



**НОВЫЕ**

ISSN 1683-4518

# **ОГНЕУПОРЫ**

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ

**Огнеупоры в тепловых агрегатах** ▲

**Сырьевые материалы** ▲

**Производство и оборудование** ▲

**Теплотехника** ▲

**Научные исследования и разработки** ▲

**Экология** ▲

**Экономика и рынок** ▲

**6**

**ИЮЛЬ 2022**

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.	PISCHEK STEFAN PAUL (АВСТРИЯ)
ГОРОХОВСКИЙ А. М.	СУВОРОВ С. А.	RASCHMAN PAVEL (СЛОВАКИЯ)
ДАВЫДОВ С. Я.	ТАРАСОВСКИЙ В. П.	SMIRNOV ALEXEY N. (УКРАИНА)
ДОРОГАНОВ В. А.	ФИЛОНОВ М. Р.	STONYS RIMVYDAS (ЛИТВА)
ЗЕМЛЯНОЙ К. Г.	ШЕВЧИК А. П.	WOHRMEYER CHRISTOPH (ГЕРМАНИЯ)
КУЗНЕЦОВ Д. В.	ШЕШУКОВ О. Ю.	
ЛЕБЕДЕВ Ю. Н.	ЮРКОВ А. Л.	
ЛУКИН Е. С.		
МОЖЖЕРИН В. А.		

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

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

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



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

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

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

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

Подписано в печать 30.06.22. Формат 60x84 1/8.  
Бумага мелованная.  
Цифровая печать. Усл. печ. л. 8,75.  
Заказ

## ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

**Бочаров С. В., Турчин М. Ю., Мануйлова Е. В.** Применение заправочных масс производства ООО «Группа «Мagneзит» для горячих ремонтов откосов ДСП-2 АО «БМЗ — управляющая компания холдинга БМК».....3

## НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

**Эминов А. А., Намазов Ш. С., Кадырова З. Р.** Разработка оптимального состава динасовых набивных масс для футеровки тепловых агрегатов.....7

**Несмелов Д. Д., Новоселов Е. С., Данилович Д. П., Альмяшев В. И.** Микромеханические характеристики закристаллизованной эвтектики в системе  $LaB_6-VB_2$ ....11

**Черкасова Н. Ю., Кузьмин Р. И., Антропова К. А., Бурхинова Н. Ю.** Реологические характеристики суспензий и структура  $Al_2O_3-CaO$  и  $Al_2O_3-SrO$  композитов...17

**Дрокин Н. А., Кийко В. С., Малкин А. И., Павлов А. В.** Электрофизические свойства спеченной при повышенных температурах керамики  $BeO + 30 \text{ мас. } \% TiO_2$ .....21

**Абдрахимова Е. С.** Влияние алюмосодержащего шлака на физико-механические показатели, фазовый состав и пористость кислотоупоров.....28

**Кузин В. В., Григорьев С. Н., Федоров М. Ю., Волосова М. А.** Оценка эффективности покрытий  $AlN$  и  $TiN$  для управления напряженным состоянием поверхностного слоя  $Si_3N_4-TiC$ -керамики при комбинированном нагружении.....33

## ЭКОЛОГИЯ

**Зайцев О. Н., Логачев К. И., Гольцов А. Б.** Увеличение скорости захвата загрязняющих веществ местным отсосом за счет использования внешней закрученной струи. Часть 1. Методы исследования.....40

## ЭКОНОМИКА И РЫНОК

**Аксельрод Л. М.** Перспектива обеспечения металлургии огнеупорами в 2022 г. и ключевые факторы развития на ближайшее будущее. Часть 1. Результаты 2021 г. ....46

## ИНФОРМАЦИЯ И ХРОНИКА

**Гаврик Г. Г.** XIX Международная конференция огнеупорщиков и металлургов.....59

**Abstracts**.....69

## REFRACTORIES IN THE HEAT UNITS

**Bocharov S. V., Turchin M. Yu., Manuilova E. V.** Application of gas stations production Group Magnezit LLC for hot repairs of slopes of arc furnace-2 «BMZ — Management company BMK holding».....3

## SCIENTIFIC RESEARCH AND DEVELOPMENT

**Eminov A. A., Namazov Sh. S., Kadyrova Z. R.** Development of optimal dinas ramming masses for lining of thermal units.....7

**Nesmelov D. D., Novoselov E. S., Danilovich D. P., Al'myashev V. I.** Micromechanical characteristics of crystallized eutectic in  $LaB_6-VB_2$  system.....11

**Cherkasova N. Yu., Kuz'min R. I., Antropova K. A., Burkhinova N. Yu.** Rheological characteristics of suspensions and structure of  $Al_2O_3-CaO$  and  $Al_2O_3-SrO$  composites.....17

**Drokin N. A., Kiiko V. S., Malkin A. I., Pavlov A. V.** Electrophysical properties of ceramics sintered at elevated temperatures  $BeO + 30 \text{ wt. } \% TiO_2$ .....21

**Abdrakhimova E. S.** Influence of aluminum-containing slag on physical and mechanical parameters, phase composition and porosity of acid-resistant materials.....28

**Kuzin V. V., Grigor'ev S. N., Fedorov M. Yu., Vlasova M. A.** Evaluation of  $AlN$  and  $TiN$  coatings effectiveness for controlling the stress state of surface layer of  $Si_3N_4-TiC$  ceramics under combined loading.....33

## ECOLOGY

**Zaitsev O. N., Logachev K. I., Gol'tsov A. B.** Increasing the rate of capture of pollutants by local suction due to the use of an external swirling jet. Part 1. Research methods.....40

## ECONOMICS AND MARKET

**Aksel'rod L. M.** The prospect of providing metallurgy with refractories in 2022 and key factors for the near future. Part 1. Results of 2021.....46

## INFORMATION

**Gavrik G. G.** XIX International Conference of Refractories and Metallurgists.....59

**Abstracts**.....69

К. т. н. С. В. Бочаров<sup>1</sup>, к. т. н. М. Ю. Турчин<sup>2</sup>, Е. В. Мануйлова<sup>2</sup> (✉)

<sup>1</sup> ООО «Группа «Магнезит», Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> ООО «Группа «Магнезит», Москва, Россия

УДК 669.18:621.3.036.53

## ПРИМЕНЕНИЕ ЗАПРАВОЧНЫХ МАСС ПРОИЗВОДСТВА ГРУППЫ «МАГНЕЗИТ» ДЛЯ ГОРЯЧЕГО РЕМОНТА ОТКОСОВ ДСП-2 АО «БМЗ — УПРАВЛЯЮЩАЯ КОМПАНИЯ ХОЛДИНГА БМК»

Проведены испытания новой заправочной массы производства Группы «Магнезит» марки MAGRAM P88. Горячий ремонт футеровки проводился на ДСП № 2 АО «БМЗ — управляющая компания холдинга БМК». Стойкость массы марки MAGRAM P88 с 2,5 мас. % временного органического связующего составила 18 плавов, а с 1,5 мас. % — 13 плавов. Масса марки MAGRAM P88 по сравнению с массой марки Мартенит-Ом более равномерно укладывается, обладая большей адгезией к рабочей футеровке откосов, также ее себестоимость ниже на 30 %.

**Ключевые слова:** заправочная масса, ДСП, горячий ремонт.

**В** современных условиях развития металлургии предприятия стремятся к получению маржинальной прибыли не только путем увеличения производства разного стального проката, но и сокращения издержек в процессе производства. Одним из основных факторов, влияющих на себестоимость производства стали, является расход огнеупоров, затраченных на футеровку металлургических агрегатов и поддержание ее в рабочем состоянии. Чем меньше будут затраты на тонну производимой продукции при существующих ценовых конъюнктурах на рынке стали, тем большую маржинальную прибыль получают металлурги при ее реализации.

Современные требования к стойкости огнеупорной футеровки ДСП, предъявляемые металлургами, неуклонно возрастают и усложняются. При этом футеровка подвергается воздействию разных факторов, действующих одновременно и циклически, влияние которых приводит к появлению трещин, химической эрозии и разрушению. К наиболее существенным разрушающим футеровку факторам следует отнести циклические термоудары, связанные с охлаждением футеровки, механические воздействия на футеровку металлической ших-

ты в процессе завалки, а также механическое и химическое воздействие шлаковой фазы, сформированной на поверхности металлического расплава в период выплавки стали.

Для снижения расхода огнеупоров, затраченных на футеровку ДСП и поддержание ее в рабочем состоянии, металлурги АО БМЗ планомерно увеличивают длительность кампаний ДСП и поэтапно достигают стойкости футеровки до 1000 плавов. С этой целью в АО «БМЗ — управляющая компания холдинга БМК» разработана программа мероприятий, включающая следующие работы:

- испытания огнеупорных материалов для рабочей футеровки ДСП совместно с использованием магнезиальных флюсов (выплавка стали под магнезиальными шлаками)\*;
- ввод в эксплуатацию оборудования для проведения горячих ремонтов футеровки ДСП;
- подбор шлаковых и энергетических режимов плавки.

