предварительной экономической оценке, способ обогащения упорных золотосодержащих материалов* путем тепловой обработки показал преимущество по сравнению с использованием бисерного измельчения и цианирования из-за более высокого сквозного извлечения золота (особенно при сужении классов крупности частиц и раздельном обогащении узких фракций [16]) и меньшей стоимости оборудования.

Разработанные способы обогащения техногенных золотосодержащих отходов позволяют извлекать микродисперсное золото после его укрупнения, что снижает потери золота со шлаком применительно к сульфидным отходам. Обедненные шлаки можно использовать при производстве цемента, в стройиндустрии, при дорожном строительстве, при закладке горных выработок в качестве заполнителя закладочных смесей и в других отраслях народного хозяйства. Это позволит металлургическим

* Упорные золотые руды — это руды, в которых большая часть золота содержится в пределах решетки сульфидного минерала (обычно пирита, пирротина и арсениопирита).

Таблица 2. Критерии качества исследуемого шлака

Критерий	Расчетная формула	Показатель		Расчетный показатель при добавке СаО
		расчетный	по стандарту	
Модуль основности	$M_o = \frac{CaO + MgO}{SiO_2 + Al_2O_3}$	0,49	Не норм.	0,70
Модуль активности	$M_a = \frac{Al_2O_3}{SiO_2}$	0,47	» »	0,47
Качество по ГОСТ 31108–2003 [18]	$K = \frac{CaO + MgO}{SiO_2}$	0,72	Не менее 1,00	1,03
Качество по ГОСТ 3476–74	$K = \frac{CaO + Al_2O_3 + MgO}{SiO_2 + TiO_2}$	1,18	» » 1,20	1,48

предприятиям перейти на малоотходную или безотходную технологию [19]. При переработке техногенных отходов дополнительно решается задача ликвидации загрязнения окружающей среды и высвобождения занимаемых земельных площадей на Алмалыкском ГМК [20].

Исследование подготовлено в соответствии с государственным заданием на выполнение НИР для ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет» № 075-03-2022-401 от 12.01.2022.

Библиографический список

1. **Железцов, Е. Н.** Современное состояние мирового рынка золота и роль российских золотодобывающих предприятий / Е. Н. Железцов, М. А. Иванова // Международный научный журнал «Символ науки». — 2016. — № 5. — С. 103–108.
2. **Рассказов, И. Ю.** Проблемы извлечения тонкодисперсного золота из песков техногенных россыпей и некоторые пути их решения / И. Ю. Рассказов, Т. Н. Александрова, В. С. Литвинцев // Материалы межрегиональной конференции «Проблемы освоения техногенного комплекса месторождений золота», Магадан, 2010. — С. 167–169.
3. **Шамрай, Е. И.** Сравнительная оценка возможных решений по разработке технологии малообъемного кучного выщелачивания тонкодисперсного золота из техногенных отходов / Е. И. Шамрай, А. А. Юдаков, Т. В. Ксеник [и др.] // Вопросы геологии и комплексного освоения природных ресурсов Восточной Азии : пятая Всероссийская научная конференция с международным участием : сборник докладов. Т. 2. Благовещенск, ИГиП ДВО РАН, 2018. — С. 31–34.
4. **Пат. 161572 Российская Федерация.** Устройство для обогащения золотосодержащего минерального материала / Амдур А. М., Апакашев Р. А., Давыдов С. Я., Матушкина А. Н. — № 2015131439 ; заявл. 28.07.2015 ; опубл. 27.04.2016, Бюл. № 12.
5. **Заявка 2021138671 Российская Федерация.** Устройство для обогащения золотосодержащего минерального материала / Амдур А. М., Давыдов С. Я., Федоров С. А. ; заявители ФГБОУ ВО УГГУ и ФГБУН ИМЕТ УрО РАН ; заявл. 24.12.2021.
6. **Уткин, Н. И.** Металлургия цветных металлов / Н. И. Уткин. — М. : Metallurgia, 1985. — 440 с.
7. **Словиковский, В. В.** Повышение стойкости футеровки агрегатов цветной металлургии путем пропитки огнеупоров связующими / В. В. Словиковский, А. В. Гуляева // Новые огнеупоры. — 2022. — № 1. — С. 3–6.
8. **Шмонов, Ю. Б.** Пирометаллургическое обеднение шлаков цветной металлургии / Ю. Б. Шмонов. — М. : Metallurgia, 1981. — 132 с.

9. **ГН 2.1.7.2511–09.** Ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) химических веществ в почве. — М. : Роспотребнадзор, 2009. — 12 с.
10. **ГН 2.1.7.2041–06.** Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почвах. — М. : Роспотребнадзор, 2006. — 15 с.
11. **Досмухамедов, Н. К.** Распределение Cu, Pb, Zn и As между продуктами двухстадийного восстановительного обеднения высокомедистых шлаков / Н. К. Досмухамедов, А. Н. Федоров, Е. Е. Жолдасбай // Цветные металлы. — 2019. — № 7. — С. 30–35.
12. **ГОСТ 15.5.1.03–86.** Охрана природы (ССОП). Земли. Классификация вскрышных и вмещающих пород для биологической рекультивации земель. — М. : ИПК Издательство стандартов, 1986. — 5 с.
13. **Трубкин, И. С.** Закладочные смеси для горных выработок с применением конвертерных шлаков ММК и хвостов обогащения медно-серных руд / И. С. Трубкин, А. А. Зубков // Вестник МГТУ им. Г. И. Носова. — 2007. — № 3. — С. 12–14.
14. **Pribulova, A.** Processing and utilization of metallurgical slag / A. Pribulova, P. Futas, D. Baricova // Production Engineering Archives. — 2016. — № 11. — P. 2–5.
15. **Reuter, M.** Recycling and environmental issues of metallurgical slags and salt fluxes / M. Reuter, Y. Xiao, U. Boin // VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts. The South African Institute of Mining and Metallurgy, 2004. — P. 349–356.
16. **Матушкина, А. Н.** Показатели обогащения карбонатно-силикатной руды с преобладанием тонкодисперсного золота до и после тепловой обработки / А. Н. Матушкина, А. М. Амдур, Е. Ф. Цыпин // Цветные металлы. — 2016. — № 12. — С. 9–13.
17. Производство цемента. — М. : Бюро НДТ, 2015. — 293 с.
18. **ГОСТ 31108–2003.** Цементы общестроительные. Технические условия. — М. : ФГУП ЦППП, 2004. — 14 с.
19. **Маткаримов, С. Т.** Переработка медных шлаков сульфидированием ее оксидных соединений / С. Т. Маткаримов, А. Х. Сафаров // Молодой ученый. — 2019. — № 17 (255). — С. 32–34. URL: <https://moluch.ru/archive/255/58534/> (дата обращения: 21.01.2022).
20. **Санакулов, К. С.** Переработка шлаков медного производства : монография / К. С. Санакулов, А. С. Хасанов. — Ташкент : ФАН, 2007. — 256 с. uz.denemetr.com/docs/769/index-283253-1.html. ■

Получено 20.02.22

© С. Я. Давыдов, А. М. Амдур,
Р. А. Апакашев, С. А. Федоров, 2022 г.

К. т. н. Ю. К. Непочатов¹ (✉), д. т. н. П. М. Плетнёв², к. т. н. Д. С. Тюлькин¹

¹ АО «НЭВЗ-Керамикс», г. Новосибирск, Россия

² ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет путей сообщения», г. Новосибирск, Россия

³ ФГБОУ ВО «Новосибирский государственный аграрный университет», г. Новосибирск, Россия

УДК 666.3:546.62-31'171]:621.74.04-465

ИЗГОТОВЛЕНИЕ КОРУНДОВЫХ ЛОДОЧЕК И ТИГЛЕЙ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ДЛЯ ПЛАВКИ МЕТАЛЛОВ И АНАЛИЗА МАТЕРИАЛОВ, МЕТОДОМ ЛИТЬЯ

Представлены технологические особенности изготовления корундовых лодочек и тиглей, используемых для плавки металлов и анализа материалов, методом литья водного шликера в гипсовую форму. Показано, что для получения высокоплотной корундовой керамики этим методом необходимо использование водных шликеров с максимальным содержанием глинозема до 80 мас. %. На плотность спеченных изделий существенно влияет исходный размер частиц глинозема в водной суспензии. Для увеличения устойчивости водной суспензии и снижения ее вязкости необходимо использовать диспергирующую добавку. По разработанной технологии получены корундовые высокоплотные и прочные изделия в виде лодочек и тиглей разных конфигурации и габаритов.

Ключевые слова: водный шликер, литье, гипсовая форма, глинозем, корундовая высокоплотная керамика.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время на рынке возросла потребность в высокотемпературных высокоплотных керамических лодочках и тиглях для плавки металлов и анализа порошков при научных исследованиях и разработке новых материалов [1, 2]. Основные требования, предъявляемые к лодочкам и тиглям специального назначения: высокая огнеупорность, химическая инертность и максимальная плотность обожженного керамического материала. Таким требованиям может удовлетворять корундовая керамика с содержанием Al_2O_3 более 99 %. С учетом разнообразия, сложности формы и габаритов востребованных изделий (лодочки и тигли) наиболее рациональной технологией их изготовления является литье водного шликера в гипсовую форму.

Метод литья водного шликера в гипсовую форму широко используется для изготовления разных видов керамических изделий: художественной и бытовой керамики, санитарно-технической продукции [3]. Основные преимущества этой технологии: сравнительно небольшая

стоимость оснастки и оборудования; возможность изготовления изделий разных конфигурации и габаритов; упрощение режимов сушки сырых заготовок по сравнению с горячим литьем из термопластичного шликера [3–7]. Технология предусматривает изготовление гипсовой формы, которая задает внешние габариты будущего изделия. Форма заполняется водной суспензией керамического порошка. Под действием капиллярных сил вода впитывается гипсовой пористой структурой и на поверхности формы происходит образование сырого слоя из керамического порошка, толщина которого увеличивается по мере поглощения воды. Образовавшийся сырой слой содержит некоторое количество воды и первоначально не обладает необходимой прочностью. В процессе естественной сушки происходит удаление излишков воды, заготовка набирает прочность и может быть извлечена из формы для дальнейшей сушки и последующих операций.

Основная сложность применения метода литья в гипсовую форму при формообразовании изделий из технической керамики с высокой плотностью состоит в том, что эта технология была разработана для керамических изделий алюмосиликатного состава. Основным сырьем при составлении шихт в этом случае являются глинистые материалы, которые хорошо затворяются водой. Для получения высокотемпературных керамических изделий необходимо использовать тугоплавкие оксиды с высокой температурой плавления и ис-



Ю. К. Непочатов
E-mail: nuk3d@mail.ru

парения, например оксид алюминия (глинозем). Исходный глинозем не затворяется водой и при смешении с ней образуется суспензия из порошка и воды. Такая взвесь имеет высокую склонность к расслаиванию со временем, требует специальной подготовки суспензии и подбора режимов литья.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для изготовления гипсовых форм (рис. 1) был использован гипс тонкого помола марки Г-10 (ГОСТ 125–2018. Вязущие гипсовые) со сроком схватывания, установленным для нормально твердеющего гипса. Гипс марки Г-10 представляет собой чистый материал из полуводного сульфата кальция $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ β -модификации. При затворении водой полуводный сульфат кальция за счет реакции гидратации превращается в двухводный и выпадает в осадок, образуя твердое тело из сросшихся крупных кристаллов продукта реакции и порового пространства, заполненного водой.

Для получения гипсовой формы с необходимой пористостью необходимо было определить оптимальное водогипсовое соотношение (гипс : вода) для образования пластичного гипсового теста. Это соотношение экспериментально было оценено по результатам конечного показателя (кажущаяся плотность) спеченной керамики. Соотношение вода : гипс варьировалось от 0,65 до 0,35 (мас. %). Результаты эксперимента показаны на рис. 2, из которого следует, что заметного влияния на конечную плотность корундовых изделий пористость гипсовой формы не оказывает. С учетом зависимости прочности гипсового камня, вязкости теста и долговечности форм от соотношения вода : гипс опытным путем для данного вида гипса установлено, что это соотношение должно составлять 0,4–0,5.

В качестве исходного сырья для получения корундовых лодочек и тиглей был использован модифицированный глинозем разной дисперсности фирмы Almatiss марок СТ 800 FG, СТ 1200 SG и СТ 3000 SG. Сравнительные характеристики глиноземов приведены в табл. 1.

Предварительно установлено, что наилучшие результаты по плотности керамики получаются с использованием глинозема марки СТ 3000 SG, поэтому дальнейшие исследования были проведены с его применением. Водную суспензию (шликер) готовили смешением воды и порошка в барабане на валках с соотношением шары : глинозем = 1 : 1 в течение 24 ч, а без шаров (для удаления воздушных пузырьков) в



Рис. 1. Гипсовые формы и отлитые заготовки лодочек

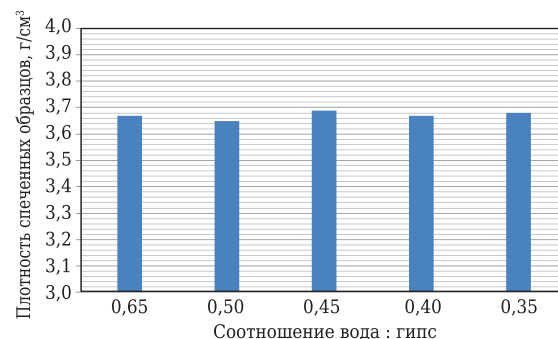


Рис. 2. Зависимость плотности спеченных корундовых образцов от соотношения вода : гипс при формовании образцов

течение 3 ч. Длительность набора сырого изделия в гипсовой форме составляла 10 мин. Сушка сырых заготовок вначале происходила в самой форме в течение 12 ч, а затем после извлечения из нее в естественных условиях в течение 48 ч. Обжиг изделий проводили на воздухе при 1650–1680 °С с выдержкой 2 ч.

Для оценки влияния количества глинозема в водной суспензии на плотность корундовых изделий были приготовлены водные суспензии с содержанием твердого вещества от 50 до 80 мас. %. Увеличение насыщенности суспензии глиноземом положительно влияет на конечную плотность изделий (рис. 3).

Однако при увеличении содержания твердой фазы повышается вязкость суспензии, что может способствовать появлению дефектов при формовании изделий сложной формы. Для устранения этого фактора необходимо применение диспергирующих добавок, которые служат для разделения агломерированных частиц в су-

Таблица 1. Характеристики глиноземов фирмы Almatiss [8]

Марка глинозема	Массовая доля примеси, мас. %, не более					Размер частиц, мкм	
	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	CaO	D ₅₀	D ₉₀
СТ 3000 SG	0,03	0,02	0,08	0,07	0,02	0,5	2,0
СТ 1200 SG	0,05	0,02	0,06	0,07	0,04	1,3	3,2
СТ 800 FG	0,03	0,04	0,15	–	0,06	3,0	–

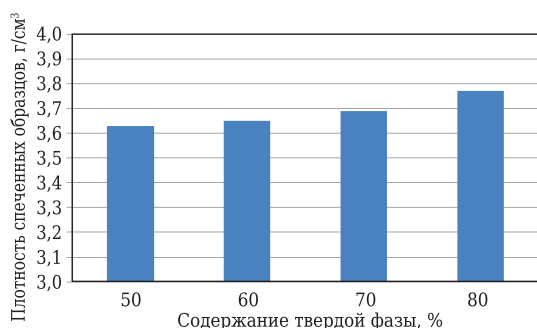


Рис. 3. Зависимость плотности спеченных образцов от содержания глинозема в водной суспензии

спензии путем регулирования межчастичных сил, влияющих на коллоидную стабильность системы. Диспергирующие добавки снижают поверхностное натяжение воды, облегчая тем самым ее проникновение в пространство между керамическими частицами [9].

Наиболее востребованы диспергирующие добавки Darval C, Duramax D3005, Dolapix CE 64 (Германия). В настоящей работе была использована диспергирующая добавка марки Dolapix CE 64.

Влияние размера частиц глинозема на плотность спеченных образцов

На рис. 4 показана зависимость плотности корундовых изделий, изготовленных методом литья в гипсовую форму при одинаковых режимах литья, сушки и обжига, от размеров частиц глинозема и их фракционного соотношения.

Для приготовления водной суспензии с разным размером частиц твердой фазы были использованы глиноземы марок СТ 800 FG, СТ 1200 SG и СТ 3000 SG, а для их фракционного соотношения крупных и мелких частиц была

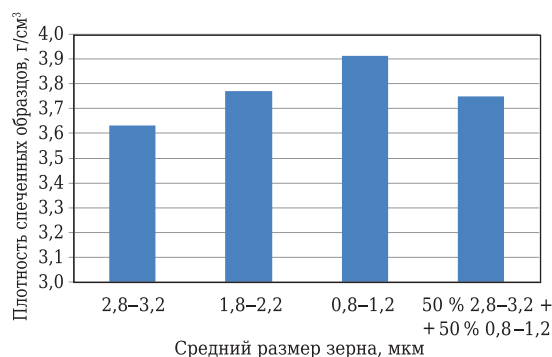


Рис. 4. Зависимость плотности спеченных образцов от размеров частиц глинозема

приготовлена смесь этих марок глиноземов при массовом соотношении 50 : 50.

Исходный размер частиц глинозема существенно влияет на плотность спеченных образцов: с уменьшением размеров частиц плотность изделий заметно возрастает. С применением порошка глинозема с размерами частиц 0,8–1,2 мкм были получены изделия с высокой кажущейся плотностью (3,92 г/см³) при теоретической плотности 3,96 г/см³. Использование фракционного соотношения частиц порошка не дало положительных результатов.

Спеченные изделия, полученные на основе мелкозернистого глинозема, имели нулевое водопоглощение и, по визуальной оценке, в растворе капиллярного красителя не окрашивались, сохраняя белый цвет. Это указывало на то, что обожженный керамический материал достиг вакуум-плотного состояния. Физико-технические характеристики и микроструктура полученного керамического материала с применением разных марок глинозема приведены в табл. 2 и показаны на рис. 5.

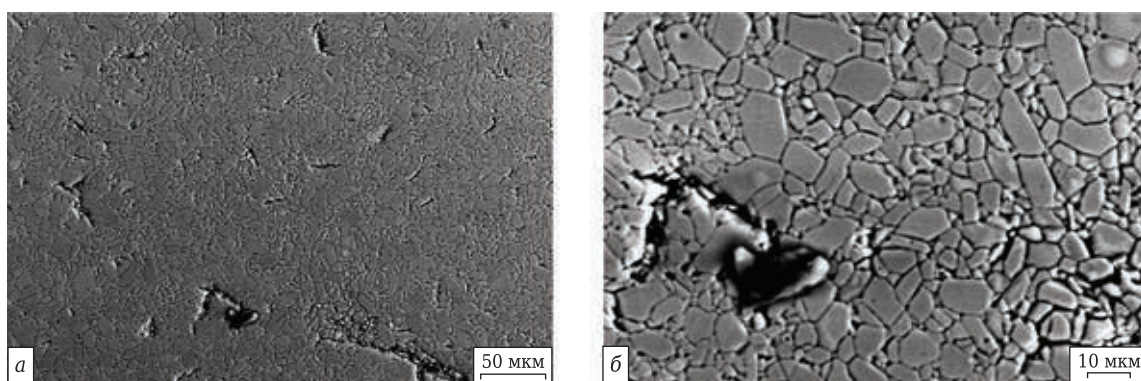


Рис. 5. Микроструктура корундовых образцов (глинозем марки СТ 3000 SG), полученных методом литья в гипсовую форму: а — 300; б — 1000

Таблица 2. Физико-технические характеристики корундовых образцов, полученных методом литья в гипсовую форму

Марка глинозема	Кажущаяся плотность, г/см³	Водопоглощение, %	Пористость, %	Микротвердость, ГПа	Модуль упругости, ГПа
СТ 800 FG	3,90	0,02	0,4	15,90	405
СТ 1200 SG	3,92	0,02	0,3	16,10	408
СТ 3000 SG	3,93	0,01	0,2	16,94	425

Микроструктура корундовых образцов сложена из плотноупакованных зерен корунда. Зерна размерами от 3 до 10 мкм имеют в основном неправильную форму. Распределение зерен разного размера хаотично. Имеются области с небольшим размером зерен, между которыми наблюдаются крупные зерна корунда призматической формы. Изготовленные корундовые высокоплотные изделия в виде тиглей и лодочек, полученные методом литья в гипсовую форму, показаны на рис. 6.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для получения высокоплотной корундовой керамики методом литья в гипсовую форму необходимо использование водных шликеров с максимальным содержанием глинозема — до 80 мас. %. Для обеспечения устойчивости системы и снижения ее вязкости следует применять диспергирующую добавку марки Dolapix CE 64. На плотность спеченных изделий существенно влияет исходный размер частиц глинозема в водной суспензии. Глинозем марки СТ 3000 SG с размерами частиц 0,8–1,2 мкм обеспечивает обожженным изделиям вакуум-плотное состоя-



Рис. 6. Корундовые тигли и лодочки, полученные методом литья в гипсовую форму

ние. По разработанной технологии — методом литья водного шликера на основе глинозема с содержанием Al_2O_3 более 99,5 % в гипсовую форму были получены высокоплотные ($3,90\text{--}3,92\text{ г/см}^3$) прочные изделия в виде лодочек и тиглей разной формы и габаритов.

Библиографический список

1. Электронный ресурс : technologiya.ru АО «ОНПП «Технология» имени А. Г. Ромашина». Каталог продукции. Тигли для термического анализа, 2022.
2. Электронный ресурс : metallolome.ru «Вакуумная индукционная плавка в металлургии», 2022.
3. Добровольский, А. Г. Шликерное литье / А. Г. Добровольский. — М. : Металлургия, 1977. — 240 с.
4. Тонкая техническая керамика ; под ред. Х. Янагида. — М. : Металлургия, 1986. — 276 с.
5. Гаршин, А. П. Материаловедение. Техническая керамика в машиностроении ; 2-е изд., испр. и доп. / А. П. Гаршин. — М. : Юрайт, 2020. — 296 с.
6. Пат. 2191688 Российская Федерация. Устройство для формования керамических изделий из водных шликеров / Суздальцев Е. И. — заявл. 31.05.2000 ; опубл. 27.03.2002, Бюл. № 9.
7. Пат. 2248271 Российская Федерация. Устройство для формования сложнопрофильных керамических изделий из водных шликеров / Суздальцев Е. И., Харитонов Д. В. и др. ; заявл. 14.07.03 ; опубл. 20.03.05, Бюл. № 8.
8. Плетнев, П. М. Корундовая бронекерамика с радиопоглощающим покрытием : монография / П. М. Плетнев, Ю. К. Непочатов, А. А. Богаев, Е. В. Маликова. — Новосибирск : Изд-во СГУПСа, 2018. — 148 с.
9. Пат. 1663916 Российская Федерация. Диспергатор керамического шликера для корундовой керамики / Бочаров В. В., Лисогорский М. В., Лысогор Н. А., Харченко А. В., Горошков О. В., Воронин Ю. Л. ; заявл. 01.03.88 ; опубл. 23.10.92, Бюл. № 39. ■

Получено 10.02.22

© Ю. К. Непочатов, П. М. Плетнёв,
Д. С. Тюлькин, 2022 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



Metal + Metallurgy China (M+M China) 2022 —
международная выставка металлургического,
литейного и металлообрабатывающего оборудования

METAL + METALLURGY CHINA

18–21 мая 2022 г.
Китай, Шанхай, Shanghai New
International Expo Centre (SNIEC)

www.mm-china.com/en/

УДК 536.75:621.928.6

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ЭНТРОПИИ ДЛЯ КРИТИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ ДВУХФАЗНЫХ ПОТОКОВ

Понятие энтропии является ключевым при анализе свойств массовых систем. Это понятие вначале было сформулировано в термодинамике, затем перенесено в газовые системы. В предыдущей статье автора удалось сформулировать понятие энтропии для двухфазных потоков. Анализ свойств такой энтропии позволил сформулировать условия инвариантности поведения частиц узкого класса крупности в условиях двухфазного течения. Кроме того, анализ выявил универсальный безразмерный параметр аффинизации кривых разделения, что позволяет управлять процессом разделения сыпучих материалов на фракции по крупности и плотности. Использование этого параметра позволит решить ряд проблемных задач для конкретных технологических процессов.

Ключевые слова: энтропия, двухфазные потоки, аффинизация кривых разделения, хаотизирующий фактор.

ВВЕДЕНИЕ

При скоростях вертикального потока, обеспечивающих подъем всей твердой фазы вверх, реализуется так называемый транспортный режим. Скорость его ограничена снизу величиной, при которой даже самые крупные частицы не выпадают против течения. Минимальное значение этой скорости называют критической скоростью пневмо- или гидротранспорта в зависимости от того, какая непрерывная среда используется при этом: вода или воздух.

В технике находит применение и противоположный режим двухфазного течения, при котором образуется так называемый «падающий слой». В этом режиме все твердые частицы выпадают против течения среды. Для этого случая скорость потока ограничена сверху.

Та максимальная скорость, при которой даже самые мелкие частицы твердой фазы не транспортируются потоком, называется критической для падающего слоя. Частным случаем падающего слоя является так называемый неподвижный слой, при котором твердый материал лежит на решетке и продувается снизу вверх. Многие технологические процессы (например, сепарация, обогащение полезных ископаемых, кипящий слой) проводятся в диапазоне течений внутри критического режима, когда часть частиц

поднимается с потоком, а другая часть таких же частиц выпадает против течения. Эти течения отличаются исключительной сложностью, поскольку они сопровождаются массой случайных факторов, таких как неравномерность полей скоростей и концентраций, взаимодействие частиц между собой и со стенками канала, неправильная форма частиц, турбулентность потока и т. п. Анализ таких систем невозможен на базе классических методов. Для критических потоков удалось определить дефиниции таких параметров, как энтропия, хаотизирующий фактор и потенциальное извлечение [1]. Воспользуемся основными определениями, указанными в предыдущих публикациях.

Энтропия

$$H = \ln \varphi, \quad (1)$$

где φ — число состояний системы.

Под системой понимается наиболее вероятное распределение совокупности всех частиц в обоих направлениях: с потоком и против потока. Число состояний системы определяется зависимостью $\varphi = 2^N$, где N — число частиц в системе.

В общем случае для критических режимов для узкого класса крупности энтропия равна

$$H = N \ln 2 - \frac{2z^2}{N}, \quad (2)$$

где N — число частиц; z — фактор извлечения при конкретном распределении узкого класса в оба выхода.

Потенциальное извлечение

$$l = -2zgdm, \quad (3)$$

где g — ускорение свободного падения; d — диаметр частицы; m — масса частицы.



Евгений Барский

E-mail: eugene@jce.ac.il

Хаотизирующий фактор χ определяется из соотношения

$$\frac{\partial H}{\partial I} = \frac{1}{\chi}, \quad (4)$$

$$\chi = w^2 m_0,$$

где w — скорость потока среды; m_0 — масса среды в объеме частицы.

ЭНТРОПИЯ СМЕШЕНИЯ

Считается, что энтропия возрастает при эволюции системы к равновесию и достигает максимума при достижении системой равновесия. Для системы из двух узких классов крупности при постоянстве хаотизирующего фактора достигаемое равновесие не означает стационарности. Всевозможные возмущения в двухфазном потоке могут нарушать это равновесие, т. е. уменьшать энтропию. Однако система постоянно будет возвращаться в наиболее вероятное состояние с максимальной энтропией. Для системы из двух узких классов крупности количество состояний первой системы равно φ_1 и каждое из них может реализоваться одновременно с любым из допустимых состояний второй системы φ_2 . Таким образом, объединенная система будет иметь количество состояний, равное $\varphi = \varphi_1 \cdot \varphi_2$.

Энтропия объединенной системы:

$$H = \ln \varphi = \ln \varphi_1 + \ln \varphi_2.$$

Это больше, чем $\ln(\varphi_1 + \varphi_2)$, т. е.

$$H_{\Sigma} > H_1 + H_2. \quad (5)$$

Чтобы почувствовать сложность и утонченность понятия энтропии, приведем следующий пример. Предположим, что в двух одинаковых объемах потока в каждом имеется одинаковое число частиц N . Если частицы одной системы хоть чем-то отличаются от частиц другой системы (например, размером или даже цветом), то при объединении этих систем общая энтропия возрастает.

Внутри каждой системы все частицы одинаковы, поэтому энтропия их составит

$$H = k \cdot \ln p = k \cdot \ln 1 = 0.$$

Общая вероятность смеси составит

$$p = \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! N_2!}. \quad (6)$$

Раскроем выражение (6) по формуле Стирлинга

$$\ln N! \approx N \cdot \ln n - N.$$

С учетом этого из выражения (6) получим

$$\begin{aligned} \Delta H &= k[(N_1 + N_2) \cdot \ln(N_1 + N_2) - (N_1 + N_2) - \\ &- N_1 \cdot \ln N_1 + N_1 - N_2 \cdot \ln N_2 + N_2] = \\ &= k\{N_1[\ln(N_1 + N_2) - \ln N_1] + N_2[\ln(N_1 + N_2) - \ln N_2]\}. \end{aligned}$$

Если принять, что $N_1 = N_2$, то

$$\Delta H = 2N \cdot \ln 2. \quad (7)$$

Это величина прироста энтропии.

Если же в обеих системах будут одинаковые неразличимые частицы, то прироста энтропии не будет. Просто $2N$ одинаковых частиц займут $2V$ объема.

ЭНТРОПИЯ — ХАРАКТЕРИСТИКА НЕОБРАТИМОСТИ ПРОЦЕССА

Из предыдущего следует, что сумма изменений энтропии системы не может убывать. Поэтому если определена энтропия начального состояния H_0 , то энтропия произвольного состояния составит

$$H_t = H_0 + \int_0^t \frac{dI}{d\chi}. \quad (8)$$

Различие бесконечно малых величин dI и $d\chi$ состоит в том, что dI — это бесконечно малая разность по сравнению с большим числом N , а $d\chi$ — бесконечно малое количество.

Обычно массовые процессы в своей основе необратимы, хотя это не очевидно. Это относится как к теплопередаче, так и к критическим режимам двухфазных течений.

Необратимость процесса можно выразить соотношением

$$dH \geq \frac{dI}{\chi}. \quad (9)$$

Необратимые процессы описываются при помощи массовых сил и массовых потоков. При этом последние возникают как следствие действия массовых сил. В этом плане изменение энтропии можно представить в виде

$$dH = F \cdot dX, \quad (10)$$

где F — некоторая сила, определяющая направление процесса как разность температур в термодинамике или как градиент концентраций в диффузии; X — поток, определяемый изменениями, происходящими в N или в I .

Массовая сила при этом является функцией массовых переменных. При этом изменение энтропии складывается как сумма всех изменений, вызванных необратимыми потоками dx_k , что позволяет обобщить:

$$dH = \sum_k F_k dx_k \geq 0, \quad (11)$$

или

$$\frac{dH}{dt} = \sum_k F_k \frac{dx_k}{dt} \geq 0. \quad (12)$$

Такая формулировка имеет еще один важный аспект: она применима не только ко всей системе, но и ко всем ее подсистемам. Поэтому в анализе можно рассматривать только один

узкий класс крупности частиц, а затем переносить полученные результаты на другие классы.

Соотношение основных статистических параметров

Чтобы записать энтропию в виде $H = f(N, I)$, воспользуемся выражениями (2) и (3). Возведем обе части выражения (3) в квадрат и определим выражение для z^2 :

$$z^2 = \frac{I^2}{4(gdm)^2}. \quad (13)$$

Это выражение подставим в выражение (2):

$$H(N, I) = N \cdot \ln 2 - \frac{I^2}{2(gdm)^2 N}. \quad (14)$$

Из соотношения (4) следует:

$$\frac{1}{\chi} = \frac{\partial H}{\partial I} = -\frac{I}{(gdm)^2 N}. \quad (15)$$

Отсюда

$$I = -\frac{N(gdm)^2}{\chi}. \quad (16)$$

Если выражение (16) подставить в выражение (14), получится зависимость

$$H(N, I) = N \cdot \ln 2 - \frac{N(gdm)^2}{2\chi^2}. \quad (17)$$

Из выражения (16) и зависимости (17) следует, что при увеличении хаотизирующего фактора потенциальное извлечение и энтропия возрастают, что соответствует физике процесса. Если сопоставить выражения для потенциального извлечения (3) и (16), можно получить

$$-2zmgd = -\frac{N(gdm)^2}{\chi}.$$

Отсюда

$$\frac{2z}{N} = \frac{gdm}{\chi} = \frac{gdm}{w^2 m_0} = \frac{gd(\rho - \rho_0)}{w^2 \rho}. \quad (18)$$

Здесь получается связь между параметром распределения (извлечения) частиц и некоторым безразмерным комплексом B :

$$B = \frac{gd(\rho - \rho_0)}{w^2 \rho_0}. \quad (19)$$

Как оказалось, этот комплекс имеет универсальный характер для критических режимов двухфазных течений, что подтверждено экспериментально.

На многоступенчатом классификаторе (рис. 1), состоящем из семи ступеней, при подаче материала на вторую ступень при сепарации по крупности гипсового щебня получаются кривые разделения (рис. 2):

$$F_f(x) = \frac{r_f}{r_s} \cdot 100 \%, \quad (20)$$

где $F_f(x)$ — фракционное извлечение узкого класса крупности в мелкий продукт (верхний выход), %; r_f — содержание узкого класса в мелком продукте, %; r_s — содержание этого же класса в исходном питании, %.

Кривые разделения показывают зависимость извлечения разных классов полифракционной смеси от скорости восходящего потока.

На этом же аппарате проведено разделение различных сыпучих материалов с разной плотностью и гранулометрическим составом: полихлорвинил ($\rho = 1070 \text{ кг/м}^3$), калийная соль ($\rho = 1980 \text{ кг/м}^3$), гипсовый щебень ($\rho = 2200 \text{ кг/м}^3$), молотый кварцит ($\rho = 2675 \text{ кг/м}^3$), цементный клинкер грубого помола ($\rho = 3170 \text{ кг/м}^3$), магнитный железняк ($\rho = 4350 \text{ кг/м}^3$), гранулированный сплав ($\rho = 6210 \text{ кг/м}^3$), тяжелый сплав ($\rho = 8650 \text{ кг/м}^3$).

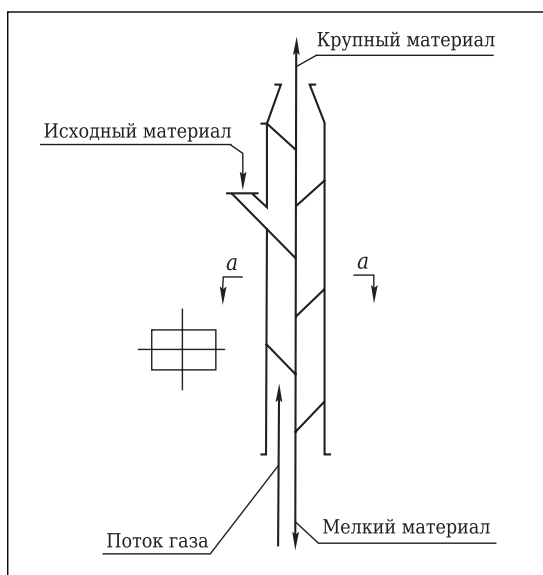


Рис. 1. Схема многоступенчатого сепаратора с пересыпными полками

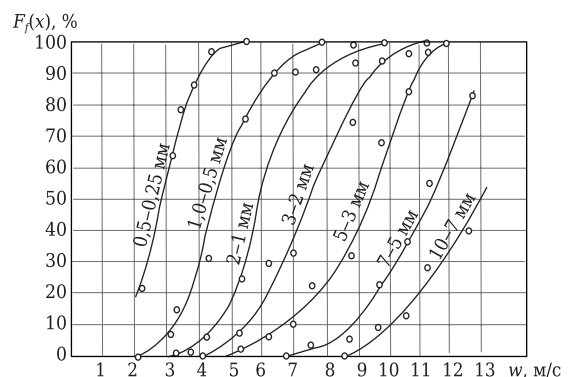


Рис. 2. Зависимость фракционного извлечения разных классов крупности от скорости потока w ($z = 4$; $i = 1$)

При сведении результатов этих опытов в один график (рис. 3) оказалось, что параметр B является параметром аффинизации кривых разделения. Это имеет принципиальное значение для понимания процессов классификации сыпучих материалов, их расчета и прогнозирования получаемых продуктов, а также для конструирования аппаратов с максимальной эффективностью для конкретных технологических процессов.

Вернемся к зависимости (17). Если эту же систему частиц можно рассматривать в другом поле (центробежном, электрическом, магнитном, ультразвуковом и т. д.), то при сохранении значения энтропии для них можно записать:

$$N \cdot \ln 2 - \frac{N(gdm)^2}{2\chi_1^2} = N \cdot \ln 2 - \frac{N(gdm)^2}{2\chi_2^2}.$$

Отсюда следует:

$$\frac{g^2}{a^2} = \frac{\chi_1^2}{\chi_2^2}, \text{ или } \frac{g}{a} = \frac{\chi_1}{\chi_2},$$

где a — ускорение поля другой природы.

Таким образом, полученные зависимости имеют универсальный характер для всех мыслимых видов двухфазных течений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Показано, что в процессе критических режимов двухфазных потоков без специальных усилий энтропия твердой фазы возрастает до своего максимального значения в конкретных условиях.

2. С учетом этого свойства энтропии двухфазное течение в критических условиях является необратимым процессом.

3. Анализ двухфазного критического течения с позиций статистического подхода позво-

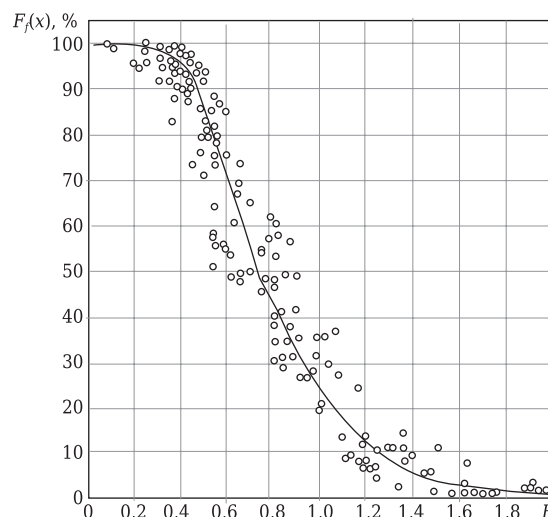


Рис. 3. Универсальная зависимость $F_f(x) = f(B)$ при разделении материалов разной крупности

ляет определить универсальный безразмерный критерий аффинизации кривых разделения.

Библиографический список

1. Barsky, E. Entropy of complex processes and systems / E. Barsky. — Elsevier, 2021.
2. Prigogine, I. Order out chaos / I. Prigogine, I. Stengers. — Moscow, URSS, 2005.
3. Barsky, E. Cascade separation of powders / E. Barsky, M. Barsky. — Cambridge : Cambridge International Science Publishing, 2006.
4. Kittel, C. Thermal physics / C. Kittel. — New York : John Wiley and Sons, Inc., 1977. ■

Получено 10.10.21
© Евгений Барский, 2022 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ




www.expocentr.ru

21–23 июня 2022 г.

ЛИТМАШ. РОССИЯ-2022

Международная выставка машин, оборудования, технологий и продукции металлургической промышленности

ОРГАНИЗАТОРЫ:

- «МЕССЕ ДЮССЕЛЬДОРФ ГМБХ» (ГЕРМАНИЯ)
- ООО «МЕССЕ ДЮССЕЛЬДОРФ МОСКВА» (РОССИЯ)
- ООО «МЕТАЛЛ-ЭКСПО» (РОССИЯ)

К. т. н. М. А. Трубицын¹ (✉), к. т. н. Н. А. Воловичева¹ (✉),
к. х. н. Л. В. Фурда¹, В. И. Кузин², к. т. н. Р. В. Зубащенко²

¹ ФГАОУ ВО «Белгородский государственный национальный
исследовательский университет», Белгород, Россия

² ЗАО «ПКФ «НК», г. Старый Оскол, Россия

УДК 546.62-31'171:54.05

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПОЛУЧЕНИЯ АКТИВИРОВАННОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ. Часть 1. Методы получения реактивного глинозема

Рассмотрены свойства, методы получения и области применения тонкодисперсного активированного α -оксида алюминия. Представлена информация о зарубежных и отечественных производителях реактивного глинозема, применяемого в производстве изделий технической керамики и низкоцементных огнеупорных литейных масс. Приведены характеристики реактивных глиноземов, выпускаемых различными компаниями.

Ключевые слова: реактивный глинозем, диспергация, гранулометрический состав, медианный размер частиц D_{50} , низкоцементные огнеупорные литейные массы.