В рамках этой программы Группой «Магнезит» разработаны заправочные массы (табл. 1), при производстве которых применены разные технические решения с целью обеспечить как максимальные показатели стойкости ремонтного слоя, так и минимизацию себестоимости их производства и, как следствие, оптимизацию затрат потребителя при эксплуатации данных материалов.

\* **Бондаренко, И. А.** Повышение стойкости футеровки ДСП-2 при использовании обожженного магнезиально-известкового флюса в условиях ОАО «БМЗ — управляющая компания холдинга БМК» / И. А. Бондаренко, А. К. Турыгин, А. Л. Артамошин [и др.] // *Литье и металлургия.* — 2013. — № 4 (73). — С. 99–101.



Е. В. Мануйлова  
E-mail: emanuylova@magnezit.com

**Таблица 1. Физико-химические показатели заправочных масс производства Группы «Магнезит»**

Показатель	Масса	
	MAGRAM P88	Мартенит-Ом
Массовая доля на прокаленное вещество, %:		
MgO, не менее	88,0	68,0
CaO, не более	4,0	14,0–23,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,0–7,0	3,3–6,0
SiO <sub>2</sub> , не более	3,0	1,8
Изменение массы при прокаливании с учетом массовой доли органических добавок, %, не более	6,0	6,0
Временное органическое связующее, %	1,5–2,5	0,6–1,5

Массы марок Мартенит-Ом и Magram P88 производства Группы «Магнезит» представляют собой сухой продукт периклазоизвесткового и периклазового составов с повышенным содержанием оксида железа, что обеспечивает довольно быстрое спекание. Наличие в массе достаточно высокого количества высокоогнеупорных фаз и низкого количества силикатов способствует в совокупности достаточно хорошей стойкости при эксплуатации.

Дополнительно следует отметить, что общемировой практикой для ухода за подиной и откосами ДСП является использование огнеупорных материалов системы MgO–CaO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При этом горячая адгезия наносимых ремонтных материалов к футеровке и ускоренное спекание после нанесения обеспечиваются наличием в применяемых массах фазы ферритов кальция различной стехиометрии, формирующейся на стадии предварительного обжига, либо словацких и альпийских магнезитов с уже природно-сформированной пропорцией MgO/CaO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, либо технологической механической смеси, содержащей в своем составе данные оксиды, что характерно для огнеупорных ремонтных масс китайского и испанского производства. Коммерческие марки продуктов, изготовленных как по первому, так и по второму технологическому принципу, широко представлены на рынке России и СНГ и, как правило, не имеют значимых отличий с точки зрения стойкости ремонтного слоя. Масса марки Мартенит-Ом является огнеупорным продуктом с синтезированной в процессе предварительного обжига фазой феррита кальция. При этом изначальная смесь технологически формируется из материалов, содержащих в своем составе оксиды магния, кальция и железа, и по технологии производства не имеет принципиальных отличий от огнеупорных материалов китайского и испанского производства, используемых в настоящее время на металлургических предприятиях России, а по фазовому составу повторяет

аналогичные продукты на основе природных словацких и альпийских обожженных магнезитов с высоким содержанием оксидов кальция и железа.

При разработке технологии производства массы марки Magram P88 закладывался технологический принцип, заключающийся в использовании готовых спеченных периклазовых порошков и, соответственно, в отсутствии стадии предварительного обжига, формирующей фазу ферритов кальция в готовом продукте непосредственно перед применением в металлургическом агрегате. Готовая масса является механической смесью в определенной пропорции товарного магнезитового порошка и синтетически полученного оксида железа определенной дисперсности. Железосодержащий компонент гарантирует спекание продукта при нанесении. В процессе спекания такой массы в металлургическом агрегате происходит формирование магнезиоферрита, что увеличивает ее стойкость.

Исключение дорогостоящего передела в виде предварительного обжига существенно снижает себестоимость данного продукта и в то же время позволяет ему быть востребованным в электросталеплавильных металлургических агрегатах, в которых достижение максимальной стойкости ремонтного слоя подины и откосов не является принципиальным с точки зрения эксплуатации и ухода за футеровкой, а на первый план выходит экономический баланс стойкость – стоимость ухода за футеровкой – сокращение простоев между плавками.

Массы содержат временное органическое связующее, что обеспечивает их равномерное распределение на откосах печи при нанесении, способствует формированию более плотного слоя, а также снижает пыление при нанесении, что, несомненно, является дополнительным преимуществом. Равномерное распределение массы на откосах печи обеспечивается также за счет рационально подобранного зернового состава. Стабильность зернового состава массы гарантируется использованием для ее производства предварительно подготовленных узких фракций исходных компонентов в строго заданном соотношении.

В процессе разработки минерального и гранулометрического составов масс в лабораторных условиях определены сравнительные физико-механические свойства масс марок Мартенит-Ом и Magram P88. Из указанных масс были изготовлены образцы-цилиндры диаметром и высотой 40 мм с последующим отжигом в лабораторной печи при 1600 °С с выдержкой 2 ч (табл. 2).

Испытание заправочных масс марок Мартенит-Ом и Magram P88 проводили на ДСП № 2 АО «БМЗ — управляющая компания

холдинга БМК». Схема футеровки ДСП-2 показана на рисунке, параметры печи приведены ниже:

Вместимость печи, т.....	100
Активная мощность трансформатора, МВт.....	75
Максимальный ток, кА.....	72
Внутренний диаметр кожуха, мм.....	6400
Диаметр электрода, мм.....	610
Охлаждение электрододержателей.....	Вода
Диаметр электрода, мм.....	610
Диаметр делительной окружности, мм.....	1400
Дверная горелка.....	1
Стеновые газокислородные горелки, шт. ....	3
Эркерная горелка, шт. ....	1
Система донной продувки Veitsch-VRD, шт. ....	3

Заправку откосов ДСП № 2 производили при помощи машины броскового типа марки НПП-3. Критерием визуальной оценки технических и служебных характеристик заправочной массы служили такие параметры, как:

- замечания при загрузке массы в заправочную машину НПП-3;
- равномерность подачи массы через машину в процессе заправки откосов;
- адгезия массы на откосах в процессе проведения горячих ремонтов.
- запыленность рабочей зоны в процессе заправки откосов;
- состояние откосов после первой плавки;

Таблица 2. Физико-механические свойства образцов

Масса	Кажущаяся плотность, кг/м <sup>3</sup>	Открытая пористость, %	Предел прочности при сжатии, Н/мм <sup>2</sup>
Magram P88	2,96	16,0	38,4
Мартенит-Ом	2,93	13,1	39,8

– качество откосов в процессе эксплуатации печи.

Стойкость откосов после проведенного горячего ремонта фиксировали количеством сваренной стали в плавках в период от одной заправки до другой.

Параметры работы печи при заправке ремонтными массами разных марок представлены в табл. 3. Достигнутая в ходе испытания стойкость заправочной массы марки Мартенит-Ом составила 24 плавки, стойкость массы марки MAGRAM P88 с 2,5 мас. % временного органического связующего 18 плавков, а с 1,5 мас. % 13 плавков.

В процессе испытаний отмечено влияние массовой доли временного органического связующего в массе на загрузку и подачу материала через бросковую машину и возможность

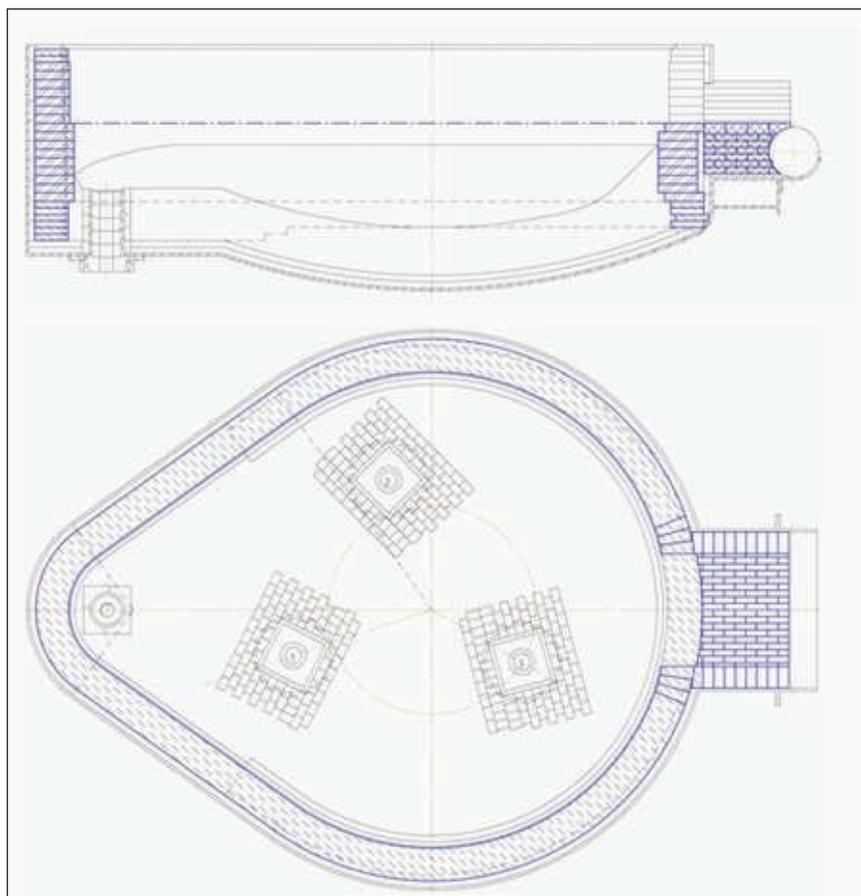


Схема футеровки ДСП № 2

**Таблица 3. Параметры работы печи при заправке ремонтными массами разных марок**

Масса MAGRAM P88 с временным органическим связующим, мас. %						Масса Мартенит-Ом с временным органическим связующим 1,5 мас. %		
2,5			1,5					
номер плавки	марка стали	температура перед выпуском, °С	номер плавки	марка стали	температура перед выпуском, °С	номер плавки	марка стали	температура перед выпуском, °С
212357	A500C	1659	212404	A500C	1644	212417	A500C	1502
212358	B500B	1659	212405	A500C	1579	212418	A500C	1583
212359	У500	1614	212406	A500C	1650	212419	A500C	1592
212360	У500	1648	212407	1СП	1600	212420	A500C	1587
212361	У500	1656	212408	1СП	1616	212421	A500C	1615
212362	У500	1630	212409	1СП	1614	212422	A500C	1598
212363	У500	1602	212410	1СП	1653	212423	A500C	1617
212364	У500	1608	212411	1СП	1651	212424	A500C	1631
212365	У500	1615	212412	1СП	1653	212425	A500C	1645
212366	У500	1573	212413	1СП	1643	212426	A500C	1616
212367	У500	1620	212414	1СП	1647	212427	A500C	1680
212368	У500	1631	212415	1СП	1711	212428	A500C	1647
212369	У500	1589	212416	1СП	1659	212429	A500C	1569
212370	У500	1640				212430	A500C	1581
212371	У500	1596				212431	A500C	1664
212372	У500	1590				212432	A500C	1624
212373	У500	1567				212433	A500C	1598
212374	У500	1576				212434	A500C	1606
						212435	A500C	1608
						212436	A500C	1634
						212437	A500C	1599
						212438	A500C	1597
						212439	A500C	1581
						212440	A500C	1594

массы, не оползая, образовывать ровный откос. Чем выше содержание временного органического связующего, тем более затруднительны процессы загрузки и выгрузки через бросковую машину при проведении горячих ремонтов откосов ДСП. Тем не менее масса с высоким содержанием обмасливающего компонента более равномерно укладывается, не сыпается и не оползает, образуя ровные откосы.

Масса марки Magram P88 по служебным характеристикам уступает массе марки Мартенит-Ом. Однако по техническим характеристикам масса марки Magram P88 более равномерно укладывается, обладая большей адгезией к рабочей футеровке откосов. Еще одним весомым преимуществом массы марки Magram P88 является сниженная себестоимость по сравнению с массой Мартенит-Ом, что выражается в привлекательной цене реализа-

ции нового продукта. Так, себестоимость массы марки Magram P88 более чем на 30 % ниже себестоимости традиционной массы марки Мартенит-Ом. В довольно сложных современных экономических условиях этот факт повышает экономическую целесообразность применения заправочной массы марки Magram P88 в металлургической промышленности.

На сегодняшний день специалистами Группы «Магнезит» проводятся корректирующие мероприятия по повышению служебных характеристик массы марки Magram P88 и достижению гарантированной стойкости при проведении горячих ремонтов ДСП не менее 24 плавов. ■

*Получено 01.11.21*

*© С. В. Бочаров, М. Ю. Турчин,  
Е. В. Мануйлова, 2022 г.*

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



PhD **А. А. Эминов**, д. т. н. **Ш. С. Намазов**, д. х. н. **З. Р. Кадырова** (✉)

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

УДК 666.762.2-492.2.043.1

## РАЗРАБОТКА ОПТИМАЛЬНОГО СОСТАВА ДИНАСОВЫХ НАБИВНЫХ МАСС ДЛЯ ФУТЕРОВКИ ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТОВ

Разработан оптимальный химический и фракционный состав динасовых набивных масс для футеровки тепловых агрегатов. Установлено, что наилучшими показателями вещественного состава и термомеханических свойств обладают опытные образцы масс на основе кварцита с содержанием кварцевого песка и каолина не более 20 мас. %. Показаны возможности частичной замены кварцита кварцевым песком при разработке новых составов динасовых набивных масс.

**Ключевые слова:** минерально-сырьевые ресурсы, природные высококремнеземистые породы, динасовые набивные массы, кварцит, каолин, кварцевый песок, известняк, термомеханические свойства.

### ВВЕДЕНИЕ

Известно [1, 2], что силикатная промышленность является крупнотоннажной отраслью экономики народного хозяйства, а выбор перспективных сырьевых компонентов для оптимального состава керамических и огнеупорных материалов является основным критерием для улучшения их технологических и эксплуатационных свойств. В связи с ускоренным развитием стекольного производства в Республике Узбекистан агрегаты для варки стекла в настоящее время футеруют в основном формованными (динасовые огнеупоры) и неформованными изделиями (набивные массы). Поэтому разработка динасовых огнеупорных материалов на основе перспективных природно-минеральных ресурсов Узбекистана для обеспечения стекольных предприятий высокотемпературными футеровочными материалами остается важной задачей.

Технологические и эксплуатационные характеристики разных материалов, используемых в народном хозяйстве, в том числе и огнеупорных, определяются исходным составом и свойствами сырьевых компонентов. Следует отметить, что в Республике Узбекистан имеется достаточное количество запасов разведанных нерудных месторождений природных высоко-

кремнеземистых пород в виде кварцитов, жильных кварцев, кварцевых песков, песчаников и ряда других минерально-сырьевых ресурсов, которые могут быть широко использованы для производства динасовых масс и изделий. В результате проведенного геологического разведывания в качестве потенциальных и перспективных сырьевых источников для производства динасовых огнеупорных материалов могут быть использованы месторождения жильных кварцев, распространенные в Султануиздаге, Кызылкумах, Нуратинских, а также в Кураминских и Зирабулак-Зиаэтдинских горах. Из этих месторождений для производства динасовых огнеупорных материалов наиболее перспективными являются кварциты Койташа, Кокпатаса, Джерданака, Кудука и Султануиздага [3–5].

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве исходных материалов использовали кварцитовые породы Джерданакского месторождения (Сурхандарьинская обл.), кварцевые пески Джеройского месторождения (Навоийская обл.), известняк Карахтайского месторождения (Ташкентская обл.) в качестве связующего и минерализующего компонентов, а также опытные образцы на их основе. Для исследования химико-минерального состава исходных материалов использовали химико-аналитический и рентгенофазовый (РФА) анализы, для определения основных физико-механических и технологических характеристик — классические методы анализа, используемые в огнеупорной технологии [6].



З. Р. Кадырова  
E-mail: kad.zulayho@mail.ru

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

На основании результатов ранее проведенных исследований [7–9] было установлено, что при проектировании оптимальной рецептуры огнеупорных масс большое значение имеют линейные изменения образцов масс при термообработке, механическая прочность в высушенном и обожженном состоянии, пористость обожженных образцов, огнеупорность масс и температура их размягчения под нагрузкой. Кроме того, известно [10, 11], что основными факторами, влияющими на физико-химические и термомеханические свойства динасовых набивных масс, являются: количество минерализующих и связующих добавок, а также добавляемого глинистого компонента, частичная замена кварцита кварцевым песком, введение боя динасовых изделий, фракционный состав (сырьевого кварцита, минерализующих и связующих компонентов). В этой связи в настоящей работе приведены результаты исследований спекания и оптимальных составов динасовых набивных масс на основе джерданакского кварцита, джеройского кварцевого песка и обогащенного ангреноского каолина марки АКС-30.

Известно [1, 10], что используемое высококремнеземистое сырье, в частности кварциты, должно иметь высокую химическую активность, которая необходима для взаимодействия с остальными компонентами огнеупорной шихты в процессе высокотемпературного твердофазного синтеза. Следовательно, частичная замена кварцита кварцевым песком обусловлена экономией кварцитового сырья, так как он является естественно измельченным, широко распространенным в природе и легко доступным материалом.