ВВЕДЕНИЕ

Оксид алюминия может находиться в разных кристаллических модификациях, наиболее термодинамически стабильной является α -оксид алюминия. Эта модификация Al_2O_3 встречается в форме кристаллов минерала корунда в тригональной сингонии. Кристаллическая решетка корунда состоит из трехвалентных ионов алюминия и двухвалентных ионов кислорода. Ионы кислорода образуют почти гексагональную плотноупакованную структуру с ионами алюминия, заполняющими две трети октаэдрических промежутков [1].

Основные характеристики $\alpha-Al_2O_3$: молекулярная масса 101,96 г/моль; плотность 3,99 г/см³; температура плавления 2054 °С; предел прочности при изгибе 282 МПа, при сжатии 2550–3100 МПа; модуль упругости 365–393 ГПа; трещиностойкость 3,3–5,0 МПа; твердость по шкале Мооса 9; ТКЛР 7,1–8,3 ppm/К; теплопроводность 36–39 Вт/(м·К); удельное объемное электросопротивление 1012–1018 Ом·см; относительная диэлектрическая проницаемость 8–11,1 [2–4].

Благодаря своим превосходным физико-механическим свойствам и биосовместимости $\alpha-Al_2O_3$ широко используется для получения им-

плантов, искусственных суставов и микроскальпелей, а также высококачественной оптической керамики, монокристаллического алюмоитриевого граната и лейкосапфира. Последний служит исходным материалом при производстве светодиодов, подложек микросхем и лазерных диодов. Одним из ключевых продуктов на рынке α -глинозема является оксид алюминия высокой чистоты (high purity alumina). Основное его назначение — производство монокристаллического корунда, который, в свою очередь, применяется во многих областях гражданской и военной техники. В частности, используется в производстве износостойких стекол для авиа- и ракетостроения, для изготовления химически- и температуростойких конструктивных элементов [5, 6].

Важной областью применения α -глинозема было и остается производство технической и специальной корундовой керамики. Показано [7–9], что снижение температуры спекания при получении плотной корундовой керамики может быть достигнуто за счет увеличения дисперсности частиц исходного порошка, повышения энергии кристаллической решетки, а также при введении модифицирующих добавок. С повышением дисперсности увеличивается площадь контакта частиц, возрастает их суммарная поверхностная энергия. Максимальный размер частиц, способных к активному спеканию, должен быть не более 5 мкм [10]. Наиболее предпочтительным является размер менее 1 мкм. Согласно [9] только при размерах частиц менее 1 мкм поверхностной энергии достаточно для максимального уплотнения материала при температуре обжига



М. А. Трубицын
E-mail: troubitsin@bsu.edu.ru

Н. А. Воловичева
E-mail: volovicheva@bsu.edu.ru

1650–1750 °С. Были сформулированы следующие требования к порошкам, используемым для изготовления высококачественной корундовой керамики [8–11]: диапазон дисперсности частиц от 0,5 до 2 мкм, узкое распределение частиц по размерам и сферическая форма частиц, стабильность гранулометрического состава.

Вышеизложенное стало основанием для разработки, организации производства и широкого применения высокодисперсных активированных порошков из α -глиноземов. В общепринятой англоязычной терминологии название этого продукта — reactive alumina (реактивный глинозем). В реактивном глиноземе материал диспергирован до размера первичных кристаллов (0,5–2 мкм), а значительная доля частиц имеет субмикронный размер, т. е. менее 1 мкм (20–90 %). Такие порошки реактивны в том смысле, что они легко спекаются до максимальной плотности при температурах на 100–200 °С ниже, чем грубодисперсные порошки. Структурная и поверхностная активность реактивных глиноземов определяется дефектностью кристаллического строения, размером и формой частиц, что обуславливает уменьшение энергии активации спекания [12, 13].

В числе ведущих зарубежных компаний, производящих корундовую керамику, а также реактивные глиноземы, следует отметить: Martinswerk GmbH (Германия), KT Refractories и Alberox/Morgan Advanced Ceramics (США), CTI — Ceramica Technica Industria (Франция), Sumitomo Chemical (Япония) и др. Среди российских производителей аналогичной продукции можно выделить НПП «Экон» — занимается подготовкой дисперсных порошков и выпуском на их основе вакуум-плотной корундовой керамики и АО «Поликор» — производит порошки из α -глинозема ($D_{90} < 3$ мкм) для изготовления конструкционной керамики [14–16]. Некоторые характеристики реактивных глиноземов для производства корундовой керамики приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, коммерческий реактивный глинозем для корундовой керамики отличается высоким содержанием субмикронных частиц (< 1 мкм). Субмикронные активированные глиноземистые порошки обеспечивают необхо-

димую совокупность технологических и физико-механических свойств разных видов плотной корундовой керамики. Были получены образцы корундовой керамики [17], в которых в качестве реактивного глинозема успешно использовали субмикронные порошки марки MARTOXID MR70 (компания Martinswerk GmbH) с размерами частиц 0,2–0,8 мкм. Изделия получали методом шликерного литья в гипсовые формы с последующей сушкой отливок и их обжигом при 1580 °С. Влажность и относительная вязкость шликера составляла 20, 25, 30 % и 1,8, 1,9 и 3,0 °Е соответственно. Полученные изделия характеризовались практически нулевой открытой пористостью $P_{отк}$ и кажущейся плотностью $\rho_{каж}$, близкой к теоретической (3,9 г/см³).

Использование ультрадисперсных глиноземов марок A16 SG и A1000 SG (Almatis GmbH) в сочетании с добавкой дефлокулянтов на основе карбоновой кислоты после обжига при 1580 °С позволило получить особоплотную корундовую керамику с $\rho_{каж} \sim 3,9$ г/см³ и $P_{отк} = 0,8$ % [18]. На основе реактивных глиноземов этой же компании получены корундовые сложнофасонные изделия методом литья под давлением [19]. После обжига в электропечи при 1600 °С образцы, изготовленные на основе порошкового глинозема марки ST 1200 SG, имели следующие характеристики: кажущаяся плотность 3,83 г/см³, пористость 3,82 %, предел прочности при сжатии (1030±25) МПа.

Согласно [21–23] порошки реактивного глинозема оказались также весьма эффективными в технологии низкоцементных огнеупорных литейных масс нового поколения. Первым этапом создания таких огнеупорных композитов стала разработка в 70–80-х годах прошлого века низкоцементных литейных масс (LCC — low cement castable), в которых значительная доля кальцийалюминатного цемента заменена на дисперсную матрицу (размер частиц < 45 мкм), которая включала также субмикронные частицы (0,5–1 мкм). Такие дисперсные продукты заполняли пустоты между более крупными зернами, что обеспечивало снижение количества технологической воды затворения при сохранении необходимой подвижности. Основной

Таблица 1. Реактивный глинозем для производства корундовой керамики, выпускаемый разными производителями

Марка / производитель	Массовая доля, %, не более (на прокаленное вещество)			Распределение частиц по размерам, мкм		Удельная поверхность, м ² /г, не менее
	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	D ₅₀	D ₉₀	
Martoxide MR-70 / Martinswerk GmbH	0,08	0,02	0,10	Не более 0,8	Не более 3,0	6,0
Martoxide MZS-1 / Martinswerk GmbH	0,06	0,03	0,10	» » 1,9	» » 5,0	2,5
B1L-4D / KT Refractories	0,18	0,01	0,05	3,0	–	–
B3M-12D / KT Refractories	0,20	0,20	0,30	Не более 1,5	–	–
KC 501 / Sumitomo Chemical	0,02	0,01	0,45	» » 1,5	–	2,0
Марка К / АО «Поликор»	0,30	0,05	0,20	–	3,0	5,5–7,5
Марка К1 / АО «Поликор»	0,30	0,04	0,20	–	3,0	5,5–7,5

дизайн подобных низкоцементных масс заложен в патенте компании Alcoa (Almatis) DE 4125511C2 «Feuerfeste Gießmasse» в 1991 г. [24].

На начальных этапах развития технологии низкоцементных литейных масс в качестве ультрадисперсного компонента матрицы применяли микрокремнезем. Однако результаты последних исследований показали, что введение микрокремнезема в матричные системы в ряде случаев негативно влияет на термомеханические свойства теплотехнических композиционных материалов [25, 26]. Это особенно актуально при изготовлении футеровки ответственного назначения, подверженной воздействию эрозии и механических нагрузок при высоких температурах.

Для устранения этого недостатка в состав низкоцементных огнеупорных масс вместо микрокремнезема начали вводить дисперсный α -глинозем. Первоначально использовали среднекристаллический кальцинированный оксид алюминия, измельченный до размера частиц менее 45 мкм (325 меш). Авторами настоящей статьи изучены некоторые физико-химические характеристики кальцинированного глинозема марки СТ 9 FC (компания Almatis, Германия). На рис. 1 показаны интегральная кривая и гистограмма распределения частиц по размерам образца этого глинозема. Образец характеризуется бимодальным распределением частиц с

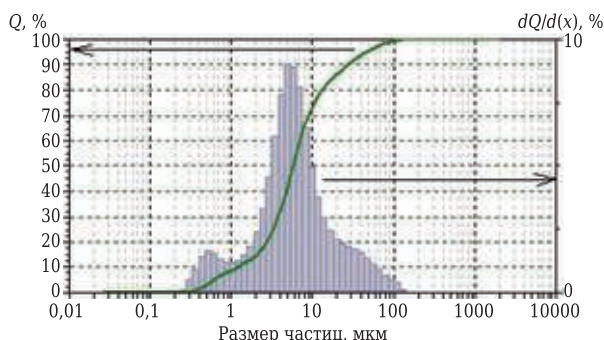


Рис. 1. Интегральная кривая и гистограмма распределения частиц по размерам кальцинированного глинозема СТ 9 FC

максимумами в областях 0,4 и 4 мкм. Медианный размер частиц D_{50} составляет 5,73 мкм, размер частиц фракции D_{90} достигает 27 мкм. Как следствие, частицы этого материала имеют невысокую удельную поверхность, равную 0,34 м²/г.

На рис. 2 показаны СЭМ-снимки исследуемого кальцинированного глинозема. Видно, что в кальцинированном глиноземе СТ 9 FC присутствуют как отдельные частицы, так и пористые агломераты, сложенные первичными кристаллами Al_2O_3 размерами от 0,5 до 6 мкм. Наличие избыточной пористости в кальцинированных глиноземах ведет к увеличению доли поглощенной технологической воды затворения, что, в свою очередь, ухудшает текучесть литейных композиций. Вместе с тем в технологии низкоцементных литейных огнеупорных масс нового поколения важнейшей задачей является обеспечение требуемых реотехнологических характеристик при минимальном содержании воды.

В современных технологических решениях в составе низкоцементных литейных композитов сегодня широко используют высокодисперсный активированный α - Al_2O_3 с преобладающим размером частиц 1–2 мкм и содержанием субмикронной фракции до 30 %.

В настоящее время ведущими мировыми производителями тонкодисперсного активированного оксида алюминия для низкоцементных литейных масс являются транснациональные компании Almatis и Nabaltec. Они производят ряд реактивных глиноземов с разным типом распределения минеральных частиц [27, 28]. Среди российских крупнотоннажных производителей реактивного глинозема — Боровичский комбинат огнеупоров (БКО) [29]. В табл. 2 представлена сравнительная характеристика реактивных глиноземов разных производителей.

Представленная продукция отечественного и зарубежного производства, как правило, характеризуется D_{50} менее 3,0 мкм.

В соответствии с гранулометрическим составом реактивные глиноземы можно разделить на две группы, характеризующиеся мономодальным

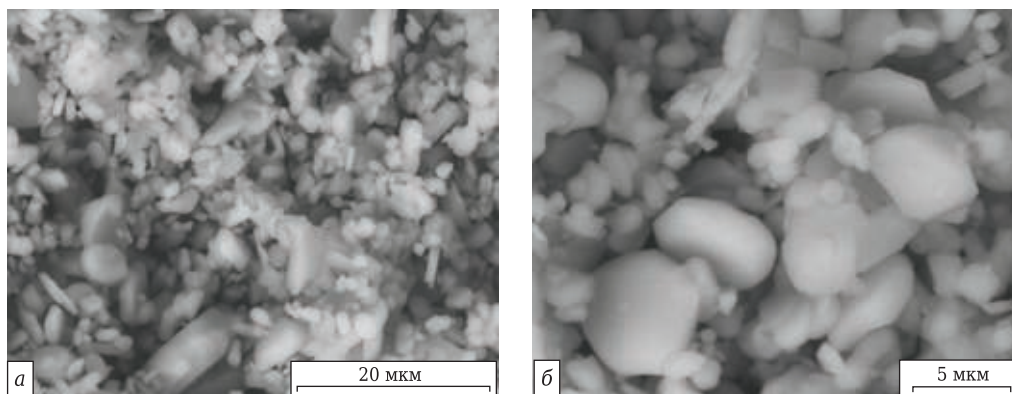


Рис. 2. СЭМ-снимки кальцинированного глинозема СТ 9 FC

Таблица 2. Характеристики некоторых марок реактивных глиноземов, выпускаемых разными производителями

Марка / производитель	Массовая доля, %, не более (на прокаленное вещество)			Распределение частиц по размерам, мкм		Удельная поверхность, м ² /г, не менее
	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	D ₅₀	D ₉₀	
ГРТ по ТУ 14-194-280-07 с изм. № 1 / АО БКО	0,05	0,1	0,35	2,5	7,5	0,85
СТС-20 (мономодальный) / Almatiss	0,03	0,03	0,12	1,8	4,5	2,1
СТС-22 (бимодальный) / Almatiss	0,03	0,03	0,12	1,9	5,8	2,7
NO-625 10 (мономодальный) / Nabaltec	0,03	0,03	0,12	2,5	7,5	1,6
NO-615 30 (бимодальный) / Nabaltec	0,05	0,03	0,2	2,0	4,6	5,0

или мультимодальным распределением частиц. Под мультимодальностью понимается характеристика, имеющая более одного максимума на гистограмме распределения частиц по размерам. В качестве примера на рис. 3 показаны полученные авторами настоящей статьи интегральные кривые и гистограммы распределения частиц по размерам двух образцов реактивных глиноземов разных производителей. Для образца реактивного глинозема марки ГРТ (см. рис. 3, а) характерно мономодальное распределение частиц с максимумом 0,4 мкм. Материал характеризуется D₅₀, равным 2,5 мкм. Содержание субмикронной фракции (≤ 1 мкм) порядка 21 %, удельная поверхность частиц материала 1,1 м²/г. Зерновое распределение в образце реактивного глинозема марки СТС-22 (см. рис. 3, б) имеет выраженный бимодальный характер с максимумами 0,4 и 3,0 мкм соответственно; D₅₀ равен 2,2 мкм, содержание субмикронной фракции достигает 30 %. Довольно высокая доля субмикронной фракции определяет развитую удельную поверхность частиц материала, которая составляет 2,3 м²/г.

На рис. 4 показаны полученные авторами СЭМ-снимки образца реактивного глинозема СТС-22. На них хорошо видны отдельные кристаллиты размерами от долей до 3–4 мкм, формирующие бимодальный характер гранулометрического состава образца. Следует отметить форму дисперсных частиц α-Al₂O₃, составляющих готовый продукт после измельчения. Кристаллиты реактивного оксида алюминия имеют округлую изометричную форму; характерно отсутствие сколов и трещин.

Значительное улучшение зернового распределения может быть достигнуто оптимизацией упаковки частиц за счет использования бимодальных реактивных оксидов алюминия. Это способствует снижению водопотребления и улучшению технологических литейных характеристик, что демонстрирует преимущество бимодальных оксидов алюминия по сравнению с мономодальными. Саморастекающиеся литей-

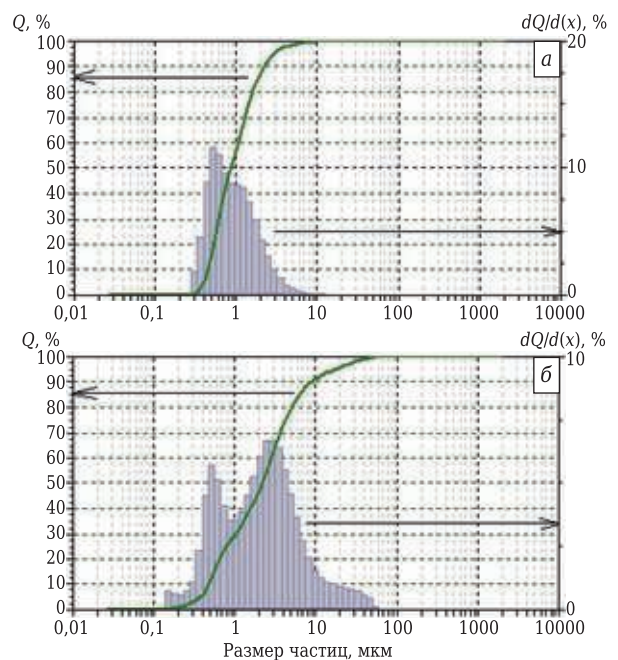


Рис. 3. Интегральная кривая и гистограмма распределения частиц по размерам реактивного глинозема ГРТ (а) и СТС-22 (б)

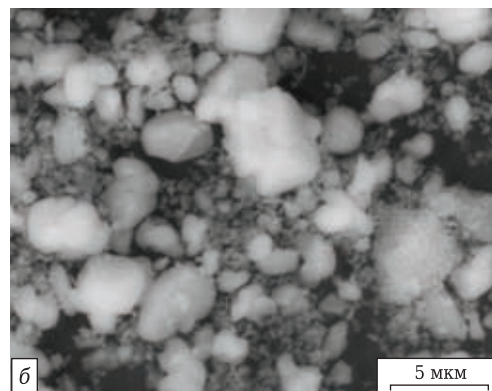
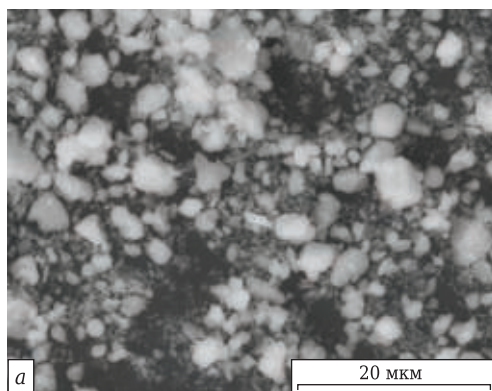


Рис. 4. СЭМ-снимки реактивного глинозема СТС-22

ные массы требуют более значительного количества высокодисперсных частиц в матричной системе, чем вибролитейные. Это достигается путем увеличения доли реактивного глинозема. Тонкоизмельченный (< 20 мкм) табулярный оксид алюминия со средним размером частиц около 3,5 мкм и полифракционным распределением может успешно использоваться в сочетании с би- или мультимодальным реактивным оксидом алюминия для дальнейшей оптимизации упаковки тонких частиц в матрице.

Роль гранулометрического состава матричной составляющей в низкоцементных литейных массах рассмотрена в статье [30], авторы которой исследовали влияние гранулометрического состава матриц, включающих комбинацию дисперсного кальцинированного и реактивного глинозема, на реологические свойства литейных композитов. Показано, что для регулирования реологических свойств таких масс следует учитывать не только D_{50} , но и полное распределение частиц по фракциям. Бимодальный реактивный глинозем был получен путем совместного сухого помола в шаровой мельнице периодического действия двух оксидов алюминия с размерами монокристаллов 2 и 0,5 мкм соответственно. Выявлено, что использование бимодального реактивного оксида алюминия в составе матричных систем позволяет повысить текучесть, сократить длительность перемешивания и в целом улучшить технологические свойства низкоцементных литейных масс.

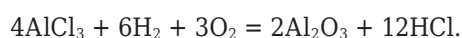
Однако согласно [31] сопоставляя текучесть для мономодального реактивного глинозема марки СТС-20 была получена у суспензий влажностью 15 %, а для мультимодального глинозема марки СТС-30 у суспензий влажностью 17–18 %. Автор [31] объясняет этот факт значительно более высокой дисперсностью мультимодального продукта.

Существенное улучшение реологических характеристик низкоцементных литейных масс на основе дисперсных матриц достигается при введении дефлокулянтов. Как результат, матричные системы смешанного состава, включающие мультимодальный реактивный глинозем в сочетании с современными дефлокулянтами, а соответственно, и низкоцементные литейные смеси приобретают оптимальные технологические свойства.

Реологическое поведение низкоцементных литейных композитов, включающих два варианта бимодального тонкодисперсного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, рассмотрено в статье [32]. В первом варианте матрицу готовили путем добавления по отдельности двух мономодальных реактивных глиноземов с D_{50} 2,5 и 0,8 мкм соответственно. Во втором варианте использовали предварительно гомогенизированную смесь этих же реактивных глиноземов. Влияние бимодальных матриц, полученных по первому и второму вариантам, на вязкость литейных масс оценивали измерением потребляе-

мой мощности смесителя. Было установлено снижение потребляемой мощности (а косвенно и вязкости) для смесей, приготовленных с использованием предварительно гомогенизированных исходных реактивных глиноземов.

В настоящее время в зависимости от конкретных областей применения используют разные методы получения высокодисперсного реактивного оксида алюминия: гидролиз, золь-гель технологию, гидротермальный и электролитический способы, механохимическое измельчение в высокоэнергетических помольных агрегатах [21, 33, 34]. Так, при пиролизе [33] осуществляют распыление раствора хлорида алюминия в печах при температуре порядка 1000 °С:



Высокодисперсный $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученный пиролизом, используется в качестве абразивного материала, а также при производстве конструкционной керамики, вакуумных ламп и др.

Золь-гель технология включает следующие операции: получение водного золя, удаление воды и получение геля, термообработку геля для получения оксида [33]. Этот метод предполагает образование аморфного геля из раствора прекурсора, в качестве которого обычно выступают алкоксиды алюминия. Особенностью оксида алюминия, получаемого таким путем, является субмикронный размер кристаллитов (< 1 мкм). Такие нанопорошки востребованы для производства катализаторов, пористой керамики для фильтров и мембран, биосовместимых материалов и изделий медицинского назначения. В большинстве случаев при получении высокодисперсного оксида алюминия в качестве исходных материалов используют гидроксид алюминия. Однако вышеописанные способы малоприменимы для многотоннажного производства реактивного оксида алюминия.

Для массового производства тонкодисперсного активированного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в настоящее время используют, как правило, кальцинированный глинозем. Такой глинозем получают термообработкой (кальцинацией) байеровского гидроксида алюминия от 1300 до 2000 °С [21]. На размеры образующихся кристаллов α -оксида алюминия влияют как температура, так и скорость кальцинации. Очевидно, что чем выше скорость на-

Таблица 3. Некоторые физико-химические характеристики кальцинированных глиноземов, полученных при разной температуре

Температура кальцинации, °С	Средний размер первичных кристаллов, мкм	Удельная поверхность (БЭТ), м ² /г	Содержание $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в продукте, мас. %
1250–1350	0,02	60–80	<50
1400–1550	0,2	6–12	70–90
1550–1700	2,0	0,6–0,9	95–98
1700–1800	3,0	0,4–0,7	> 98

грева, тем меньше размер зерен первичных кристаллов. В табл. 3 приведена зависимость размера первичных кристаллов и содержания фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ от температуры кальцинации.

Из табл. 3 видно, что чем выше температура кальцинации, тем больше размер плотных первичных кристаллов и содержание Al_2O_3 в α -форме. Это, в свою очередь, существенно влияет на размолоспособность материала и D_{50} реактивного глинозема.

При массовом производстве тонкодисперсного активированного оксида алюминия применяют способ сухого или мокрого измельчения глиноземистого сырья до размера первичных кристаллов в помольных агрегатах разного типа: в вибрационных, струйных и вихревых мельницах.

Влияние технологических параметров (количество и размер мелющих тел, частота колебаний) на процесс мокрого измельчения двух видов глинозема в вибрационной мельнице описано в статье [35]. При использовании оптимальных с точки зрения авторов технологических параметров удалось получить порошковый оксид алюминия с D_{50} 3 мкм и D_{90} порядка 10 мкм при длительности измельчения 60 мин. Однако процесс мокрого измельчения имеет существенный недостаток: получаемые порошки требуют последующего высушивания после измельчения.

Механохимические аспекты процесса сухого измельчения трех типов глиноземистых порошков (со средним размером частиц 0,6, 3,9 и 21,8 мкм) в вибрационной шаровой мельнице в течение 300 ч описаны в статье [36]. Установлено, что уменьшение размера первичных кристаллов приводит к увеличению деформации кристаллической решетки. В частности, равномерное искажение решетки (например, удлинение по оси a) в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ наблюдается в процессе истирания.

Вместе с тем одним из наиболее экономичных и распространенных помольных агрегатов являются барабанные шаровые мельницы. Авторами настоящей статьи проведен комплекс научно-экспериментальных исследований, касающихся оптимизации процесса получения активированного α -оксида алюминия путем сухого измельчения в шаровой мельнице. В результате были получены образцы высокодисперсного глинозема, которые по своим характеристикам не уступают коммерческим аналогам ведущих отечественных и зарубежных производителей: $D_{50} = 2,2$ мкм, $D_{90} = 7,1$ мкм, $S_{уд}$ (БЭТ) = 0,86 м²/г, плотность в рыхлом состоянии 0,62 г/см³, в уплотненном состоянии 0,88 г/см³, угол естественного откоса 73 град, влажность 0,15 мас. %, $\Delta m_{прк}$ 0,32 мас. %. Особое внимание было уделено формированию и количеству субмикронной фракции (≤ 1 мкм), содержание которой в материале составляло 20–25 %. Более подробно результаты экспериментальных исследований будут изложены в последующих публикациях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Высокодисперсный $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в настоящее время широко применяется при производстве биосовместимых материалов, светодиодов, подложек микросхем и лазерных диодов и т. д. Основная область использования порошков α -глинозема — производство технической и специальной корундовой керамики. В последнее время реактивный глинозем успешно используют в технологии низкоцементных огнеупорных литейных масс нового поколения. Введение в их состав тонкодисперсного активированного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ позволяет существенно снизить долю высокоглиноземистого цемента и количество технологической воды затворения, а также улучшить реологические свойства масс. Однако в продуктах, предлагаемых для низкоцементных литейных масс, не уделяется должного внимания содержанию субмикронной фракции (< 1 мкм), которая существенно влияет на технологические и термические характеристики неформованных огнеупоров. Отечественная многотоннажная продукция аналогичного назначения на российском рынке практически отсутствует. Поэтому научные исследования, направленные на разработку и создание технологий получения тонкодисперсного активированного α -оксида алюминия, весьма актуальны.

(Продолжение следует)

Работа выполнена в НИУ БелГУ при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках соглашения от 14.12.2020 г. № 075-11-2020-038 о реализации комплексного проекта «Создание импортозамещающего производства компонентов матричных систем и теплотехнических композиционных материалов нового поколения на их основе» согласно Постановлению Правительства РФ от 09.04.2010 г. № 218.

Библиографический список

1. **Wriedt, H. A.** The Al–O (aluminum–oxygen) system / H. A. Wriedt // Bulletin of alloy phase diagrams. — 1985. — Vol. 6, № 6. — P. 548–553.
2. Springer handbook of condensed matter and materials data ; ed. by W. Martienssen, H. Warlimont. — Berlin : Springer, 2005. — Ch. 3.2. — P. 431–476.
3. **Поваренных, А. С.** Твердость минералов / А. С. Поваренных. — Киев : Изд-во АН УССР, 1963. — 304 с.
4. CRC handbook of chemistry and physics ; ed. by W. M. Haynes ; 97th ed. — Boca Raton : CRC Press, 2017. — P. 12–48.
5. **Penn, S.** Ceramic dielectrics for microwave applications / S. Penn, N. Alford // Handbook of low and high dielectric constant materials and their applications. — San Diego : Academic Press, 1999. — Vol. 2. — P. 493–532.
6. **Абызов, А. М.** Оксид алюминия и алюмооксидная керамика (Обзор). Часть 1. Свойства Al_2O_3 и промышленное производство дисперсного Al_2O_3 / А. М. Абызов // Новые огнеупоры. — 2019. — № 1. — С. 16–23.

7. **Лукин, Е. С.** Прочная керамика на основе оксида алюминия и диоксида циркония / *Е. С. Лукин, Н. А. Попова, Н. И. Здвижкова* // Стекло и керамика. — 1993. — № 9. — С. 25–30.
8. **Смирнов, В. В.** Корундовая керамика с низкой температурой спекания / *В. В. Смирнов, И. В. Сеница* // Огнеупоры. — 1994. — № 10. — С. 7–9.
9. **Кайнарский, И. С.** Корундовые огнеупоры и керамика / *И. С. Кайнарский, Э. В. Дегтярева, И. Г. Орлова*. — М. : Металлургия, 1981. — 168 с.
10. **Беляков, А. В.** Технология конструкционной керамики / *А. В. Беляков* // ВИНТИ. Итоги науки и техники. — 1988. — Т. 1. — С. 2–60.
11. **Антонов, Д. А.** Корундовая керамика для мелющих тел с пониженной температурой спекания / *Д. А. Антонов, С. С. Павлов, Н. А. Макаров* // Современные методы и технологии создания и обработки материалов : материалы XIII Международной научно-технической конференции, 12–14 сентября 2018 г., Минск, 2018 / [Электронный ресурс]. Режим доступа : <https://rep.bntu.by/handle/data/51806>.
12. **Ghose, S.** Effect of reactive alumina on the physico-mechanical properties of refractory castable / *S. Ghose, C. Saigal, A. Maldhure, S. K. Das* // Trans. Ind. Ceram. Soc. — 2013. — Vol. 72, № 2. — P. 113–118.
13. **Hsu, Y. F.** Effects of additives on the densification and microstructural evolution of fine Al_2O_3 powder / *Y. F. Hsu, S. F. Wang, T. W. Cheng* // Mater. Sci. Eng. — 2003. — Vol. 362. — P. 300–308.
14. **Hussey, R. H.** Advanced technical ceramics directory and databook / *R. H. Hussey, J. Wilson*. — London : Chapman and Hall, 1998. — 506 p.
15. **Абызов, А. М.** Оксид алюминия и алюмооксидная керамика (Обзор). Часть 2. Зарубежные производители алюмооксидной керамики. Технологии и исследования в области алюмооксидной керамики / *А. М. Абызов* // Новые огнеупоры. — 2019. — № 2. — С. 13–22.
16. **Абызов, А. М.** Оксид алюминия и алюмооксидная керамика (Обзор). Часть 3. Российские производители алюмооксидной керамики / *А. М. Абызов* // Новые огнеупоры. — 2019. — № 4. — С. 20–28.
17. **Мартыненко, В. В.** Исследование реологических свойств глиноземистых шликеров, содержащих новые диспергирующую и упрочняющую добавки / *В. В. Мартыненко, В. В. Примаченко, К. И. Кущенко* [и др.] // Збірник наукових праць ПАТ «УкрНДІ вогнетривів ім. А. С. Бережного». — 2016. — № 116. — С. 98–109.
18. **Мартыненко, В. В.** Исследование новых видов глиноземов с целью их использования для изготовления высокоогнеупорной особоплотной корундовой керамики методом шликерного литья / *В. В. Мартыненко, В. В. Примаченко, К. И. Кущенко* [и др.] // Збірник наукових праць ПАТ «УкрНДІ вогнетривів ім. А. С. Бережного», 2017. — № 117. — С. 149–159.
19. **Тарасовский, В. П.** Сравнительный анализ свойств порошков оксида алюминия разных марок и керамики на их основе / *В. П. Тарасовский, А. А. Августов, А. Ю. Омаров* [и др.] // Новые огнеупоры. — 2019. — № 2. — С. 40–43.
20. **Комоликов, Ю. И.** Свойства керамики на основе Al_2O_3 с добавкой ультрадисперсного порошка Al_2O_3 , синтезированного электрохимическим способом / *Ю. И. Комоликов, И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной, В. И. Пудов* // Новые огнеупоры. — 2019. — № 7. — С. 28–30.
21. **Gürel, S. Berrin.** Reactive alumina production for the refractory industry / *S. Berrin Gürel, Altun Akin* // Powder Technology. — 2009. — № 196. — P. 115–121.
22. **Schnabel, M.** Benefit of matrix alumina and modern dispersing systems in low cement castables / *M. Schnabel, A. Buhr, R. Kockegety-Lorenz* [et al.] // Interceram — Refractories Manual. — 2014. — Vol. 63, № 6. — P. 281–285.
23. **Samanta, A. K.** Studies on flow behavior of low cement castables in presence of different reactive alumina and microsilica / *A. K. Samanta, S. Satpathy, S. Adak, A. K. Chattopadhyay* // 56th International Colloquium on Refractories «Refractories for Industrials», 2013. — P. 2–6.
24. **Pat. DE4125511C2.** Free-flowing refractory casting compound / *Bugajski M., Moertl G., Hoesler M.* ; 15.09.1994.
25. **Стонис, Р.** Исследование эффекта замены микрокремнезема в составе жаростойкого бетона добавкой на основе метакрилатов / *Р. Стонис, И. Пундиене, В. Антонович* [и др.] // Новые огнеупоры. — 2013. — № 6. — С. 43–48.
26. **Myhre, B.** Microsilica in refractory castables-how does microsilica quality influence performance? / *B. Myhre* // Proc. of 9th Bienial Worldwide Congr. on Refractories, 2005. — P. 1–8.
27. The Nabaltec Company // [Электронный ресурс]. Режим доступа : <https://nabaltec.de/en/company>.
28. Almatiss Premium Alumina // [Электронный ресурс]. Режим доступа : <https://www.almatis.com/market-en/refractories>.
29. АО Боровичский комбинат огнеупоров // [Электронный ресурс]. Режим доступа : <http://aobko.ru/refractories>.
30. **Kiennemann, J.** The role of granulometry and additives in optimising the alumina matrix in low cement castables / *J. Kiennemann, E. Chabas, C. Ulrich, D. Dumont* // Refractories Worldforum. — 2017. — № 9. — P. 77–82.
31. **Пивинский, Ю. Е.** Реология дисперсных систем, ВКВС и керамобетоны. Элементы нанотехнологий в силикатном материаловедении / *Ю. Е. Пивинский*. — СПб. : Политехника, 2012. — 682 с.
32. **Donzen, Ch.** Viscosity changes of an alumina based castable during mixing and the effect of bimodal reactive alumina / *Ch. Donzen, D. Janousch* // Refractories Worldforum. — 2021. — № 3. — P. 32–37.
33. **Khalil, T.** Preparation, characterization and application of alumina powder produced by advanced preparation techniques / *T. Khalil, J. Bossert, A. H. Ashor, F. Abou EL-Nour* // Seventh Conference of Nuclear Science and Applications, Cairo, Egypt, 2000. — P. 510–517.
34. **Reid, C. B.** Study in the mechanical milling of alumina powder / *C. B. Reid, J. Forrester, H. J. Goodshaw, G. J. Suaning* // Ceram. Int. — 2008. — Vol. 34, № 6. — P. 1551–1556.
35. **Wojcik, M. A.** Effect of selected parameters on grinding process of alumina in the rotary-vibration mill / *M. A. Wojcik, T. Gajda, J. Plewa* [et al.] // Fyzykochemiczne Problemy Mineralurgii. — 1997. — № 31. — P. 115–124.
36. **Ban, T.** Mechanochemical effects for some Al_2O_3 powders of dry grinding / *T. Ban, K. Okada, T. Hayashi, N. Otsuka* // J. Mater. Sci. — 1992. — № 27. — P. 465–471. ■

Получено 27.12.2021

© М. А. Трубицын, Н. А. Воловичева, Л. В. Фурда,
В. И. Кузин, Р. В. Зубащенко, 2022 г.

К. т. н. **А. М. Ключников** (✉), к. х. н. **Р. И. Гуляева**, к. т. н. **С. В. Сергеева**,
к. ф.-м. н. **С. А. Петрова**, к. т. н. **С. Н. Тюшняков**

ФГБУН «Институт металлургии Уральского отделения РАН»,
Екатеринбург, Россия

УДК 546.62-31'171:669.263.3]:548.736.622

АЛЮМИНОТЕРМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КОРУНДА ИЗ ПРИРОДНОГО ТОПАЗА

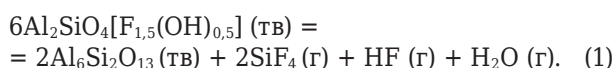
Исследован химизм восстановления природного топаза $\text{Al}_2\text{SiO}_4[\text{F}_{1,3}(\text{OH})_{0,7}]$. Показано, что при массовом соотношении $\text{Al} : \text{топаз} = 0,24$ синтез корунда завершается за одну стадию (780–1200 °С) без образования промежуточного муллита. Подобраны технологические параметры алюминотермической переработки топазов, позволяющие переводить до 84 % алюминия шихты в плавленный корунд с 98,6 мас. % Al_2O_3 и до 24 % кремния в продукт высокой чистоты.

Ключевые слова: топаз, корунд, муллит, синтез, алюминотермия.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из перспективных видов минерального сырья, пригодного для получения высокоглиноземистых огнеупоров и керамики, являются руды, содержащие топазы технического качества. Топазы представляют собой минералы подкласса островных силикатов с общей формулой $\text{Al}_2\text{SiO}_4[\text{F}_{2x}(\text{OH})_{2-2x}]$ [1]. С применением методов гравитационного, флотационного и химического обогащения руд их можно выделить в индивидуальные концентраты высокой чистоты [2, 3].

Известные способы переработки топазов [2–9] основаны на их способности при нагреве до 1000–1200 °С трансформироваться в муллит — твердый раствор состава $\text{Al}_4 + 2y\text{Si}_{2-2y}\text{O}_{10-y}$ (где y — число вакансий кислорода на среднюю элементарную ячейку, изменяющееся от 0,17 до 0,59) [10, 11]. Кристаллический муллит отличается высокими эксплуатационными характеристиками и входит в состав алюмосиликатных огнеупорных материалов [12–14]. Образование муллита с формулой $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ ($y = 0,25$) при термическом разложении топаза состава $\text{Al}_2\text{SiO}_4[\text{F}_{1,5}(\text{OH})_{0,5}]$ ($x = 0,75$) можно представить следующим уравнением [11]:



А. М. Ключников
E-mail: amk8@mail.ru

Основными недостатками способов, основанных на реализации этой реакции, являются высокие энергетические затраты на стадии обжига, проводимого при 1200–1600 °С в течение 3–6 ч, а также выделение фторсодержащих газов, с которыми теряется около 33,3 % SiO_2 . Подобные газовые смеси токсичны, и их переработка и обезвреживание перед удалением в атмосферу являются технически сложной задачей [2]. Частично преодолеть эти недостатки можно за счет применения технологии, основанной на алюминотермическом восстановлении топаза. Варьирование технологических параметров (количество восстановителя — порошкообразного алюминия разных марок, зерновой состав реагентов, температура предварительного подогрева шихты, масштаб и особенности аппаратурного оформления) позволит регулировать состав продуктов и тепловой режим вплоть до автогенного протекания взаимодействий в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [15]. Фактически процесс будет представлять собой синтез ценного огнеупорного материала — плавленного корунда. Сопутствующее восстановление элементного кремния может сократить его потери с газами и повысить комплексность использования сырья.

Научные и практические основы алюминотермического получения муллита и корунда (при реакционном спекании или СВС) описаны в литературе применительно к каолиновым глинам [16, 17], кварцу [15, 18, 19], железной окалине и ее смесям с кварцем [15]. Относительно топаза подобных сведений не обнаружено, поэтому необходимо проведение ряда исследований, касающихся разработки физико-химических основ этой технологии. Цель настоящей работы — лабораторное моделирование алюминотерми-

ческого восстановления топаза, установление химизма процесса и оценка влияния расхода алюминия и температуры на полноту превращения топаза в корунд.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исходным материалом для проведения исследования служил кристалл бесцветного природного топаза призматического габитуса. Часть образца измельчили до крупности частиц менее 0,1 мм. Химический состав топаза по данным рентгенофлуоресцентного анализа (спектрометр S4 Explorer, Bruker), мас. %: SiO₂ 29,9, Al₂O₃ 51,0, Fe₂O₃ 0,1, SnO₂ <0,1, CuO 0,06, P₂O₅ 0,09, TiO₂ 0,06, Nb₂O₅ 0,01, Ta₂O₅ 0,05, Sb₂O₅ <0,03, SO₃ <0,02, $\Delta m_{\text{прк}}$ 18,44. В качестве восстановителя использовали алюминиевый порошок марки ПА-4 (<0,14 мм) следующего состава, мас. %: Al 98, Fe не более 0,35, Si не более 0,40, Cu не более 0,02, H₂O не более 0,2.

Микроструктуру и элементный состав топаза исследовали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) с применением микроскопа MIRA 3 LMU (Tescan), оборудованного спектрометром INCA Energy 350 X-Max80 (Oxford Instruments, ускоряющее напряжение 20 кВ, ток пучка электронов 20 нА, эффективное разрешение луча 3 мкм). В ходе приготовления препарата для анализа монокристаллический образец помещали в эпоксидную смолу, поверхность затвердевшего блока полировали и покрывали слоем (20 нм) графитовой пыли.