В табл. 1 приведены результаты определения химического состава используемых сырьевых компонентов для разработки динасовых шихт. По результатам предыдущих исследований [12] в изученных образцах кварцитовых пород Джерданакского месторождения содержание SiO<sub>2</sub> колеблется от 93,3 до 96,5 %. Для приготовления динасовых масс высокого качества такого содержания SiO<sub>2</sub> недостаточно, поэтому его количество необходимо увеличивать. Образцы из кварцитов Джерданакского месторождения

подвергали предварительному дроблению и последующему обогащению методом декантации, промывая их для удаления примесей, в частности полевых шпатов, гидрослюд и кальцита. В результате этого содержание SiO<sub>2</sub> в кремнеземистых образцах увеличилось до 97,5–99,0 мас. %.

Результаты РФА необогащенного и обогащенного джерданакского кварцита показали, что разница между их рентгенограммами очень незначительна. На обеих рентгенограммах имеются ярко выраженные линии β-кварца (соответственно 0,165, 0,166, 0,181, 0,197, 0,212, 0,224, 0,227, 0,245, 0,279, 0,333, 0,422 нм и 0,425, 0,334, 0,245 нм) [13, 14]. На рентгенограмме джеройского кварцевого песка кроме кварца с незначительной интенсивностью присутствуют дифракционные линии, характерные для полевого шпата (0,324 и 0,223 нм). Рентгенограмма обогащенного каолина марки АКС-30 показывает в основном присутствие каолинита (0,255, 0,443 и 0,496 нм) и кварца, а также незначительного количества примесей гидрослюд, полевого шпата и кальцита. При этом вид и количество минерализующих добавок, а также предельные температуры обжига изменяются мало и могут незначительно повлиять на свойства динасовых набивных масс. В связи с этим наряду с механической прочностью, термостойкостью, пористостью и другими свойствами заполнителя фракционный состав исходных компонентов существенно влияет на структуру масс и, следовательно, на их технологические свойства. Кроме того, при необходимом фракционном составе в массе сохраняется принцип плотной укладки, когда между крупными зернами заполнителя располагаются зерна среднего размера, а пространство между этими зернами заполняется мелкой фракцией. В табл. 2 и 3 приведены фракционный и шихтовой составы с учетом дисперсности исходных компонентов для разработки рецептуры новых огнеупорных масс. При изготовлении опытных образцов для испытаний в качестве связующего использовали «известковое молоко» на основе карахтайского известняка в количестве 1,5 % (сверх 100 %).

При термообработке в интервале 1200–1400 °С непрочный конгломерат из слабо связанных частиц исходных компонентов превращается в

**Таблица 1. Химический состав исходных сырьевых материалов**

Сырье	Содержание оксида (в пересчете на воздушно-сухое вещество), мас. %								Δt <sub>прк</sub> *, мас. %
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	
Джерданакский кварцит:									
необогащенный	93,30	2,41	0,72	1,05	0,11	0,14	0,18	0,06	2,03
обогащенный	98,71	0,12	0,19	0,11	0,03	0,05	0,08	Следы	0,71
Ангреноский каолин марки АКС-30	60,02	25,26	1,58	0,54	0,25	1,09	0,06	–	10,8
Джеройский кварцевый песок	97,64	0,53	0,11	0,62	Следы	0,09	0,13	0,26	0,62

\* Включают гигроскопическую, конституционную, кристаллизованную воду, органические и летучие вещества и оксид углерода (IV).

Таблица 2. Фракционный состав исходных компонентов динасовых масс

Компонент	Содержание компонента, %, фракции, мм				
	1–0,5	0,5–0,2	0,2–0,16	0,16–0,08	< 0,08
Джерданакский кварцит	0,4	6,9	12,8	12,5	67,4
Джеройский кварцевый песок	0,1	0,40	20,1	26,2	53,2
Ангренский каолин марки АКС-30	16,8	40,1	13,5	3,2	26,4
Карахтайский известняк	–	1,6	2,6	3,2	92,6

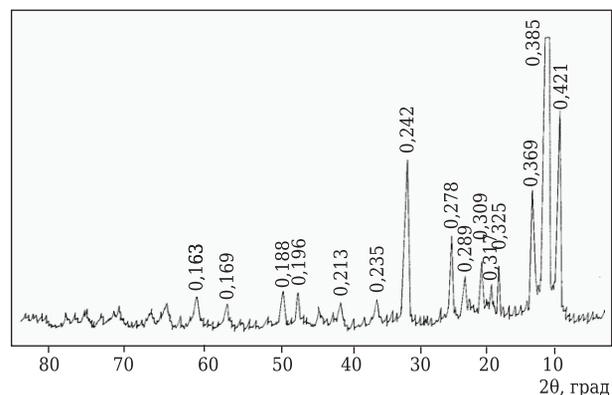
Таблица 3. Шихтовой состав опытных образцов динасовых масс

Компонент	Содержание компонента, мас. %, в образце					
	НМ-1	НМ-2	НМ-3	НМ-4	НМ-5	НМ-6
Джерданакский кварцит	65	70	55	80	85	75
Джеройский кварцевый песок	15	25	20	10	5	10
Ангренский каолин марки АКС-30	20	5	25	10	10	15
Карахтайский известняк	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5

прочную монолитную структуру с заданными свойствами. Так как происходящие сложные физико-химические процессы взаимодействия компонентов обжигаемой огнеупорной массы приводят к образованию кристаллических фаз новых соединений и расплава, в результате полуфабрикат уплотняется. Кроме того, изменение фазового состава огнеупорной массы в процессе высокотемпературной обработки, сопровождаемое изменением текстуры и структуры кристаллических составляющих, придают огнеупорной массе необходимые технологические и эксплуатационные свойства (механическую прочность, плотность, огнеупорность, термостойкость и др.).

Процессы спекания разработанной огнеупорной массы изучали также по результатам РФА (см. рисунок). Установлено, что при 1400 °С происходят полиморфные превращения низкотемпературного кварца и начинается образование его высокотемпературных форм (тридимита и кристобалита) с появлением межплоскостных расстояний (соответственно 0,421, 0,243, 0,166 нм и 0,289, 0,196, 0,136 нм), а также частично муллита (0,338, 0,220, 0,269 нм) [15], которые улучшают термомеханические свойства полученного продукта. Результаты исследования термомеханических свойств опытных образцов, обожженных при 1400 °С, приведены в табл. 4.

Из результатов предыдущих исследований [13, 14] установлено, что в области составов, со-



Рентгенограмма обожженного опытного образца НМ-6

держащих более 25 мас. % кварцевого песка и глинистого компонента, термомеханические свойства опытных образцов ухудшаются. Поэтому установлен предел оптимального состава для динасовых набивных масс на основе кварцита с содержанием кварцевого песка и каолина не более 20 мас. %. Из табл. 4 видно также, что удовлетворительными физико-механическими и технологическими показателями характеризуются все опытные образцы, кроме образца НМ-3, в котором содержание каолина составляет 25 мас. %. Исходя из этого, для дальнейших исследований был выбран образец НМ-6 следующего химического состава, мас. %: SiO<sub>2</sub> 91,37,

Таблица 4. Термомеханические свойства опытных образцов динасовых масс

Образец	Водопоглощение, %	Рост (+), усадка (-) при обжиге, %*	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Пористость, %	Предел прочности, МПа	
					при изгибе	при сжатии
НМ-1	9,58	+0,07	2445	18,42	3,2	28,4
НМ-2	11,64	+1,0	2360	15,2	3,6	30,5
НМ-3	10,36	-0,25	2135	19,24	2,8	25,6
НМ-4	16,59	+1,62	2250	26,1	5,2	35,3
НМ-5	19,57	+2,10	2200	26,9	4,7	34,7
НМ-6	17,12	+1,46	2270	26,08	5,8	36,8

\* От размеров сухого образца.

Таблица 5. Сравнение показателей опытной диначасовой массы и кварцеглинистой массы по ТУ 14-8-229-77

Масса	Содержание основного оксида, мас. %				Огнеупорность, °С	Предел прочности при сжатии, Н/мм <sup>2</sup>	Зерновой состав, мас. %	
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O			0,5–0,2 мм	< 0,09 мм
Кварцеглинистая по ТУ 14-8-229-77	Не менее 91,0	5–8	Не более 1,10	Не более 0,60	Не ниже 1580	Не менее 0,020	60–95	Не менее 30
Опытная диначасовая (образец НМ-6)	91,4	5,02	0,70	0,39	1590	0,036	72,0	38,0

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5,02, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,70, CaO 0,53, MgO 0,03, TiO<sub>2</sub> 0,02, K<sub>2</sub>O 0,18, Na<sub>2</sub>O 0,15; Δm<sub>прк</sub> 1,79. Сопоставление химического состава и технологических характеристик разработанной диначасовой массы и кварцеглинистой массы по ТУ 14-8-229-77 приведено в табл. 5. Видно, что обе массы по химическому составу и технологическим характеристикам соответствуют друг другу.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

♦ На основе исходных сырьевых компонентов выбраны оптимальные химические, шихтовые и фракционные составы для разработки

диначасовых набивных масс. Установлено, что удовлетворительными результатами по вещественному составу и термомеханическим свойствам обладают опытные образцы на основе кварцита с содержанием кварцевого песка и каолина не более 20 мас. %.

♦ Проведено сравнение показателей опытной диначасовой массы (образец НМ-6, см. табл. 4) при соотношении кварцит : кварцевый песок : каолин = 75 : 10 : 15 и кварцеглинистой набивной массы по ТУ 14-8-229-77.

♦ Показана возможность частичной замены кварцита кварцевым песком для разработки новых составов диначасовых набивных масс.

### Библиографический список

1. **Кайнарский, И. С.** Диначас / И. С. Кайнарский. — М. : Металлургия, 1961. — 469 с.
2. **Папко, Л. Ф.** Огнеупоры для стекловаренных печей / Л. Ф. Папко, Ю. Г. Павлюкевич. — Минск : БГТУ, 2008. — 100 с.
3. **Хамидов, Р. А.** Определение направлений геологоразведочных и научно-исследовательских работ на алюмосиликатное, кремнеземистое и углеродистое огнеупорное сырье с учетом потребности промышленности и имеющихся геологических предпосылок / Р. А. Хамидов, Н. Т. Ходжаев, Т. А. Вировец [и др.]. — Ташкент : Фонды ИМР, 2002. — 650 с.
4. **Кадырова, З. Р.** Исследование сырьевых ресурсов и отхода промышленности Узбекистана для производства огнеупорных материалов / З. Р. Кадырова, В. А. Бугаенко, А. А. Эминов, Б. Т. Сабиров // Огнеупоры и техническая керамика. — 2010. — № 4/5. — С. 54–57.
5. **Niyazova, S. M.** Chemical and mineralogical studies of magmatic rocks of Uzbekistan for obtaining heat-insulating materials / S. M. Niyazova, Z. R. Kadyrova, K. L. Usmanov, F. G. Khomidov // Glass and Ceramics. — 2019. — Vol. 75, № 11/12. — P. 491–495.
6. **Полубояринов, Д. Н.** Практикум по технологии керамики и огнеупоров / Д. Н. Полубояринов, Р. Я. Попильский. — М. : Стройиздат, 1972. — 354 с.
7. **Sabirov, B. T.** Development of optimal compositions of ceramic tiles using dune sand / B. T. Sabirov, Z. R. Kadyrova, S. S. Tairov // Glass and Ceramics. — 2019. — Vol. 75, № 9/10. — P. 363–365.
8. **Khomidov, F. G.** Peculiarities of sol-gel synthesis of aluminum-magnesium spinel / F. G. Khomidov, Z. R. Kadyrova, K. L. Usmanov [et al.] // Glass and Ceramics. — 2021. — Vol. 78, № 5/6. — P. 251–254.
9. **Eminov, A. A.** Dzherdanakskoe quartz rock for ceramic and refractory materials production / A. A. Eminov, R. I. Abdullaeva, Z. R. Kadyrova // Glass and Ceramics. — 2017. — Vol. 74, № 1/2. — P. 64–66.

10. Химическая технология керамики и огнеупоров ; под ред. И. Я. Гузмана. — М. : РИФ «Стройматериалы», 2005. — 336 с.
11. **Стрелов, К. К.** Теоретические основы технологии огнеупорных материалов / К. К. Стрелов. — М. : Металлургия, 1985. — 480 с.
12. **Eminov, A. A.** Development of composition of dinas refractory mass based on local resources of Uzbekistan / A. A. Eminov, Z. R. Kadyrova, R. I. Abdullaeva // Journal of Chemical Technology and Metallurgy, Bulgaria, Sofia. — 2017. — Vol. 52, № 1. — P. 93–97.
13. **Эминов, А. А.** Влияние дисперсности кварцитов на свойства диначасовых огнеупорных масс / А. А. Эминов // Новые огнеупоры. — 2020. — № 8. — С. 5–7.
14. **Kadyrova, Z. R.** Study of Karakalpakstan bentonite clay for producing ceramic heat-insulating materials / Z. R. Kadyrova, A. P. Purkhanatdinov, Sh. M. Niyazova // Refract. Ind. Ceram. — 2021. — Vol. 61, № 4. — P. 478–480.
15. **Кадырова, З. Р.** Физико-химическое исследование бентонитовых глин Каракалпакстана для получения керамических теплоизоляционных материалов / З. Р. Кадырова, А. П. Пурханатдинов, Ш. М. Ниязова // Новые огнеупоры. — 2020. — № 8. — С. 3–5.
16. **Eminov, A. M.** Study of synthesis kinetics and features of mullite solid-phase formation / A. M. Eminov, Z. R. Kadyrova, Azizjon A. Eminov [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2021. — Vol. 62, № 4. — P. 394–398.
17. **Эминов, А. М.** Исследование кинетики синтеза и особенности твердофазного образования муллита / А. М. Эминов, З. Р. Кадырова, А. Азизжон Эминов [и др.] // Новые огнеупоры. — 2021. — № 7. — С. 16–20. ■

Получено 21.02.22

© А. А. Эминов, Ш. С. Намазов, З. Р. Кадырова, 2022 г.

К. т. н. Д. Д. Несмелов<sup>1</sup> (✉), Е. С. Новоселов<sup>1</sup>, к. т. н. Д. П. Данилович<sup>1</sup>,  
к. х. н. В. И. Альяшев<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> ФГУП «Научно-исследовательский технологический институт имени А. П. Александрова», Сосновый Бор, Ленинградская обл., Россия

УДК 666.3:546.654\*271]:538.9

## МИКРОМЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЗАКРИСТАЛЛИЗОВАННОЙ ЭВТЕКТИКИ В СИСТЕМЕ $\text{LaV}_6\text{-VB}_2$

Методом холодного тигля получен эвтектический сплав в системе  $\text{LaV}_6\text{-VB}_2$ . Соотношение компонентов в исходной порошковой смеси составляло 40:60 мол. %. В структуре сплава наблюдаются двухфазные эвтектические области, представляющие собой матрицу  $\text{LaV}_6$ , наполненную цилиндрическими волокнами  $\text{VB}_2$  диаметром до 2 мкм или протяженными кристаллами  $\text{VB}_2$  с поперечным сечением сложной формы и эквивалентным диаметром до 10–15 мкм. Определены твердость по Виккерсу и трещиностойкость, установлена взаимосвязь этих характеристик с величиной нагрузки на индентор, направлением приложения нагрузки и типом эвтектической структуры. Максимальное значение трещиностойкости ( $8,6 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ ) и высокая твердость (20,0 ГПа) зафиксированы для сплава со структурой стержневой эвтектики при приложении нагрузки на индентор 2 Н параллельно кристаллографической оси с  $\text{VB}_2$ . Наибольший эффект упрочнения при нагрузке как 2 Н, так и 30 Н, выражающийся в сочетании высоких твердости (20,5 ГПа при 2 Н и 20,0 ГПа при 30 Н) и трещиностойкости ( $6,5 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$  при 2 Н и  $4,9 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$  при 30 Н), был продемонстрирован сплавом со структурой эвтектики грубого конгломерата.

**Ключевые слова:** гексаборид лантана, диборид ванадия, эвтектика, твердость по Виккерсу, трещиностойкость.

### ВВЕДЕНИЕ

Материалы на основе гексаборида лантана в виде как спеченных поликристаллов, так и монокристаллов обладают выдающимися термоэмиссионными и физико-механическими характеристиками. Ряд публикаций, в том числе обзорного характера, свидетельствуют о возможности улучшения этих характеристик за счет перехода от мономатериалов к гетерофазным системам, образованным гексаборидами редкоземельных металлов (в первую очередь  $\text{LaV}_6$ ) и диборидами переходных металлов ( $\text{MeV}_2$ , где Me — Ti, Zr, Hf, Ta, Nb, V, Cr, W, Mo) [1–17]. Эвтектический характер взаимодействия в квазибинарных системах  $\text{LaV}_6\text{-MeV}_2$  открывает перспективу создания материалов с использованием нескольких альтернативных подходов: твердофазного спекания порошковых систем при температурах ниже

температуры эвтектики; спекания в присутствии жидкой фазы при температуре эвтектики или выше; кристаллизации эвтектических структур из расплава.

Последний подход получил наибольшее развитие в работах, посвященных получению направленно-закристаллизованных материалов методом зонной плавки [6–10, 17–20]. Структуру таких материалов можно назвать самоармированной: в объеме матричной фазы  $\text{LaV}_6$  упорядоченно кристаллизуются волокна (нитевидные, стержневые кристаллы) или пластинчатые кристаллы диборида переходного металла. Образование специфической структуры приводит к резкому улучшению ряда характеристик, в частности трещиностойкости и предела прочности при изгибе [3, 5, 7–11, 19–21]. Упорядоченная организация структуры закристаллизованных эвтектик приводит к анизотропии механических свойств [19, 20]. При создании новых материалов для экстремальных условий эксплуатации важна информация о характере разрушения, деформации материала, о влиянии особенностей структуры на механические свойства в зависимости от направления приложения нагрузки. В связи с этим актуальной задачей является исследование



Д. Д. Несмелов  
E-mail: dnesmelov@yandex.ru

анизотропии механических свойств закристаллизованных эвтектик в системах  $\text{LaB}_6\text{-MeB}_2$  на различных структурных уровнях.