До проведения эксперимента рассчитали стехиометрическое количество алюминия, необходимого для полного восстановления кремния в топазе с формулой Al₂SiO₄[F_{1,7}(OH)_{0,3}]; эта величина составила около 20 % массы топаза. На основании полученных данных приготовили две реакционные смеси (табл. 1): в первой (смесь А) массовое соотношение Al : топаз отвечало полученному расчетом (Al : топаз = 0,20), во второй (смесь Б) — превышало его примерно на 20 % (Al : топаз = 0,24). Навески порошков реагентов, взятые в необходимом количестве, тщательно перемешивали и уплотняли в тигле из α -Al₂O₃.

Эксперименты по термическому разложению и алюминотермическому восстановлению топаза проводили на термоанализаторе STA 449 C Jupiter (Netzsch). Одновременно методом совмещенных термогравиметрии (ТГ) и дифферен-

циальной сканирующей калориметрии (ДСК) исследовали термические свойства минерала и его смесей с алюминиевым порошком. Для этого навески образцов (24–50 мг) засыпали в тигель с крышкой, имеющей калиброванное отверстие, помещали в измерительную ячейку термоанализатора, нагревали от 30 до 1460 °С и охлажда-ли до 500 °С со скоростью $\beta = 20$ °С·мин⁻¹ в потоке аргона (50 см³·мин⁻¹). В ходе нагрева и охлаждения регистрировали изменение относительной массы (ТГ, %) и теплового потока (ДСК, Вт·мг⁻¹) от температуры. Материалом сравнения служил тигель из α -Al₂O₃. Погрешность измерений составляла $\pm 0,01$ мг и ± 3 °С. Обработку результатов, включающую определение температуры начала (T_н, °С) и окончания (T_к, °С) термических эффектов на кривых ТГ, относительное уменьшение массы образцов (Δm , %), а также температуры начала (T_о, °С) и максимума (T_р, °С) пиков на кривых ДСК, проводили с помощью программного обеспечения NETZSCH Proteus.

Образцы исходного топаза и продуктов нагрева реакционных смесей, извлеченных из измерительной ячейки термоанализатора после ее охлаждения до 30 °С, исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) на приборе D8 Advance фирмы Bruker (Cu K_α-излучение, напряжение 34 кВ, сила тока 40 мА, позиционно-чувствительный детектор VANTEC-1, β -фильтр, геометрия Брэгга – Брентано). Дифрактограммы регистрировали в диапазоне 15–120 град с шагом 0,021 град по 2 θ и экспозицией в точке 4 с. Для идентификации кристаллических фаз использовали базу данных ICDD PDF-4. Уточнение структуры и оценку содержаний фаз проводили методом Ритвельда [20, 21] с использованием программы TOPAS (результаты контролировали по значениям профилно-взвешенного фактора R_{wp} и показателя качества приближения GoF [22]). Параметры элементарных ячеек фаз рассчитывали методом наименьших квадратов с помощью программы Celref. Препараты для анализа готовили путем нанесения слоя порошкообразных (<0,1 мм) образцов на бесфоновую стеклянную пластину.

Показатели извлечения из исходной реакционной смеси алюминия в оксидную часть ε_{Al} , %, и кремния в элементную часть ε_{Si} , %, конденсированного продукта нагрева рассчитывали по формуле

$$\varepsilon_{\text{Al(Si)}} = \frac{100[(m^{\text{топ}} + m^{\text{ал}})(1 - 100^{-1}\Delta m)] \cdot \beta_{\text{Al(Si)}}^{\text{пп}}}{m^{\text{топ}}\beta_{\text{Al(Si)}}^{\text{топ}} + m^{\text{ал}}\beta_{\text{Al(Si)}}^{\text{ал}}}, \quad (2)$$

где $m^{\text{топ}}$ и $m^{\text{ал}}$ — масса топаза и алюминиевого порошка соответственно, мг; Δm — относительное изменение массы реакционной смеси при 1460 °С по данным ТГ, %; $\beta_{\text{Al(Si)}}^{\text{пп}}$, $\beta_{\text{Al(Si)}}^{\text{топ}}$ и $\beta_{\text{Al(Si)}}^{\text{ал}}$ — содержание Al (Si) в конденсированном продукте нагрева реакционной смеси, топазе и алюминиевом порошке соответственно, мас. %.

Таблица 1. Состав реакционных смесей

Смесь	Al : топаз	Содержание, мг/мас. %	
		топаза	алюминиевого порошка
А	0,20	20,01/83,1	4,07/16,9
Б	0,24	40,02/80,3	9,80/19,7

Выход (от исходной реакционной смеси) оксидной $\gamma_{ок}$, %, и элементной $\gamma_{эл}$, %, частей продукта нагрева смеси оценивали по выражениям:

$$\gamma_{ок} = 100[(1 - 100^{-1}\Delta m)(1 - 100^{-1}\beta_{Si}^{pp})], \quad (3)$$

$$\gamma_{эл} = 100[(1 - 100^{-1}\Delta m)(100^{-1}\beta_{Si}^{pp})]. \quad (4)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам РФА (рис. 1), единственной фазой, выявленной в образце, является топаз орторомбической сингонии ($Al_{1,88}SiO_4[F_{0,71}(OH)_{0,38}]_2$, PDF 04-016-3110) со следующими характеристиками: пространственная группа $Pbnm$ (62), $a = 4,6498(1) \text{ \AA}$, $b = 8,7974(1) \text{ \AA}$, $c = 8,3913(1) \text{ \AA}$, $V = 343,255(3) \text{ \AA}^3$ (в скобках указано стандартное отклонение, соответствующее последней значащей цифре). Результаты СЭМ и ЭДС (рис. 2) подтверждают высокую химическую чистоту образца, при этом средние содержания основных компонентов (33,6 мас. SiO_2 , 53,9 мас. % Al_2O_3 и 12,9 мас. % F) соответствуют формуле $Al_2SiO_4[F_{1,3}(OH)_{0,7}]$, близкой к полученной РФА. В целом содержание основных компонентов и примесей находится в границах, характерных для природных образцов [2, 23].

На кривой ТГ нагрева топаза от 30 до 1460 °C в динамической инертной атмосфере (рис. 3) выявлена реакция ($T_i = 1200 \text{ °C}$ и $T_f = 1300 \text{ °C}$), сопровождающаяся снижением массы образца на 25 %. Эндотермический эффект на кривой ДСК с началом при $T_o = 1202 \text{ °C}$ и двумя максимумами при T_p 1208 и 1234 °C (см. рис. 3) указывает на присутствие как минимум двух стадий реакции. Термические аномалии на обеих кривых связаны с разложением минерала, сопровождающимся удалением в газовую фазу летучих компонентов [11]. По данным РФА, основной кристаллической фазой охлажденного до 30 °C конденсированного продукта разложения является муллит ($Al_{2,26}Si_{0,74}O_{4,87}$, $u = 0,26$, PDF 04-016-1587); отмечено также присутствие трифторида алюминия (AlF_3 , PDF 04-007-2169) и кварца (SiO_2 , PDF 04-012-0490). Содержание этих фаз, определенное методом Ритвельда, составляет 96,8, 2,8 и 0,6 мас. % соответственно. Полученные результаты согласуются с данными [8, 11, 24] о комплексном химизме разложения топаза. Образование муллита и кварца можно объяснить

протеканием реакций, описываемых следующими уравнениями:

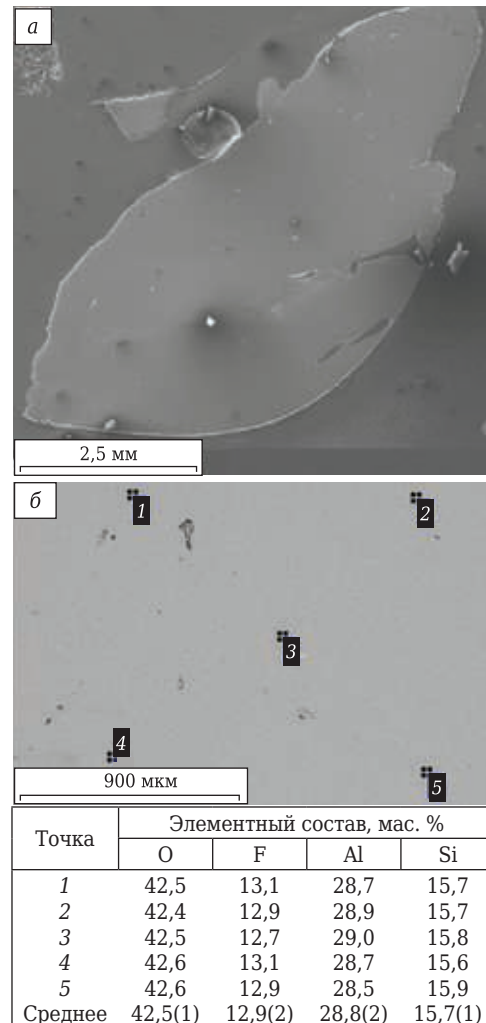
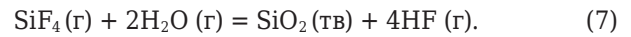
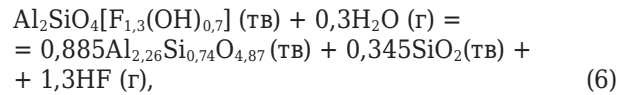
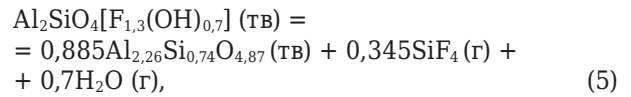


Рис. 2. Фрагмент кристалла топаза в разрезе (а) и его микроструктура (б) (изображение во вторичных и отраженных электронах соответственно)

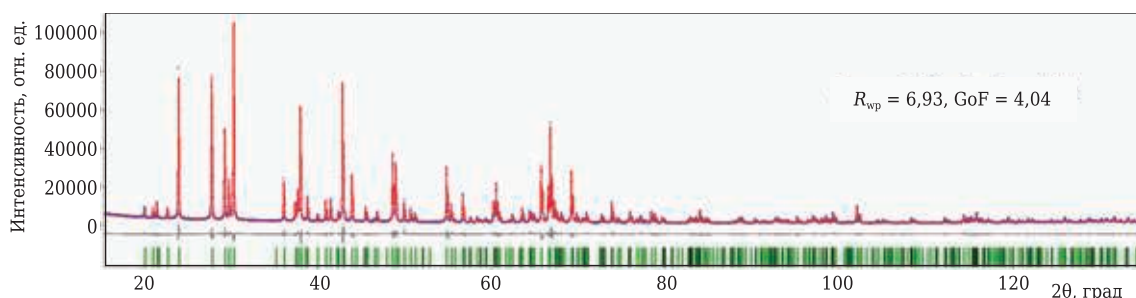


Рис. 1. Дифрактограмма образца топаза (—, —, — экспериментальная, расчетная и разностная кривые соответственно) и штрих-диаграмма выявленной фазы (—)

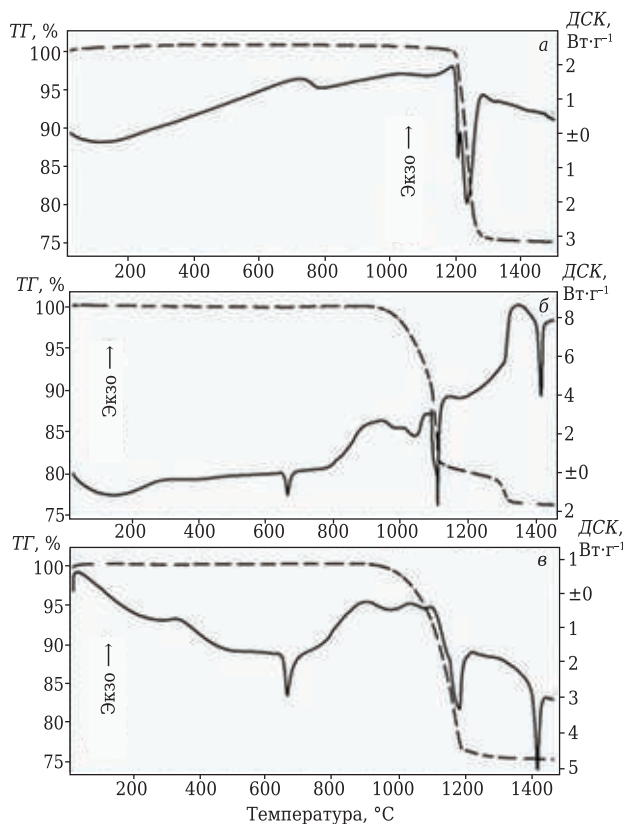
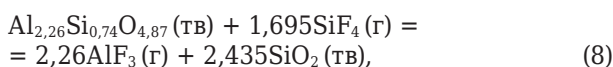


Рис. 3. Кривые ТГ (---) и ДСК (—) нагрева в интервале 30–1460 °С топаза (а) и реакционных смесей А (б) и Б (в)

Относительное уменьшение массы конденсированной фазы, рассчитанное по уравнению (5), составляет 22,7 %, что близко к результатам ТГ. Образование трифторида алюминия связано со следующими процессами [7]:



Протекание реакций (8) и (9) приводит к снижению выхода муллита.

Кривые ТГ и ДСК нагрева от 30 до 1460 °С реакционных смесей топаза и алюминия показаны на рис. 3. Сравнительный анализ кривых ТГ указывает на существенное различие в характере взаимодействий, связанных с удалением вещества из системы. Так, в смеси А выявлено протекание двухстадийной реакции. Первая стадия ($T_i = 900$ °С и $T_f = 1100$ °С) сопровождается снижением массы на 19,1 %, в ходе второй стадии ($T_i = 1280$ °С и $T_f = 1460$ °С) масса убывает еще на 5,3 %. В смеси Б реакция проходит в одну стадию ($T_i = 900$ °С и $T_f = 1200$ °С); соответствующая потеря массы (~24 %) близка к суммарной потере массы в смеси А (24,4 %).

Кривые ДСК нагрева смесей имеют ряд общих элементов. На каждой из них выявлены три термических эффекта с близкими параметрами. Первый эффект — эндотермический пик

($T_o = 652$ °С и $T_p = 661$ °С для смеси А, $T_o = 651$ °С и $T_p = 662$ °С для смеси Б), связанный с плавлением элементарного алюминия [25]. Второй эффект — частично перекрывающиеся совмещенный экзотермический пик ($T_o = 785$ °С и $T_p = 939$ и 1087 °С для смеси А, $T_o = 780$ °С и $T_p = 892, 1031$ и 1077 °С для смеси Б) и эндотермический пик ($T_o = 1087$ °С и $T_p = 1106$ °С для смеси А, $T_o = 1077$ °С и $T_p = 1179$ °С для смеси Б). Для смеси А этот эффект приурочен к первой стадии выявленной методом ТГ реакции и сопряжен с удалением в газовую фазу около 21 % вещества, для смеси Б — к одностадийной реакции, приводящей к почти максимальной (24 %) потере массы. Второй эффект можно трактовать как результат параллельного протекания процессов низкотемпературного восстановления и разложения топаза [26]. Следует отметить снижение на 115–125 °С температуры начала разложения минерала по сравнению с отмеченной для исходного образца, вызванное, по всей видимости, ослаблением межатомных связей из-за контакта с жидким алюминием. Кроме того, для смеси Б пик разложения несколько шире, чем для смеси А, а его максимум сдвинут на 73 °С в сторону высоких температур. Третий эффект — эндотермический пик ($T_o = 1401$ °С и $T_p = 1412$ °С для смеси А, $T_o = 1401$ °С и $T_p = 1413$ °С для смеси Б), отвечающий плавлению элементарного кремния [27].

Основное различие кривых ДСК связано с характерным для смеси А экзотермическим пиком ($T_o = 1306$ °С и $T_p = 1342$ °С), температурный интервал которого совпадает с границами второй стадии реакции, выявленной методом ТГ. Очевидно, что аномалии на кривых ТГ и ДСК отражают взаимодействие с алюминием продуктов разложения топаза.

По данным РФА установлен фазовый состав конденсированных продуктов, полученных при нагреве от 30 до 1460 °С и последующем охлаждении до 500 °С реакционных смесей. Продукт обработки смеси А (рис. 4, а, табл. 2) содержит 77,1 мас. % корунда (Al_2O_3 , PDF 04-015-8608), 11,4 мас. % муллита ($\text{Al}_{4,59}\text{Si}_{1,41}\text{O}_{9,7}$, $y = 0,3$, PDF 01-079-1455), 8,4 мас. % кремния (Si, PDF 04-001-7247) и 3,0 мас. % кварца (SiO_2 , PDF 04-012-0490). В продукте аналогичной обработки смеси Б (рис. 4, б, табл. 2) муллит не обнаружен, а содержание корунда, кремния и кварца составляет 85,5, 13,3 и 1,2 мас. % соответственно.

Анализ полученных данных позволяет оценить влияние количества алюминия и температуры на полноту превращения топаза в корунд. При $\text{Al} : \text{топаз} = 0,20$ восстановление проходит в две стадии, границы которых определяются интервалами 785–1100 и 1100–1460 °С. На первой стадии нагрев смеси может сопровождаться разложением и частичным восстановлением топаза расплавленным алюми-

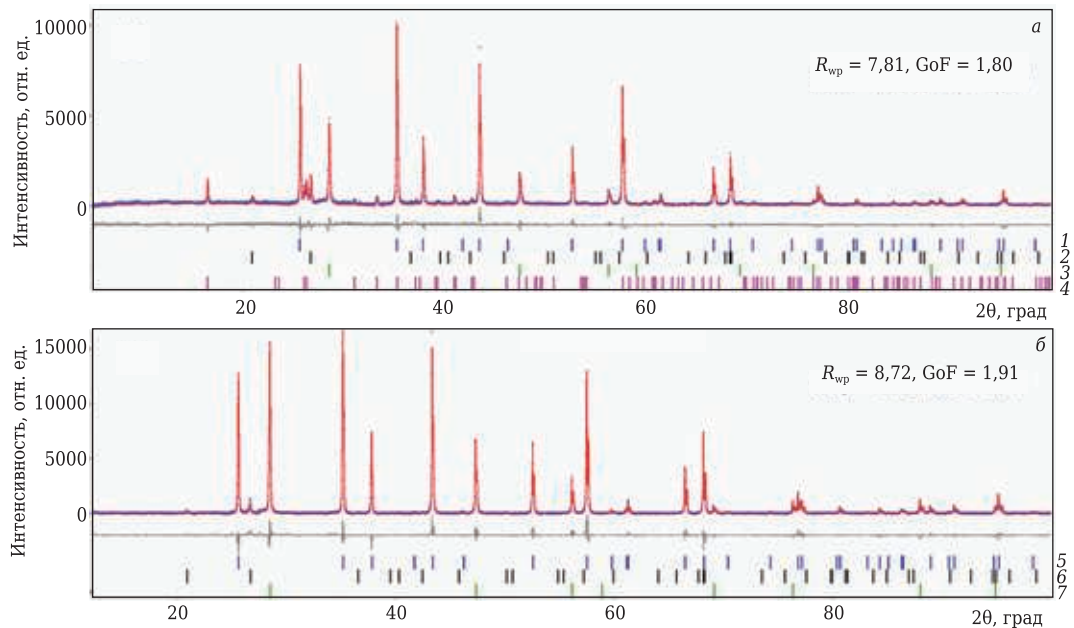
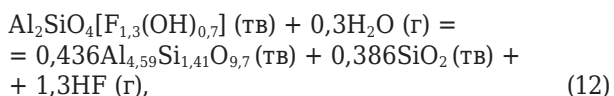
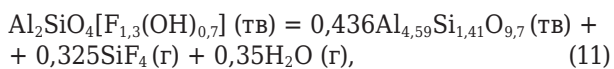
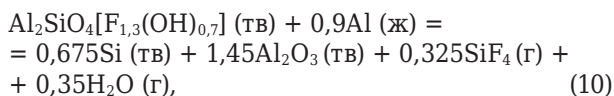


Рис. 4. Экспериментальные (—) и расчетные (—) дифрактограммы продуктов нагрева от 30 до 1460 °С и охлаждения до 500 °С реакционных смесей А (а) и Б (б) с разностными кривыми (—) и штрих-диаграммы выявленных кристаллических фаз (1–7 — номера штрих-диаграмм *N*, см. табл. 2)

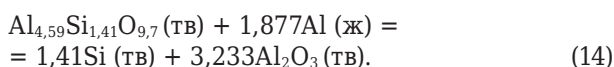
Таблица 2. Характеристики кристаллических фаз, выявленных в продуктах нагрева от 30 до 1460 °С и охлаждения до 500 °С реакционных смесей

<i>N</i>	Фаза	Пространственная группа	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>V</i> , Å ³	Содержание, мас. %	PDF
Смесь А								
1	Корунд	<i>R-3c</i>	4,759	—	12,991	254,78	77,1	04-015-8608
2	Кварц	<i>P3221</i>	4,916	—	5,403	113,06	3,0	04-012-0490
3	Кремний	<i>Fm-3m</i>	5,428	—	—	159,93	8,4	04-001-7247
4	Муллит	<i>Pbam</i>	7,573	7,684	2,886	167,93	11,4	01-079-1455
<i>Al_{4,59}Si_{1,41}O_{9,7}</i>								
Смесь Б								
5	Корунд	<i>R-3c</i>	4,761	—	12,999	255,22	85,5	04-015-8608
6	Кварц	<i>P3221</i>	4,920	—	5,404	113,26	1,2	04-012-0490
7	Кремний	<i>Fm-3m</i>	5,432	—	—	160,29	13,3	04-001-7247

ем, а также образованием муллита и кварца. Химизм процесса можно представить следующими уравнениями:



Указанные взаимодействия могут иметь разную степень завершенности, определяемую их кинетикой. На второй стадии муллит восстанавливается с формированием кремния и корунда:



По завершении нагрева происходит плавление кремния.

Повышение количества алюминия в смеси на 20 % ($\text{Al} : \text{топаз} = 0,24$) значительно влияет на химизм процесса. В этом случае восстановление топаза с формированием корунда проходит в одну стадию (780–1200 °С) без образования промежуточного муллита. Дальнейший нагрев, как и в первом случае, приводит к плавлению кремния.

Продукты лабораторного моделирования алуминотермической переработки топаза представляют собой механическую смесь оксидов (Al_2O_3 , SiO_2 и $\text{Al}_{4,59}\text{Si}_{1,41}\text{O}_{9,7}$) и свободного кремния. Выход оксидной ($\gamma^{\text{ок}}$) и элементной ($\gamma^{\text{эл}}$) частей продуктов, а также показатели извлечения в них алюминия (ε_{Al}) и кремния (ε_{Si}), рассчитанные по стехиометрии уравнения (10), составляют: $\gamma^{\text{ок}} = 72\%$, $\gamma^{\text{эл}} = 7\%$, $\varepsilon_{\text{Al}} = 100\%$, $\varepsilon_{\text{Si}} = 52\%$ (оксидная часть продукта представлена Al_2O_3). Экспериментальные оценки выхода име-

ют следующие значения: $\gamma^{\text{ок}} = 69,2 \%$ и $\gamma^{\text{эл}} = 6,3 \%$ для Al : топаз = 0,20 (состав оксидной части продукта: 84,3 мас. % Al_2O_3 , 3,3 мас. % SiO_2 и 12,5 мас. % $\text{Al}_{4,59}\text{Si}_{1,41}\text{O}_{9,7}$); $\gamma^{\text{ок}} = 65,9 \%$ и $\gamma^{\text{эл}} = 10,1 \%$ для Al : топаз = 0,24 (состав оксидной части продукта: 98,6 мас. % Al_2O_3 и 1,4 мас. % SiO_2). Указанные уровни выхода близки к теоретическим. На этом основании можно сделать вывод, что для описания химизма алюминотермического восстановления топаза в первом приближении применимо уравнение (10). В то же время уровни извлечения ($\varepsilon_{\text{Al}} = 83,7 \%$ и $\varepsilon_{\text{Si}} = 14,5 \%$ для Al : топаз = 0,20; $\varepsilon_{\text{Al}} = 84,0 \%$ и $\varepsilon_{\text{Si}} = 24,4 \%$ для Al : топаз = 0,24) существенно ниже теоретических. Такое расхождение подтверждает предположение о сложном характере взаимодействий. Потери алюминия и кремния, составляющие соответственно 16 и 53–75 мас. % (отн.), связаны с их фторированием и переходом в газовую фазу. Для разделения оксидной и металлической составляющих в виде несмешивающихся жидких фаз температуру полученной механической смеси необходимо поднять до 2000–2400 °C [15].

Полученные данные позволяют предложить принципиальную технологическую схему переработки топазов, включающую нагрев смеси измельченного минерала (<0,1 мм) и алюминиевого порошка (<0,14 мм) при Al : топаз = 0,24 до 1200 °C и выдержку при этой температуре до завершения процессов восстановления; последующий нагрев до 2400 °C и отстаивание расплава с разделением жидких продуктов. Такой способ позволит переводить около 84 % алюминия шихты в плавный корунд, содержащий до

98,6 мас. % Al_2O_3 , и 24 % кремния в элементный продукт высокой чистоты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Измельченный (<0,1 мм) образец топаза ($\text{Al}_2\text{SiO}_4[\text{F}_{1,3}(\text{OH})_{0,7}]$) при нагреве в инертной атмосфере разлагается в интервале 1200–1300 °C. Основной фазой конденсированного продукта разложения является муллит состава $\text{Al}_{2,26}\text{Si}_{0,74}\text{O}_{4,87}$. Часть алюминия переходит в газовую фазу в виде AlF_3 , что снижает выход муллита.

При Al : топаз = 0,20 взаимодействие измельченного топаза с алюминиевым порошком (<0,14 мм) включает две стадии. На первой стадии (785–1100 °C) происходят термическая диссоциация и частичное восстановление минерала с образованием элементного кремния, корунда, муллита состава $\text{Al}_{4,59}\text{Si}_{1,41}\text{O}_{9,7}$ и кварца, на второй стадии (1100–1460 °C) муллит восстанавливается с формированием кремния и корунда. Повышение количества алюминия в смеси на 20 % (Al : топаз = 0,24) ведет к завершению синтеза корунда за одну стадию (780–1200 °C) без формирования промежуточного муллита. Последующий подъем температуры до 2400 °C позволит разделять корунд и элементный кремний.

Результаты исследования подтверждают перспективы алюминотермической технологии переработки топазовых концентратов и могут быть распространены на другие виды алюмосиликатного минерального сырья.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-29-24051_мк с использованием оборудования ЦКП «Урал-М».

Библиографический список

1. **De Miranda Soares, R.** Structural characterization of mullites synthesized by thermal decomposition of topaz / R. de Miranda Soares, A. C. Soares Sabioni, I. Sabioni Resck [et al.] // Mater. Res. — 2007. — Vol. 10, № 1. — P. 75–78.
2. **Dolgikh, S. G.** Topaz as a refractory raw material / S. G. Dolgikh, A. K. Karklit, A. V. Kakhmurov, S. A. Suvorov // Refractories. — 1993. — Vol. 34. — P. 323–329.
3. **Андреев, В. А.** Обескремнивание топазового концентрата бифторидом аммония / В. А. Андреев, А. С. Буйновский, А. А. Андреев, А. Н. Дьяченко // Изв. Томского политехн. ун-та. — 2007. — Т. 13, № 3. — С. 30–34.
4. **Vakalova, T. V.** Structural-phase transformations in firing of a new ceramic material: topaz-bearing rock / T. V. Vakalova, V. M. Pogrebenkov, O. A. Chernousova // Glass and Ceramics. — 2002. — Vol. 59, № 5/6. — P. 208–211.
5. **Vakalova, T. V.** Synthesis of mullite from oxides doped with topaz / T. V. Vakalova, A. V. Ivanchenkov, V. M. Pogrebenkov, E. V. Alekseev // Refract. Ind. Ceram. — 2004. — Vol. 45, № 6. — P. 441–445.
6. **Вакалова, Т. В.** Особенности синтеза муллита из оксидов в присутствии добавок топаза / Т. В. Вакалова, А. В. Иванченков, В. М. Погребенков, Е. В. Алексеев // Новые огнеупоры. — 2004. — № 9. — С. 41–47.
7. **Vakalova, T. V.** Synthesis of mullite from topaz, refractory clay, and clay-topaz compositions / T. V. Vakalova, V. M. Pogrebenkov, A. V. Ivanchenkov, O. A. Kononova // Refract. Ind. Ceram. — 2004. — Vol. 45, № 5. — P. 355–359.
8. **Вакалова, Т. В.** Синтез муллита из топаза, огнеупорной глины и глинотопазовых композиций / Т. В. Вакалова, В. М. Погребенков, А. В. Иванченков, О. А. Коновалова // Новые огнеупоры. — 2004. — № 7. — С. 41–48.
9. **Miao, X.** Porous mullite ceramics from natural topaz / X. Miao // Mater. Lett. — 1999. — Vol. 38. — P. 167–172.
10. **Peng, P.** Preparation of mullite whiskers from topaz decomposition / P. Peng, C. Sorrell // Mater. Lett. — 2004. — Vol. 58. — P. 1288–1291.
11. **Sedel'nikova, M. B.** Ceramic pigments with the mullite structure based on topaz and kaolinite / M. B. Sedel'nikova, V. M. Nevolin, V. M. Pogrebenkov // Glass and Ceramics. — 2002. — Vol. 59, № 7/8. — P. 276–278.
12. **Cameron, W. E.** Mullite: a substituted alumina / W. E. Cameron // American Mineralogist. — 1977. — Vol. 62. — P. 747–755.
13. **Day, R. A.** The topaz to mullite transformation on heating / R. A. Day, E. R. Vance, D. J. Cassidy // J. Mater. Res. — 1995. — Vol. 10, № 11. — P. 2963–2969.

12. **Barry, C. A.** Ceramic materials. Science and engineering / C. A. Barry, N. M. Grant. — Springer, 2007. — 716 p.
13. **Кащеев, И. Д.** Химическая технология огнеупоров : уч. пособие / И. Д. Кащеев, К. К. Стрелов, П. С. Мамыкин. — М. : Интермет Инжиниринг, 2007. — 752 с.
14. **Алленштейн, Й.** Огнеупорные материалы. Структура, свойства, испытания : справочник / Й. Алленштейн [и др.] ; под ред. Г. Роучка, Х. Вутнау ; пер. с нем. — М. : Интермет Инжиниринг, 2010. — 392 с.
15. **Стрелов, К. К.** Самораспространяющийся высокотемпературный синтез. Трансформационное упрочнение огнеупорных материалов : уч. пособие / К. К. Стрелов, В. И. Сумин, С. Ю. Плинер [и др.]. — Свердловск : УПИ, 1989. — 72 с.
16. **Esharghawi, A.** Elaboration of porous mullite-based materials via SHS reaction / A. Esharghawi, C. Penot, F. Nardou // Ceram. Int. — 2010. — Vol. 36. — P. 231–239.
17. **Podbolotov, K. B.** Ceramic refractory SHS-coatings based on the system Al–SiO₂ / K. B. Podbolotov, E. M. Dyatlova, R. Yu. Popov // Refract. Ind. Ceram. — 2014. — Vol. 54, № 5. — P. 401–406.
- Подболотов, К. Б.** Керамические огнеупорные СВС-покрытия на основе системы Al–SiO₂ / К. Б. Подболотов, Е. М. Дятлова, Р. Ю. Попов // Новые огнеупоры. — 2013. — № 10. — С. 31–36.
18. **Sychev, A. E.** Ni–Al–SiO₂-based cermet produced by self-propagating high-temperature synthesis / A. E. Sychev, N. A. Kochetov, I. D. Kovalev [et al.] // Glass and Ceramics. — Vol. 76, № 11/12. — P. 474–478.
19. **Zaki, Z. I.** Synthesis of dense mullite/MoSi₂ composite for high temperature applications / Z. I. Zaki, Nasser Y. Mostafa, Y. M. Z. Ahmed // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. — 2014. — Vol. 45. — P. 23–30.
20. **Rietveld, H. M.** Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement / H. M. Rietveld // Acta Crystallographica. — 1967. — № 22. — P. 151–152.
21. **Young, R. A.** The Rietveld method / R. A. Young (editor). — Oxford University Press, 1993.
22. **McCusker, L. B.** Rietveld refinement guidelines / L. B. McCusker, R. B. Von Dreele, D. E. Cox [et al.] // J. Appl. Crystallogr. — 1999. — Vol. 32. — P. 36–50.
23. **Бетехтин, А. Г.** Курс минералогии : уч. пособие / А. Г. Бетехтин ; под науч. ред. Б. И. Пирогова и Б. Б. Шкурского. — М. : КДУ, 2010. — 736 с.
24. **Xu, Linfeng.** Investigation on the influence factors for preparing mullite-whisker-structured porous ceramic / Linfeng Xu, Xiu'an Xi, Wenli Zhu [et al.] // J. Alloys Compd. — 2015. — Vol. 649. — P. 739–745.
25. **Лякишев, Н. П.** Аллюминотермия / Н. П. Лякишев, Ю. Л. Плинер, Г. Ф. Игнатенко, С. И. Лаппо. — М. : Металлургия, 1978. — 424 с.
26. **Hamper, M. S.** The thermal breakdown of topaz / M. S. Hamper, J. Zussman // TMRP Tscherms Mineralogische und Petrographische Mitteilungen. — 1984. — Vol. 33. — P. 235–252.
27. **Фалькевич, Э. С.** Технология полупроводникового кремния / Э. С. Фалькевич, Э. О. Пульнер, И. Ф. Червоный [и др.]. — М. : Металлургия, 1992. — 408 с. ■

Получено 02.02.22

© А. М. Ключников, Р. И. Гуляева, С. В. Сергеева, С. А. Петрова, С. Н. Тюшняков, 2022 г.

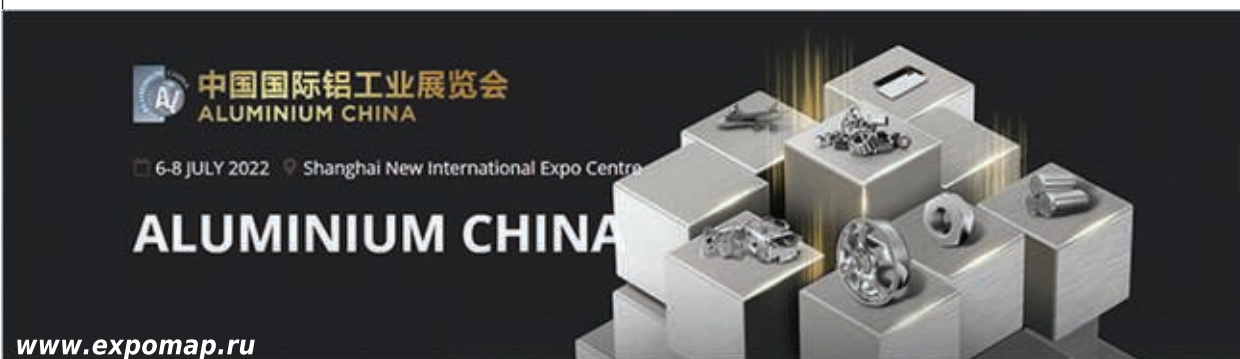
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



Aluminium China 2022 — международная выставка алюминиевой промышленности

6–8 июля 2022 г. Шанхай, Китай, Shanghai New International Expo Centre (SNIEC)

Ведущая в Азии платформа для поиска, обучения, создания сетей для всей цепочки алюминиевой промышленности, охватывающая сырье, полуфабрикаты и готовую продукцию для разных отраслей применения алюминия, а также сопутствующее технологическое оборудование, аксессуары, вспомогательные и расходные материалы.



Д. т. н. **В. И. Ванчури**н, д. х. н. **А. В. Беляков** (✉), **О. Ю. Сальникова**,
к. т. н. **А. Ю. Петров**

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет
имени Д. И. Менделеева», Москва, Россия

УДК 546.284-31:544.478]:66.094.258

КРЕМНЕЗЕМИСТЫЙ МАТЕРИАЛ КАК НОСИТЕЛЬ ДЛЯ КАТАЛИЗАТОРА С ЗАКРЕПЛЕННЫМ НАНОСТРУКТУРНЫМ АКТИВНЫМ КОМПОНЕНТОМ

Приведено сравнение медьсодержащих кремнеземистых катализаторов с промышленным катализатором смешанного типа К-СО для дегидрирования циклических спиртов, в частности ц-гексанола. Подтверждено явление химического связывания прекурсора активного компонента в виде основного карбоната меди с кремнеземистым носителем (белой сажей) с внедрением его в структуру носителя. Согласно кинетическим данным термическая стабильность синтезированного катализатора с закрепленным наноструктурным активным компонентом на 18–20 % выше, чем у промышленных образцов.

Ключевые слова: катализатор, основной карбонат меди (ОКМ), белая сажа (БС), химическое закрепление ОКМ на БС.

Одна из задач в технологии катализаторов заключается в формировании выгодной морфологии наноструктурных поверхностных активных компонентов (АК), устойчивых к температурным воздействиям. Вследствие возможных перегревов, возникающих в ходе нештатных ситуаций в период пуска, восстановления и эксплуатации катализатора, незакрепленность атомов металла с носителем позволяет им мигрировать с образованием более крупных устойчивых образований и потерей активности. Недостаточно прочное сцепление активного компонента с матричным материалом или носителем часто происходит вследствие неудачного выбора условий синтеза катализатора. Например, для дегидрирования циклических спиртов, в частности циклогексанола, в настоящее время на предприятиях России и ближнего зарубежья находят применение отечественный смешанный медь-цинк-алюмокальциевый катализатор марки К-СО [1]: содержание оксида меди в нем достигает 50 мас. %. Для изготовления катализатора используют эффективную аммиачно-карбонатную технологию (АКТ) [2], позволяющую наносить прекурсор АК в виде основного карбоната меди (ОКМ) в наноразмерном состоянии. Высокая активность обусловле-

на помимо твердых растворов оксидов меди и цинка, образующихся при синтезе катализатора, также покрывающими их наноразмерными частицами активного компонента CuO. Из-за отсутствия закрепленности на носителе в виде твердого раствора из оксидов цинка и меди изначальный размер наноразмерного оксида меди по мере повышения температуры прокаливания увеличивается за пределы наноразмера; при этом активность снижается. Другим примером неудачного выбора носителя при использовании АКТ является медьсодержащий катализатор на пирогеомном кремнеземе — аэросиле 380, содержащий около 20 мас. % оксида меди [3]. Катализатор обладает высокими значениями активности и селективности, но совершенно не термостабилен в реакции дегидрирования циклогексанола. Слабая адгезия АК обусловлена природой выбранного кремнеземистого носителя (аэросила). Поверхность аэросила покрывают силанольные и силоксановые группы, имеющие разную реакционную способность к АК. Количественно на поверхности аэросила преобладают группы силоксана. Это связано с высокой температурой синтеза аэросила (750–1000 °С). Силоксаны образуют прочный инертный слой, в котором имеется дефицит химических связей, способных к раскрытию. Поэтому силоксановые группы не функционализируются и остаются незадействованными даже в условиях обработки аэросила щелочным раствором ОКМ. Силанольные группы, которых в аэросиле мало, значительно более активны, они обладают выраженными электронодонорными свойствами и обеспечивают физико-химическое взаимодействие меж-



А. В. Беляков
E-mail: av_bel@mail.ru

ду носителем и катионами медного активного компонента. При этом силы взаимодействия на границе раздела металл – носитель недостаточны, чтобы локализовать АК в зонах его нанесения на носитель. Замена аэросила на аморфный кремнеземистый материал — белую сажу и использование АКТ позволяют значительно улучшить термическую стабильность катализатора из-за иммобилизации активного наноструктурного компонента при сохранении остальных показателей качества на высоком уровне. Медьсодержащий катализатор на белой саже МАК-К [4] прошел успешные промышленные испытания в реакторе дегидрирования циклогексанола на предприятии «Щекино Азот».

Цель настоящей работы — экспериментальное обоснование выбора белой сажи как носителя при использовании аммиачно-карбонатной технологии для изготовления медьсодержащего катализатора с химически закрепленным активным компонентом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования готовили медьсодержащие катализаторы, активные в реакции дегидрирования циклогексанола в циклогексанон на аэросиле 380 и белой саже БС-100 с удельной поверхностью частиц 350 и 60 м²/г соответственно. Для сравнения был выбран промышленный катализатор К-СО с удельной поверхностью 70 м²/г. Концентрация активного компонента в пересчете на оксид меди в катализаторах на аэросиле 380 и БС-100 20–22 мас. %, в катализаторе К-СО (41±5) мас. %. Сухие порошки кремнеземистых материалов аэросила или белой сажи загружали в емкость, содержащую медно-аммиачно-карбонатный раствор (МАКР). МАКР готовили растворением при комнатной температуре основного карбоната меди CuCO₃·Cu(OH)₂ в 25 %-ном водном растворе аммиака. Для интенсификации растворения проводили барботирование CO₂ через раствор. Продолжительность полного растворения гидрокарбоната меди около 30 мин. Концентрация меди в готовом растворе (в пересчете на CuO) около 100 г/л.