Цель настоящей работы — экспериментальное исследование микромеханических характеристик закристаллизованных эвтектик в системе  $\text{LaB}_6\text{-VB}_2$ : твердости по Виккерсу  $HV$  и трещиностойкости  $K_{Ic}$ .

### МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Получение порошков  $\text{LaB}_6$  и  $\text{VB}_2$  проводили твердофазным боротермическим восстановлением оксидов с использованием коммерческих порошков  $\text{La}_2\text{O}_3$  (чистота 99,99 мас. %),  $\text{V}_2\text{O}_5$  (чистота 99 мас. %) и аморфного В (чистота 99,0 мас. %). Предварительно отформованные из реакционных смесей заготовки помещали в вакуумную печь сопротивления. Синтез вели при 1650 °С ( $\text{LaB}_6$ ) и 1200 °С ( $\text{VB}_2$ ) с изотермической выдержкой 1 ч при давлении остаточных газов  $10\text{-}10^{-1}$  Па.

Средний размер частиц синтезированных порошков  $\text{LaB}_6$  и  $\text{VB}_2$ , определенный с помощью лазерной дифракции, составлял 5–10 мкм. Бориды были смешаны в соотношении эвтектики (40 мол. %  $\text{LaB}_6$ ) по данным работ [22, 23]. Смешение и измельчение порошков до достижения среднего размера частиц 1,5 мкм проводили в атриторе UnionProcess HD-1 мелющими телами из SiC в среде бензина-растворителя БР-2 в течение 6 ч. За счет износа мелющих тел в смесь было внесено около 0,7 мас. % SiC. Измельченные порошки высушивали в вакуумном сушильном шкафу.

Закристаллизованные образцы получали индукционной плавкой методом холодного тигля в потоке аргона по методике [24] с использованием установок «Расплав 2» и «Расплав 3». Заготовки для плавки получали из порошков с помощью одноосного прессования в цилиндрической пресс-форме диаметром и высотой 40 мм.

После плавления и кристаллизации образец разрезали в двух взаимно перпендикулярных направлениях с помощью алмазного диска. Поверхность исследуемых образцов полировали с помощью алмазных паст с размерами зерен от 40/28 до 0,5/0. В качестве образцов сравнения методом электродугового плавления были получены монокристаллы  $\text{LaB}_6$  и  $\text{VB}_2$ , поверхность которых была подготовлена аналогичным образом.

Анализ структуры и элементного состава образцов проводили с помощью РЭМ VEGA 3 SBH (Tescan) с приставкой для рентгеноспектрального микроанализа Aztec X-Act. Фазовый состав исследовали методом рентгеновской дифракции с помощью порошкового дифрактометра Rigaku SmartLab 3 (Cu  $K_\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, диапазон углов  $2\theta$  от 10 до 80°). Измерение твердости по Виккерсу  $HV$  проводили методом индентирования алмазной пирамиды Виккерса на модернизированном твердомере ПМТ-3 с нагрузкой 2

и 30 Н. Расчет значения  $HV$ , ГПа, проводили не менее чем по десяти отпечаткам с использованием формулы

$$HV = 1854 \frac{P}{D^2}, \quad (1)$$

где  $P$  — нагрузка на индентор, Н;  $D$  — диагональ отпечатка, мкм.

Расчет трещиностойкости  $K_{Ic}$ , МПа·м<sup>0,5</sup>, образцов проводили с помощью измерения длины радиальных трещин, распространяющихся от углов отпечатка индентора, по формуле

$$K_{Ic} = 0,0889 \sqrt{\frac{HV \cdot P}{4l}}, \quad (2)$$

где  $P$  — нагрузка, Н;  $l$  — длина трещины от вершины отпечатка.

Измерение диагоналей отпечатков и длины трещин выполняли с помощью металлографического микроскопа Meiji Techno 7200 и программного комплекса Thixomet Lite.

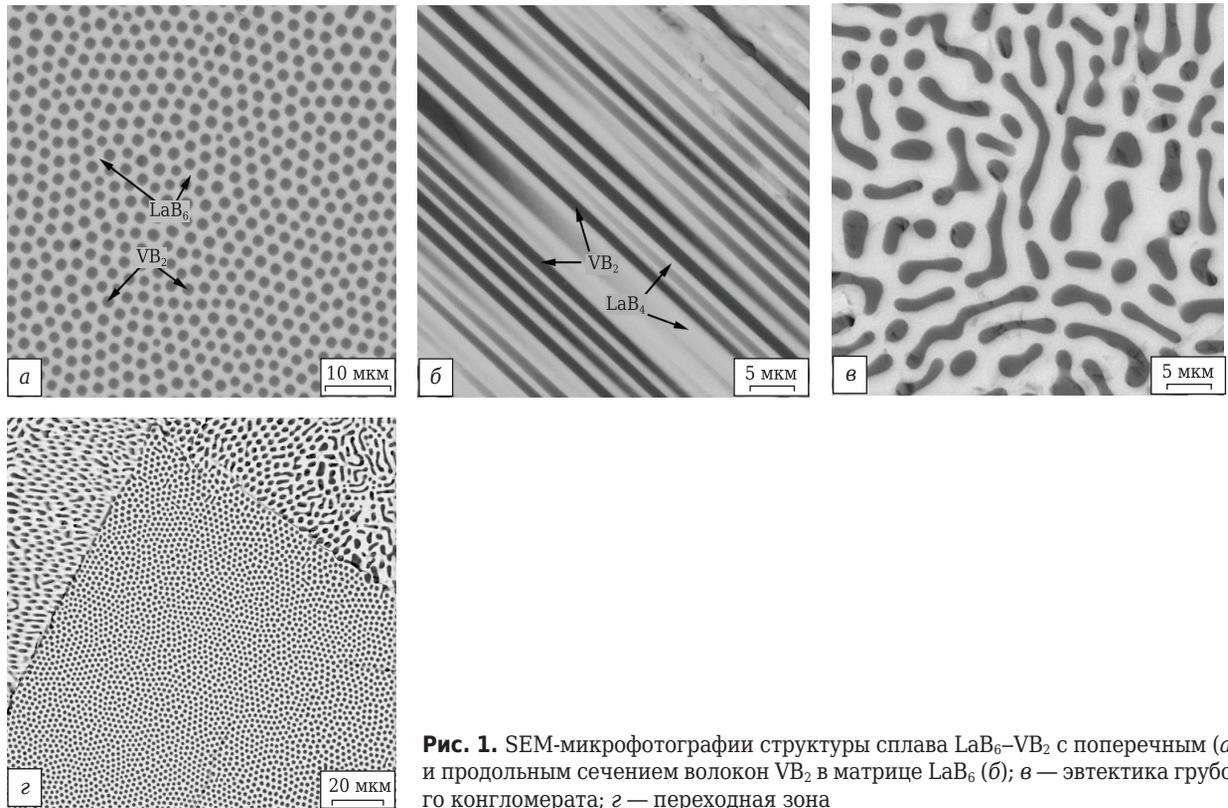
### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны SEM-снимки аншлифов закристаллизованного сплава  $\text{LaB}_6\text{-VB}_2$ . В структуре сплава волокна  $\text{VB}_2$ , имеющие диаметр до 2 мкм, ориентированы перпендикулярно поверхности аншлифа (см. рис. 1, а) и параллельно (см. рис. 1, б).

На рис. 1, в показана структура эвтектики грубого конгломерата, вероятно сформировавшаяся в областях с меньшей скоростью охлаждения. Структура этого типа характеризуется более сложной формой поперечного сечения протяженных кристаллов  $\text{VB}_2$  с эквивалентным диаметром (диаметром круга, эквивалентного по площади) до 10–15 мкм. Переходная область между эвтектикой «стержневого» типа и эвтектикой грубого конгломерата показана на рис. 1, г.

Эвтектические структуры демонстрируют высокую степень упорядоченной ориентации волокон  $\text{VB}_2$  и близость их диаметров внутри блоков эвтектики размерами около 500 мкм. Однако в целом объем закристаллизованного сплава характеризовался различно ориентированными блоками эвтектики, поскольку метод холодного тигля не является методом получения направленно закристаллизованных материалов. Это связано с наличием разнонаправленных температурных градиентов в процессе кристаллизации эвтектики.

Концентрация компонентов в сплаве, определенная с помощью микрорентгеноспектрального анализа в эвтектических областях, составила 38 мол. %  $\text{LaB}_6$  и 62 мол. %  $\text{VB}_2$ . Примесей зафиксировано не было, включая кремний, внесенный на этапе измельчения, что может быть связано с гравитационным разделением в расплаве вследствие большого различия плотностей SiC и боридов La и V.



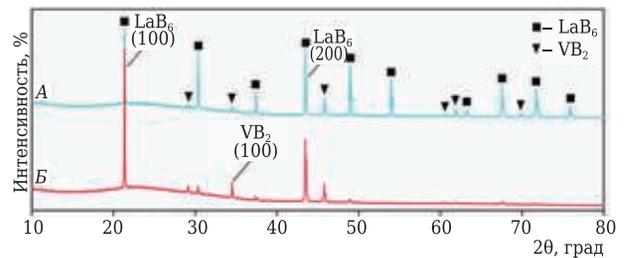
**Рис. 1.** SEM-микрофотографии структуры сплава  $\text{LaB}_6\text{-VB}_2$  с поперечным (а) и продольным сечением волокон  $\text{VB}_2$  в матрице  $\text{LaB}_6$  (б); в — эвтектика грубого конгломерата; z — переходная зона

По данным рентгенофазового анализа (рис. 2), сплав является двухфазным. Кроме гексагонального  $\text{VB}_2$  и кубического  $\text{LaB}_6$  кристаллических фаз не зафиксировано.

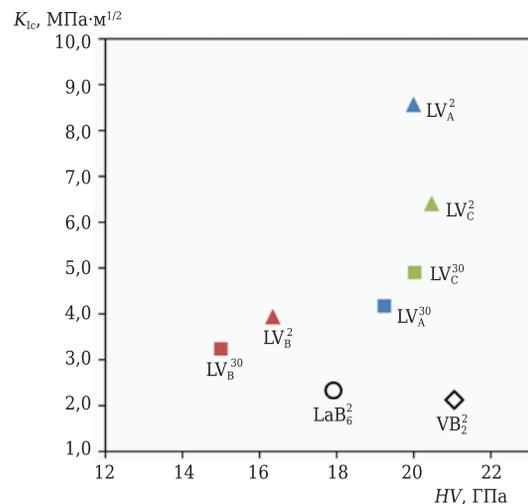
Два взаимно перпендикулярных сечения закристаллизованного образца продемонстрировали спектры с одинаковым набором рефлексов и с непропорциональным усилением интенсивности отдельных рефлексов. Аномально высокая интенсивность рефлексов (100) и (200)  $\text{LaB}_6$  сильно выражена в спектре Б (см. рис. 2). Аналогичное, но менее ярко выраженное превышение интенсивности пиков (100) и (200) над пиком (110), который в карточке стандарта обладает интенсивностью 100 %, наблюдается и в спектре А. Непропорциональное усиление интенсивности рефлекса (100)  $\text{VB}_2$  хорошо заметно в спектре Б. Отмеченные отклонения от кристаллографических стандартов связаны с анизотропным строением сплава и преимущественным отражением от соответствующих атомных плоскостей.

Результаты определения  $HV$  и  $K_{Ic}$  с разным направлением приложения нагрузки относительно волокон  $\text{VB}_2$  представлены в таблице и отмечены на диаграмме Эшби (рис. 3). Указано направление приложения нагрузки на индентор относительно кристаллографической оси  $c$ , поскольку волокна  $\text{VB}_2$  вытянуты вдоль этой оси. Металлографические снимки отпечатков индентора показаны на рис. 4.

На величину микромеханических характеристик оказывают совокупное влияние величина



**Рис. 2.** Спектры рентгеновской дифракции аншлифа сплава  $\text{LaB}_6\text{-VB}_2$  с преимущественным содержанием поперечных (А) и продольных сечений волокон  $\text{VB}_2$  (Б)



**Рис. 3.** Соотношение  $HV$  и  $K_{Ic}$  закристаллизованных образцов  $\text{LaB}_6\text{-VB}_2$  и монокристаллических  $\text{LaB}_6$  и  $\text{VB}_2$ ; индексы 2 и 30 — величина нагрузки, Н

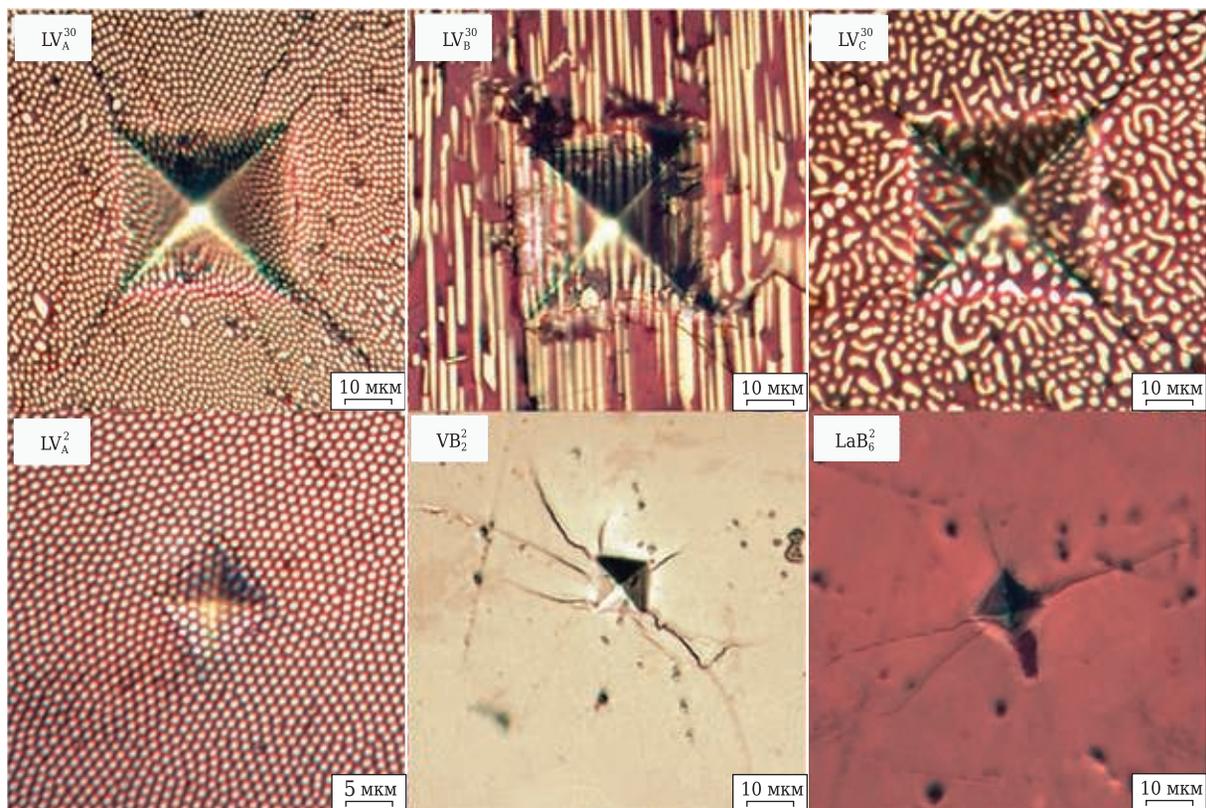


Рис. 4. Микрофотографии отпечатков индентора

**Показатели  $HV$  и  $K_{Ic}$  закристаллизованных образцов  $LaB_6-VB_2$  и монокристаллических  $LaB_6$  и  $VB_2$**

Показатель	Образец							
	$LaB_6-VB_2$			$LaB_6$	$VB_2$			
	$LV_A$	$LV_B$	$LV_C$					
Структура эвтектики	Стержневая	Стержневая	Грубого конгломерата	-	-			
Направление приложения нагрузки относительно оси с $VB_2$	Параллельное	Перпендикулярное	Параллельно	-	-			
Нагрузка на индентор, Н	2	30	2	30	2	30	2	30
$HV, \pm 0,2$ ГПа	20,0	19,2	16,4	15,0	20,5	20,0	18,0	21,1
$K_{Ic}, \pm 0,3$ МПа·м <sup>1/2</sup>	8,6	4,2	4,0	3,2	6,5	4,9	2,3	2,1

нагрузки, направление приложения нагрузки и тип эвтектической структуры.

Обе измеренные микромеханические характеристики сплава  $LaB_6-VB_2$  ( $HV$  и  $K_{Ic}$ ) закономерно снижаются с увеличением нагрузки на индентор от 2 до 30 Н. Этот эффект наблюдался при индентировании всех образцов, однако был наиболее выражен для образцов  $LV_A$  — эвтектики стержневого типа, нагружение которых осуществляли параллельно волокнам  $VB_2$ . На диаграмме Эшби (см. рис. 3) образец  $LV_A^2$  располагается достаточно далеко от группы остальных исследованных образцов благодаря аномально высокой  $K_{Ic}$  (8,6 МПа·м<sup>1/2</sup>, т. е. на 75 % выше, чем у образца  $LV_A^{30}$ ). Это может указывать на реализацию принципиально иного механизма упрочнения при низкой (2 Н) нагрузке на индентор. Образец  $LV_B$ , при измерении  $HV$  которого нагружающее воздействие индентора

было направлено перпендикулярно волокнам  $VB_2$ , и образец со структурой эвтектики грубого конгломерата  $LV_C$  продемонстрировали слабую зависимость  $HV$  и  $K_{Ic}$  от величины нагрузки. Можно отметить сходство расположения точек этих образцов на диаграмме Эшби — при увеличении нагрузки на индентор от 2 до 30 Н  $HV$  и  $K_{Ic}$  снижаются на 5–15 %. При этом по абсолютной величине как  $HV$ , так и  $K_{Ic}$  образца  $LV_B$  заметно ниже, чем у образцов  $LV_C$  и  $LV_A$ .