Суспензию нагревали примерно до 90 °С на водяной бане при интенсивном перемешивании и наносили на носитель до остаточной концентрации CuO в растворе 0,3–0,4 г/л. Отфильтрованный осадок сушили, мололи в порошок и прессовали из него таблетки размерами 5×3 мм, которые прокаливали при 260–280 °С в течение 2–2,5 ч.

ИК-спектроскопический анализ образцов катализаторов проводили на автоматическом спектрофотометре Thermo NICOLET 380 в диапазоне 400–4000 см⁻¹ с разрешением 1 см⁻¹. Фазовый состав определяли на дифрактометре

ДРОН-3 с использованием Cu K_α-излучения с Ni-фильтром в диапазоне 2θ 10–60 град. Для идентификации фаз использовали картотеку JSPDS. Дополнительные исследования фазового состава и кристаллографических особенностей катализаторов выполняли с помощью иммерсионного петрографического анализа, который проводили иммерсионным методом на поляризационном микроскопе «Полам Р-211» по методике НСАМ 439-РС. Это позволило получить результаты категории III (относительная погрешность 3 %). Элементный состав катализаторов определяли с применением рентгенофлуоресцентного микроанализа (РФА) на энергодисперсионном рентгеновском анализаторе INCA Energy фирмы Oxford Instruments. Чувствительность микроанализа по компоненту 0,1 мас. % при относительной погрешности не выше 10 %. Размеры наночастиц медно-аммиачного комплекса меди Cu(NH₃)₄CO₃ (прекурсор ОКМ) в растворе МАКР определяли методом динамического рассеяния света на анализаторе Photocor Compact-Z (Россия). Прибор позволяет анализировать диаметр частиц в диапазоне от 0,5 нм до 10 мкм, погрешность измерения ±1 %. Удельную поверхность образцов катализаторов рассчитывали по методу БЭТ, используя изотерму адсорбции азота при 77 К, полученную с помощью анализатора Nova 1200e (Quantachrome, США). Средний размер кристаллитов d_k , нм, прекурсора активного компонента оценивали, исходя из удельной поверхности $S_{уд}$ и истинной плотности $\rho_{ист}$ по формуле Селякова – Шеррера:

$$d_k = \frac{6 \cdot 10^3}{\rho_{ист} \cdot S_{уд}}.$$

Для исследования морфологии образцов катализаторов использовали растровый электронный микроскоп JSM-6510 фирмы JEOL с катодом из гексаборида лантана (LaB₆) в режиме высокого вакуума. На непроводящие образцы предварительно напыляли тонкий слой углерода (до 15 нм). Съемку вели с использованием детекторов вторичных электронов при напряжении 5–20 кВ.

Каталитические характеристики образцов измеряли в установке проточного типа при 250 °С, атмосферном давлении и объемной скорости подачи сырья в жидкой фазе 1 ч⁻¹. Для обогрева реактора и соблюдения постоянной температуры использовали термоблок из алюминиевого бруска с нихромовой спиралью, подключенной к автоматической системе температурного регулирования. Отклонение температуры по слою катализатора не превышало 2 °С. В качестве сырья применяли сырой промышленный циклогексанол следующего состава, мас. %: циклогексанол (анол) 83,82, легкокипящие соединения + спирты (ЛК + СП) 0,40, циклогексанон (анон) 2,0, бутилциклогексильный эфир (БЦГЭ) + арилциклогексан 12,3, фенол 0,29, тяжелокипя-

щие соединения (ТК) 1,19. Продолжительность кинетических испытаний не менее 64 ч, в том числе 10 ч на приработку катализатора.

Перед началом испытаний образцы с размерами частиц 5×3 мм разогревали до 220 °С в потоке азота, затем в течение 20 ч вводили в линию азота водород с постепенным повышением его концентрации к азоту от 40 до 70 об. % при нагрузке по газу 40 ч⁻¹. После восстановления медного прекурсора до активного компонента закрывали линию водорода и переходили на переработку сырья со скоростью подачи (0,005 ± 0,001) дм³/ч в потоке азота. В течение 2 ч температуру поднимали до 240 °С, а расход сырья до 0,015 дм³/ч, после чего прекращали подачу азота в установку. В течение 8 ч расход сырья и температуру доводили до рабочих значений.

Концентрации основных компонентов в сырье и продукте определяли хроматографическим методом с использованием пламенно-ионизационного детектора. Расход газа-носителя гелия составлял (3,0±0,1) дм³/ч, расход водорода и воздуха был одинаковым — по (2,0±0,1) дм³/ч. Объем вводимой пробы 1,0·10⁻³–2,0·10⁻³ см³.

Активность катализатора А, %, рассчитывали как общую конверсию циклогексанола:

$$A = \frac{(c_1 - c_2) \cdot 100}{c_1},$$

селективность S, %, определяли как отношение циклогексанола, полученного из циклогексанола, к общему количеству превращенного циклогексанола:

$$S = \frac{(c_3 - c_4) \cdot 100}{c_1 - c_2},$$

где c_1 и c_2 — концентрация циклогексанола в сырье и продукте соответственно, мас. %; c_3 и c_4 — концентрация циклогексанола в продукте и сырье соответственно, мас. %.

О термической стабильности образцов катализаторов судили по степени снижения активности к первоначальному значению после испытания при 350 °С в течение 16 ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным измерения корреляционной функции флуктуаций интенсивности рассеянного света и интегральной интенсивности рассеяния преобладающий размер наночастиц медно-аммиачного комплекса меди $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{CO}_3$ в растворе МАКР составлял около 6 нм. Согласно [5] средний размер кристаллитов CuO как продуктов разложения ОКМ в катализаторе К-СО не менее 12 нм. Для медьсодержащего катализатора на аэросиле рассчитанный по уравнению Селякова – Шеррера размер кристаллитов больше и составлял 16 нм. С ростом размера частиц быстро уменьшается активная поверхность ча-

стиц. Известно [6, 7], что для катализаторов с медным компонентом большая площадь удельной поверхности способствует дегидрированию паровой фазы циклогексанола с высокими значениями активности и селективности к циклогексану.

Укрупнение частиц АК происходило из-за неспособности матричного материала катализатора к функционализации в направлении усиления взаимодействия с прекурсором АК. Инертность материала носителя в условиях приготовления катализаторов подтверждают данные, полученные методами ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа (РФА)

ИК-спектры образцов просушенных и прокаленных медьсодержащих катализаторов, изготовленных на аэросиле и белой саже, показаны на рис. 1. Все они содержат характеристические полосы поглощения, присущие кремнеземистым материалам. Разным типам силанольных групп и наличию воды соответствует поглощение в интервале 3200–3600 см⁻¹; полоса поглощения 1630 см⁻¹ является следствием деформационных колебаний воды. Полоса с максимумом 470 см⁻¹ для всех исследуемых образцов отвечает за деформационные колебания связи Si–O в кремнекислородных тетраэдрах. Валентные колебания силоксановых связей в образцах на аэросиле 1, 3 и белой саже 2, 4 проявляются при частотах 1040–1100 см⁻¹ (несимметричный пик) и в области около 795 см⁻¹ (симметричный пик). Несмотря на схожие спектральные характеристики, сопоставление ИК-спектров образцов катализаторов на белой саже и аэросиле показывает их существенные различия.

Так, для просушенного 1 и прокаленного 3 образцов катализаторов на аэросиле интегральная интенсивность несимметричного пика валентных колебаний силоксановых связей с частотой 1100 см⁻¹ и, соответственно, их концентрация в структуре носителя значительно выше, чем у образцов 2 и 4, изготовленных на белой саже. При этом наблюдаются практически полное совпадение по интенсивностям и расположению максимумов частот симметричного и несимметричного пиков для сухого и прокаленного образцов 1 и 3, изготовленных на аэросиле, а также соответствие их характеристических частот литературным данным по чистому кремнезему [8].

Из ИК-спектра поглощения 1 сухого образца катализатора на аэросиле хорошо видны характерные полосы поглощения 1510 и 1390 см⁻¹, диагностирующие валентные колебания карбоксильных групп, входящих в структуру молекул ГКМ [9]. В спектре присутствуют и более слабые полосы поглощения 3300, 3400, 820 и 750 см⁻¹, которые также можно отнести к ГКМ. Присутствие ГКМ в составе просушенного образца на аэросиле свидетельствует о том, что

медный компонент не вошел в состав аэросила. Вид спектра просушенного образца на аэросиле, таким образом, показывает инертность пирогенного кремнеземистого носителя к химическому взаимодействию с прекурсором активного компонента в виде ГKM. Значительное снижение интенсивности полос поглощения, характерных для ГKM, в спектре 3 прокаленного образца катализатора на аэросиле объясняется его практическим отсутствием как индивидуального вещества вследствие разложения с образованием оксида меди. Напротив, в спектрах сухого 2 и прокаленного 4 образцов катализаторов на белой саже отсутствуют полосы поглощения, отвечающие ГKM. Значительно снижена интенсивность полосы поглощения несимметричного пика силоксанов, произошло смещение ее максимума в длинноволновую область от 1100 до 1040 см^{-1} для сухого образца 2 и еще больше — до 1010 см^{-1} для прокаленного образца 4. Симметричный пик у образцов 2 и 4 сильно деформирован, что по данным [8] может свидетельствовать об образовании координационных связей между катионами меди прекурсора и кремнеземистой матрицей с формированием закрепленных наноструктурных образований. При этом кажущаяся трансформация симметричного пика Si–O у образцов на аэросиле 1 и 3, скорее всего, является результатом наложения на него близлежащих полос поглощения ГKM.

Следует отметить также появление в ИК-спектрах 2 и 4 полосы поглощения 3619 см^{-1} , которая может соответствовать колебаниям вновь образованных активных гидроксогрупп, приводящих к дополнительному гидроксильрованию поверхности кремнеземистого материала [10]. Такие новые свободные гидроксильные группы возникают при разрыве сильно напряженных силоксановых связей. Их расщепление происходит, очевидно, за счет гидролиза аморфного носителя в щелочной среде и электрофильной атаки ионами меди его поверхностных силоксанов. Атомы кислорода силанольных групп с выраженными электронодонорными свойствами обеспечивают электронный перенос между ГKM и носителем, инкорпорирование прекурсора в структуру кремнекислородных радикалов с образованием новой привитой фазы. Силанольные группы играют роль проводников, благодаря которым облегчается доступ ГKM к ослабленным силоксанам.

Результаты ИК-спектроскопических исследований указывают на то, что в отличие от пирогенного кремнезема (аэросила), для которого связь молекул ГKM с поверхностью обусловлена исключительно физической адсорбцией, для белой сажи такое взаимодействие носит преимущественно химический характер, что может приводить к реконструированию активного

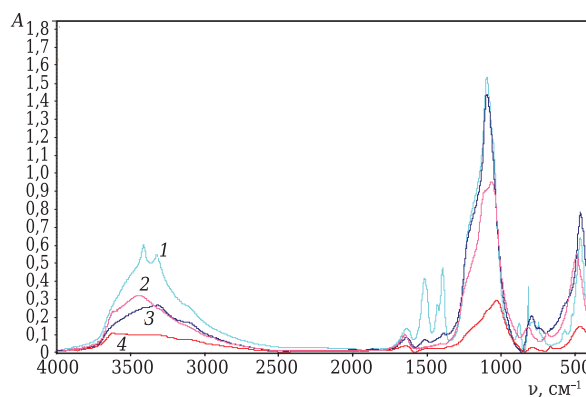


Рис. 1. ИК-спектры поглощения образцов катализаторов, изготовленных на аэросиле (1, 3) и белой саже (2, 4): 1, 2 — просушенные образцы; 3, 4 — прокаленные образцы

покрова на поверхности носителя. Очевидно, причина заключается в разном происхождении кремнеземистых материалов. Пирогенный кремнезем (аэросил) получают при высокой температуре сжиганием соединений кремния, в котором начинаются процессы массопереноса, существенно меняющие его структуру. Белую сажу готовят осаждением кислотой из раствора жидкого стекла при относительно низкой температуре, когда диффузионные процессы массопереноса незначительны. Материалы различаются текстурными свойствами, степенью аморфности и кристалличности и, очевидно, реакционной способностью.

Эффект сильной фиксации прекурсора ГKM на белой саже подтверждается также данными РФА (рис. 2). Дифрактограмма 1 (см. рис. 2) восстановленного катализатора на белой саже демонстрирует типичную аморфно-кристаллическую структуру по активному компоненту. На дифрактограммах 2 катализатора, испытанного в реакции дегидрирования циклогексанола, видны линии, которые можно отнести к элементной меди и Cu_2O . Дифракционная картина медного компонента представлена в виде широких и размытых рефлексов, что свидетельствует о его нанодисперсном состоянии.

После перегрева образца катализатора, нанесенного на белую сажу, характер дифракционных отражений, как видно из рентгенограммы 3 (см. рис. 2), практически не изменился. По-прежнему наблюдается уширение дифракционных пиков при сохранении их слабой интенсивности, которое обусловлено малыми размерами нанокристаллитов. При этом часть катализатора остается в состоянии, близком к стеклу, в котором начинают появляться зародыши кристаллов. Удельная поверхность катализатора после перегрева снижается незначительно — от 220 до 210 $\text{м}^2/\text{г}$. При этом размер наночастиц АК, рассчитанный по данным измерения удельной поверхности и истинной плотности,

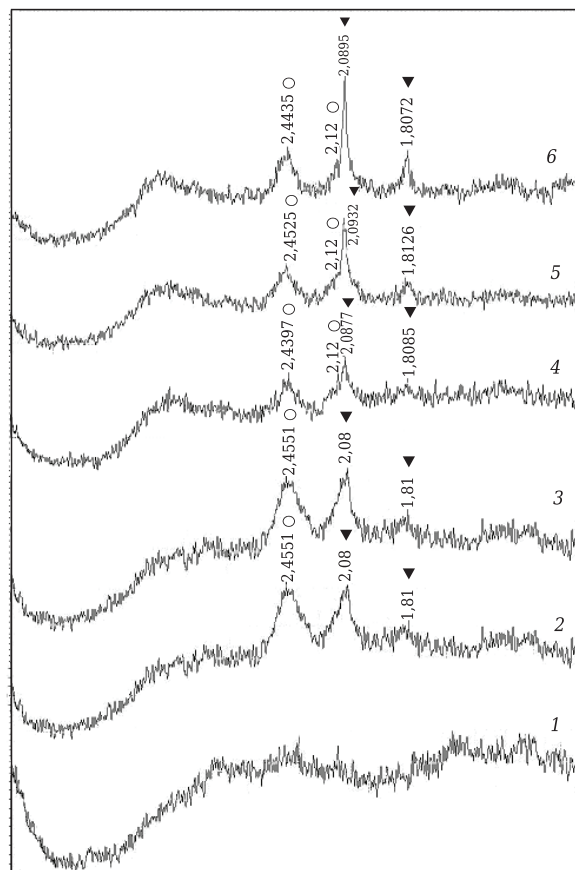


Рис. 2. Дифрактограммы образцов катализаторов на белой саже (1–3) и аэросиле (4–6) после восстановления (1, 4), испытания в реакции (2, 5) и перегрева (3, 6): ○ — Cu_2O ; ▼ — Cu

дает значение, близкое к 6 нм. По данным петрографии, прекурсор и сам активный компонент в образце катализатора на белой саже практически равномерно распределены по аморфному носителю. Основная их часть закреплена на носителе в рентгеноаморфном состоянии. Частицы наносимого АК локализируются в виде агрегатов или кластеров на участках поверхности в зонах разрыва силоксанов. На отдельных участках поверхности катализатора в небольшой степени наблюдаются кристаллы CuO кубической формы размерами от 3 до 15 мкм; их примерно 3 % общего количества меди. Белая сажа в катализаторе находится в виде агрегатов бесформенных частиц размером примерно 12 мкм. После испытания и перегрева катализатора в условиях реакционной среды поверхность остается практически неизменной. Малахитоподобная структура практически полностью сохраняется; при этом на поверхности носителя идентифицируются образования, состоящие из металлической меди и ее оксидов. Наблюдается также частичное растворение малахитоподобной структуры в поверхностном слое SiO_2 . Происходит укрепление связи носителя и АК с образованием промежуточной фазы и сохранением

малахитоподобной структуры. При этом медный компонент проникает в поверхностный слой носителя и посредством образования привитой фазы происходит его химическое закрепление с сохранением наноразмерных частиц. В образце катализатора на аэросиле распределение активного компонента по поверхности носителя также имеет однородный и равномерный характер в виде чешуйчатых частиц состава CuO и Cu_2O . В восстановленном образце 3 (см. рис. 2) эти фазы представлены в виде размытых, слабых по интенсивности отражений, характеризующих низкую степень кристалличности медного компонента. Уширение дифракционных линий указывает на наноструктурное состояние АК.

Мелкокристаллическая фаза аэросила представлена в виде шестигранников размерами 0,2–0,4 мкм. После испытания в реакции и особенно при перегреве морфологическая характеристика поверхности катализатора заметно менялась. Особенно ясно это проявлялось после перегрева. В результате массопереноса при спекании происходила агломерация кристаллитов АК. Интегральная интенсивность рефлексов АК заметно возрастала, что подтверждало рост кристаллитов медного компонента. Это приводило к уменьшению удельной поверхности от 127 до 80 $\text{м}^2/\text{г}$ катализатора и удвоению среднего размера кристаллитов меди до 24 нм. Кроме того, значительно возрастали размеры частиц носителя SiO_2 , что может быть связано с эффектом Хэдвалла (ускорение диффузионного массопереноса при изменении структуры во время полиморфных переходов). Полиморфный переход из стеклообразного SiO_2 в кристаллический кристобалит сопровождается большим изменением объема, что создает в матрице растягивающие напряжения, например при испытаниях на стойкость к термическому удару.

Дополнительная информация о текстуре поверхности и характере распределения активного компонента по сечению образцов катализаторов получена с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ). На рис. 3 показаны РЭМ-снимки образцов катализаторов на белой саже и аэросиле, а также промышленного катализатора К-СО до и после термических испытаний в условиях дегидрирования циклогексанола.

После термических испытаний поверхность и морфология катализаторов на аэросиле (см. рис. 3, в, г) и промышленного К-СО (см. рис. 3, д, е) претерпевают значительные изменения. На поверхности катализаторов происходит интенсивная агрегация наночастиц АК, которые, таким образом, уменьшают свою поверхность. Уменьшение удельной поверхности должно приводить к ухудшению каталитических свойств. Для образца катализатора на белой саже до и после перегрева в реакционной среде (см. рис. 3, а, б) характерно аморфное со-

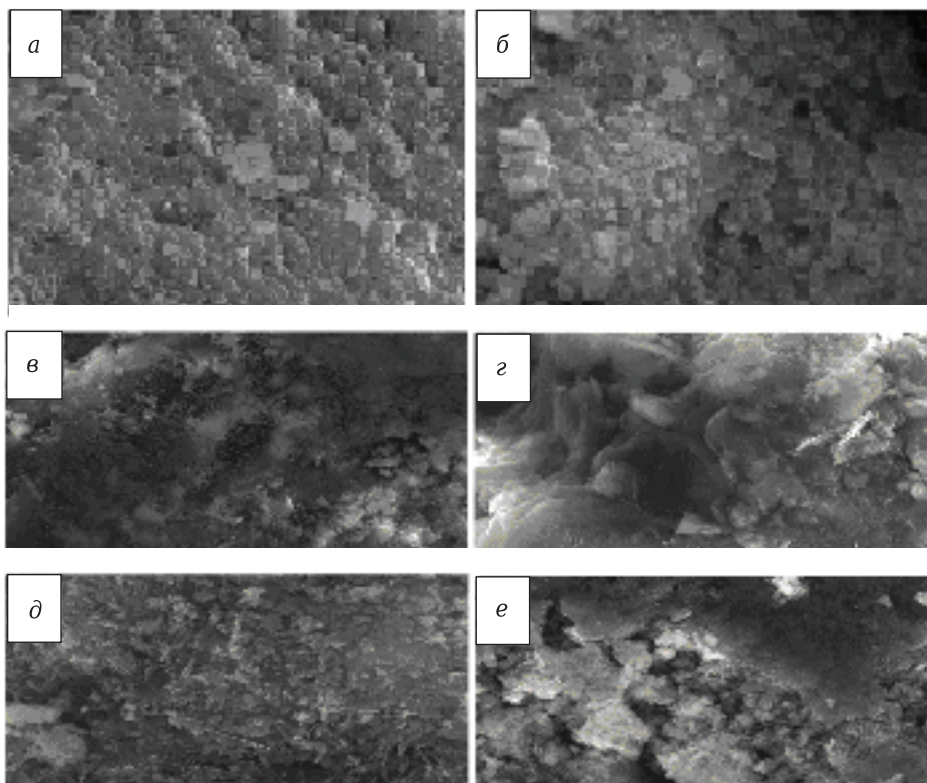


Рис. 3. РЭМ-снимки катализаторов на белой саже (а, б), аэросиле (в, г) и К-СО (д, е) до (а, в, д) и после термических испытаний (б, г, е) в условиях дегидрирования циклогексанола

стояние кремнеземистого носителя, имеющего глобулярное строение. Изменения структуры катализатора на белой саже в результате перегрева происходят в значительно меньшей степени, что способствует повышению его термической стабильности.

В таблице показаны результаты испытаний образцов катализаторов на белой саже, аэросиле и К-СО в реакции дегидрирования циклогексанола в циклогексанон. Видно, что активность катализатора на белой саже при 250 °С находится на уровне промышленного катализатора К-СО и несколько превышает активность катализатора на аэросиле; при этом К-СО уступает обоим катализаторам по селективности.

После перегрева при 350 °С в течение 16 ч показатели селективности у испытанных катализаторов выравниваются, но значения их активности значительно различаются между собой. Активность катализатора на аэросиле снижается от 54,4–57,3 до 29,8 %, т. е. среднее относительное снижение активности составляет около 46 отн. %. Активность катализатора К-СО уменьшается в меньшей степени — от 56,7–59,7 до 41,1 %, т. е. в среднем на 29 отн. %.

Относительно удовлетворительная термостабильность К-СО объясняется более высоким содержанием в нем оксида меди, который частично входит в состав твердого раствора и в процессе перегрева высвобождается в наноди-

Активность и селективность образцов катализаторов

Материал носителя катализатора	Активность*, %	Селективность*, %
Аэросил	(54,4–57,3) / 29,8	(99,5–100) / 99,6
Белая сажа	(56,8–60,4) / 48,1	(99,3–100) / 98,1
Твердый раствор оксидов меди и цинка (катализатор КС-О)	(56,7–59,7) / 41,1	(94,0–96,9) / 100

* В числителе — в реакции дегидрирования (250 °С), в знаменателе — после перегрева (350 °С).

сперном состоянии, пополняя, таким образом, активный компонент [5]. Катализатор на белой саже снижает свою активность от 56,8–60,4 до 48,1 отн. % (снижение ~ 18 %). Это наилучший показатель, отражающий высокую термическую стабильность катализатора и подтверждающий реальное закрепление АК на кремнеземистом носителе, каким является белая сажа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально обоснован выбор кремнеземистого материала — белой сажи как носителя для изготовления медьсодержащего катализатора с химически закрепленным наноразмерным активным компонентом. С использованием физико-химических методов анализа получены данные о фазовом и элементном составех,

удельной поверхности, размерах кристаллитов, характере взаимодействия на молекулярном уровне прекурсора активного компонента с носителем из SiO_2 разного происхождения, а также о термической устойчивости образцов катализаторов.

Установлен факт химического связывания прекурсора активного компонента в виде основного карбоната меди с носителем из SiO_2 в виде белой сажи с внедрением его в структуру носителя. Наблюдаемый эффект химического закре-

пления объяснен способностью матричного SiO_2 к функционализации в условиях применения аммиачно-карбонатной технологии.

На примере реакции дегидрирования циклогексанола в циклогексанон показано, что при иммобилизации активного компонента на белой саже термическая стабильность медьсодержащего катализатора возрастает до 28 % по сравнению с катализатором на пирогенном кремнеземе (аэросиле) и на 11 % по сравнению с промышленным образцом катализатора K-CO.

Библиографический список

1. Пат. 2241540 Российская Федерация. Способ приготовления катализатора для конверсии оксида углерода / Андросов П. Д., Голосман Е. З., Нечуговский А. И. — № 2003102481/04 ; заявл. 29.01.2003 ; опубл. 10.12.2004, Бюл. № 34.
2. Комова, З. В. Бессточная технология получения медьсодержащих катализаторов / З. В. Комова, И. П. Зрелова, А. Я. ВейнбENDER [и др.] // Катализ в промышленности. — 2007. — № 5. — С. 43–50.
3. Пат. 2353425 Российская Федерация. B01J23/72 (2006.01). Способ приготовления катализатора для дегидрирования циклогексанола в циклогексанон / Комова З. В., Шашков А. Ю., Данилова Л. Г., ВейнбENDER А. Я., Сурба А. К., Патутин Д. А. — № 2008103230/04 ; заявл. 01.02.2008 ; опубл. 27.04.2009.
4. Vanchurin, V. I. Characterization and testing of copper-containing catalysts in dehydrogenation of cyclohexanol into cyclohexanone / V. I. Vanchurin, O. I. Karachenko, A. Yu. Petrov [et al.] // Catalysis in Industry. — 2019. — Vol. 11, № 1. — P. 74–79.
5. Щанкина, В. Г. Исследование фазового состава Cu-содержащего катализатора в процессах очистки метанолсодержащей водной фракции и конверсии CO / В. И. Шаркина, Е. А. Боевская, Т. И. Мельников [и др.] // Вестник МИТХТ. Химия и технология неорганических материалов. — 2013. — Т. 8, № 2. — С. 79–85.
6. Soumini, Ch. Copper oxide modified SBA-15 for the selective vapour phase dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone / Ch. Soumini, S. Sugunan, S. Haridas // J. Porous Mater. — 2018. — № 26. — P. 631–640.
7. Nagaiah, P. Product selectivity as a function of ZrO_2 phase in Cu/ ZrO_2 catalysts in the conversion of cyclohexanol / P. Nagaiah, Ch. V. Pramod, M. V. Rao, B. D. Raju // Catalysis Letters. — 2018. — № 10. — P. 3042–3050.
8. Драго, Р. Физические методы в неорганической химии / Р. Драго ; пер. с англ. М. Е. Дяткиной. — М. : Мир, 1987. — 464 с.
9. Коробочкин, В. В. Фазовый состав наноразмерных продуктов неравновесного электрохимического окисления меди и алюминия / В. В. Коробочкин, Н. В. Усольцева, М. А. Балашов // Изв. Томского политехн. ун-та. — 2012. — Т. 321, № 3. — С. 59–62.
10. Лыгин, В. И. Модели «жесткой» и «мягкой» поверхности. Конструирование микроструктуры поверхности кремнеземов / В. И. Лыгин // Рос. хим. журнал. — 2002. — Т. XLVI, № 3. — С. 12–18. ■

Получено 29.01.22

© В. И. Ванчурина, А. В. Беляков,
О. Ю. Сальникова, А. Ю. Петров, 2022 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



2022
УГЛЕРОДНОЕ
ОБЩЕСТВО

ЧЕТЫРНАДЦАТАЯ МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

УГЛЕРОД:

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ НАУКИ,
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ, ТЕХНОЛОГИЯ

Тематика:

- последние достижения в области синтеза алмазов;
- методы исследования и компьютерного моделирования структуры и свойств алмазов и новых форм углерода;
- углеродсодержащие композиты функционального и конструкционного назначения, перспективы создания и применения;
- новые физические и химические подходы при создании углеродных материалов, изучение взаимосвязи структуры и свойств, применение в биологии и медицине;
- сорбционные и каталитические свойства углеродных, в том числе наноструктурированных, материалов;
- методы синтеза наноструктурированных углеродных материалов.

7–9 июня 2022 г.

Москва, г. Троицк

www.ruscarbon.org/

Д. т. н. И. Д. Кашеев, А. Э. Глызина (✉), к. ф.-м. н. В. М. Устьянцев

ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет», Екатеринбург, Россия

УДК 666.951:620.181].001.5

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СИСТЕМЕ ДИАТОМИТ – ОРТОФОСФОРНАЯ КИСЛОТА ПРИ НАГРЕВЕ ПРИ 800-1400 °С

Исследованы свойства диатомита Ильинского месторождения (Свердловская обл.) и влияние на него ортофосфорной кислоты (ОФК). Установлено, что в системе ОФК – диатомит при температуре обжига 1400 °С с увеличением концентрации ОФК в водном растворе содержание кристобалита достигает 70–71 %. Диатомитовые образцы, сформованные на водном растворе ОФК, не разрушаются и не оплавляются при температуре нагрева 1400 °С, в то время как образцы, не содержащие ОФК, начинают плавиться выше 900 °С.

Ключевые слова: диатомит, теплоизоляционная смесь, ортофосфорная кислота (ОФК), шлакообразующая смесь.

ВВЕДЕНИЕ

Современная технология разлива металла выдвигает задачу снижения тепловых потерь металла во время его нахождения в разливочном ковше в процессе выдержки и разлива. Таким образом, создается конкурентная среда, понуждающая огнеупорщиков к разработке новых составов и технологий. Говоря об удельном расходе огнеупорных материалов на тонну продукции при оценке уровня технологий в металлургии, обычно подразумевают степень качества и количества используемых огнеупорных материалов. Отсюда следует, что в ходе совершенствования металлургического производства разумны и вполне логичны изменения требований к качеству, в том числе и к устойчивости к воздействию агрессивной среды [1]. Известно, что шлак на поверхности металла имеет недостаточные теплоизоляционные свойства, вызывает повышенную эрозию футеровки в работе шлакового пояса. Поэтому необходима замена шлака инертной теплоизолирующей смесью.

В последние десятилетия требования к снижению загрязнения ответственного проката примесями легкоплавких соединений в процессе отливки значительно выросли. Во-первых, подплавляющаяся часть материала должна до-

статочно быстро и в необходимом количестве образовывать на поверхности расплава металла оксидную фазу, предотвращающую металл от окислительного воздействия кислорода воздуха. Во-вторых, оставшаяся часть материала должна оставаться в твердом сыпучем состоянии в течение достаточно длительного периода времени и играть роль непосредственно изолятора, устраняющего потерю тепловой энергии расплава в процессе отливки. В-третьих, материал должен быть максимально инертен по отношению к футеровке ковша и непосредственно к самому отливаемому расплаву.

В современном индустриальном мире широко распространено применение природных материалов в качестве сырья для производства теплоизоляционных смесей. Одним из таких материалов является диатомит. Диатомит обладает высокой пористостью и способностью к адсорбции, плохой звуко- и теплопроводностью, кислотостойкостью и тугоплавкостью [2]. С технико-экономической точки зрения применение диатомитов в качестве сырья для производства теплоизоляционных смесей является выгодным и эффективным: запасы диатомита огромны и легкодоступны для добычи открытым способом, его обработка не требует сложных технологических процессов и операций [3]. Однако диатомит не является огнеупорным материалом из-за содержания в нем разных примесей. Путем корректирования состава и технологическими приемами можно добиться использования диатомита для утепления металла в ковше или в других агрегатах.

В качестве связующего используют ортофосфорную кислоту (ОФК), водные растворы



А. Э. Глызина

E-mail: anna.glyzina94@gmail.com

которой при взаимодействии с диатомитом обеспечивают сохранение постоянства объема без увеличения жидкой фазы при эксплуатации [4]. Применение фосфатных связок, помимо возможности регулирования свойств теплоизоляционной смеси, несет в себе и ряд негативных аспектов. К ним можно отнести необходимость наиболее тщательного соблюдения технологических параметров производства, поскольку исходные факторы (условия приготовления связок, степень нейтрализации и полимеризации) сильно влияют на свойства готовых теплоизоляционных смесей.

В настоящей статье рассмотрено влияние ОФК на диатомит Ильинского месторождения (Свердловская обл.). Химический состав исследуемых материалов определяли методом эмиссионного спектрального анализа с индуктивно-связанной плазмой на оптическом эмиссионном спектрометре Optima 4300 DV (Perkin Elmer, США). Фазовый состав диатомита исследовали с применением рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре с вращающимся анодом MiniFlex 600 (Cu K α -излучение, $\lambda = 1,541862 \text{ \AA}$, интервал съемки 3,00–90,00 град, шаг сканирования 0,02 град), изменение фазового состава диатомита при нагревании — термогравиметрическим методом на дифференциальном сканирующем дериватографе STA 449 F3 Jupiter (Netzsch Gerätebau GmbH) с использованием программного пакета Proteus Analysis 5.2.

Исследуемый диатомит является материалом с высоким содержанием кремнезема (75,22 мас. %) и примесей разных оксидов (табл. 1). Минеральный состав диатомита представлен кварцем, монтмориллонитом в виде нонтронита (Ca, Na)Fe $_2^{3+}$ [(Si, Al) $_4$ O $_{10}$](OH) $_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, каолинитом и аморфной фазой, которая представлена опало-

вой породой (SiO $_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) [5]. Фазовый состав диатомита показан на рис. 1.

При взаимодействии ОФК или алюмофосфатных растворов с глинистыми минералами, присутствующими в составе исследуемого диатомита, возможно образование высокоогнеупорного алюмофосфатного связующего. В качестве связующей фосфатной связки была использована ОФК плотностью 1,689 г/см 3 . Взаимодействие ОФК с диатомитом исследовали на цилиндрических образцах диаметром и высотой 20 мм. Для этого диатомит высушивали до постоянной массы при $\pm 105^\circ\text{C}$, увлажняли до 20 % полученными растворами ОФК концентрацией от 10 до 100 % с интервалом 10 % и подвергали термообработке при 800–1400 $^\circ\text{C}$. На образцах определяли усадку, открытую пористость и кажущуюся плотность, предел прочности при сжатии и фазовый состав. Результаты показаны на рис. 2–4.

Минимальная усадка наблюдается у образцов диатомита с концентрацией ОФК 100 %. Воздушная усадка образцов составила 2,2 %, объемная 5,8 %. Наибольшая усадка наблюдается у образцов с 20 %-ным раствором ОФК и составляет 3,6 и 21,1 % соответственно. На образцах, содержащих 10 %-ный раствор ОФК, наблюдались сильная деформация и поверхностные выплавки.

Открытая пористость $P_{\text{отк}}$ и кажущаяся плотность $\rho_{\text{каж}}$ образцов, содержащих 20–40 %-ные растворы ОФК, практически не изменяются и составляют 15 % и 2 г/см 3 соответственно (см. рис. 3, а, б). Предел прочности при сжатии $\sigma_{\text{сж}}$ снижается и не превышает 8 МПа. Данный процесс вызван образованием большого количества стеклофазы. Все образцы после обжига имеют темно-коричневый цвет. На поверхности образцов наблюдаются выплавки темного цвета, а макроструктура представлена коричневыми и темно-красными вкраплениями. При увеличении концентрации раствора ОФК до 50 % и выше наблюдаются рост $P_{\text{отк}}$ и снижение

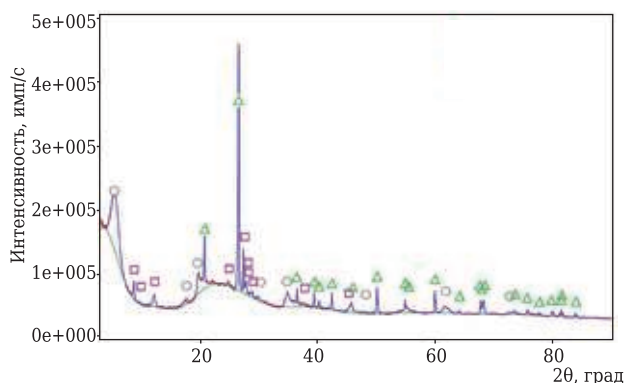


Рис. 1. Результаты РФА диатомита Ильинского месторождения: Δ — кварц; $\circ$ — монтмориллонит; $\square$ — каолинит

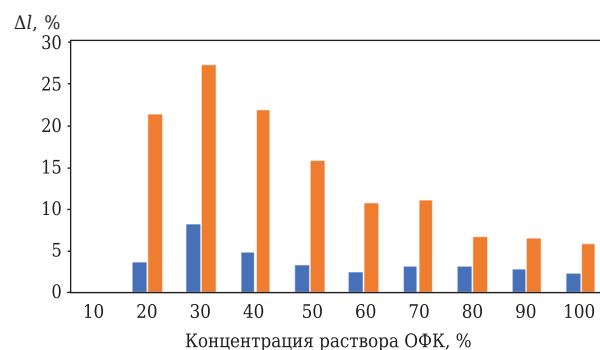


Рис. 2. Линейная воздушная ($\blacksquare$) и объемная ($\blacksquare$) усадка Δl образцов в зависимости от концентрации раствора ОФК

Таблица 1. Химический состав диатомита Ильинского месторождения, мас. %

Диатомит	SiO $_2$	Al $_2$ O $_3$	Fe $_2$ O $_3$	CaO	MgO	Na $_2$ O	K $_2$ O	TiO $_2$	$\Delta m_{\text{прк}}$
Сухой	75,22	9,45	4,00	0,98	1,16	0,32	1,27	0,56	7,01
Прокаленный	80,90	10,20	4,30	1,10	1,25	0,35	1,37	0,60	—

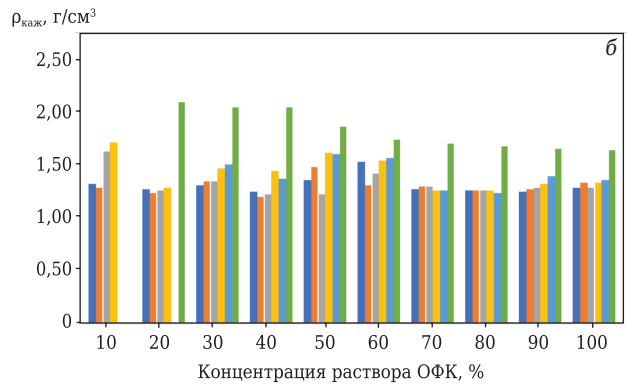
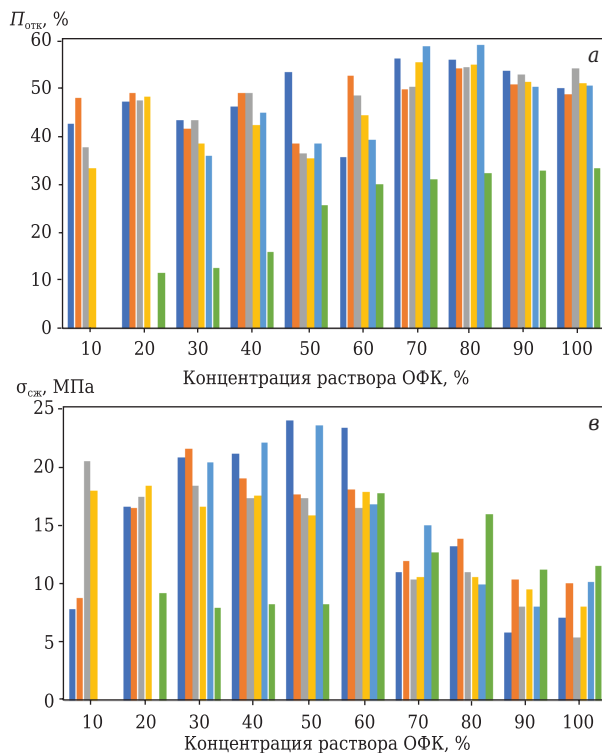


Рис. 3. Изменения $P_{отк}$ (а), $\rho_{каж}$ (б) и $\sigma_{сж}$ (в) образцов в зависимости от концентрации раствора ОФК и температуры термообработки: ■ — 800 °C; ■ — 900 °C; ■ — 1000 °C; ■ — 1100 °C; ■ — 1200 °C; ■ — 1400 °C

$\rho_{каж}$, $\sigma_{сж}$ возрастает до 13–18 МПа. Воздушная усадка образцов не превышает 10 %. Окраска остается темно-коричневой.

Результаты РФА (рис. 4) показали, что от концентрации раствора ОФК, введенной в состав, зависит количество в образцах кристобалита (табл. 2). При 40 %-ном растворе ОФК кристобалит присутствует в количестве 46 %, а при 70 %-ном — увеличивается до 71 %. При более низких температурах (от 800 до 1200 °C) такой разницы не наблюдается. Увеличение количества кристобалита в образцах позволяет повысить температуру применения теплоизоляционной смеси, поскольку его присутствие увеличивает огнеупорность шихты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано взаимодействие ОФК с диатомитом Ильинского месторождения. Установлено, что в системе ОФК – диатомит при концентрации ОФК в водном растворе 40 % и более при 1400 °C образуется 46 % кристобалита, 24,4 % тридимита и 7 % муллита. С увеличением концентрации ОФК до 70 % содержание кристобалита возрастает до 70–71 %.

Диатомитовые образцы, сформованные на водном растворе ОФК, не разрушаются и не оплавляются при 1400 °C, в то время как образцы, не содержащие ОФК, начинают плавиться при нагреве выше 900 °C.

Библиографический список

1. Аксельрод, Л. М. Черная металлургия, огнеупорные материалы. Реальность и прогнозы / Л. М. Аксельрод // Новые огнеупоры. — 2017. — № 11. — С. 3–13.

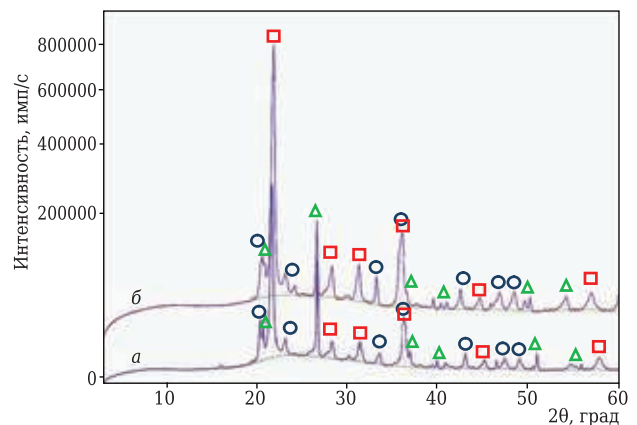


Рис. 4. Результаты РФА диатомита с концентрацией раствора ОФК 40 % (а) и 70 % (б) после термообработки при 1400 °C: △ — кварц; ○ — тридимит; □ — кристобалит

Таблица 2. Фазовый состав диатомита с концентрацией ОФК 40 и 70 % после термообработки при 1400 °C

Минеральная фаза	Содержание фазы, %, в диатомите с ОФК	
	40 %-ной	70 %-ной
Кварц	25,36	11,5
Кристобалит	46	71
Гематит	—	0,2
Муллит	7,07	—
Тридимит	21,4	17,2

2. Архангельский, А. Л. Горные породы Свердловской области / А. Л. Архангельский. — Свердловск : УПИ, 1996. — 296 с.

3. Кривенко, А. П. Опыт применения универсальных теплоизолирующих смесей для промежуточного ков-

ша / А. П. Кривенко, А. Н. Легченков, Ю. В. Климов [и др.] // Сталь. — 2007. — № 11. — С. 13–16.

4. **Кащеев, И. Д.** Технология неформованных огнеупоров / И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной. — Москва ; Вологда : Инфра-Инженерия, 2022. — 424 с.

5. **Kashcheev, I. D.** Unmolded diatomite based heat insulating material for aluminum alloys / I. D. Kashcheev, A. E. Glyzina, A. B. Finkel'shtein [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2019. — Vol. 60, № 4. — P. 362–364.

Кащеев, И. Д. Неформованный теплоизоляционный материал на основе диатомита для алюминиевых сплавов / И. Д. Кащеев, А. Э. Глызина, А. Б. Финкельштейн [и др.] // Новые огнеупоры. — 2019. — № 7. — С. 43–46. ■

Получено 25.02.22

© И. Д. Кащеев, А. Э. Глызина,
В. М. Устьянцев, 2022 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 **Tecna**.



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/>

К. т. н. **В. Г. Бабашов** (✉), **В. Г. Максимов**, **Н. М. Варрик** (✉)

ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов»,
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»
(НИЦ «Курчатовский институт» — ВИАМ), Российской Федерации, Москва, Россия

УДК 666.3:661.862'022-494]:549.431.1

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ТЕКСТУРЫ КЕРАМИЧЕСКИХ ВОЛОКОН НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ НА ИХ ПРОЧНОСТЬ

Оценено влияние текстуры прозрачных керамических волокон на их прочность. Исследованы три вида непрерывных волокон состава $Al_2O_3-SiO_2$ зарубежного производства, а также экспериментальные образцы аналогичного состава, полученные в лабораторных условиях. Установлено, что все исследуемые волокна имеют высокосовершенную текстуру, причем характер текстуры волокон опытной партии и серийных образцов существенно различается. Изучены причины появления текстуры в образцах и ее возможное влияние на их потребительские свойства. Предложены пути улучшения свойств разрабатываемых отечественных волокон данного класса.

Ключевые слова: керамическое волокно, текстура волокна, текстурированность, анизотропия структуры, кристаллографическое направление.

ВВЕДЕНИЕ

Развитие современной техники ставит новые задачи перед разработчиками материалов. Керамические оксидные волокна представляют особый интерес на современном этапе развития технологий, так как эти волокна в результате высокой термостойкости, стойкости к химическому взаимодействию, низкой плотности и теплопроводности перспективны для создания новых видов композиционных материалов и высокотемпературных текстильных [1–3].

Рабочая температура самых термостойких волокон на стекольной основе (плавленные кварцевые) составляет 1200–1250 °С, что на сегодняшний день недостаточно, поэтому ведутся разработки более тугоплавких волокон на основе кристаллической керамики [4–8]. Наиболее популярными материалами на основе оксида алюминия являются муллит и корунд. Высокая прочность керамических волокон, получаемых из хрупких материалов, достигается не только за счет использования при их производстве устойчивых к ползучести фаз, но и за счет максимального удаления из их объема и с поверхности микродефектов, служащих инициаторами разрушения, и обеспечения высокой механической однородности структуры.

Одним из существенных факторов, влияющих на однородность механических свойств кристаллических материалов, является ориентация кристаллов, причем как отдельных кристаллов относительно друг друга (текстура), так и кристаллографических направлений относительно действующих нагрузок либо характерных направлений (тип текстуры). Следует отметить, что для металлов наиболее существенным фактором, влияющим на их механическую прочность и работоспособность, является тип полученной при производстве текстуры (например, плоскостная, кубическая, пространственной диагонали) [9, 10], а для хрупких материалов — однородность механических свойств, исключая возникновение зон концентрации напряжений из-за существенной анизотропии модуля упругости по разным кристаллографическим направлениям [11]. Это особенно важно для высокотемпературных материалов, в которых однородность механических свойств не может быть достигнута простым измельчением структурных элементов, так как их рабочая температура выше температуры начала рекристаллизации.

С учетом того что практически все высокопрочные углеродные и органические волокна имеют очень высокие уровни текстурированности, авторы настоящей статьи исследовали характер текстуры наиболее типичных керамических волокон и ее влияние на свойства волокон, а также наметили пути улучшения этих свойств. Исследовали текстуру трех видов непрерывных керамических волокон состава $Al_2O_3-SiO_2$, а также влияние текстуры волокон на их прочность.



В. Г. Бабашов
E-mail: viam29@mail.ru

Н. М. Варрик
E-mail: nvarrik@mail.ru

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для исследования были отобраны образцы непрерывного муллитокорундового волокна партий № 1–3, содержащего оксиды алюминия и кремния. Партии № 1 и 2 представляли собой непрерывные волокна состава $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ зарубежного производства, партия № 3 — отечественное непрерывное волокно аналогичного состава, полученное в лабораторных условиях ФГУП ВИАМ [12, 13].

Для исследования состава и текстуры волокон было выбрано сочетание рентгенофазового анализа (РФА) порошковых проб с минералогическим анализом на оптическом микроскопе. Фазовый состав проб определяли на рентгеновском дифрактометре ДРОН-ЗМ, оборудованном блоком цифрового управления и обработки результатов измерений. Микроструктуру исследовали на оптическом микроскопе BX-51TRF (Olympus) с камерой DP73 и иммерсионным объективом UPLanSApo60x/ 1.35o. Волокна изучали в проходящем поляризованном свете (при скрещенных поляризаторах) [14]. Для устранения искажений изображения образцы волокон заливали иммерсионной жидкостью с показателем преломления, близким к показателю преломления волокон. Для увеличения контраста изображения использовали разворот препаратов в положение максимального цветового контраста. Просмотр тонких слоев в объеме образца обеспечивался чрезвычайно малой глубиной резкости используемой оптики. Таким образом, эта особенность высокоапертурных оптических объективов, являющаяся, как правило, их недостатком, в данном случае была их достоинством.

Прочность волокон определяли на разрывной машине «Инстрон» методом рамки с базой 25 мм при скорости деформирования 2 мм/мин. Моно-волокно закрепляли клеем «Момент» в картонной рамке с окном, длина которого равнялась выбранной базе испытаний. Для получения одного значения испытывали 30–60 образцов, при этом учитывали только те измерения, при которых разрушение волокна происходило внутри окна рамки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фазовый состав. Основными фазами в исследуемых волокнах были корунд и муллит. Содержание оксидов определяли по соотношению корунд : муллит методом внешнего эталона (по корундовым числам). Количественное содержание оксидов, определенное по диаграмме состояния (принимая состояние материала близким к равновесному), примерно соответствовало соотношению Al_2O_3 : SiO_2 в образцах партий № 1–3 и составляло примерно 85 : 15, 80 : 20 и 75 : 25 соответственно.

Морфология. Все образцы представляли собой цилиндры с прозрачной поверхностью, не имеющие видимых внутренних дефектов. На поверхности некоторых образцов встречались продольные дефекты в виде ровных одиночных бороздок, вы-

званных, предположительно, взаимным спеканием волокон в процессе термообработки. Следует отметить, что при продольном просмотре осевая линия волокон партий № 1 и 2 представляла собой прямую линию, а на некоторых волокнах опытной партии № 3 наблюдались следы ее нерегулярных изгибов с радиусами от нескольких десятков до сотен диаметров.

Микроструктура. На рис. 1 показана микроструктура волокна партии № 1; волокно партии № 2 имеет аналогичную структуру. На рис. 2 показана микроструктура волокна партии № 3. Из рис. 1 и 2 видно, что все волокна представляют собой плотные конгломераты достаточно однородных по размерам двупреломляющих кристаллов размерами от менее 0,14 до 0,3 мкм. Кристаллы имеют умеренную неизометричность, но ориентированы беспорядочно относительно оси воло-

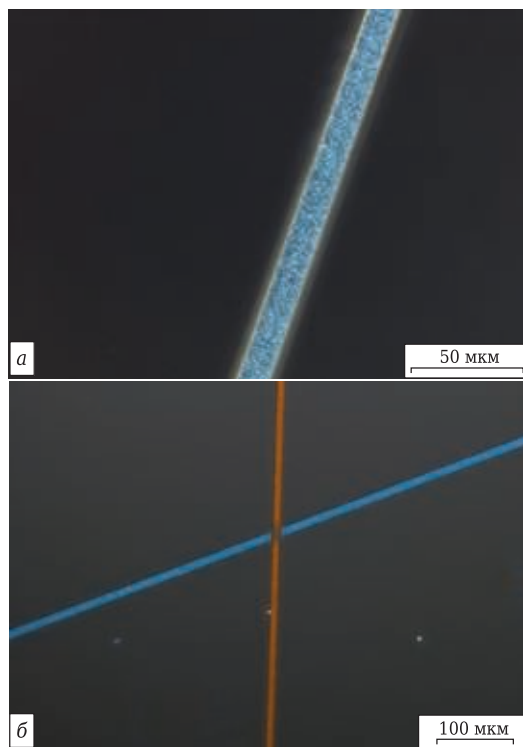


Рис. 1. Волокна партии № 1 при скрещенных поляризаторах: а — $\times 570$; б — перекрещивающиеся волокна. $\times 190$

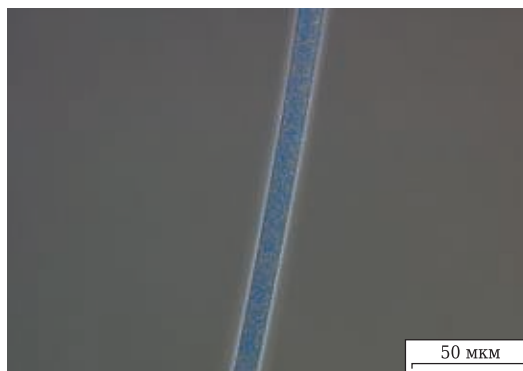


Рис. 2. Волокно партии № 3 при скрещенных поляризаторах. $\times 570$

на. Пространство между кристаллами заполнено оптически изотропным прозрачным материалом (в поляризованном свете выглядит темным).

Следует отметить, что количество оптически изотропной матрицы в экспериментальных волокнах в сравнении с образцами зарубежных производителей минимально. Во всех волокнах наблюдается высокая текстурированность в поляризованном свете, видимая как окрашивание отдельных зерен в ограниченное число одинаковых оттенков. Кроме того, из рис. 1, б видно, что направление преимущественной ориентации не случайно, а связано с продольной осью волокон. Видимые в скрещенных поляризаторах цвета двух разных групп кристаллов (см. рис. 2) являются дополнительными. Из этого следует, что угол между проекциями их одноименных осей на плоскость, перпендикулярную оптической оси микроскопа, близок к 90° . При этом ориентация структуры, видимая на снимках с большим увеличением, не имеет явной связи с геометрическим расположением большой оси неизометрических кристаллов. Кроме того, видимая ориентация кристаллов двух основных фаз, присутствующих в волокнах (см. рис. 1), полностью совпадает, что делает их практически неразличимыми на снимках. Эффект дополнительно усиливается тем, что кристаллы корунда и муллита имеют качественно сходные оптические параметры — оба минерала одноосные и одного знака, т. е. в поляризованном свете их окраска зависит от ориентации, а не от состава.

В серийных волокнах обычно наблюдается один цвет для всех различных кристаллов, а в волокнах опытной партии (см. рис. 2) видны два направления преимущественной ориентации. Причем кристаллы с одинаковой ориентацией имеют ярко выраженную склонность к группировке в однородные, компактные и достаточно обширные области (с типичными размерами 1–4 мкм при среднем диаметре волокон ~10 мкм).

По результатам исследований можно сделать вывод о присутствии в керамических волокнах корундомуллитового состава весьма совершенной текстуры, причем в серийных волокнах зарубежного производства текстура одноосная, связанная одним из направлений с продольной осью волокна, а в волокнах опытной партии наблюдается мозаичная структура из участков с ориентацией 0 и 90° . В обоих случаях отсутствует явная связь между габитусом кристаллов и их ориентацией.

Механическая прочность. Пределы прочности при растяжении образцов партий № 1 и 2, измеренные методом рамки, незначительно различались и составляли 1300–1600 МПа; для образцов партий № 3 этот показатель составил 550–900 МПа.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Метод РФА позволяет с достаточно высокой точностью количественно оценить степень анизотропии текстуры и дать привязку основных кристаллографических направлений к механическим осям исследуемого образца. Однако получаемые данные усреднены по достаточно большому объему и не позволяют получить привязку результатов к отдельным элементам микроструктуры.

Традиционный для исследования прозрачных анизотропных материалов метод наблюдения в поляризованном свете позволяет получать достаточно точные сведения об ориентации отдельных кристаллов в объеме материала одновременно с наблюдением микроструктуры в виде весьма наглядного цветного изображения. Недостатком метода можно считать необходимость приготовления прецизионных шлифов и существенные затраты времени для однозначной количественной идентификации конкретных кристаллов по их оптическим параметрам. Достоинство метода — получение качественной наглядной картины относительной угловой ориентации отдельных элементов микроструктуры с применением чрезвычайно простых в приготовлении препаратов.

Возникновение текстурированности в керамических волокнах может быть связано как с наследованием структуры волокна-прекурсора, возникшей в процессе вытяжки, так и с воздействием технологических напряжений в процессе кристаллизации. Учитывая характерные особенности технологии получения волокон муллитового состава по золь-гель методу, текстурирование через наследование структуры прекурсора (аналогично описанному [11]) в данном случае маловероятно. Это связано с исходной структурой полуфабриката, в котором имеет место пространственное разнесение компонентов — микросфер SiO_2 и геля оксосолей Al_2O_3 , стабилизированного органическим полимером. Образование одной из существенных целевых фаз (муллита) в подобной системе происходит путем взаимной диффузии компонентов на расстояния, сопоставимые с размером первичных (до стабилизирующей рекристаллизации) кристаллов. Причем этот процесс сопровождается выгоранием временных компонентов и возгонкой продуктов разложения, что ведет к объемной усадке волокон, которая может достигать 80 %. Кроме того, вероятность текстурирования по данному механизму снижает аморфность гелей алюминиевых оксосолей, подвергающихся полной перестройке в процессе кристаллизации муллита и корунда.

В то же время высокая усадка при обычно наблюдающейся в реальности радиальной разнотности волокон, полученных растворным способом, и послойная разновременность (т. е. поверхностные слои пироллизуются быстрее) разложения прекурсоров в их объеме неизбежно порождают значительные радиальные и тангенциальные напряжения в

конечном продукте. Характер текстурированности (0/90) опытной партии волокон, заведомо не подвергавшихся вытяжке при стабилизирующем отжиге, позволяет сделать вывод о тангенциальном (луковичном) характере естественных технологических напряжений в невытянутых волокнах. Качественная одноосная текстура волокон партий № 1 и 2 с высокой вероятностью указывает на присутствие дополнительного источника напряжений при их обжиге. Подобные напряжения могут возникать при использовании как «стесненного» отжига на жесткой оправке, так и классического отжига под натяжением в проходной печи. Классический пример использования последнего технологического приема — получение высокопрочных углеволокон из целлюлозного прекурсора [11]. Причем эта технология, хотя и в существенно меньших объемах, чем ранее, используется в настоящее время. Учитывая, что при обжиге усаживающихся волокон на жесткой оправке неизбежно некоторое «замораживание» на их поверхности отпечатков соседних волокон, а наилучшие из исследованных продуктов имеют очень высокую степень прямизны осевой линии, наиболее вероятным способом*, применяемым их производителями, является проведение отжига под натяжением. Причем под натяжением могут проводиться как обработка, направленная на выращивание кристаллов, так и обработка на зарождение центров кристаллизации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Учитывая сходство фазового состава и степени механической дефектности исследуемых волокон, а также исходя из существенно анизотропной структуры корунда и особенно муллита, можно предположить, что присутствие разноосно-ориентированных и, как следствие, разномодульных текстурных блоков в структуре опытного волокна (в отличие от строго одноосной текстуры аналогов) является одной из основных причин его пониженной прочности.

Ослабление волокон в данном случае вызывается присутствием в их структуре зон с существенно различающимися модулями упругости, что ведет к сосредоточению напряжений в зонах с «жестким» направлением вдоль волокон. Кроме того, «рваные» очертания видимых краев (см. рис. 2) текстурных блоков, развернутых в направление с меньшим модулем, играют роль надразов, вызывающих существенную концентрацию напряжений и дополнительное ослабление волокон.

По результатам исследований корундомуллитовых волокон разных производителей сделан вывод о существенном влиянии типа текстуры волокон на их свойства. Наилучшие свойства были получены на волокнах с наиболее совершенной одноосной текстурой. Для увеличения прочности волокон целесообразно существенно повысить сте-

пень анизотропии текстуры волокон и максимально приблизить ее к строго одноосной.

Библиографический список

1. **Онищенко, Г. Г.** Научно-технологическое развитие России в контексте достижения национальных целей: проблемы и решения / Г. Г. Онищенко, Е. Н. Каблов, В. В. Иванов // Инновации. — 2020. — № 6. — С. 3–16.
2. **Каблов, Е. Н.** Из чего сделать будущее? Материалы нового поколения, технологии их создания и переработки — основа инноваций / Е. Н. Каблов // Крылья Родины. — 2016. — № 5. — С. 8–18.
3. **Каблов, Е. Н.** Ключевая проблема — материалы // Тенденции и ориентиры инновационного развития России / Е. Н. Каблов. — М.: ВИАМ, 2015. — С. 458–464.
4. **Шавнев, А. А.** Непрерывные волокна оксида алюминия (обзор) / А. А. Шавнев, В. Г. Бабашов, Н. М. Варрик // Авиационные материалы и технологии. — 2020. — № 4. — С. 27–34. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-4-27-34.
5. **Истомин, А. В.** Электростатический метод формирования ультратонких волокон тугоплавких оксидов / А. В. Истомин, С. Г. Колышев // Авиационные материалы и технологии. — 2019. — № 2 (55). — С. 40–46. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-40-46.
6. **Бабашов, В. Г.** Оксидные непрерывные волокна как компонент гибкой высокотемпературной изоляции / В. Г. Бабашов, Е. В. Степанова, А. М. Зимичев, О. В. Басаргин // Авиационные материалы и технологии : электрон. науч.-техн. журн. — 2021. — № 1. — Ст. 04. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения 08.07.2021). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-1-34-43.
7. **Kaya, C.** Mullite (NextelTM 720) fibre-reinforced mullite matrix composites exhibiting favourable thermomechanical properties / C. Kaya, E. G. Butlera, A. Selcuk [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2002. — Vol. 22. — P. 2333–2342.
8. **Bunsel, A. M.** Fine diameter ceramic fibres / A. M. Bunsel, M.-H. Berger // J. Eur. Ceram. Soc. — 2000. — Vol. 20, № 13. — P. 2249–2260.
9. **Новиков, И. И.** Термическая обработка металлов и сплавов / И. И. Новиков, М. В. Захаров. — М.: Металлургиздат, 1962. — 87 с.
10. **Беняковский, М. А.** Автомобильная сталь и тонкий лист / М. А. Беняковский, В. А. Масленников. — Череповец: Изд. дом «Череповец», 2007. — С. 305–431.
11. Справочник по композиционным материалам. Т. 1; под ред. Дж. Любина (George Lubin). — М.: Машиностроение, 1988. — 448 с.
12. **Зимичев, А. М.** Исследование процесса экструзии непрерывных тугоплавких волокон / А. М. Зимичев, А. В. Сумин, Н. М. Варрик // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. — 2017. — № 1. — Ст. 6. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 08.07.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-1-6-6.
13. **Зимичев, А. М.** Особенности получения непрерывных муллитовых волокон / А. М. Зимичев, Н. М. Варрик, А. В. Сумин, О. Н. Самородова // Химические волокна. — 2019. — № 6. — С. 22–29.
14. **Сиротин, Ю. И.** Основы кристаллофизики / Ю. И. Сиротин, М. П. Шаскольская. — М.: Наука, 1979. — 240 с.
15. **Торопов, Н. А.** Диаграммы состояния силикатных систем. Двойные системы / Н. А. Торопов, В. П. Барзаковский, В. В. Лапин, Н. Н. Курцева. — Л.: Наука, Ленингр. отд., 1969. — 65 с. ■

Получено 02.10.21

© В. Г. Бабашов, В. Г. Максимов,
Н. М. Варрик, 2022 г.

* В данный момент является ноу-хау производителя и не раскрывается.

Д. т. н. С. Н. Перевислов¹ (✉), И. Е. Арлашкин², к. т. н. О. Ю. Щербакова³

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

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

³ ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

УДК 666.3:546.28'171].017:620.179.132+620.17

ПРОЧНОСТНЫЕ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛОТНЫХ И ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НИТРИДА КРЕМНИЯ

Методами реакционного, жидкофазного спекания и горячего прессования получены плотные материалы на основе Si_3N_4 с оксидными активирующими спекание добавками, определены их физико-механические свойства. Пористые образцы получали полусухим формованием заготовок из смеси $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Si}$ с последующим реакционным спеканием в среде азота. Пористость регулировали уменьшением концентрации кремния в исходной шихте. Теплопроводность материалов сильно зависит от пористости и уменьшается при возрастании температуры. Теплопроводность горячепрессованных материалов уменьшается от 60 Вт/(м·К) при комнатной температуре до 35 Вт/(м·К) при 1200 °С, прирост массы образцов при 1200 °С составил $7 \cdot 10^{-4}$ кг/м². Прирост массы пористых материалов увеличивается от $4 \cdot 10^{-3}$ кг/м² при пористости образцов 32 % до $6 \cdot 10^{-3}$ кг/м² при пористости 56 %. Показано, что прирост массы является главной причиной снижения теплопроводности Si_3N_4 -керамики.

Ключевые слова: нитрид кремния, механические свойства, теплофизические свойства, теплопроводность, стойкость к окислению, прирост массы.

ВВЕДЕНИЕ

Термостойкая керамика на основе нитрида кремния применяется в авиастроении, ракетостроении и огнеупорной промышленности [1]. Материалы на основе Si_3N_4 характеризуются высокой прочностью, твердостью, низкой плотностью, хорошей окислительной стойкостью, инертностью во многих агрессивных средах и возможностью эксплуатации изделий из Si_3N_4 при температурах до 1400 °С [2, 3].

Высокая теплопроводность горячепрессованного нитрида кремния, достигающая 70 Вт/(м·К), делает его незаменимым материалом для большинства областей промышленности, поэтому изучение теплопроводности нитридкремниевых материалов является необходимым при проектировании новых видов изделий с оптимальным комплексом механических и теплофизических свойств.

Цель работы — изучение физико-механических и теплофизических свойств плотных материалов,

полученных методами реакционного, жидкофазного спекания и горячего прессования, и пористых материалов на основе нитрида кремния.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для получения реакционно-спекенного нитрида кремния использовали порошки фирмы «Плазмотерм»: смесь порошков Si_3N_4 с соотношением фаз $\alpha : \beta = 1 : 2$ и содержанием кислорода 0,7–1,0 мас. % (удельная поверхность $S_{\text{уд}}$ α - Si_3N_4 марки А 8 м²/г, β - Si_3N_4 марки Т20 3–5 м²/г); Al_2O_3 (чистота >99,5 %, $S_{\text{уд}}$ 7–10 м²/г); Y_2O_3 (чистота >99,99 %, $S_{\text{уд}}$ 4 м²/г) и Si марки Кр00. Кусковой кремний дробили в установке КИД-60 с последующим измельчением крупки в планетарной мельнице до размера d 1–2 мкм. Исходные порошки Si (30 мас. %) и Si_3N_4 (70 мас. %) перемешивали в барабанном смесителе в течение 5 ч в сухом виде с мелющими телами из спекенного SiC. Одновременно в состав шихтовой смеси добавляли порошки Y_2O_3 и Al_2O_3 в соотношении 3:5 в количестве 5 об. %, образующие на стадии спекания алюмоиттриевый гранат (YAG), используемый в качестве спекающей добавки. Полученную смесь пластифицировали 2 %-ным водным раствором полиэтиленгликоля и гранулировали протира-



С. Н. Перевислов
E-mail: perevislov@mail.ru

нием через сито с размером ячейки 315 мкм. Методом полусухого формования под давлением 50 МПа прессовали образцы размерами 5×5×45 мм.

Процесс азотирования образцов проводили в печи сопротивления ЭСКВГ-16/22 ГМ 7 при непрерывном потоке азота со скоростью 1 л/мин при 1400 °С в течение 8 ч. Дополнительное высокотемпературное спекание азотированных образцов проводили при 1800 °С с выдержкой в течение 6 ч в среде N₂. Образцы при спекании укладывали в графитовые тигли на подложки из BN_{гекс}.

Жидкофазно-спеченные и горячепрессованные Si₃N₄-материалы получали по керамической технологии [4, 5]. В качестве исходного сырья использовали порошки Si₃N₄, Al₂O₃ и Y₂O₃, аналогичные описанным выше. Образцы размерами 6×6×50 мм спекали при 1780 °С в течение 1 ч в среде N₂. Горячее прессование образцов осуществляли в установке Thermal Technology Inc. модели HP20-3560-20 (ИМЕТ РАН) при 1750 °С в течение 15 мин и давлении 30 МПа в среде N₂. Пористые материалы получали по технологии реакционного спекания с учетом прессования заготовок с меньшей концентрацией кремния в исходной шихте в отличие от стехиометрического соотношения компонентов.

Плотность ρ и пористость P образцов определяли методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде, предел прочности при трехточечном изгибе $\sigma_{изг}$ — на разрывной машине AGS-X-300kN (Shimadzu), модуль упругости E — резонансным методом на установке ЗВУК-130, микротвердость H — методом индентирования на микротвердомере PMT-3М при нагрузке 0,5 кг, критический коэффициент интенсивности напряжений K_{Ic} рассчитывали, исходя из измерений длин трещин a , исходящих из угла отпечатка пирамиды Виккерса при нагрузке P по формуле $K_{Ic} = 0,073 \cdot P \cdot a^{1/2} / a^2$.

Теплопроводность определяли на анализаторе LFA 457 MicroFlash на образцах диаметром d 25 и высотой h 5 мм в интервале от комнатной температуры до 1400 °С (Инжиниринговый центр СПбГТИ(ТУ)).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Получение материалов на основе Si₃N₄ и определение их физико-механических свойств

Одним из распространенных методов получения материалов на основе нитрида кремния является

реакционное спекание (процесс азотирования материала, содержащего частицы Si₃N₄ и кремния) [6–8]. Реакционно-спеченный нитрид кремния (RBSN) наряду с малым ТКЛР, хорошей термостойкостью и сохранением прочности до высоких температур (1300–1400 °С) характеризуется малой усадкой при спекании, что позволяет получать спеченные изделия сложной геометрической формы. Для повышения плотности и улучшения прочностных свойств материалы подвергают дополнительному высокотемпературному спеканию, проводимому после реакционного спекания (азотирования) Si₃N₄ [6–8]. Методом реакционного спекания можно получать практически безусадочные RBSN-материалы (усадка при дополнительном спекании до 1,5 %), что позволяет спекать таким способом крупногабаритные изделия.

Наиболее плотную керамику с повышенным уровнем механических свойств можно получить методами жидкофазного спекания (LPSSN) [9, 10] и горячего прессования (HPSN) [11–13] с использованием оксидов в качестве спекающих добавок.

Из-за низких коэффициентов самодиффузии бескислородная керамика, такая как Si₃N₄, AlN и SiC, уплотняется только с применением спекающих добавок. Нитрид кремния выше 1800 °С нестабилен. В процессе спекания оксидные добавки вступают в реакцию с примесными оксидами, присутствующими в виде пленки SiO₂ на поверхности порошка Si₃N₄, снижая температуру образования жидкой фазы. Жидкофазное спекание способствует формированию удлиненных зерен β -Si₃N₄ в структуре материала [14, 15] в результате фазового перехода α – β -Si₃N₄, что улучшает механические свойства Si₃N₄-материала (табл. 1) по сравнению с жидкофазно-спеченным карбидом кремния [16–19] или композитом AlMgB₁₄ [20]. Наилучших механических свойств можно достичь на горячепрессованных материалах. Однако горячим прессованием нельзя получить изделия сложной формы без дополнительной механической обработки.

Физико-механические свойства материалов на основе нитрида кремния приведены в табл. 1. Пористые керамические материалы характеризуются низкими ТКЛР и плотностью, высокой термостойкостью, поэтому их часто используют для получения теплоизоляционных материалов.

В процессе получения пористых материалов на основе нитрида кремния определяли их прочностные свойства (рис. 1). При спекании в

Таблица 1. Физико-механические свойства плотных материалов на основе нитрида кремния

Материал на основе Si ₃ N ₄	Содержание YAG, %	ρ , г/см ³	P , %	E , ГПа	$\sigma_{изг}$, МПа	K_{Ic} , МПа·м ^{1/2}	H , ГПа
Реакционно-спеченного	2	2,75	12	180	200	3,5	14,0
Жидкофазно-спеченного	10	3,12	4,5	260	480	4,5	16,5
Горячепрессованного	15	3,18	2,5	300	550	5,2	17,0
	10	3,24	1,5	380	650	6,0	18,0

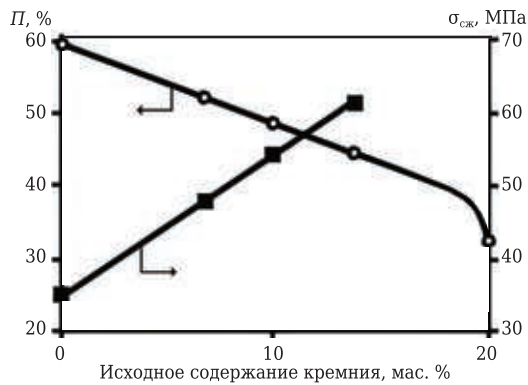


Рис. 1. Зависимости P и $\sigma_{сж}$ пористых материалов на основе Si_3N_4 от исходного содержания кремния

зависимости от исходного содержания кремния формируется некоторое количество вторичного $\beta-Si_3N_4$, уменьшая пористость материала и повышая его прочность (см. рис. 1).

Теплофизические свойства

Для Si_3N_4 перенос тепла осуществляется непосредственно при рассеивании фононов следующими путями: другими фононами (фонон-фононное рассеивание), дефектами кристаллической решетки, примесными атомами, на атомах изотопов. В поликристаллических материалах существуют дополнительные источники рассеивания фононов в виде границ между кристаллами Si_3N_4 , межфазных частиц и пор. Теплопроводность реальных поликристаллических материалов определяется следующими основными факторами: концентрацией примесей, растворенных в решетке кристаллов; концентрацией дефектов в кристаллах; размерами кристаллов; наличием активирующих добавок; пористостью и другими фазовыми составляющими. Фононная теплопроводность определяется также ангармоничностью колебаний решетки, которая обуславливается прежде всего различием атомной массы элементов, слагающих решетку. Теплопроводность разных бескислородных соединений до 1000 °C приведена в табл. 2.

Теплопроводность сильно зависит от пористости, поэтому теплопроводность плотных материалов увеличивается в ряду $RSSN \rightarrow LPSSN \rightarrow HPSN$. Теплопроводность горя-

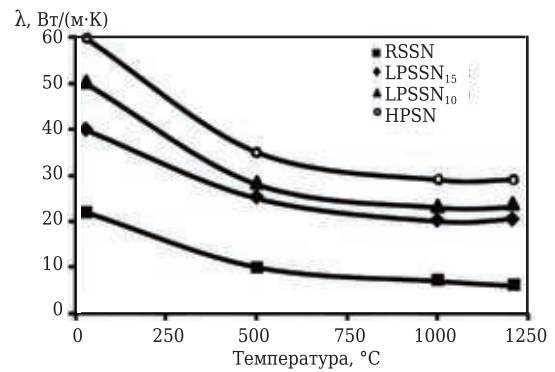


Рис. 2. Влияние температуры на теплопроводность λ плотных материалов на основе нитрида кремния

чепрессованного нитрида кремния в 3 раза выше, чем у реакционно-спеченного (рис. 2). При повышении температуры теплопроводность нитридокремниевых материалов снижается, причем выше 1000 °C она практически не уменьшается.

Теплопроводность пористых материалов уменьшается при переходе к более пористой структуре. Из рис. 3 видно, что λ нитрида кремния пористостью 42 % более чем в 3 раза выше, чем у материала пористостью 59 %. Теплопроводность снижается практически линейно с увеличением пористости. Зависимость λ пористых образцов нитрида кремния от температуры в интервале 20–400 °C показана на рис. 4. С повышением температуры теплопроводность

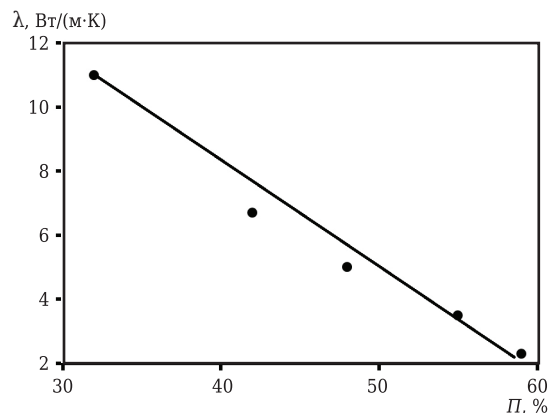


Рис. 3. Зависимость λ от пористости материалов на основе нитрида кремния при комнатной температуре

Таблица 2. Теплопроводность некоторых соединений, Вт/(м·К)

Температура, °C	B_4C^{*1} [21]	AlN^{*2} [22]	SiC^{*3} [23, 24]	BN^{*4} [25]	TiC^{*5} [26]
25	30	300	490	30/33	33
300	28	143	220	—	24
1000	21	57	90	—	20

*¹ Горячепрессованный ($\rho = 2,55 \text{ г/см}^3$).

*² При низком содержании кислорода (до 0,5 %), при увеличении концентрации в 2–2,5 раза теплопроводность снижается в 5–6 раз.

*³ Монокристаллический.

*⁴ Горячепрессованный (параллельно / перпендикулярно усилию прессования).

*⁵ Горячепрессованный TiC ($P = 8 \div 9 \%$).

всех пористых образцов нитрида кремния снижается, причем при одновременном уменьшении пористости образцов снижение теплопроводности менее интенсивное, что объясняется уменьшением площади межзеренных контактов в пористом каркасе Si_3N_4 .

Результаты измерения стойкости при окислении пористых образцов нитрида кремния при 1200 °C показаны на рис. 5. Максимальный прирост массы образцов наблюдали у реакционно-спеченного нитрида кремния; при повышении температуры прирост массы образцов возрастает (см. рис. 5). Сравнительно небольшое увеличение прироста массы горячепрессованных и спеченных материалов на основе Si_3N_4 даже после 6 ч окисления на воздухе (рис. 6) можно объяснить образованием на поверхности образцов плотной пленки из SiO_2 , препятствующей дальнейшему окислению материала. Прирост массы при окислении образцов на основе нитрида кремния пористостью 40 % в течение 2 ч при 800 °C составляет 4,25 г/м² (рис. 7), что значительно меньше, чем у теплоизоляционных материалов на основе нитрида алюминия (у них при-

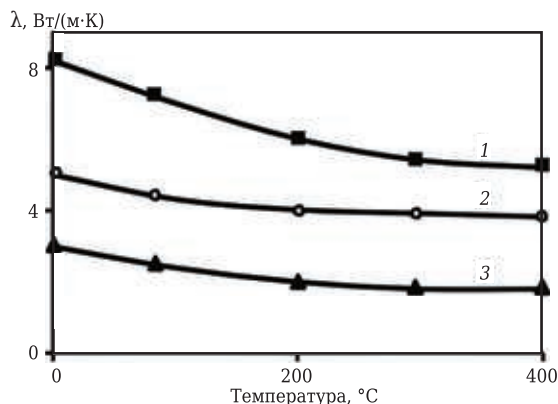


Рис. 4. Зависимость λ пористых материалов на основе нитрида кремния от температуры. Пористость материала 42 (1), 48 (2) и 59 % (3)

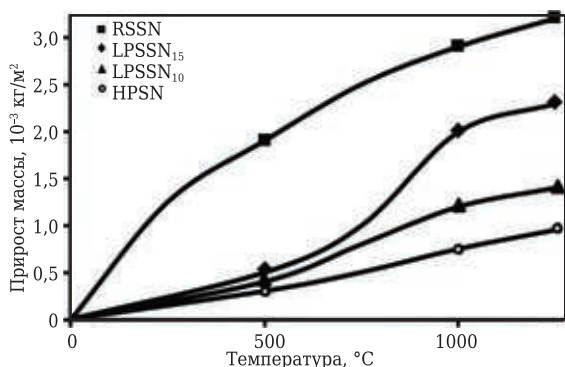


Рис. 5. Зависимость прироста массы плотных материалов на основе нитрида кремния от температуры при окислении на воздухе в течение 2 ч

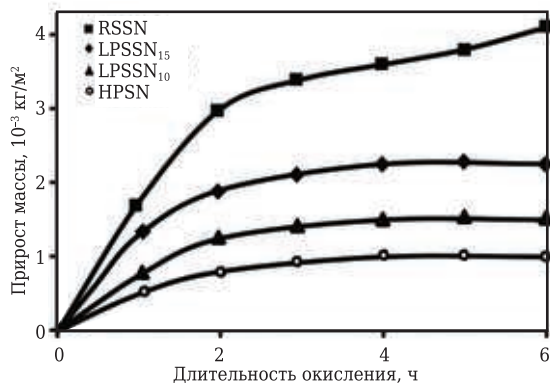


Рис. 6. Зависимость прироста массы плотных материалов на основе нитрида кремния при окислении на воздухе при 1200 °C от длительности окисления

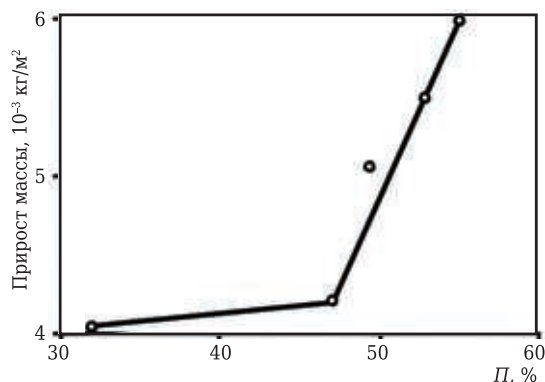


Рис. 7. Зависимость прироста массы образцов на основе нитрида кремния от пористости при окислении на воздухе в течение 2 ч при 800 °C

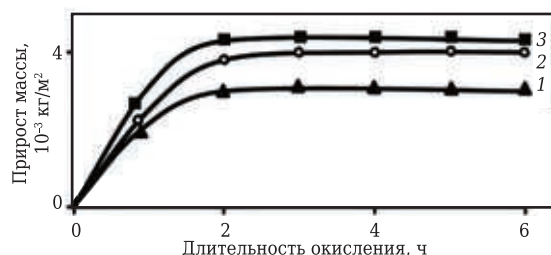


Рис. 8. Зависимость прироста массы пористых образцов на основе нитрида кремния при окислении на воздухе (пористость 42 %) от длительности окисления и температуры: 1 — 1000 °C; 2 — 1100 °C; 3 — 1200 °C

рост массы при тех же условиях около 30 г/м²). На рис. 8 показаны кинетические кривые окисления пористых образцов на основе нитрида кремния при 1000, 1100 и 1200 °C.

Влияние примесных атомов, вторичных фаз и анизотропии микроструктуры на теплопроводность материалов на основе нитрида кремния

В теплопроводности преобладает фонный перенос тепла: при комнатной температуре большое влияние рассеяния фононов объясняется несовершенством кристаллической решетки (например, примесные атомы, межузельные атомы и вакансии). Авторы публикации [27] ис-

следовали влияние примесей на теплопроводность неметаллических кристаллов и выявили корреляцию между концентрацией кислорода в решетке и теплопроводностью. Примесь кислорода является главной причиной снижения теплопроводности в Si_3N_4 -керамике. Показано [28], что в кристаллической решетке $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ растворяется до 0,4 мас. % кислорода, который создает в решетке нитрида кремния вакансии Si. Они рассеивают фононы и снижают тем самым теплопроводность [27]. Поэтому использование спекающей добавки на основе Al_2O_3 в 2 и более раз снижает теплопроводность.

В статье [29] показано, что с уменьшением ионного радиуса редкоземельного элемента рост зерен $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ увеличивается, уменьшается количество кислорода в решетке $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ и, соответственно, теплопроводность керамики увеличивается. Содержание кислорода, растворенного в решетке $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, уменьшается с увеличением длительности спекания нитридкремниевых материалов, следовательно, увеличивается и теплопроводность керамики. Такая керамика может достигать теплопроводности 120 Вт/(м·К). Путем экстраполяции можно рассчитать, что $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ без примесей кислорода в кристаллической решетке должен иметь теплопроводность не ниже 180 Вт/(м·К) [30]. Следует отметить, что слой SiO_2 на поверхности зерен Si_3N_4 размерами более 1 мкм мало влияет на теплопроводность материала.

Оксиды, выступающие в качестве спекающих добавок, отрицательно влияют на теплопроводность нитридкремниевой керамики, поскольку их теплопроводность в 5–10 раз ниже, чем у монокристалла Si_3N_4 . В нитридкремниевых материалах оксидная фаза в большом количестве может локально концентрироваться между вытянутыми зернами $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, заметно снижая теплопроводность керамики.

Способом повышения теплопроводности Si_3N_4 -керамики является создание текстурированной микроструктуры, в которой вытянутые зерна $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ориентированы почти однонаправленно. Теплопроводность материалов с ориентированными вытянутыми зернами $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ выше, чем у материалов с их хаотичным распределением [31]. Авторы статьи [32] получили сильно анизотропный Si_3N_4 -материал, обладающий высокой теплопроводностью — 150 Вт/(м·К), в направлении, параллельном ориентации зерен.

Температуропроводность и теплопроводность керамики значительно увеличиваются в процессе длительного спекания. Теплопроводность керамики, легированной MgSiN_2 , составила 140 Вт/(м·К) (образцы, спеченные в течение 48 ч) [33].

Влияние размера зерен, количества межзеренной фазы и ее распределение в объеме материала, а также влияние содержания кислорода в решетке на теплопроводность керамики Si_3N_4

показано в публикациях [14, 29]. Авторы [29] сделали следующие выводы:

- при размере зерен нитрида кремния менее 1 мкм на теплопроводность сильно влияют как поверхностный слой SiO_2 , так и растворенный в кристаллической решетке кислород;

- при размере зерен более 1 мкм теплопроводность слабо подвержена влиянию поверхностной стеклофазы и кристаллического кислорода, но сильно зависит от содержания в Si_3N_4 -материале оксидных добавок.

Прослеживается следующая тенденция: теплопроводность может быть обратно пропорциональна содержанию кислорода в кристаллической решетке и, соответственно, содержание кислорода в решетке является решающим фактором, определяющим теплопроводность керамики.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами реакционного, жидкофазного спекания и горячего прессования получены плотные материалы на основе Si_3N_4 с оксидными активными спекающими добавками. Определены физико-механические свойства (плотность, пористость, модуль упругости, прочность при изгибе, трещиностойкость, твердость) материала. Наилучшие свойства показал горячепрессованный Si_3N_4 с 10 мас. % YAG. Пористые образцы получали полусухим формованием заготовок из смеси Si_3N_4 + Si с последующим реакционным спеканием в среде азота. Пористость регулировали путем уменьшения концентрации кремния в исходной шихте в отличие от стехиометрического соотношения компонентов.

Теплопроводность сильно зависит от пористости и уменьшается при возрастании температуры. Теплопроводность HPSN-материалов уменьшается от 60 Вт/(м·К) при комнатной температуре до 35 Вт/(м·К) при 1200 °С. Прирост массы горячепрессованного нитрида кремния при 1200 °С составил $7 \cdot 10^{-4}$ кг/м². Прирост массы пористых Si_3N_4 -материалов увеличивается от $4 \cdot 10^{-3}$ кг/м² при пористости образцов 32 % до $6 \cdot 10^{-3}$ кг/м² при пористости 56 %.

Показано, что примесь кислорода является главной причиной снижения теплопроводности Si_3N_4 -керамики.

Библиографический список

1. **Briggs, J.** Engineering ceramics in Europe and the USA / J. Briggs. — Enceram, Menith Wood. UK : Worcester, 2011. — 311 p.
2. **Zhu, X.** Post-densification behavior of reaction-bonded silicon nitride (RBSN): effect of various characteristics of RBSN / X. Zhu, Y. Zhou, K. Hirao // J. Mater. Sci. — 2004. — Vol. 39, № 318. — P. 5785–5797. <https://doi.org/10.1023/B:JMSC.0000040090.33370.66>.
3. **Klemm, H.** Silicon nitride for high-temperature applications / H. Klemm // J. Am. Ceram. Soc. — 2010.

- Vol. 93, № 6. — P. 1501–1522. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03839.x>.
4. **Becher, P. F.** Observations on the influence of secondary Me oxide additives (Me = Si, Al, Mg) on the microstructural evolution and mechanical behavior of silicon nitride ceramics containing Re_2O_3 (Re = La, Gd, Lu) / P. F. Becher, N. Shibata, G. S. Painter [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. — 2010. — Vol. 93, № 2. — P. 570–580. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03435.x>.
5. **Jiang, Q. G.** Influence of powder characteristics on hot-pressed Si_3N_4 ceramics / Q. G. Jiang, W. M. Guo, W. Liu [et al.] // Sci. Sinter. — 2017. — Vol. 49, № 1. — P. 81–89. <https://doi.org/10.2298/SOS1701081J>.
6. **Nesmelov, D. D.** Reaction sintered materials based on boron carbide and silicon carbide / D. D. Nesmelov, S. N. Perevislov // Glass Ceram. — 2015. — Vol. 71, № 9/10. — P. 313–319. <https://doi.org/10.1007/s10717-015-9677-7>.
7. **Park, J. S.** Optimization of binder burnout for reaction bonded Si_3N_4 substrate fabrication by tape casting method / J. S. Park, H. J. Lee, S. S. Ryu [et al.] // J. Korean Ceram. — 2015. — Vol. 52, № 6. — P. 435–440. <https://doi.org/10.4191/kcers.2015.52.6.435>.
8. **Perevislov, S. N.** Sintering behavior and properties of reaction-bonded silicon nitride / S. N. Perevislov // Russ. J. Appl. Chem. — 2021. — Vol. 94, № 2. — P. 143–151. <https://doi.org/10.1134/S1070427221020038>.
9. **Perevislov, S. N.** Properties of SiC and Si_3N_4 based composite ceramic with nanosize component / S. N. Perevislov, D. D. Nesmelov // Glass Ceram. — 2016. — Vol. 73, № 7/8. — P. 249–252. <https://doi.org/10.1007/s10717-016-9867-y>.
10. **Lysenkov, A. S.** Silicon nitride ceramics with light-melting sintering additive in CaO–TiO₂ system / A. S. Lysenkov, S. N. Ivicheva, D. D. Titov [et al.] // IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng. IOP Publ. — 2019. — Vol. 525, № 1. — P. 012080. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/525/1/012080>.
11. **Li, W.** Effect of Si addition on the mechanical and thermal properties of sintered reaction bonded silicon nitride / W. Li, Y. Wu, R. Huang [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2017. — Vol. 37, № 15. — P. 4491–4496. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.06.029>.
12. **Yao, D.** The effect of fabrication parameters on the mechanical properties of sintered reaction bonded porous Si_3N_4 ceramics / D. Yao, Y. Xia, K. H. Zuo [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2014. — Vol. 34, № 15. — P. 3461–3467. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.06.018>.
13. **Park, Y. J.** Sintered reaction-bonded silicon nitrides with high thermal conductivity: the effect of the starting Si powder and Si_3N_4 diluents / Y. J. Park, M. J. Park, J. M. Kim [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2014. — Vol. 34, № 5. — P. 1105–1113. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.11.040>.
14. **Lange, F. F.** Fracture toughness of Si_3N_4 as a function of the initial α -phase content / F. F. Lange // J. Am. Ceram. Soc. — 1979. — Vol. 62, № 7/8. — P. 428–430. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1979.tb19096.x>.
15. **Hwang, C. M.** In Proc. Sintering'87 / C. M. Hwang, T. Y. Tien, I.-W. Chen. — Essex : Elsevier Applied Science Publishers, 1988. — 1034 p.
16. **Nesmelov, D. D.** Precipitation of the eutectic Al_2O_3 – ZrO_2 (Y_2O_3) on the surface of SiC particles / D. D. Nesmelov, O. A. Kozhevnikov, S. S. Ordan'yan [et al.] // Glass Ceram. — 2017. — Vol. 74, № 1. — P. 43–47. <https://doi.org/10.1007/s10717-017-9925-0>.
17. **Perevislov, S. N.** High density boron carbide ceramics / S. N. Perevislov, P. V. Shcherbak, M. V. Tomkovich // Refract. Ind. Ceram. — 2018. — Vol. 59, № 1. — P. 32–36. <https://doi.org/10.1007/s11148-018-0178-4>.
- Перевислов, С. Н.** Высокоплотная керамика на основе карбида бора / С. Н. Перевислов, П. В. Щербак, М. В. Томкович // Новые огнеупоры. — 2018. — № 1. — С. 33–37.
18. **Perevislov, S. N.** Phase composition and microstructure of reaction-bonded boron-carbide materials / S. N. Perevislov, P. V. Shcherbak, M. V. Tomkovich // Refract. Ind. Ceram. — 2018. — Vol. 59, № 2. — P. 179–183. <https://doi.org/10.1007/s11148-018-0202-8>.
- Перевислов, С. Н.** Фазовый состав и микроструктура реакционно-связанных материалов на основе карбида бора / С. Н. Перевислов, П. В. Щербак, М. В. Томкович // Новые огнеупоры. — 2018. — № 4. — С. 96–100.
19. **Perevislov, S. N.** Microstructure and mechanical properties of SiC-materials sintered in the liquid phase with the addition of a finely dispersed agent / S. N. Perevislov, I. B. Panteleev, A. P. Shevchik [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2018. — Vol. 58, № 5. — P. 577–582. <https://doi.org/10.1007/s11148-018-0148-x>.
- Перевислов, С. Н.** Микроструктура и механические свойства LPSSiC-материалов с высокодисперсной спекающей добавкой / С. Н. Перевислов, И. Б. Пантелеев, А. П. Шевчик [и др.] // Новые огнеупоры. — 2017. — № 10. — С. 42–47.
20. **Zhukov, I. A.** The use of intermetallic AlxMgy powder to obtain AlMgB₁₄-based materials / I. A. Zhukov, P. Y. Nikitin, A. B. Vorozhtsov [et al.] // Materials Today Communications. — 2020. — Vol. 22. — P. 100848. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2019.100848>.
21. **Gu, J.** Thermal conductivity and mechanical properties of aluminum nitride filled linear low-density polyethylene composites / J. Gu, Q. Zhang, J. Dang [et al.] // Polymer Engineering and Science. — 2009. — Vol. 49, № 5. — P. 1030–1034. <https://doi.org/10.1002/pen.21336>.
22. **Nishi, Y.** Isotope effects on thermal conductivity of boron carbide / Y. Nishi, Y. Arita, T. Matsui [et al.] // J. Nucl. Sci. Technol. — 2002. — Vol. 39, № 4. — P. 391–394. <https://doi.org/10.1080/18811248.2002.9715210>.
23. **Перевислов, С. Н.** Теплопроводность карбидокремниевых материалов / С. Н. Перевислов // Вопросы материаловедения. — 2011. — № 2. — С. 73–79.
24. **Перевислов, С. Н.** Исследование теплопроводности материалов на основе карбида и нитрида кремния / С. Н. Перевислов, М. А. Марков, Ю. А. Кузнецов [и др.] // Технология металлов. — 2020. — № 4. — С. 12–20.
25. **Xu, Y.** Increasing the thermal conductivity of boron nitride and aluminum nitride particle epoxy-matrix composites by particle surface treatments / Y. Xu, D. D. L. Chung // Compos. Interfaces. — 2000. — Vol. 7, № 4. — P. 243–256. <https://doi.org/10.1163/156855400750244969>.
26. **Ryabkov, Yu.** Structural design and properties of layered nanocomposite titanium carbide – silicide materials / Yu. Ryabkov, P. Istomin, N. Chezhina // Mater. Phys. Mech. — 2001. — № 3. — P. 101–107.
27. **Tani, E.** Gas-pressure sintering of Si_3N_4 with concurrent addition of Al_2O_3 and 5 wt. % rare earth oxide: High fracture toughness Si_3N_4 with fiber-like structure / E. Tani, S. Umebayashi, K. Kishi [et al.] // Am. Ceram. Soc. Bull. — 1986. — Vol. 65, № 9. — P. 1311–1315.

28. **Watari, K.** Effect of grain size on the thermal conductivity of Si_3N_4 / K. Watari, K. Hirao, M. Toriyama [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. — 1999. — Vol. 82, № 3. — P. 777–779. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb01835.x>.

29. **Hirosaki, N.** Effect of seeding on the thermal conductivity of self-reinforced silicon nitride / N. Hirosaki, Y. Okamoto, F. Munakata [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 1999. — Vol. 19, № 12. — P. 2183–2187. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(99\)00030-8](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(99)00030-8).

30. **Hirao, K.** High thermal conductivity silicon nitride ceramic / K. Hirao, K. Watari, H. Hayashi [et al.] // MRS Bulletin. — 2001. — Vol. 26, № 6. — P. 451–455. <https://doi.org/10.1557/mrs2001.115>.

31. **Argon, A. S.** Mechanical properties of porous, high temperature structural materials: surces of toughness

in reaction bonded silicon nitride / A. S. Argon, J. S. Haggerty. — Massachusetts Inst. of Tech. Carbridge Dept. of mechanical engineering, 1995. — 178 p.

32. **Padture, N. P.** In situ-toughened silicon carbide / N. P. Padture // J. Am. Ceram. Soc. — 1994. — Vol. 77, № 2. — P. 519–523. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1994.tb07024.x>.

33. **Hayashi, H.** MgSiN_2 addition as a means of increasing the thermal conductivity of β -silicon nitride / H. Hayashi, K. Hirao, M. Toriyama [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. — 2001. — Vol. 84, № 12. — P. 3060–3062. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2001.tb01141.x>. ■

Получено 20.02.22

© С. Н. Перевислов, И. Е. Арлашкин,
О. Ю. Щербакова, 2022 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



CERAMICS IN EUROPE 2022

Kraków 10th–14th July 2022

ICC9



КЕРАМИКА В ЕВРОПЕ 2022

XVII конференция и выставка ECerS (ECerS XVII),
9-я Международная керамическая конференция (ICC9)
и конференция Electroc ceramics XVIII
запланированы как совместная конференция
в г. Кракове, Польша, с 10 по 14 июля 2022 г.

Для получения дополнительной информации
посетите веб-сайт конференции:

www.ceramicsineurope2022.org



Д. т. н. **В. З. Абдрахимов**¹ (✉), к. т. н. **Е. С. Абдрахимова**²

¹ ФГАОУ «Самарский государственный экономический университет», г. Самара, Россия

² ФГАОУ «Самарский университет (Самарский национальный исследовательский университет имени академика С. П. Королева)», г. Самара, Россия

УДК 666.774:628.4.038

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОБОЖЖЕННОГО ШЛАМА В КАЧЕСТВЕ ШАМОТА И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ КИСЛОТОУПОРОВ

Приведены результаты исследований кислотоупорных материалов, полученных из необогащенной глины, шамота из обожженной при 1200 °С каолиновой глины и высокоглиноземистого ($\text{Al}_2\text{O}_3 > 70\%$) прокаленного шлама щелочного травления — отхода производства Самарского металлургического комбината. Показано, что из необогащенной каолиновой глины, содержащей Al_2O_3 менее 18 %, невозможно получить кислотоупорный материал при температуре обжига 1300 °С, в то время как использование в керамических массах оптимального количества шамота (40 %) позволяет на основе необогащенной каолиновой глины получить при 1300 °С кислотоупорный материал, соответствующий требованиям стандарта. Введение в керамическую массу высокоглиноземистого сырья прокаленного шлама щелочного травления в количестве 40 % (как и шамота) обеспечивает получение изделий с высокими физико-механическими показателями уже при 1250 °С.

Ключевые слова: кислотоупоры, высокоглиноземистый шлам щелочного травления, необогащенная каолиновая глина, шамот.

ВВЕДЕНИЕ

Настоящая работа является продолжением работы [1], касающейся использования высокоглиноземистого ($\text{Al}_2\text{O}_3 > 70\%$) нанотехногенного сырья в производстве кислотоупорных плиток на основе необогащенной каолиновой глины.

Самарский металлургический завод работает полностью на привозных цветных металлах [2, 3]. При обработке металлов образуется алюмосодержащее техногенное сырье в виде шламов и шлака, которые в основном отправляются в отвалы. Однако шлам щелочного травления с высоким содержанием Al_2O_3 (>70 %) является ценнейшим сырьем для производства кислотоупоров. Его использование в производстве, в частности, кислотоупорных плиток отвечает требованиям рамочной директивы ЕС 2008/98/ЕС, в которой указывается, что защитой биосферы эффективной утилизацией является использование отходов в новом продукте, необходимом для человека [4].

При изготовлении кислотоупорных изделий в России в качестве отощителя используют шамот, для получения которого требуется обжиг каолиновой глины (1200 °С). Очевидно, в качестве отощителя целесообразнее использовать обожженный при 800 °С шлам щелочного травления, чем обжигать при 1200 °С каолиновую глину на шамот.

В Советском Союзе для производства огнеупорной и кислотоупорной керамики использовали каолины (каолиновые глины) украинских месторождений. Запасы разведанных каолинов на территории Советского Союза составляли примерно 500 млн т [5]; около половины из них сосредоточены в основном в Украине. Во многих российских регионах месторождения спекающихся каолиновых глин с содержанием Al_2O_3 более 18 %, пригодных для производства кислотоупоров, либо ограничены, либо отсутствуют [6–8]. В то же время в качестве отощителей необходимо использовать сырьевые материалы, содержащие более 50 % Al_2O_3 .

Цель настоящей работы: 1 — получение высококачественных кислотоупоров на основе необогащенной каолиновой глины и шамота из высокоглиноземистого ($\text{Al}_2\text{O}_3 > 70\%$) прокаленного шлама щелочного травления Самарского металлургического комбината; 2 — исследование влияния шамота из шлама щелочного трав-



В. З. Абдрахимов
E-mail: 3375892@mail.ru

ления на технические показатели и фазовый состав кислотоупоров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сырьевые материалы. Для получения кислотостойкого материала использовали сырьевые компоненты Самарской области: необогащенную каолиновую глину Чапаевского месторождения в качестве глинистого связующего, шамот из обожженной при 1200 °С каолиновой глины в качестве отощителя и высокоглиноземистое ($Al_2O_3 > 70\%$) сырье Самарского металлургического комбината — прокаленный шлам щелочного травления. Химический (оксидный и поэлементный) и минеральный составы, микроструктура каолиновой глины и шамота из каолининовой глины приведены в статье [1]. Химический и минеральный составы отхода производства — шлама щелочного травления и керамических образцов определяли с применением современных методов, описанных в предыдущей статье [1].

Шлам щелочного травления. Образуется в результате обработки щелочью NaOH алюминийсодержащих сплавов. В этом случае происходящая реакция может быть записана двумя способами:

1. $2Al + 2NaOH + 2H_2O \rightarrow 2NaAlO_2 + 3H_2$,
2. $2Al + 2OH + 6H_2O \rightarrow 2(Al(OH)_4)^- + 3H_2$.

Интенсивное выделение водорода свидетельствует о быстром растворении алюминия и может служить сигналом для выгрузки деталей из раствора.

После регенерации щелочей из отработанных травильных растворов осаждается глиноземсодержащий шлам, концентрирующийся на дне ванны и постепенно кристаллизующийся. Шламы этой группы отличаются высоким содержанием Al_2O_3 (47,29 %) и R_2O (9,48 %). В составе неметаллических материалов Al_2O_3 чаще всего встречается в качестве высокотемпературной α -модификации, являющейся аналогом корунда с высокой температурой плавления (2050 °С) [1, 2, 8–10] и обладающей повышенной абразивностью и твердостью. Остальные модификации (γ -, δ -, θ - и β - Al_2O_3) — искусственные и переходят в α - Al_2O_3 с высокими объемными изменениями. Усредненный оксидный химический состав отхода производства приведен в табл. 1.

Поэлементный химический состав прокаленного при 800 °С шлама щелочного травления, мас. %: О 40,81, Na 5,45, Mg 6,42, (Al + Ti) 43,32, Si 0,20, К 3,58, Са 0,22.

Прокаленный шлам щелочного травления. Для обогащения оксидом алюминия шлама щелочного травления его прокаливали во вращающейся печи (рис. 1) при 800 °С. Предложен запатентованный способ обогащения оксидом алюминия алюмосодержащих шлаков и шламов с повышенными $\Delta m_{\text{прк}}$ [11]. Содержание Al_2O_3 в шламе после обогащения увеличилось от 47,29 до 72,48 % (см. табл. 1).

С увеличением содержания в керамических массах Al_2O_3 , как правило, повышаются прочность сформованных, сухих и обожженных изделий, их огнеупорность и термостойкость [1, 12, 13]. Таким образом, процесс обогащения при 800 °С шлама оксидом алюминия менее энергозатратный, чем обжиг каолиновой глины на шамот.

Микроструктура прокаленного при 1000 °С шлама щелочного травления показана на рис. 2. Как видно из рис. 3, основным минералом шлама является корунд (75 %). Кроме корунда в составе шлама наблюдаются также ортоклаз

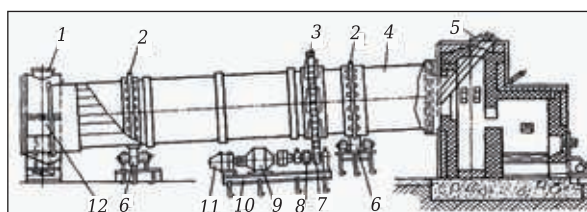


Рис. 1. Вращающаяся печь: 1 — патрубок; 2 — бандаж; 3 — венцовая шестерня; 4 — сварной стальной цилиндр; 5 — загрузочный питатель; 6 — опорный ролик; 7 — подвенцовая шестерня; 8 — зубчатая пара; 9 — редуктор; 10 — сварная плита; 11 — электродвигатель; 12 — разгрузочная камера

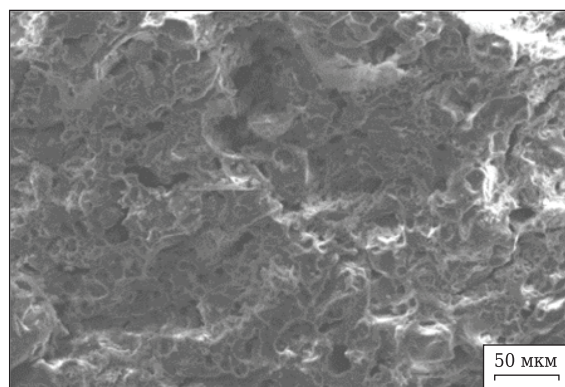


Рис. 2. Микроструктура прокаленного при 1000 °С шлама щелочного травления. $\times 300$

Таблица 1. Усредненный оксидный химический состав отхода производства*, мас. %

Отход производства	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	R_2O
Шлам щелочного травления	1,30	47,29	1,38	6,45	9,48
То же, прокаленный при 800 °С	1,72	72,48	2,04	9,48	14,28

* $\Delta m_{\text{прк}}$ шлама щелочного травления до прокаливании 34,1 мас. %.

(5 %), альбит (8 %) и шпинель (10 %) Дифрактограмма прокаленного шлама щелочного травления (рис. 4, а) подтверждает присутствие в нем этих минералов. В табл. 2 приведены свойства кристаллических фаз, присутствующих в прокаленном шламе щелочного травления. Видно, что все четыре минерала можно отнести к прочным (твердость >5).

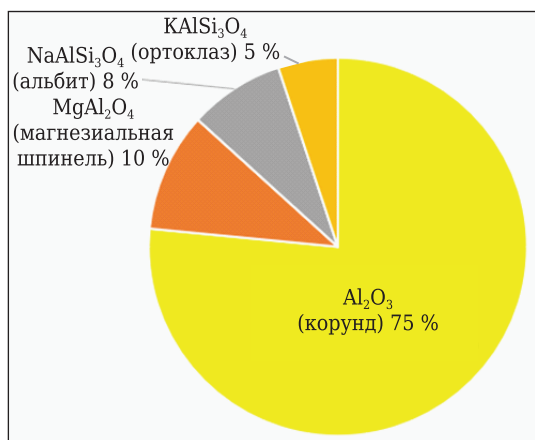


Рис. 3. Минеральный состав прокаленного при 1000 °С шлама щелочного травления

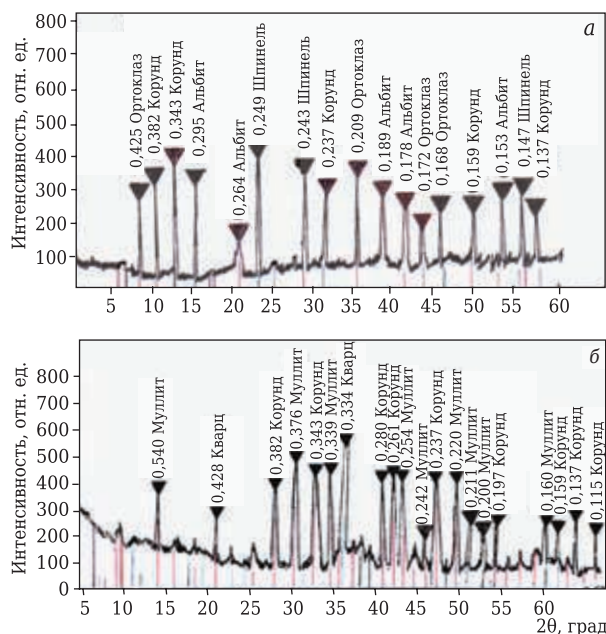


Рис. 4. Дифрактограммы прокаленного шлама щелочного травления (а) и образца оптимального состава № 3, обожженного при 1300 °С (б)

Таблица 3. Составы и свойства керамических масс

Компонент. показатель	Содержание компонента, мас. %, в составе		
	№ 1	№ 2	№ 3
Необогатенная каолиновая глина	100	60	60
Шамот из обожженной каолиновой глины	–	40	–
Прокаленный шлам щелочного травления	–	–	40
Свойства керамических масс:			
пластичность шихты	13	8	9
длительность сушки кирпича, ч	68	48	45
усадка (высушенного кирпича), %	5,8	5,2	4,5

Получение кислотоупорных плиток. Замена кислотоупорного кирпича кислотоупорной плиткой позволит снизить расход сырья в 2,5 раза, а массу футеровки почти в 3 раза [1]. Авторы настоящей статьи исследовали получение кислотоупорных плиток марки КШ (кислотоупорные шамотные). Керамическую массу (шихту) составов, приведенных в табл. 3, готовили пластическим способом при влажности 22–24 % (24 % для состава № 1). Из массы формовали квадратные плитки типа ПК-1 (размерами 100×100×20/10 мм), высушивали их до остаточной влажности 5–7 % и обжигали при 1250 и 1300 °С. В табл. 4 приведены показатели кислотоупорных плиток оптимального состава № 3*, в табл. 5 — расчетный химический состав керамических масс (шихт). Как видно из табл. 5, по химическому составу керамические массы № 2 относятся к группе полукислых, а керамические массы № 3 — к группе шамотных. На рис. 4, б показана дифрактограмма, а на рис. 5 — ИК-спектр образца оптимального состава № 3, обожженного при 1300 °С.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Введение в керамическую массу прокаленного шлама щелочного травления в количестве 40 % (как и шамота) снижает число пластичности от 13 до 9 (см. табл. 3), поэтому дальней-

* Физико-механические показатели, дифрактограммы и ИК-спектры образцов кислотоупорных плиток составов № 1 и 2 приведены в предыдущей статье [1].

Таблица 2. Свойства кристаллических фаз (минералов), входящих в прокаленный шлам щелочного травления

Минерал	Температура плавления, °С	Плотность, г/см ³	Твердость по шкале Мооса	Микротвердость, кг/мм ²
Корунд	2050	3,9–4,1	9	2108
Ортоклаз K[AlSi ₃ O ₈]	1150	2,54–2,57	6	714–850
Альбит Na[AlSi ₃ O ₈]	1020	2,61–2,63	6	535–695
Магнезиальная шпинель MgAl ₂ O ₄	2135	4,05	7,5–8	1378–1505

Таблица 4. Физико-механические показатели кислотоупорных плиток оптимального состава № 3, обожженных в интервале 1250–1300 °С

Показатель	Плитки состава № 3, обожженные при температуре, °С		Плитки по ГОСТ 961–89 «Плитки кислотоупорные и термокислотоупорные» марки КШ	
	1250	1300		
Водопоглощение, %	3,8	2,5	Менее 5	
Кислотостойкость, %	98,9	99,0	Не менее 98	
Предел прочности, МПа:				
при сжатии	84,2	85,5	»	» 50
при изгибе	47,8	62,4	»	» 25
Морозостойкость, циклы	84	98	»	» 20
Термостойкость, теплосмены	8	10	»	» 5

Таблица 5. Расчетный химический состав керамических масс (шихт) № 2 и 3, мас. %

Масса	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	R ₂ O	Δm _{прк}
№ 2	68,87	17,85	3,55	3,51	0,94	0,60	4,68
№ 3	43,71	40,89	1,87	2,75	4,78	6,00	–

шее увеличение количества отощителя нецелесообразно, так как связующая способность каолиновой глины исчерпывается и на изделиях могут появиться трещины. Прокаленный шлам щелочного травления, в отличие от отработанного катализатора, используемого в качестве высокоглиноземистого отощителя в предыдущей работе [1] для получения кислотоупорных плиток, проявил себя более эффективно, так как физико-механические показатели с его использованием значительно улучшились (см. табл. 4 настоящей статьи и табл. 5 предыдущей статьи [1]). Очевидно, это связано с тем, что прокаленный шлам щелочного травления исключает образование кристобалита (см. рис. 3, б и рис. 5).

Использование шлама щелочного травления в производстве кислотоупорных материалов позволяет получить изделия с высокими физико-механическими характеристиками уже при температуре обжига 1250 °С (см. табл. 4). Показатели высокоглиноземистой керамики улучшаются при увеличении содержания Al₂O₃ и кристаллических фаз. С повышением температуры (>1300 °С) ее прочностные характеристики могут ухудшаться, особенно при значительном увеличении количества стеклофазы [1, 12–15].

Показано [16, 17], что повышенное содержание щелочей (R₂O) в керамических массах исключает образование в интервале 1000–1300 °С кристобалита. Повышенное содержание в составе № 3 щелочных оксидов (6,00 %, см. табл. 5) взаимодействуют, в первую очередь, с аморфным кремнеземом. При взаимодействии аморфного кремнезема с оксидами щелочей они переводят его в расплав. Таким образом, прокаленный шлам щелочного травления исключает образование кристобалита в кислотоупорных материалах.

Кристаллизация корунда в образцах состава № 3 при 1300 °С подтверждается полосами поглощения на ИК-спектре 760, 680, 610, 520 и 410 см⁻¹ (см. рис. 5).

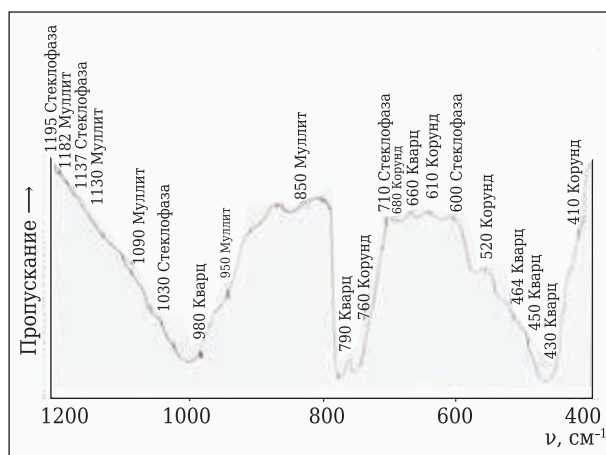


Рис. 5. ИК-спектр образца оптимального состава № 3

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

♦ Добавление в керамическую массу оптимального количества шамота (40 %) позволяет получить кислотоупорные плитки, соответствующие требованиям стандарта по физико-механическим показателям при температуре обжига 1300 °С.

♦ Введение в керамическую массу высокоглиноземистого прокаленного шлама щелочного травления в количестве 40 % (как и шамота) позволяет получить изделия с высокими физико-механическими показателями уже при температуре обжига 1250 °С.

♦ Использование высокоглиноземистого прокаленного шлама в составах керамических масс уменьшает содержание SiO₂, а значит, содержание муллита также уменьшается, так как некоторая часть Al₂O₃ выделяется в виде корунда, который улучшает технические показатели кислотоупоров и отличается высокой химической стойкостью к кислотам и щелочным реагентам.

♦ Повышенное содержание щелочей (> 5 %) в обожженном шламе исключает образование в

кислотоупорах в интервале 1000–1300 °С кристобалита, появляющегося в результате модификационного превращения из аморфного кварца, выделившегося из каолинита при муллитообразовании. Кристобалит ухудшает прочностные показатели керамических материалов.

Библиографический список

1. **Абдрахимова, Е. С.** Влияние нанотехногенного высокоглиноземистого сырья на физико-механические показатели и фазовый состав кислотоупоров / *Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов* // Новые огнеупоры. — 2021. — № 8. — С. 53–60.
2. **Хлыстов, А. И.** Перспективное использование глиноземсодержащих отходов промышленности в производстве жаростойких бетонов / *А. И. Хлыстов, С. В. Соколова, М. Н. Баранова* [и др.] // Экология и промышленность России. — 2021. — Т. 25, № 7. — С. 8–12.
3. **Абдрахимова, Е. С.** Рециклинг шлака от выплавки ферротитана в производстве сейсмостойкого кирпича на основе бейделлитовой глины / *Е. С. Абдрахимова* // Экология и промышленность России. — 2021. — Т. 25, № 7. — С. 32–36.
4. **Дубовник, О. Л.** Реформа европейского законодательства об отходах / *О. Л. Дубовник* // Российское право: образование, практика, наука. — 2005. — № 5. — С. 80–84.
5. **Добужинский, В. И.** Новая технология керамических плиток / *В. И. Добужинский, М. С. Белопольский, А. С. Красноусова, А. Б. Хиж.* — М.: Стройиздат, 1977. — 228 с.
6. **Абдрахимова, Е. С.** Физико-химические процессы при обжиге кислотоупоров / *Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов.* — СПб.: Недра, 2003. — 273 с.
7. **Абдрахимов, В. З.** Применение алюмосодержащих отходов в производстве керамических материалов различного назначения / *В. З. Абдрахимов* // Новые огнеупоры. — 2013. — № 1. — С. 13–23.
8. **Абдрахимов, В. З.** Исследование фазового состава керамических материалов на основе алюмосодержащих отходов цветной металлургии, химической и нефтехимической промышленности / *В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова* // Новые огнеупоры. — 2015. — № 1. — С. 3–9.
9. **Абдрахимов, В. З.** Использование в производстве жаростойких бетонов алюмосодержащего нанотехно-

генного сырья и отходов углеобогащения / *В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова* // Строительство и реконструкция. — 2021. — № 1. — С. 96–105.

10. **Абдрахимов, В. З.** Влияние высокоглиноземистого шлама щелочного травления на технические показатели и фазовый состав кислотоупоров / *В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова* // Стекло и керамика. — 2021. — № 9. — С. 17–20.

11. **Пат. 2394790 Российская Федерация.** МПК С 04 В 33/138. Способ получения кислотоупорных плиток / Абдрахимов В. З.; опубл. 20.07.2010, Бюл. № 20.

12. **Тюлькин, Д. С.** Характеристики отечественного сырья для производства термостойких высокотемпературных корундомуллитовых огнеупоров / *Д. С. Тюлькин, А. П. Плетнев* // Сб. науч. тр. междунар. конф. «СТРОЙСИБ-2016: Ресурсы и ресурсосберегающие технологии в материаловедении», Новосибирск, 2016. — С. 204–209.

13. **Абдрахимов, В. З.** Экологические и практические аспекты использования отходов цветной металлургии в производстве кислотоупоров и плиток для полов / *В. З. Абдрахимов, А. К. Кайракбаев, Е. С. Абдрахимова.* — Актобе: Учреждение Актыбинского ун-та имени академика С. Баишева, 2018. — 200 с.

14. **Логвинков, С. М.** Муллит и соединение группы силлиманита в технологии керамики и огнеупоров / *С. М. Логвинков, Н. А. Остапенко, Г. Н. Шабанова* [и др.] // Вестник НТУ «ХПИ». — 2017. — № 49. — С. 39–48.

15. **Будников, П. П.** Химическая технология керамики и огнеупоров / *П. П. Будников, В. Л. Балкевич, А. С. Бережной* [и др.]. — М.: Изд-во лит-ры по стр-ву, 1972. — 552 с.

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

17. **Павлов, В. Ф.** Физико-химические основы обжига изделий строительной керамики / *В. Ф. Павлов.* — М.: Стройиздат, 1977. — 272 с.

18. **Абдрахимова, Е. С.** Основы технической керамики / *Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов.* — Усть-Каменогорск: Восточно-Казахстанский гос. техн. ун-т, 2001. — 161 с. ■

Получено 06.09.21
© В. З. Абдрахимов,
Е. С. Абдрахимова, 2022 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Международная выставка ММММ 2022 минерального сырья, металлов, металлургии, металлообработки в Дели, Индия



13th International Exhibition and Conference on Minerals, Metals, Metallurgy & Materials

25–27 августа 2022 г.

Нью-Дели, Индия

<http://mmmm-expo.com/en-GB>

Д. т. н. **А. М. Михальченко**¹, д. т. н. **И. Н. Кравченко**^{2,3} (✉),
 к. т. н. **Ю. И. Филин**¹, к. т. н. **И. В. Козарез**¹,
 д. т. н. **С. А. Величко**⁴, д. т. н. **М. Н. Ерофеев**²

¹ ФГБОУ ВО «Брянский государственный аграрный университет»,
 с. Кокино Выгоничского района Брянской обл., Россия

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

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

⁴ ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Мордовский
 государственный университет имени Н. П. Огарёва», г. Саранск,
 Республика Мордовия, Россия

УДК 691.175.5/8:620.178.169

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА АБРАЗИВНОГО ИЗНАШИВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ С ДИСПЕРСНЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ

Описан механизм абразивного изнашивания дисперсно-наполненных композитов на эпоксидной основе, который заключается в удалении противобразивных частиц наполнителя из общей массы вещества по мере износа матрицы. Нарушение их равновесия происходит путем отрыва, сдвига и обрыва в зависимости от параметров силовой схемы нагружения. При этом сила, необходимая для удаления частиц из матрицы, определяется их размером, формой, пространственным расположением, внутренней адгезионной прочностью системы частица — матрица, площадью контакта с матрицей («склеистой»), а также физико-механическими и триботехническими свойствами.

Ключевые слова: абразивное изнашивание, механизм изнашивания, полимерный композит, адгезионная прочность, износостойкость, эпоксидная матрица, дисперсный наполнитель, силовая схема.

ВВЕДЕНИЕ

Абразивостойкие композиты представляют собой материалы, в которых частицы наполнителя равномерно распределены внутри эпоксидной составляющей, связаны с ней высокой адгезионной прочностью и имеют твердость, сравнимую или больше твердости фракций изнашивающей среды [1–5]. Так, известны композиты, в которых в качестве наполнителя используют SiO₂ и TiO₂ [6, 7], а изнашивающей средой является почва [8]. Кроме того, твердость частиц наполнителя несравнимо выше твердости материала матрицы. Эти факторы обуславливают определенные особенности процесса абразивного изнашивания такого материала [9, 10]. Между тем имеющиеся в свободном доступе

сведения о взаимодействии абразивной среды и поверхности дисперсно-наполненного композита не дают полного представления о процессе изнашивания такого материала.

Цель настоящей работы — исследование механизма абразивного изнашивания полимерных абразивостойких композитов с дисперсным наполнителем и эпоксидной основой в среде с незакрепленным абразивом.

ПРЕДПОСЫЛКИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧИ

Движение детали рабочего органа в массе незакрепленных абразивных частиц сопровождается микрорезанием поверхности рабочего органа с нанесенным на нее композитом, ее пластическим деформированием [11–13], а также, по мнению некоторых исследователей [14, 15], перемещением абразивной фракции по поверхности трения путем ее перекачивания. При этом степень влияния той или иной формы изнашивания на состояние поверхности трения обуславливается эксплуатационными параметрами, силовыми воздействиями, составом изнашивающей среды [16, 17].



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

Совокупность разных факторов и сложность явлений при работе полимерных композитов в среде с незакрепленным абразивом, а также недостаток информации о процессах их износа затрудняют анализ взаимодействия абразива и поверхности трения. Это ограничивает использование материалов подобного типа в качестве защитных покрытий рабочих поверхностей деталей, эксплуатирующихся в условиях интенсивного абразивного изнашивания.

По мнению авторов статей [18, 19], стойкость дисперсно-наполненного композита к абразивному изнашиванию незначительно зависит от формы и геометрии частиц его наполнителя. В то же время на абразивостойкость влияют взаимное расположение фракций в материале, степень перекрытия траекторий движения частиц абразивной массы по поверхности детали, характер силового взаимодействия фракций наполнителя композита с частицами абразивной массы, механические характеристики компонентов композита. Среди этих параметров определяющее значение имеют условия силового взаимодействия полимерного композита с абразивной средой; другие параметры носят сравнительно постоянный характер и при любой силовой схеме примерно одинаковы.

Как следует из данных [9, 20], превалирующим фактором при абразивном изнашивании является царапающее воздействие частиц абразива поверхности трения (микрорезание). При этом контактные напряжения в области соприкосновения частиц почвы с покрытием и факт их перекатывания на процесс износа существенно не влияют.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследования базируются на единичном контактировании частицы абразивной среды и частицы наполнителя композита, так как в этом случае механизм абразивного изнашивания таких частиц можно описать наиболее полно.

При рассмотрении силового взаимодействия частиц абразива с фракциями наполнителя с учетом того, что частицы абразива могут располагаться любой своей частью к наружной рабочей поверхности, за эквивалентную форму составляющих наполнителя следует принять форму шара [10, 11]. Кроме того, как отмечено выше, форма частиц наполнителя незначительно сказывается на абразивной стойкости вещества. При этом нельзя исключать и изменение формы частиц наполнителя в процессе износа из-за истирания.

Следуя вышеизложенным соображениям, в качестве предпосылок для описания процесса изнашивания композита на самотвердеющей клеевой основе, наполненного частицами высокой твердости, положены следующие факторы:

- изнашивание происходит за счет микрорезания поверхности;
- рассматривается единичный контакт частицы наполнителя и фракции почвы;
- частица наполнителя имеет форму шара.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Экспериментально установлено, что абразивная износостойкость композита увеличивается по мере снижения его твердости [3, 21]. Это указывает на принципиальное отличие механизма изнашивания композиционного полимерного вещества, обусловленного удалением частиц дисперсного наполнителя по мере истирания эпоксидной матрицы, от механизма изнашивания гомогенных металлических тел. Иначе говоря, изнашивание материала происходит вследствие «вырывания» фракций наполнителя из общего объема материала. Если говорить об износе частиц наполнителя, то он будет незначителен вследствие небольшой разницы в свойствах фракций изнашивающей массы и противоабразивной компоненты композита.

Таким образом, в основу механизма абразивного изнашивания полимерных дисперсно-наполненных материалов положен эффект удаления противоабразивных частиц наполнителя из общей массы вещества по мере износа эпоксидной основы в процессе эксплуатации детали.

Подтверждением выдвинутого положения является несопоставимая разница в качественном состоянии поверхности термоупрочненной стали 65Г и композита (рис. 1). Пример приведен для композита на эпоксидной основе с песчаной составляющей (60 массовых частей) дисперсностью 1 мм, который использовали в качестве защитного покрытия рабочей поверхности плужных лемехов [8]. При увеличении рис. 1 на фрагменте, показанном на рис. 2, отчетливо прослеживается повышенная разрыхленность покрытия, что указывает на высокую степень удаления частиц противоабразивной составляющей композита друг от друга.

Рассмотрим схему механизма изнашивания поверхности композита при перемещении по ней незакрепленного абразива. При формировании покрытия частицы наполнителя в результате тщательного перемешивания в период подготовки композита будут распределены по всему объему примерно одинаково (рис. 3). В процессе перемещения абразивных частиц изнашивающей среды по поверхности трения композита будет происходить прежде всего истирание матрицы, так как она обладает более низкой твердостью, чем частицы наполнителя.

По мере эксплуатации выступающий над рабочей поверхностью объем частицы все время будет увеличиваться, а прочность ее удержания



Рис. 1. Состояние поверхностей композита (1) и металла детали (2, сталь 65Г) после эксплуатации (долотообразная часть плужного лемеха после обработки 10 га супесчаных почв)

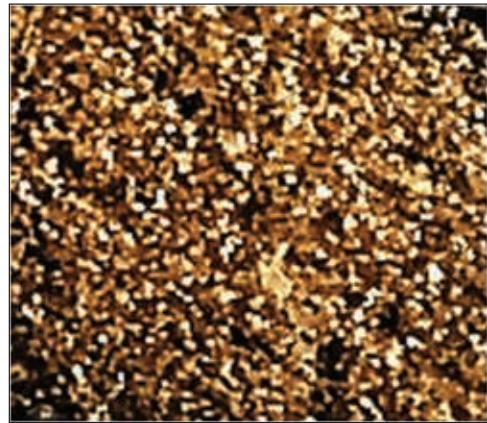


Рис. 2. Поверхность композита с удаленными друг от друга частицами песка

в композите будет, соответственно, снижаться из-за уменьшения площади «склейки» и, соответственно, падения адгезионной прочности (рис. 4, зона «склейки» выделена утолщенной линией). При этом силовое воздействие на частицу будет возрастать (см. рис. 4, б, в) и в конечном итоге произойдет ее удаление из общего объема композита.

В подтверждение к полученным результатам на рис. 5 показана поверхность композита с песком (60 массовых частей) после ее изнашивания в почвенной массе; четко прослеживаются зоны царапания (резания) покрытия абразивными частицами почвы. Прорезанные канавки расположены под определенным углом к плоскости контакта и распределяются не по всей поверхности, а прерываются и затем появляются вновь. Такое расположение канавок относительно горизонтали («лисий норы») объясняется тем, что изнашивающая среда перемещается по поверхности под некоторым углом. Прерывание зоны резания связано с тем, что частицы почвы, взаимодействующие с поверхностью композита, в результате контактирования с фракциями наполнителя изменяют свой вектор перемещения.

Исходя из результатов проведенных исследований, подтвержденных экспериментально, нагружение частицы наполнителя от воздействия фракций истирающей массы можно представить силовой схемой, показанной на рис. 6. Согласно этой схеме, а также с учетом случайных

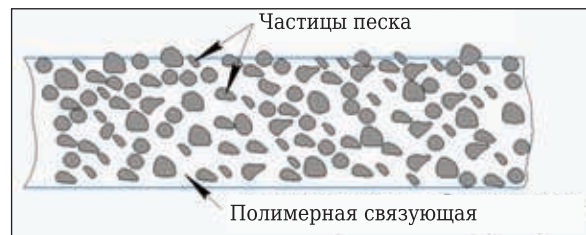


Рис. 3. Схематическое изображение расположения частиц в композите

факторов при движении изнашивающих фракций удаление частиц наполнителя из общей массы композита определяется силой, способной оторвать, сдвинуть или обернуть эту частицу, т. е. на-

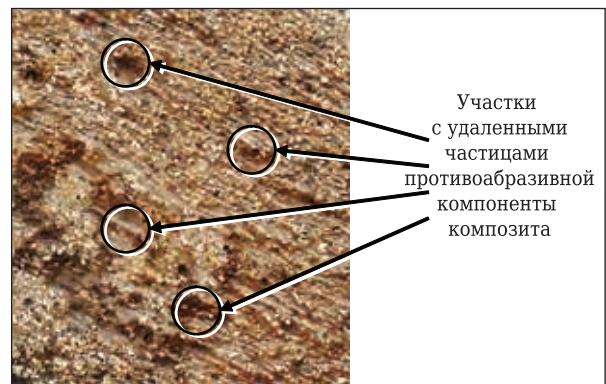


Рис. 5. Изнашивание композита с удалением частиц наполнителя и образованием заглаблений («лисий нор»)

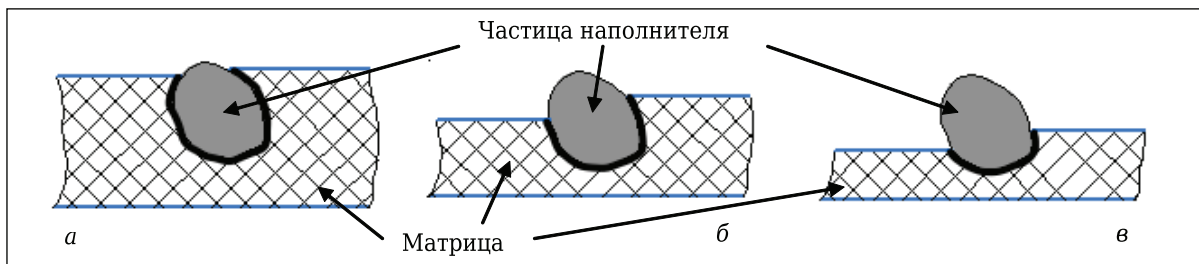


Рис. 4. Схема расположения частицы наполнителя по мере изнашивания связующего: а — в начальный период; б — в процессе истирания; в — перед удалением из матрицы

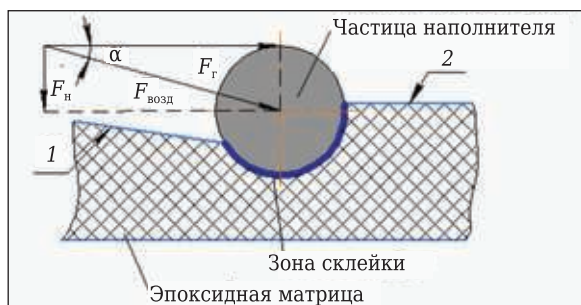


Рис. 6. Схема нагружения частиц наполнителя от воздействия абразивной среды: $F_{\text{возд}}$ — сила, действующая со стороны частицы изнашивающей среды; F_n — нормальная сила; F_t — горизонтальная сила; α — угол перемещения абразивной частицы; 1 — поверхность трения матрицы после воздействия частиц почвы; 2 — поверхность матрицы до воздействия частиц почвы за определенный промежуток времени

рушить ее равновесие. В свою очередь, такая сила будет определяться адгезионной прочностью системы частица — матрица, фракцией наполнителя, площадью ее контакта с матрицей («склейкой»), формой и пространственным расположением частицы в матрице, ее физико-механическими и триботехническими свойствами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Механизм абразивного изнашивания полимерных дисперсно-наполненных композитов в среде с незакрепленным абразивом заключается в удалении противобразивных частиц наполнителя из общей массы вещества по мере износа эпоксидной основы. При этом удаление частиц из композита может происходить путем отрыва, сдвига и поворота в зависимости от параметров силовой схемы их нагружения.

Библиографический список

1. **Кац, Г. С.** Наполнители для полимерных композиционных материалов : справочное пособие / Г. С. Кац, Д. В. Милевски ; под ред. П. Г. Бабаевского ; пер. с англ. — М. : Химия, 1981. — 736 с.
2. **Краснов, А. П.** О систематизации нанонаполнителей полимерных композитов / А. П. Краснов, В. Н. Адериха, О. В. Афоничева [и др.] // Трение и износ. — 2010. — Т. 31, № 1. — С. 93–108.
3. **Кочергин, Ю. С.** Влияние дисперсных наполнителей на износостойкость эпоксидно-каучуковых композиционных материалов / Ю. С. Кочергин, В. В. Золотарева, Т. И. Григоренко // Вестник БГТУ имени В. Г. Шухова. — 2017. — № 7. — С. 10–15.
4. **Мостовой, А. С.** Эпоксидные композиты с повышенными эксплуатационными характеристиками, наполненные дисперсными минеральными наполнителями / А. С. Мостовой, А. С. Нуртазина, Ю. А. Кадыкова // Вестник Воронежского гос. ун-та инженерных технологий. — 2018. — Т. 80, № 3 (77). — С. 330–335.
5. **Trunilina, A. V.** Polymer composites with biodegradative properties / A. V. Trunilina, N. I. Baurava // Polym. Sci. Ser. D. — 2019. — Vol.12, № 2. — P. 167–169.

6. **Сугоняко, Д. В.** Диоксид кремния как армирующий наполнитель полимерных материалов / Д. В. Сугоняко, Л. А. Зенитова // Вестник технологического университета. — 2015. — Т. 18, № 5. — С. 94–100.

7. **Лыга, Р. И.** Эпоксидные композиты, содержащие диоксид кремния и диоксид титана / Р. И. Лыга, В. М. Михальчук // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. — 2021. — № 3. — С. 17–25.

8. **Михальченко, А. М.** Практическое применение эпоксидно-песчаных композитов для повышения ресурса и стойкости к абразивному изнашиванию восстановленных штамповарных лемехов / А. М. Михальченко, А. И. Купреенко, Ю. И. Филин // Клеи. Герметики. Технологии. — 2018. — № 5. — С. 36–41.

9. **Шейнман, Е. Л.** Абразивный износ. Обзор американской печати / Е. Л. Шейнман // Трение и износ. — 2005. — Т. 26, № 1. — С. 100–111.

10. **Мусохранов, М. В.** Физическая модель абразивного изнашивания деталей машин / М. В. Мусохранов // Электронный журнал: наука, техника и образование. — 2017. — № 3 (14). — С. 100–104.

11. **Бутаков, Б. И.** Повышение долговечности изделий с помощью поверхностного пластического деформирования / Б. И. Бутаков, В. А. Артюх, О. А. Анисимов, А. Т. Удодов // Тяжелое машиностроение. — 2006. — № 9. — С. 26–32.

12. **Бутаков, Б. И.** Современное состояние проблемы повышения износостойкости деталей поверхностным пластическим деформированием / Б. И. Бутаков, В. А. Артюх // Вестник Харьковского национального автомобильно-дорожного университета. — 2009. — № 46. — С. 10–13.

13. **Кравченко, И. Н.** Технологические основы упрочнения и восстановления деталей термoplastическим деформированием при ремонте машин : монография / И. Н. Кравченко, В. И. Котельников, А. Ф. Пузырьков [и др.]. — М.: Эко-Пресс, 2010. — 252 с.

14. **Михальченко, А. М.** Влияние эпоксидно-песчаных покрытий различных составов на процесс изнашивания, специфику износа и ресурс плужных лемехов / А. М. Михальченко, С. А. Фесков, А. А. Осипов, А. С. Кононенко // Клеи. Герметики. Технологии. — 2020. — № 1. — С. 45–48.

15. **Mikhalchenkov, A. M.** Abrasive resistance of epoxy-based composites with fillers based on tool sharpening sludge / A. M. Mikhalchenkov, I. V. Kozarez, S. A. Feskov [et al.] // Journal of Machinery Manufacture and Reliability. — 2021. — Vol. 50, № 3. — P. 269–273.

16. **Чичинадзе, А. В.** Основы трибологии (трение, износ, смазка) / А. В. Чичинадзе, Э. Д. Браун, Н. А. Буше [и др.] ; под общ. ред. А. В. Чичинадзе. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Машиностроение, 2001. — 664 с.

17. **Дроздов, Ю. Н.** Прикладная трибология (трение, износ, смазка) / Ю. Н. Дроздов, Е. Г. Юдин, А. И. Белов ; под ред. Ю. Н. Дроздова. — М. : Эко-Пресс, 2010. — 604 с.

18. **Филин, Ю. И.** Методика определения стойкости к абразивному изнашиванию клееполмерных дисперсных композитов при оптимизации их состава / Ю. И. Филин, Т. А. Ермакова, М. А. Михальченкова // Вестник Брянской государственной сельскохозяйственной академии. — 2016. — № 3 (55). — С. 49–55.

19. **Mostovoy, A. S.** Effect of finely dispersed chromite on the physicochemical and mechanical properties of modified epoxy composites / A. S. Mostovoy, A. S. Nurtazina, I. N. Burmistrov, Y. A. Kadykova // Russ. J. Appl. Chem. — 2018. — Vol. 91, № 11. — P. 1758–1766.

20. **Сачек, Б. Я.** Исследование триботехнических свойств и структуры антифрикционных железосодержащих алюминиевых сплавов / Б. Я. Сачек, А. М. Мезрин, О. О. Щербакова [и др.] // Трение и износ. — 2018. — Т. 39, № 3. — С. 259–268.

21. **Mikhalchenkov, A. M.** The effect of the concentration of components and dispersion of particles of filler of epoxy-sand composite on hardness and its relationship with abrasive wear resistance / A. M. Mikhalchenkov, A. S. Kononenko, A. A. Tyureva, I. V. Kozarez // Polym. Sci. Ser. D. — 2021. — Vol. 14, № 1. — P. 17–20. ■

Получено 28.12.21

© А. М. Михальченков, И. Н. Кравченко,
Ю. И. Филин, И. В. Козарез, С. А. Величко,
М. Н. Ерофеев, 2022 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Петербургская техническая ярмарка (ПТЯ) 2022

26–28 апреля 2022 г.

Санкт-Петербург, КВЦ «ЭКСПОФОРУМ»

В 2022 году в рамках ПТЯ традиционно будет организована актуальная для современной промышленности деловая программа, которая включает Санкт-Петербургский промышленный конгресс, на котором специалисты обсудят новые проекты, технологии, существующие проблемы и перспективы развития отрасли, а также международный конкурс «Лучший инновационный проект и лучшая научно-техническая разработка года», призванный стимулировать деятельность предприятий в области инновационных технологий.

Разделы выставки:

- Металлургия, литейное дело
- Крепеж, метизы, инструмент
- Обработка металлов, машиностроение
- Пластмассы, полимеры, композиты, РТИ
- Охрана труда и средства индивидуальной защиты

ptfair.ru

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

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

УДК 666.3:546.28'171].017:539.375.3

ЗНАЧИМОСТЬ ПОКРЫТИЙ AlN И TiN ДЛЯ КОНТРОЛИРУЕМОЙ ТРАНСФОРМАЦИИ НАПРЯЖЕННОГО СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ Si₃N₄-TiC-КЕРАМИКИ В УСЛОВИЯХ СИЛОВОГО НАГРУЖЕНИЯ

Проанализирована значимость покрытий AlN и TiN для контролируемой трансформации напряженного состояния поверхностного слоя Si₃N₄-TiC-керамики в условиях силового нагружения. Установлено, что покрытие TiN более благоприятно влияет на напряженное состояние структурных элементов керамики, а покрытие AlN — на напряженное состояние границы между покрытием и керамикой.

Ключевые слова: Si₃N₄-TiC-керамика, поверхностный слой (ПС), покрытия AlN и TiN, силовая нагрузка, напряженно-деформированное состояние, интенсивность напряжений, микро-структурный концентратор напряжений.

ВВЕДЕНИЕ

При оценке надежности керамических деталей и инструментов особое внимание уделяется определению наиболее эффективного метода повышения их прочности и трещиностойкости [1]. Экспериментально установленные закономерности роста трещин и разрушения керамических материалов представляют в виде модели разрушения и используют для выбора метода совершенствования керамики [2–4]. Усложнение состава порошковой смеси, оптимизация режима спекания заготовок и контролируемое формирование структуры керамики позитивно влияют на свойства керамики за счет ее способности эффективного торможения роста трещин [5–7]. Оценка характеристик созданных керамических материалов при трении и высокоскоростном резании позволяет сделать вывод об эффективности достигнутых результатов [8–13].

Дополняет традиционный подход к совершенствованию деталей и инструментов из Si₃N₄-керамики метод формирования функционального поверхностного слоя (ПС), включающий

нанесение функциональных слоев [14, 15]. С использованием этого метода в настоящее время получены весьма интересные результаты. В публикации [16] определена оптимальная структура покрытия TiAlN, обеспечивающая высокую прочность сцепления слоя с нитридной керамикой. Созданный метод управления напряженным состоянием слоев при изготовлении слоистой Si₃N₄-TiN-керамики позволил получить керамику с сжимающими слоями толщиной 50 мкм и трещиностойкостью до 18,0 МПа·м^{1/2} [17]. Выявлена взаимосвязь износостойкости инструментов из Si₃N₄-керамики с микроструктурой, твердостью и прочностью сцепления покрытий CrAlN и TiAlN с керамикой [18]. В публикации [19] проанализированы закономерности разрушения слоистой керамики, изготовленной с внутренними сжимающими напряжениями. Влияние остаточных напряжений на рост трещин в слоистой Si₃N₄-TiN-керамике описано в статье [20]. Показано [21], что на вероятность зарождения трещин на границе керамика – покрытие существенно влияет напряженное состояние. Анализ приведенных результатов свидетельствует об актуальности изучения закономерностей поведения ПС керамики, определяемого свойствами его структурных элементов, их взаимным расположением и состоянием границ между ними под действием приложенной нагрузки.

Цель настоящей работы — изучить особенности влияния покрытий AlN и TiN на изменение напряженного состояния ПС Si₃N₄-TiC-



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

керамики в условиях силового нагружения. В последующих статьях будут приведены результаты теплового и комбинированного анализов, имеющих большое значение для разработки рекомендаций по формированию состава и структуры функционального ПС на деталях и инструментах из Si_3N_4 -TiC-керамики.

МЕТОДИКА ЧИСЛЕННЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В соответствии с рекомендациями компьютерной инженерии ПС керамики [22] численные эксперименты выполнены в автоматизированной системе термомеханических расчетов KS-SL v.1.0 с использованием расчетной схемы, показанной на рис. 1, а. Исследовали напряженно-деформированное состояние ПС нитридной керамики двух систем. Первая система: Si_3N_4 (зерно 3 радиусом 3 мкм) – Y_2O_3 (межзеренная фаза МФ толщиной 0,06 мкм) – Si_3N_4 (матрица М), вторая система: TiC– Y_2O_3 – Si_3N_4 . Выбор этих систем для численных исследований основан на результатах изучения ПС образцов Si_3N_4 -TiC-керамики с использованием сканирующей электронной микроскопии, в которых были выделены типовые элементарные фрагменты ее структуры и определены наиболее вероятные варианты их строения.

Установлено, что наиболее часто зерна Si_3N_4 контактируют между собой, а зерна TiC соседствуют с тремя зернами Si_3N_4 . На свободных поверхностях структурных элементов (З, МФ и М) Si_3N_4 -TiC-керамики имеется слой покрытия П AlN или TiN толщиной 2 мкм, на который действуют сосредоточенная сила $F = 0,02 \text{ Н}$ ($\beta = 45^\circ$) и распределенная сила $P = 5 \cdot 10^8 \text{ Па}$.

Сравнение результатов расчета горизонтальных u и вертикальных v перемещений и интенсивности напряжений σ_i

$$\sigma_i = \sqrt{\sigma_{11}^2 - \sigma_{11}\sigma_{22} + \sigma_{22}^2 + 4\sigma_{12}^2}$$

проводили с использованием метода контрольных точек (КТ) [23], которыми считали конеч-

ные элементы (для КТ1–КТ98) и узлы (для КТ99–КТ101) в расчетной схеме. Выделенные КТ располагались в шести поверхностях $C1$ – $C6$, формирующих три межфазные границы в ПС керамики (рис. 1, б): $C1$ — поверхность зерна, примыкающая к межзеренной фазе (КТ1–КТ18), $C2$ — поверхность межзеренной фазы, примыкающая к зерну (КТ19–КТ34), $C3$ — поверхность межзеренной фазы, примыкающая к матрице (КТ35–КТ50), $C4$ — поверхность матрицы, примыкающая к межзеренной фазе (КТ51–КТ66), $C5$ — поверхности зерна, межзеренной фазы и матрицы, примыкающие к слою покрытия (КТ67–КТ82), $C6$ — поверхность покрытия, примыкающая к зерну, межзеренной фазе и матрице (КТ83–КТ98). Для анализа деформации ПС керамики использовали КТ99, КТ100 и КТ101, которые располагались в поверхностях $C6$, $C5$ и $C4$.

Результаты расчетов σ_i в КТ каждой поверхности анализировали с использованием программного комплекса Statistica, определяя статистические характеристики для σ_i : наименьшие $\sigma_{\min}$, наибольшие $\sigma_{\max}$, средние $\sigma_{\text{ср}}$, диапазон изменения $\Delta\sigma_i$, медиану M_e и стандартное отклонение s . Значимость покрытий AlN и TiN для контролируемой трансформации напряженного состояния ПС Si_3N_4 -TiC-керамики определяли с использованием коэффициентов K_1, K_2, K_3, K_4, K_5 и K_6 , которые относятся к статистическим характеристикам $\sigma_{\min}, \sigma_{\max}, \Delta\sigma_i, M_e, \sigma_{\text{ср}}$ и s соответственно. Значения этих коэффициентов определяли отношением значения определенной статистической характеристики, относящейся к покрытию AlN, к аналогичной характеристике, относящейся к покрытию TiN (например, $K_1 = \sigma_{\min(\text{AlN})} / \sigma_{\min(\text{TiN})}$). Считали, что при K_1 – $K_6 < 1$ большую значимость имеет покрытие AlN, при K_1 – $K_6 > 1$ — покрытие TiN, а при K_1 – $K_6 = 1$ покрытия AlN и TiN являются равнозначимыми.

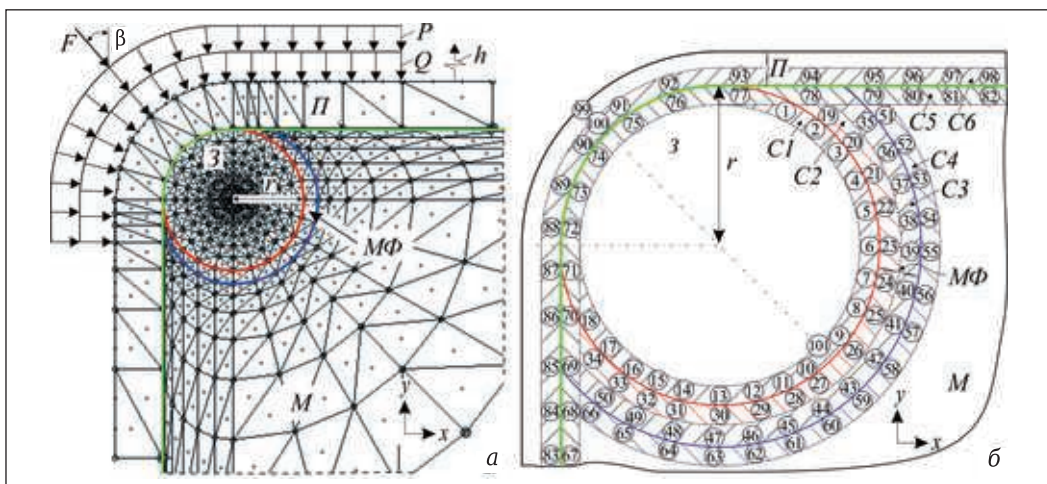


Рис. 1. Расчетная схема (а) и схема расположения КТ (б)

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве примера на рис. 2 показана схема деформации ПС керамики системы $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Si}_3\text{N}_4$ с покрытием AlN под действием силовой нагрузки. Видно, что структурные элементы ПС керамики деформируются в разной степени, причем в наибольшей степени деформируется покрытие в точке приложения сосредоточенной силы (КТ99) с образованием углубления. Наименьшей деформации подвержена поверхность зерна, наиболее удаленная от точки приложения сосредоточенной силы, причем на горизонтальные u и вертикальные v перемещения КТ99–КТ101 влияет как система керамики, так и покрытие. Степень деформации ПС керамики системы $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Si}_3\text{N}_4$ выше, чем у системы $\text{TiC--Y}_2\text{O}_3\text{--Si}_3\text{N}_4$.

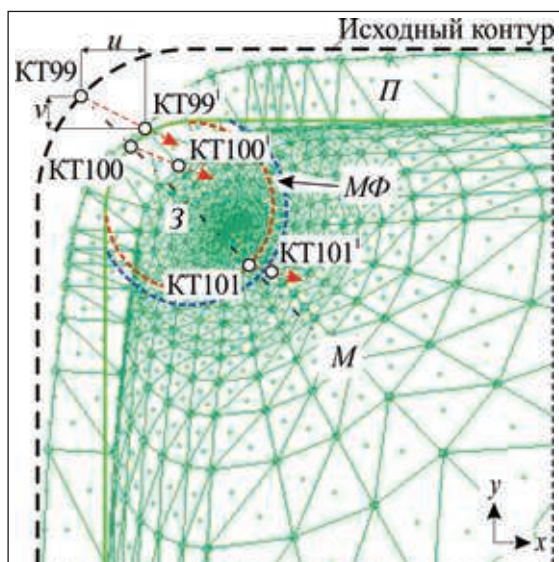


Рис. 2. Схема деформации ПС керамики системы $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Si}_3\text{N}_4$ с покрытием AlN под действием силовой нагрузки

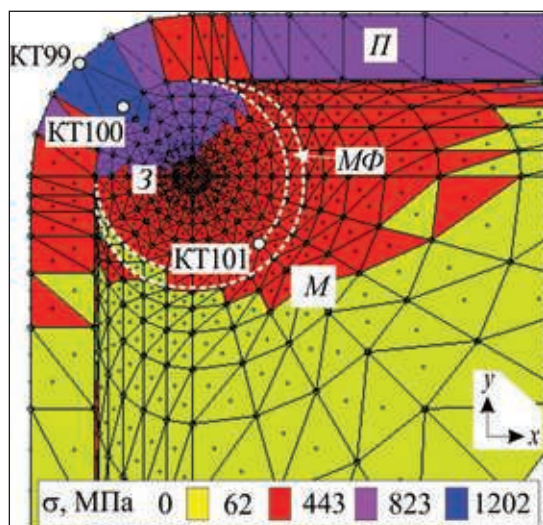


Рис. 3. Поле σ_i в ПС керамики системы $\text{TiC--Y}_2\text{O}_3\text{--Si}_3\text{N}_4$ с покрытием AlN под действием силовой нагрузки

Установлено, что в ПС керамики системы $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Si}_3\text{N}_4$ с покрытием AlN значения u и v при перемещении КТ99 в положение КТ99' составляют 0,032 и –0,017 мкм, при перемещении КТ100 в положение КТ100' 0,026 и –0,012 мкм, при перемещении КТ101 в положение КТ101' 0,011 и –0,0063 мкм соответственно. В ПС керамики той же системы с покрытием TiN значения u и v при аналогичных перемещениях составляют 0,029 и –0,016 мкм, 0,023 и –0,012 мкм, 0,01 и –0,0061 мкм соответственно.

В ПС керамики системы $\text{TiC--Y}_2\text{O}_3\text{--Si}_3\text{N}_4$ с покрытием AlN значения u и v при аналогичных перемещениях составляют 0,029 и –0,015 мкм, 0,022 и –0,01 мкм, 0,012 и –0,0069 мкм соответственно. В ПС керамики той же системы с покрытием TiN значения u и v при аналогичных перемещениях составляют 0,026 и –0,014 мкм, 0,021 и –0,01 мкм, 0,011 и –0,0067 мкм соответственно.

Установлено, что поля σ_i , сформировавшиеся в ПС керамики систем $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Si}_3\text{N}_4$ и $\text{TiC--Y}_2\text{O}_3\text{--Si}_3\text{N}_4$ с покрытиями AlN и TiN под действием силовой нагрузки, характеризуются неоднородным распределением напряжений и наибольшими значениями σ_i в локальных объемах покрытия и зерна, находящихся на траектории действия сосредоточенной силы. В качестве примера на рис. 3 показано поле σ_i в ПС керамики системы $\text{TiC--Y}_2\text{O}_3\text{--Si}_3\text{N}_4$ с покрытием AlN. Наибольшие значения σ_i (до 1202 МПа) фиксируются в области покрытия между КТ99 и КТ00, наименьшие (до 62 МПа) — в нижнем секторе межзеренной фазы и большей части матрицы.

Характер изменения σ_i в поверхностях C1–C6 ПС керамики системы $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Si}_3\text{N}_4$ с покрытиями AlN и TiN под действием силовой нагрузки показан на рис. 4. Видно, что покрытие не оказывает значимого влияния на форму кривых для всех поверхностей, но изменяет значения σ_i . Установлено, что кривые для поверхностей C1–C4 имеют сглаженную форму с наименьшими σ_i в центральной части и с наибольшими σ_i на левом периферийном участке (см. рис. 4, а–г). Кривые для поверхностей C5 и C6 имеют ломаную форму с наибольшими (пиковыми) значениями σ_i в центральной части и с наименьшими σ_i на левом периферийном участке (см. рис. 4, д, е). В поверхности C1 наименьшие σ_i фиксируются в КТ12, а наибольшие — в КТ1 (см. рис. 4, а), в поверхности C2 наименьшие σ_i фиксируются в КТ27 и КТ30, а наибольшие — в КТ19 (см. рис. 4, б), в поверхности C3 наименьшие σ_i фиксируются в КТ45, а наибольшие — в КТ35 (см. рис. 4, в), в поверхности C4 наименьшие σ_i фиксируются в КТ60, а наибольшие — в КТ51 (см. рис. 4, г), в поверхности C5 наименьшие σ_i фиксируются в КТ67, а наибольшие — в КТ75 (см. рис. 4, д), в поверхности C6 наименьшие значения σ_i фиксируются в КТ83, а наибольшие — в КТ91 (см. рис. 4, е).

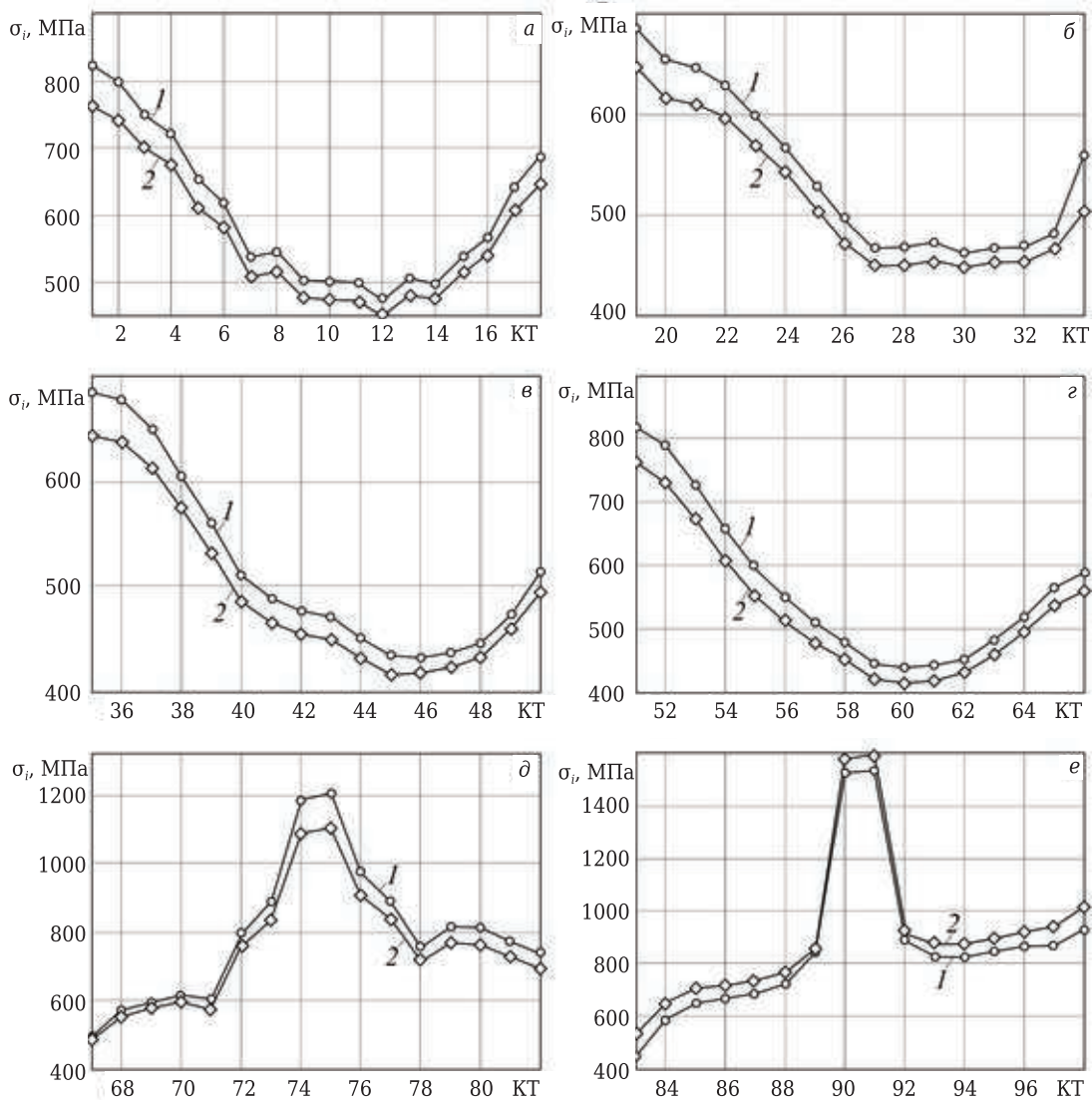


Рис. 4. Характер изменения σ_i в поверхностях C1 (а), C2 (б), C3 (в), C4 (г), C5 (д) и C6 (е) керамики системы $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Si}_3\text{N}_4$ с покрытием AlN (1) и TiN (2) под действием силовой нагрузки

Таблица 1. Статистические характеристики ПС керамики системы $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Si}_3\text{N}_4$ с покрытиями AlN и TiN*

Поверхность	$\sigma_{\text{мин}}$, МПа	$\sigma_{\text{макс}}$, МПа	$\Delta\sigma_i$, МПа	M_e , МПа	$\sigma_{\text{ср}}$, МПа	s
C1	472/452	819/763	347/311	557/531	602/570,1	111,9/100,3
C2	464/446	690/645	226/199	515/487	543,3/513,4	80/71
C3	434/416	687/642	253/226	484/462	520,9/495,2	88,5/79,1
C4	438/419	818/766	380/347	532,5/508,5	564,3/536,1	121,8/111
C5	500/483	1204/1100	704/617	787/737,5	796,1/744,1	202,9/177,9
C6	455/537	1592/1593	1137/1056	839,5/876,5	869,9/913,4	308/290

* В числителе — для керамики с покрытием AlN, в знаменателе — для керамики с покрытием TiN.

Значения статистических характеристик для σ_i в поверхностях C1–C6 ПС керамики системы $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Si}_3\text{N}_4$ с покрытиями AlN и TiN под действием силовой нагрузки приведены в табл. 1. Наибольшие значения $\sigma_{\text{ср}}$ зафиксированы в поверхности C6 с покрытием TiN, наименьшие — в поверхности C2 с покрытием TiN, причем наибольшие значения $\sigma_{\text{ср}}$ превосходят наименьшие в 1,84 раза. Наибольшие значения s зафиксированы в поверхности C6 с покрытием AlN, наименьшие — в поверхности C2 с покрытием TiN,

причем наибольшие значения s превосходят наименьшие в 3,89 раза.

Характер изменения σ_i в поверхностях C1–C6 ПС керамики системы $\text{TiC--Y}_2\text{O}_3\text{--Si}_3\text{N}_4$ с покрытиями AlN и TiN под действием силовой нагрузки показан на рис. 5. Видно, что значения σ_i изменяются в поверхностях C1, C5 и C6 ПС керамики этой системы и системы $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Si}_3\text{N}_4$ практически идентично. В поверхности C1 наименьшие значения σ_i фиксируются в КТ12, а наибольшие — в КТ1 (см. рис. 5, а), в поверхности C5 наимень-

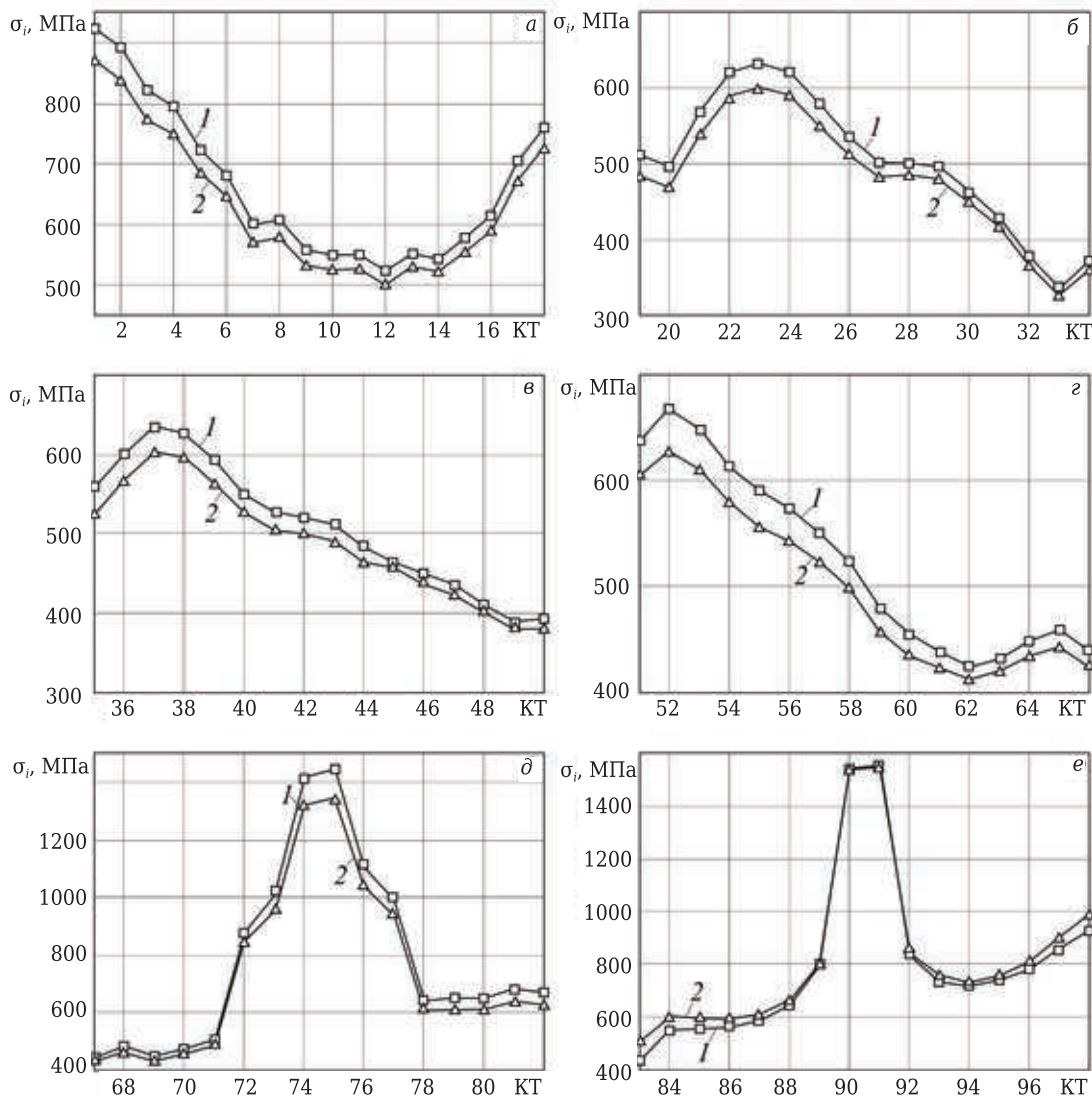


Рис. 5. Характер изменения σ_i в поверхностях C1 (а), C2 (б), C3 (в), C4 (г), C5 (д) и C6 (е) керамики системы $\text{TiC}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Si}_3\text{N}_4$ с покрытием AlN (1) и TiN (2) под действием силовой нагрузки

Таблица 2. Статистические характеристики ПС керамики системы $\text{TiC}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Si}_3\text{N}_4$ с покрытиями AlN и TiN*

Поверхность	$\sigma_{\text{мин}}, \text{ МПа}$	$\sigma_{\text{макс}}, \text{ МПа}$	$\Delta\sigma_i, \text{ МПа}$	$M_e, \text{ МПа}$	$\sigma_{\text{ср}}, \text{ МПа}$	s
C1	524/505	923/873	399/368	612/587	666,2/636	127,4/116,3
C2	336/326	632/598	296/272	501,5/481,5	502,3/479,9	90,6/82,7
C3	390/379	637/601	247/222	517,5/494,5	509,9/487,5	81,4/72,4
C4	427/413	671/630	244/217	500/478	524,7/499,9	88,1/78,4
C5	444/429	1440/1340	996/911	661/617,5	780/735,9	327,1/302
C6	435/506	1540/1538	1105/1032	735,5/755,5	798,6/824,8	315,9/304,3

* В числителе — для керамики с покрытием AlN, в знаменателе — для керамики с покрытием TiN.

шие значения σ_i фиксируются в КТ67, а наибольшие — в КТ75 (см. рис. 5, д), в поверхности C6 наименьшие значения σ_i фиксируются в КТ83, а наибольшие — в КТ91 (см. рис. 5, е).

Основным различием формы кривых для поверхности C4 ПС керамики обеих систем с покрытиями AlN и TiN являются их начальный и конечный участки. В поверхности C4 ПС керамики системы $\text{TiC}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Si}_3\text{N}_4$ наименьшие значения

σ_i фиксируются в КТ62, а наибольшие — в КТ52 (см. рис. 5, г). Форма кривых для поверхностей C2 и C3 ПС керамики обеих систем существенно различаются. В поверхности C2 ПС керамики системы $\text{TiC}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Si}_3\text{N}_4$ наименьшие значения σ_i фиксируются в КТ33, а наибольшие — в КТ23 (см. рис. 5, б), в поверхности C3 наименьшие значения σ_i фиксируются в КТ49 и КТ50, а наибольшие — в КТ37 (см. рис. 5, в).

Таблица 3. Коэффициент значимости покрытий AlN и TiN ПС керамики $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--TiC}^*$

Коэффициент значимости	C1	C2	C3	C4	C5	C6
K_1	1,04/1,04	1,04/1,03	1,04/1,03	1,05/1,03	1,04/1,03	0,85/0,86
K_2	1,07/1,06	1,07/1,06	1,07/1,06	1,07/1,07	1,09/1,07	1/1
K_3	1,12/1,08	1,14/1,09	1,12/1,11	1,1/1,12	1,14/1,09	1,08/1,07
K_4	1,05/1,04	1,06/1,04	1,05/1,05	1,05/1,05	1,07/1,07	0,96/0,97
K_5	1,06/1,05	1,06/1,05	1,05/1,05	1,05/1,05	1,07/1,06	0,95/0,97
K_6	1,12/1,1	1,13/1,1	1,12/1,12	1,1/1,12	1,14/1,08	1,06/1,04

* В числителе — для керамики системы $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Si}_3\text{N}_4$, в знаменателе — для керамики системы $\text{TiC--Y}_2\text{O}_3\text{--Si}_3\text{N}_4$.

Значения статистических характеристик для σ_i в поверхностях C1–C6 ПС керамики системы $\text{TiC--Y}_2\text{O}_3\text{--Si}_3\text{N}_4$ с покрытиями AlN и TiN под действием силовой нагрузки приведены в табл. 2. Наибольшие значения $\sigma_{\text{ср}}$ зафиксированы в поверхности C6 с покрытием TiN, а наименьшие — в поверхности C2 с покрытием TiN, причем наибольшие значения $\sigma_{\text{ср}}$ превосходят наименьшие в 1,72 раза. Наибольшие значения s зафиксированы в поверхности C6 с покрытием AlN, а наименьшие — в поверхности C3 с покрытием TiN. Наибольшие значения s превосходят наименьшие в 4,52 раза.

Коэффициенты значимости покрытий AlN и TiN для контролируемой трансформации напряженного состояния ПС $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--TiC}$ -керамики в условиях силового нагружения приведены в табл. 3. Установлено, что покрытие TiN оказывает более благоприятное влияние на напряженное состояние ПС керамики двух систем, чем покрытие AlN. В наибольшей степени положительный эффект покрытия TiN на напряженное состояние ПС $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--TiC}$ -керамики проявляется через стабилизацию неоднородности напряжений. Однако на границе между покрытием AlN и керамикой формируются меньшие напряжения, о чем свидетельствуют значения коэффициентов $K_1\text{--}K_6$ в поверхности C6.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты численных экспериментов выявили значимую разницу во влиянии покрытий AlN и TiN на напряженно-деформированное состояние керамики под действием силовой нагрузки. Установлено, что по критерию наименьших перемещений KT99–KT101 при деформации покрытие TiN имеет более благоприятное значение, чем покрытие AlN. Наименьшие значения u и v зафиксированы в керамике системы $\text{TiC--Y}_2\text{O}_3\text{--Si}_3\text{N}_4$ с покрытием TiN, а наибольшие — в ПС керамики системы $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Si}_3\text{N}_4$ с покрытием AlN.

Результаты численных экспериментов свидетельствуют о заметной разнице в напряженно-деформированном состоянии ПС $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--TiC}$ -керамики с покрытиями AlN и TiN в условиях силового нагружения. Наименьшие значения $\sigma_{\text{макс}}$, $\sigma_{\text{мин}}$, $\Delta\sigma_i$, $\sigma_{\text{ср}}$ и s зафиксированы в поверхностях C2, C3 и C4 ПС керамики системы $\text{TiC--Y}_2\text{O}_3\text{--Si}_3\text{N}_4$ с покрытием TiN. В поверхности C1 наименьшие значения всех статистических характеристик фиксировали в ПС керамики системы $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Si}_3\text{N}_4$ с покрытием TiN. В поверхностях C5 и C6 распределение наименьших статистических характеристик керамики обеих систем с разными покрытиями неоднозначно: покрытие TiN в большей степени уменьшает пиковое значение σ_i , чем покрытие AlN.

Библиографический список

1. **Kuzin, Valery V.** A new generation of ceramic tools / Valery V. Kuzin, Sergey N. Grigor'ev, David R. Burton, Andre D. Botako // Proceedings of the 10th International Conference on Manufacturing Research (ICMR), 2012. — P. 523–528.
2. **Lube, Tanja.** Indentation crack profiles in silicon nitride / Tanja Lube // J. Eur. Ceram. Soc. — 2001. — Vol. 12, № 2. — P. 211–218.
3. **Kadin, Yuri.** In-situ observation of crack propagation in silicon nitride ceramics / Yuri Kadin, Stefan Strobl, Charlotte Vieillard [et al.] // Procedia Structural Integrity. — 2017. — Vol. 7. — P. 307–314.
4. **Like, Qiu.** Study on toughness mechanism of ceramic cutting tools / Qiu Like, Li Xikun, Qiu Guanming, Ma Weimin // Journal of Rare Earths. — 2007. — Vol. 25, № 2. — P. 309–316.
5. **Peillon-Cluzel, F.** Study of the secondary phase in gas pressure sintered Si_3N_4 (relation composition-toughness) / F. Peillon-Cluzel, F. Thevenot, T. Epicier // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. — 2001. — Vol. 19, № 4–6. — P. 419–424.
6. **Guo, Shuqi.** Hot-pressed Si_3N_4 ceramics with Lu_2O_3 additives: Grain-boundary phase and strength / Shuqi Guo, Naoto Hirotsaki, Yoshinobu Yamamoto [et al.] // Mater. Sci. Eng., A. — 2005. — Vol. 408, № 1/2. — P. 9–18.
7. **Zou, Linhua.** The measurement and characterization of the interfacial toughness of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ composites by a three-point bending test / Linhua Zou, Yong Huang, Ruifeng Chen [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2003. — Vol. 23, № 11. — P. 1987–1996.
8. **Carrapichano, J. M.** Tribological behaviour of $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--BN}$ ceramic materials for dry sliding applications / J. M. Carrapichano, J. R. Gomes, Rui F. Silva // Wear. — 2002. — Vol. 253, № 9–10. — P. 1070–1076.
9. **Kuzin, V. V.** Wear of tools from nitride ceramics when machining nickel-based alloys / V. V. Kuzin, M. A.

Volosova, M. Yu. Fedorov // J. Frict. Wear. — 2013. — Vol. 34, № 3. — P. 199–203.

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

10. **Finkeldei, Daniel.** End milling of Inconel 718 using solid Si_3N_4 ceramic cutting tools / Daniel Finkeldei, Marcus Sexauer, Friedrich Bleicher // Procedia CIRP. — 2019. — Vol. 81. — P. 1131–1135.

11. **Tian, Xianhua.** Performance of Si_3N_4 / (W, Ti) C graded ceramic tool in high-speed turning iron-based superalloys / Xianhua Tian, Jun Zhao, Xinya Wang [et al.] // Ceram. Int. — 2018. — Vol. 44, № 13. — P. 15579–15587.

12. **Kuzin, V.** Tool life and wear mechanism of coated Si_3N_4 ceramic tools in turning grey cast iron / V. Kuzin, S. Grigoriev // Key Eng. Mater. — 2014. — Vol. 581. — P. 14–17.

13. **Brovkova, M. B.** The main directions for increasing the tool life of a metal cutting tool with modified working parts / M. B. Brovkova, V. V. Martynov, E. S. Pleshakova // Journal of Machinery Manufacture and Reliability. — 2020. — Vol. 49, № 2. — P. 137–143.

14. **Liu, Wei.** PVD-CrAlN and TiAlN coated Si_3N_4 ceramic cutting tools—1. Microstructure, turning performance and wear mechanism / Wei Liu, Quanquan Chu, Junjie Zeng [et al.] // Ceram. Int. — 2017. — Vol. 43, № 12. — P. 8999–9004.

15. **Grigoriev, S.** The stress-strained state of ceramic tools with coating / S. Grigoriev, V. Kuzin, D. Burton, A. D. Botako // Proceedings of the 37th International MATADOR Conference, 2013. — P. 181–184.

16. **Liu, Wei.** Preparation and properties of TiAlN coatings on silicon nitride ceramic cutting tools / Wei Liu, Quanquan Chu, Rongxuan He [et al.] // Ceram. Int. — 2018. — Vol. 44, № 2. — P. 2209–2215.

17. **Blugan, G.** Si_3N_4 -TiN based micro-laminates with rising R-curve behavior / G. Blugan, R. Dobedoe, M.

Lugovy [et al.] // Composites. Part B: Engineering. — 2006. — Vol. 37, № 6. — P. 459–465.

18. **Liu, Wei.** PVD-CrAlN and TiAlN coated Si_3N_4 ceramic cutting inserts—2. High speed face milling performance and wear mechanism study / Wei Liu, Quanquan Chu, Junjie Zeng [et al.] // Ceram. Int. — 2017. — Vol. 43, № 12. — P. 9488–9492.

19. **Ševeček, Oldřich.** Assessment of crack-related problems in layered ceramics using the finite fracture mechanics and coupled stress-energy criterion / Oldřich Ševeček, Michal Kotoul, Dominique Leguillon [et al.] // Procedia Structural Integrity. — 2016. — Vol. 2. — P. 2014–2021.

20. **Lugovy, M.** Apparent fracture toughness of Si_3N_4 -based laminates with residual compressive or tensile stresses in surface layers / M. Lugovy, V. Slyunyayev, N. Orlovskaya [et al.] // Acta Materialia. — 2005. — Vol. 53, № 2. — P. 289–296.

21. **Sun, X.** Computer-aided three-dimensional ceramic product design / X. Sun, X. Yang, B. Song, X. Liu // Computer-Aided Design and Applications. — 2022. — Vol. 19, № S3. — P. 97–107.

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

Кузин, В. В. Основы компьютерной инженерии поверхностного слоя шлифованной керамики / В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, М. А. Волосова // Новые огнеупоры. — 2020. — № 6. — С. 64–69.

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

Получено 13.03.22

© В. В. Кузин, С. Н. Григорьев,
М. А. Волосова, М. Ю. Федоров, 2022 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

www.htexporus.ru/termoobrabotka.html



ТЕРМООБРАБОТКА

Пятнадцатая международная специализированная выставка

13-15 сентября 2022 / Россия, Москва, ЦВК «Экспоцентр», павильон 7





УДК 655.552:666.76

О книге-монографии И. Д. Кашеева и К. Г. Земляного «ТЕХНОЛОГИЯ НЕФОРМОВАННЫХ ОГНЕУПОРОВ»

Москва; Вологда : Инфра-Инженерия, 2022. — 424 с.

Издание новой монографии об огнеупорах известного ученого И. Д. Кашеева в соавторстве с К. Г. Земляным — ожидаемый важный и актуальный труд для специалистов керамического профиля.

Объем и содержание монографии охватывают практически все вопросы научного, инженерно-исследовательского поиска и информации по технологии неформованных огнеупоров, доля которых в металлургической отрасли является преобладающей и имеет перспективы дальнейшего роста.

Авторам удалось, используя своеобразную структуру монографии, системно представить богатый и многообразный материал о технологии неформованных огнеупоров, следуя от общего к частному, от научных результатов к практическому применению.

В первых трех главах рассмотрены фундаментальные вопросы технологии неформованных огнеупоров, включая анализ их состояния, перспектив развития и применения, а также физико-химические и технологические основы получения. Кроме того, представлена общая характеристика исходных материалов, используемых при составлении различных масс.

Авторы справедливо отмечают, что тенденции развития огнеупорного производства как в России, так и за рубежом связаны в настоящее время со значительным ростом применения неформованных материалов, доля которых в России уже составляет около 50 %, а в некоторых странах достигает 60–70 % (глава 1).

В главах 2 и 3 приведена классификация неформованных огнеупоров по общим и специальным признакам (по типу связки, максимальному размеру зерен, назначению). Рассмотрены физико-химические принципы формирования плотной структуры неформованных огнеупоров, исходя из модели идеальной упаковки шаров, роли заполнителя и матрицы при создании заданной структуры и необходимых прочностных характеристик.

Главы 4–7 посвящены ключевым составляющим технологического процесса получения неформованных огнеупоров, в том числе связующим компонентам, физико-химическим основам реологии и виброреологии, используемым диспергентам и ПАВ.

В соответствии с ГОСТ 28874–2004 представлена классификация связующих по типу и



процессу связывания. Обстоятельно, с позиции физической химии и приведенных химических реакций указаны характеристики разных связок, в том числе кальцийалюминатных цементов, фосфатных химических связок, а также силикатных вяжущих на основе жидкого стекла, связок коллоидного вида (глава 4).

Важная информация представлена по технологии виброуплотнения, взаимосвязи качества уплотнения от реологических свойств системы и режимов уплотнения. Описана реология огнеупорных бетонов с учетом содержания твердой фазы, дисперсности и зернового распределения компонентов в смеси (глава 5).

Полезная информация для практиков по выполнению ремонта тепловых агрегатов приведена в главе 6. Вопросы регулирования структуры и реологических свойств неформованных огнеупоров с помощью диспергентов и ПАВ рассмотрены в главе 7 и, кроме того, указаны их классификация, структурные особенности и физико-химические свойства.

Технологические способы и режимы создания монолитной футеровки тепловых агрегатов черной металлургии с представлением графиков, моделей сушки, распределения температуры в футеровке, фазовых превращений, процессов формирования структуры и свойств футеровки рассмотрены в главе 8.

Наиболее объемные главы 9 и 10 посвящены технологии отдельных видов неформованных огнеупоров, включая разные виды огнеупорных бетонов, торкрет-массы на основе компонентов системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, растворы и мертели, монолитные футеровки и стартовые смеси. При этом дана классификация огнеупорных бетонов в соответствии с ГОСТ 34470–2018, приведены их составы и критерии оценки качества. Глава 10 отдельно посвящена углесодержащим неформованным огнеупорам с представлением свойств основных углеродсодержащих материалов и используемых связей, а также технологии леточных, желобных масс и монолитных бетонов.

Заключительная глава 11 содержит сведения о рециклинге огнеупоров.

Приводимое в завершение монографии Приложение о методах контроля качества неформованных материалов целесообразно с точки зрения специфики этого класса огнеупоров, единого подхода при выборе показателей качества, организации и выполнения контрольных операций.

Из монографии и ссылок на литературные источники следует, что основное содержание

книги опубликовано в виде статей и докладов в ведущих журналах, на научных конференциях отечественного и зарубежного уровня и получило признание работников промышленности.

В целом монография актуальна и содержит важную и полезную информацию для научных сотрудников и инженерно-технических работников огнеупорной и керамической отрасли. Она весьма полезна также в учебном процессе для студентов, магистрантов, аспирантов по соответствующей технической специальности и научному направлению.

В завершение хочу выразить особую признательность и благодарность авторам монографии за их большой творческий труд. ■

© Доктор технических наук, профессор,
профессор кафедры «Физика» ФГБОУ ВО
«Сибирский государственный
университет путей сообщения»
Плетнёв Петр Михайлович
(научные специальности:

05.17.11 — Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов,

01.04.07 — Физика конденсированного состояния.

Телефон: 8-913-946-24-86

E-mail: PletnevPM@stu.ru,
Pletnev0@mail.ru

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
**ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ИНСТИТУТ АВИАЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**
НАЦИОНАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО ЦЕНТРА «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

VII ВСЕРОССИЙСКАЯ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ «КЛИМАТ-2022: современные подходы к оценке воздействия внешних факторов на материалы и сложные технические системы»

26–27 мая 2022 г. Москва, Россия

ТЕМАТИКА:

- ▶ климатические испытания материалов, технических изделий и сложных технических систем;
- ▶ прогнозирование климатической стойкости материалов, технических изделий и сложных технических систем;
- ▶ вопросы коррозии, старения и биоповреждений материалов, технических изделий и сложных технических систем в природных средах;
- ▶ разработка методов защиты материалов, технических изделий и сложных технических систем от коррозии, старения и биоповреждений;
- ▶ методы, оборудование и приборы для испытаний материалов и сложных технических систем на старение, коррозию, биологическую стойкость;
- ▶ системы защиты материалов и техники от старения, коррозии, биологического воздействия;
- ▶ стандарты и нормативные документы для испытаний материалов и техники в природных средах;
- ▶ подготовка и переподготовка кадров по направлению «Защита от коррозии, старения и биоповреждений материалов».

<https://conf.viam.ru/conf/363>

ПАМЯТКА ДЛЯ АВТОРОВ

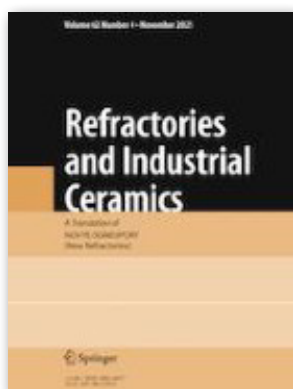
ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

- В статье следует сообщить цель проведения работы, привести фактические данные, их анализ и дать заключение (выводы). Текст статьи должен быть дополнен кратким рефератом и ключевыми словами. Для оформления рукописи используйте 12-й размер шрифта через 1,5 интервала. Страницы должны быть пронумерованы. При наборе текста между словами должен быть 1 пробел. Рекомендованное максимальное число страниц рукописи (A4) — 15. Формулы, оформляемые отдельной строкой, должны набираться с использованием редактора формул (Equation). Библиографический список следует оформлять по ГОСТ Р 7.0.100–2018. Старый ГОСТ 7.1–2003 продолжает действовать на территории СНГ (но не в РФ). 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 и место работы каждого автора. Кроме того, следует указать контактное лицо, с кем можно согласовывать статью и вести переписку. E-mail контактного лица будет указан в опубликованной статье. Все материалы редакция просит предоставлять в электронном виде.
- Рекомендовано оформление изображений в виде отдельных файлов формата TIF (цветные и тоновые — 300 dpi, штриховые — 600 dpi), JPEG, а также PDF. Изображения (за исключением диаграмм Excel), внедренные в файлы формата DOC, оригиналами являться не могут, так как они часто не обеспечивают стандартного качества полиграфического исполнения. Также в файлах формата DOC при чтении в разных текстовых редакторах часто случаются серьезные искажения штриховых изображений. Автор должен понимать, что ответственность за такие ошибки редакция нести не может из-за отсутствия правильного оригинала. Если прислать изображения отдельно возможности нет, редакция настоятельно рекомендует присылать текст статьи (с рисунками) в двух форматах: DOC и PDF.
- Представляя рукопись в редакцию, авторы передают издательское авторское право на публикацию ее в журнале. В качестве гонорара авторы могут получить отпечаток 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 от зарубежных авторов, вначале отдается на рецензирование, редактируется, переводится на русский язык и публикуется в журнале «Новые огнеупоры». Затем отправляется на публикацию в журнал «Refractories and Industrial Ceramics». Таким образом, конечный вариант статьи, опубликованной в журнале «Refractories and Industrial Ceramics», может немного отличаться от первоначального, присланного авторами.

RULES OF DRAWING UP OF ARTICLES

- It is necessary to state in the article the aim of the research work, to cite factual data, to give their analysis and conclusions. The text of the article should be supplemented with a short abstract and key words. To make out the manuscript, use the 12th font size in 1.5 intervals. Pages must be numbered. There should be only one space between words in the text. The recommended maximum number of pages of the manuscript (A4) is 15. Formulas formed by an individual line should be typed using the Equation Editor. Please use the DOI number in the bibliographic list. Don't make references to sources which are difficult of access. Figures should be distinct, simplified and not overloaded with inscriptions. It is desirable not to scribe a graticule on the diagrams (with the exceptions of nomograms).
- Scientific degree and place of work of each author should be given in the article. In addition, you should indicate the contact person with whom you can coordinate the article and conduct correspondence. The e-mail of the contact person will be indicated in the published article. All the materials of the articles are required to be present to the editorial board in electronic form.
- It is required to draw up the images only in the form of separate files in format TIF (tone images — 300 dpi, stroke images — 600 dpi), JPEG and PDF. Images (with the exception of Excel diagrams), introduced into files of format DOC are not accepted as originals because they don't ensure the required standard polygraphic quality. Also, when reading in different text editors in DOC files, there are often serious distortions of bargain images. The author must understand that for such mistakes, the editors cannot be responsible due to the lack of the right original. If the author does not have the ability to send images separately, the edition strongly recommends sending the text of the article (with figures) in two formats: DOC and PDF.
- Providing the article to Editorial office the authors thereby convey the copyright of publication to the publisher. The authors get either one copy of the article in format PDF. It not allowed offering the Editorial office an article which has been published by other journals or was sent to other publishing houses.
- The article sent to the Editorial office by foreign author is refereed firstly by an independent reviewer. Then it is edited and red-penciled, then it is translated into Russian and published in the journal «Novye Ogneupory». Further both the article and the original author's article are sent off to be published in the journal «Refractories and Industrial Ceramics». Thus the final article published in the journal «Refractories and Industrial Ceramics» can vary slightly from the original variant sent by the author.

ВНИМАНИЕ!



Просьба:

- название статьи, реферат и ключевые слова дополнительно указывать на английском языке
- в библиографическом списке статей, опубликованных в журнале «Новые огнеупоры», перед русской версией 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

Уважаемые авторы!

Некоторое время назад «Springer» информировал редакцию нашего журнала о проблеме с самоцитированием в некоторых журналах, опубликованных в 2020 г.

■ Напоминаем, что самоцитирование является одним из важнейших показателей, который принимает во внимание компания «CLARIVATE», владеющая базами данных Web of Science, в оценке журналов. Оптимально, чтобы этот показатель не превышал 20 %.

■ При этом под самоцитированием понимается не только цитирование автором своей статьи или статьи, которую он написал в соавторстве с другими учеными, но и статьи, публикуемые в журнале и имеющие ссылки на другие статьи, напечатанные в этом же журнале.

■ «CLARIVATE» проводит жесткую политику в отношении журналов. Высокий процент самоцитирования может стать причиной того, что «CLARIVATE» решит понизить статус журнала. Это означает, что его переведут из разряда тех, для которых импакт-фактор рассчитывают и он публикуется, в разряд тех, за которыми просто наблюдают в ожидании, когда показатели журнала будут соответствовать требованиям «CLARIVATE».

Dear authors!

Some time ago, Springer informed the editorial board of our magazine about the problem with self-citation in some journals published in 2020.

■ Please be reminded that self-quoting is one of the most important indicators, which takes into attention «CLARIVATE», which owns Web of Science databases, in evaluation magazines. It is optimal that this indicator did not exceed 20 %.

■ At the same time, under self-citation understands not only quoting the author of his article or article, which he co-wrote with by other scientists, but also articles published in a journal and linked to other articles published in the same magazine.

■ «CLARIVATE» pursues a tough policy in regarding magazines. High percent self-citation can cause that «CLARIVATE» decides to downgrade magazine. This means that he will be transferred from category of those for which the impact factor calculated and it is published, in the category of those who are just being watched waiting for log metrics will meet the requirements «CLARIVATE».

 SPRINGER
NATURE

■ 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 (researchdata@springernature.com).

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

• List of Repositories

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

• Research Data Policy

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

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

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

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

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

ABSTRACTS

UDC 669.054.82:622.765.8]:69

Formation of slag melts technogenic gold-bearing materials and application of enrichment tailings in the construction industry

Davydov S. Ya., Amdur A. M., Apakashev R. A., Fedorov S. A. // New Refractories. — 2022. — No 3. — P. 3–7.

During the melting of technogenic mineral material, a significant amount of slag is formed. The loss of valuable metals, that is, their final recovery, completely depends on the yield and properties of the resulting slags. Methods for gold enrichment of silicate-carbonate and sulfide technogenic materials in high-temperature lined smelters are proposed. The necessity of strengthening the slag zone in smelting furnaces with the help of high-quality fired magnesite-chromite bricks is shown. It has been shown that the slag formed during the melting of silicate-carbonate enrichment tailings can be used in the cement industry as an additive and when backfilling mine workings as a filler in backfill mixtures. Ill. 3. Ref. 20. Tab. 2.

Key words: technogenic formations, lining melting furnace, dispersed gold, slag, matte.

UDC 666.3:546.62-31'171]:621.74.04-465

Production of corundum boats and crucibles used for metal melting and material analysis by casting method

Nepochatov Y. K., Pletnev P. M., Tyulkin D. S. // New Refractories. — 2022. — No 3. — P. 8–11.

Technological features of producing corundum boats and crucibles used for metal melting and materials analysis by casting an aqueous slip in a plaster mould are presented. It is shown that to obtain high-density corundum ceramics by this method it is necessary to use aqueous slips with a maximum content of alumina up to 80 wt. %. The density of sintered products is significantly impacted by the initial size of alumina particles in the aqueous suspension. To increase the stability of the aqueous suspension and reduce its viscosity it is necessary to use a dispersing additive. The developed technology has produced corundum high-density and strong products in a form of boats and crucibles of different configurations and dimensions. Ill. 6. Ref. 9. Tab. 2.

Key words: aqueous slip, casting, plaster mould, alumina, corundum high-density ceramics.

UDC 536.75:621.928.6

Certain properties of entropy in critical regimes of two-phase flow

Barsky Eugene // New Refractories. — 2022. — No 3. — P. 12–15.

Entropy is a key notion in the analysis of properties of mass systems. This notion was first formulated in thermodynamics and then expanded to gas systems. In the previous paper, the author has formulated the notion of entropy for two-phase flows. The analysis of properties of this kind of entropy has allowed us to formulate conditions of invariance of the behavior of narrow-size-class particles in the conditions of a two-phase flow. This analysis has revealed a universal dimensionless parameter of separation curves affinization, which makes it possible to control the process of bulk materials separation into fractions by particles sizes and densities. Ill. 3. Ref. 4.

Key words: entropy, two-phase flow, separation curves affinization, chaotizing factor.

UDC 546.62-31'171:54.05

Research in the area of obtaining of activated alumina. Part 1. Methods for producing reactive alumina

Trubitsyn M. A., Volovicheva N. A., Furda L. B., Kuzin V. I., Zubashchenko R. V. // New Refractories. — 2022. — No 3. — P. 16–22.

The article discusses the properties, production methods and applications of finely dispersed activated α -aluminum oxide. Information about international and russian manufacturers of reactive alumina used in the production of technical ceramics and low-cement refractory cast masses is presented. The characteristics of reactive alumina produced by different companies are given. Ill. 4. Ref. 36. Tab. 3.

Key words: reactive alumina, dispersion, particle size distribution, median particle size D_{50} , low-cement refractory cast masses.

UDC 546.62-31'171:669.263.3]:548.736.622

Aluminothermic synthesis of corundum from natural topaz

Klyushnikov A. M., Gulyaeva R. I., Sergeeva S. V., Petrova S. A., Tyushnyakov S. N. // New Refractories. — 2022. — No 3. — P. 23–29.

Using the methods of thermogravimetry, differential scanning calorimetry and X-ray powder diffraction, the chemism of reduction by aluminum powder (grain size $<0,14$ mm) of natural topaz, $\text{Al}_2\text{SiO}_4[\text{F}_{1,3}(\text{OH})_{0,7}]$, grinded to a fineness of $<0,1$ mm was studied. It is shown that at a mass ratio of Al : topaz = 0,24, the synthesis of corundum is completed in one stage (780–1200 °C) without the formation of an intermediate mullite. The regime parameters of the technology of aluminothermal processing of topaz are validated, which allows converting up to 84 % of the aluminum from charge into fused corundum (98,6 wt. % Al_2O_3) and up to 24 % silicon into high-purity elemental product. Ill. 4. Ref. 27. Tab. 2.

Key words: topaz, corundum, mullite, synthesis, aluminothermy.

UDC 546.284-31:544.478]:66.094.258

Silica material as a support for a catalyst with a fixed nanostructural active component

Vanchurin V. I., Belyakov A. V., Salnikova O. Yu., Petrov A. Yu. // New Refractories. — 2022. — No 3. — P. 30–36.

A comparison was made of copper-containing silica catalysts with an industrial K-CO mixed-type catalyst for the dehydrogenation of cyclic alcohols, in particular, c-hexanol. The phenomenon of chemical binding of the precursor of the active component in the form of basic copper carbonate with a silica carrier in the form of white carbon black with its introduction into the structure of the carrier has been confirmed. According to kinetic data, the thermal stability of the synthesized catalyst with a fixed nanostructured active component is 18–20 % higher than that of industrial samples. Ill. 3. Ref. 10. Tab. 1.

Key words: catalyst, basic copper carbonate (BCC), white carbon black (WCB), chemical fixation of BCC on a WCB.

UDC 666.951:620.181].001.5

Phase transformations in the diatomite-orthophosphoric acid system under heating at 800–1400 °C

Kashcheev I. D., Glyzina A. E., Ust'yantsev V. M. // New Refractories. — 2022. — No 3. — P. 37–40.

The properties of diatomite from the Il'yinsky deposit (Sverdlovsk region) and the effect of orthophosphoric acid (OPA) on it have been studied. It has been established that in the OPA–diatomite system at a firing temperature of 1400 °C, with an increase in the concentration of OPA in an aqueous solution, the content of cristobalite reaches 70–71 %. Diatomite samples molded on an aqueous solution of OPA don't break down and don't melt at a heating temperature of 1400 °C, while samples without OPA begin to melt when heated above 900 °C. Ill. 4. Ref. 5. Tab. 2.

Key words: diatomite, heat-insulating mixture, phosphoric acid (OPA), mould powder.

UDC 666.3:661.862'022-494]:549.431.1

Evaluation of the effect of alumina-based ceramic fiber texture on strength

Babashov V. G., Maksimov V. G., Varrik N. M. // New Refractories. — 2022. — No 3. — P. 41–44.

The article presents the results of the assessment of the effect of the texture of transparent ceramic fibers on their strength. Examined three types of continuous fibers of composition Al_2O_3 – SiO_2 — commercially available continuous fibers foreign production, as well as experimental fibers of a similar composition obtained in the laboratory conditions. It was established that all the analysed fibers have a highly complete texture, and the texture nature of the fibers of the experimental batch differs significantly from serial samples. Conclusions were made about the reasons for the appearance of texture in these samples, its possible impact on their consumer properties was analyzed. There are proposed ways to improve properties of developed domestic fibres of similar class. Ill. 2. Ref. 15.

Key words: ceramic fiber, fiber texture, texturization, structure anisotropy, crystallography orientation.

UDC 666.3:546.28'171].017:620.179.132+620.17

Strength and thermophysical properties of dense and porous materials based on silicon nitride

Perevislov S. N., Arlashkin I. E., Shcherbakova O. Yu. // New Refractories. — 2022. — No 3. — P. 45–51.

Dense materials based on Si_3N_4 with oxide additives activating sintering have been obtained by reaction, liquid-phase sintering and hot pressing, and their physical and mechanical properties have been determined. Porous samples were obtained by semi-dry forming of Si_3N_4 + Si workpieces followed by reactive sintering in a nitrogen atmosphere. The porosity was controlled by decreasing the silicon concentration in the initial charge. The thermal conductivity of materials is highly dependent on porosity and decreases with increasing temperature. The thermal conductivity of hot-pressed materials decreases from 60 W/(m·K) at room temperature to 35 W/(m·K) at 1200 °C. The weight gain of porous materials increases from $4 \cdot 10^{-3}$ kg/m² with sample porosity of 32 % to $6 \cdot 10^{-3}$ kg/m² with 56 % porosity. It is shown that the oxygen impurity is the main reason for the decrease in the thermal conductivity of Si_3N_4 ceramics. Ill. 8. Ref. 33. Tab. 2.

Key words: silicon nitride, mechanical properties, thermophysical properties, thermal conductivity, resistance to oxidation, weight gain.

UDC 666.774:628.4.038

The use of burnt sludge of alkaline etching as a chamotte and its influence on the phase composition of acid-resistant materials

Abdrakhimov V. Z., Abdrakhimov E. S. // New Refractories. — 2022. — No 3. — P. 52–56.

This paper presents studies of the production of acid-resistant materials based on raw materials of the Samara region: unenforced clay — as a clay binder, chamotte from burnt kaolin clay at a temperature of 1200 °C — as desiccants and high-alumina ($\text{Al}_2\text{O}_3 > 70\%$) raw materials of the Samara metallurgical combine-calcined sludge of alkaline etching. The conducted studies have shown that it is not possible to obtain an acid-resistant material from an unenriched kaolin clay containing less than 18 % Al_2O_3 at a firing temperature of 1300 °C. The use of the optimal amount of chamotte (40 %) in the compositions of ceramic masses makes it possible to obtain an acid-resistant material that meets the requirements of standard on the basis of unenriched kaolinite clay at a temperature of 1300 °C. The introduction of calcined alkali-etched sludge in the amount of 40 % (as well as chamotte) into the ceramic mass of high-alumina raw materials makes it possible to obtain products with high physical, mechanical and chemical parameters already at the firing temperature of 1250 °C. Ill. 5. Ref. 18. Tab. 5.

Key words: acid-resistant, high-alumina sludge of alkaline etching, unenriched kaolin clay, chamotte.

UDC 691.175.5/.8:620.178.169

Study of the mechanism of abrasive wear of polymer composites with dispersed filler

Mikhalchenkov A. M., Kravchenko I. N., Filin Yu. I., Kozarez I. V., Velichko S. A., Erofeev M. N. // New Refractories. — 2022. — No 3. — P. 57–61.

The mechanism of abrasive wear of dispersed-filled epoxy-based composites in a medium with a loose abrasive is substantiated and described, which consists in removing anti-abrasive filler particles from the total mass of the substance as the matrix wears out. In this case, the violation of their equilibrium occurs through separation, shear and rotation, depending on the parameters of the power loading circuit. The force required to remove particles from the matrix is governed by their size, shape, spatial arrangement, internal adhesive strength, the area of contact with the matrix («gluing»), as well as physicochemical and tribotechnical properties. Ill. 6. Ref. 21.

Key words: abrasive wear, wear mechanism, polymer composite, adhesive strength, wear resistance, epoxy matrix, dispersed filler, power circuit.

UDC 666.3:546.28'171].017:539.375.3

Significance of AlN and TiN coatings for controlled transformation of stress state of Si_3N_4 –TiC ceramics surface layer under force loading conditions

Kuzin V. V., Grigor'ev S. N., Volosova M. A., Fedorov M. Yu. // New Refractories. — 2022. — No 3. — P. 62–68.

Significance of AlN and TiN coatings for controlled transformation of stress state of Si_3N_4 –TiC ceramics surface layer under force loading conditions is analyzed. It was found that TiN coating has a more favorable effect on the stress state of ceramic structural elements, and the AlN coating has more positive effect on stress state of interface coating–ceramics. Ill. 5. Ref. 23. Tab. 3.

Key words: Si_3N_4 –TiC ceramics, surface layer, coatings AlN и TiN, power load, stress-strain state, stress intensity, microstructural stress concentrator.