По уровню  $HV$  образцы  $LV_C$  и  $LV_A$  превосходили монокристалл  $LaB_6$  и приближались к  $HV$  монокристалла  $VB_2$ , тогда как по величине  $K_{Ic}$  они существенно превосходили оба монокристаллических образца. Образец  $LV_B$ , несмотря на относительно низкую  $HV$ , по уровню  $K_{Ic}$  также превосходил монокристаллы  $LaB_6$  и  $VB_2$ . Измерение  $HV$  и  $K_{Ic}$  монокристаллов проводили только при нагрузке 2 Н, так как при более вы-

сокой нагрузке из-за сильного растрескивания не удалось достоверно определить размеры отпечатка и длину трещин.

Рассматривая структуру эвтектического сплава как самоармированный материал, в котором происходит упрочнение матрицы  $\text{LaB}_6$  за счет формирования протяженных волокон  $\text{VB}_2$ , можно отметить, что наиболее выраженный эффект упрочнения, отвечающий максимальным значениям  $HV$  и  $K_{Ic}$  при каждом из двух значений нагрузки на индентор, соответствует образцу  $\text{LV}_C$ . Можно предположить, что это связано с развитой боковой поверхностью протяженных кристаллов  $\text{VB}_2$  в структуре эвтектики грубого конгломерата. По сравнению с цилиндрическими волокнами  $\text{VB}_2$  в структуре стержневой эвтектики более сложная морфология кристаллов  $\text{VB}_2$  грубого конгломерата может способствовать улучшению работы, затраченной на распространение трещины по более длинной траектории при обходе препятствия.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом холодного тигля получены сплавы в системе  $\text{LaB}_6\text{-VB}_2$  с характерной эвтектической структурой. В структуре наблюдаются двухфаз-

ные эвтектические области стержневого типа с диаметром цилиндрических волокон  $\text{VB}_2$  до 2 мкм и двухфазные эвтектические области грубого конгломерата с протяженными кристаллами  $\text{VB}_2$  с поперечным сечением сложной формы и эквивалентным диаметром до 10–15 мкм.

Установлена зависимость  $HV$  и  $K_{Ic}$  от величины нагрузки на индентор, направления приложения нагрузки и типа эвтектической структуры. Максимальное значение  $K_{Ic}$  (8,6 МПа·м<sup>1/2</sup>) и высокая  $HV$  (20,0 ГПа) зафиксированы для сплава со структурой стержневой эвтектики при приложении нагрузки на индентор 2 Н параллельно кристаллографической оси с  $\text{VB}_2$ . Однако этот сплав продемонстрировал резкое ухудшение микромеханических характеристик с увеличением нагрузки до 30 Н.

Наибольший эффект упрочнения при нагрузке как 2 Н, так и 30 Н, выражающийся в сочетании высоких  $HV$  (20,5 ГПа при 2 Н и 20,0 ГПа при 30 Н) и  $K_{Ic}$  (6,5 МПа·м<sup>1/2</sup> при 2 Н и 4,9 МПа·м<sup>1/2</sup> при 30 Н) был продемонстрирован сплавом со структурой эвтектики грубого конгломерата.

\*\*\*

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-73-10180.

## Библиографический список

1. **Paderno, Y. B.** Thermionic properties of  $\text{LaB}_6\text{-(Ti}_{0,6}\text{Zr}_{0,4})\text{B}_2$  material / *Y. B. Paderno, A. A. Taran, D. A. Voronovich* [et al.] // *Functional Materials*. — 2008. — Vol. 15, № 1. — P. 63.
2. **Taran, A.** Thermionic emission of  $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$  quasi binary eutectic alloy with different  $\text{ZrB}_2$  fibers orientation / *A. Taran, D. Voronovich, D. Oranskaya* [et al.] // *Functional materials*. — 2013. — Vol. 20, № 4. — P. 485–488. DOI: 10.15407/fm20.04.485.
3. **Yang, X.** Microstructure, mechanical and thermionic emission properties of a directionally solidified  $\text{LaB}_6\text{-VB}_2$  eutectic composite / *X. Yang, P. Wang, Z. Wang* [et al.] // *Materials & Design*. — 2017. — Vol. 133. — P. 299–306. DOI: 10.1016/j.matdes.2017.07.069.
4. **Berger, M. H.** Local investigation of the emissive properties of  $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$  eutectics / *M. H. Berger, T. C. Back, P. Soukiassian* [et al.] // *Journal of Materials Science*. — 2017. — Vol. 52, № 10. — P. 5537–5543. DOI: 10.1007/s10853-017-0816-0.
5. **Deng, H.** Crystallographic characterization and indentation mechanical properties of  $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$  directionally solidified eutectics / *H. Deng, E. C. Dickey, Y. Paderno* [et al.] // *Journal of materials science*. — 2004. — Vol. 39, № 19. — P. 5987–5994.
6. **Chen, C. M.** Characterization of  $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$  eutectic composite grown by the floating zone method / *C. M. Chen, L. T. Zhang, W. C. Zhou* // *Journal of crystal growth*. — 1998. — Vol. 191, № 4. — P. 873–878.
7. **Bogomol, I.** High-temperature strength of directionally reinforced  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$  composite / *I. Bogomol, T. Nishimura, O. Vasylyk* [et al.] // *J. Alloys Compds*. — 2010. — Vol. 505, № 1. — P. 130–134. DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.05.003.
8. **Volkova, H.** The influence of Ti addition on fracture toughness and failure of directionally solidified  $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$  eutectic composite with monocrystalline matrix / *H. Volkova, V. Filipov, Y. Podrezov* // *J. Eur. Ceram. Soc*. — 2014. — Vol. 34, № 14. — P. 3399–3405. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.03.018.
9. **Bogomol, I.** The bending strength temperature dependence of the directionally solidified eutectic  $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$  composite / *I. Bogomol, T. Nishimura, Y. Nesterenko* [et al.] // *J. Alloys Compds*. — 2011. — Vol. 509, № 20. — P. 6123–6129.
10. **Paderno, Y. B.** Manufacturing, structure and thermionic properties of lanthanum hexaboride based composite cathode materials / *Y. B. Paderno, A. A. Taran, E. K. Ostrovski* [et al.] // *Functional Materials*. — 2001. — Vol. 8, № 4. — P. 714–717.
11. **Taran, A.** Review of  $\text{LaB}_6$ , Re–W dispenser and  $\text{BaHfO}_3\text{-W}$  cathode development / *A. Taran, D. Voronovich, S. Plankovskyy, V. Paderno, V. Filipov* // *IEEE Transactions on electron devices*. — 2009. — Vol. 56, № 5. — P. 760–765.
12. **Ordan'yan, S. S.** Interaction in the  $\text{LaB}_6\text{-HfB}_2$  system / *S. S. Ordan'yan, Y. B. Paderno, I. K. Khoroshilova* [et al.] // *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. — 1984. — Vol. 23, № 2. — P. 157–159. DOI: 10.1007/BF00792275.
13. **Ordan'yan, S. S.** Interaction in the  $\text{LaB}_6\text{-CrB}_2$  system / *S. S. Ordan'yan, Y. B. Paderno, E. E. Nikolaeva* [et al.] // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. — 1984. — Vol. 23, № 5. — P. 387–389.
14. **Ordan'yan, S. S.** Phase relations in the  $\text{LaB}_6\text{-W}_2\text{B}_5$  system / *S. S. Ordan'yan, D. D. Nesmelov, S. V. Vikhman* // *Inorganic Materials*. — 2009. — Vol. 45, № 7. — P. 754–757. DOI: 10.1134/S0020168509070097.

15. **Loboda, P. I.** Phase relations in the  $\text{LaB}_6\text{-MoB}_2$  system / P. I. Loboda, G. P. Kysla, I. I. Bogomol [et al.] // Inorganic Materials. — 2009. — Vol. 45, № 3. — P. 246–249. DOI: 10.1134/S0020168509030042.

16. **Kysla, G.** Ceramic materials of the quasi-binary  $\text{LaB}_6\text{-MoB}_2$  system / G. Kysla, P. Loboda // Processing and Application of Ceramics. — 2007. — Vol. 1, № 1/2. — P. 19–22. DOI: 10.2298/PAC0702019K.

17. **Wang, Y.** Preparation, characterization and properties of  $\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.3}\text{Pr}_{0.1}\text{B}_6\text{-ZrB}_2$  directionally solidified eutectic grown via the optical floating zone technique / Y. Wang, X. Yang, S. Ning, Z. Wang, B. Xu, J. Zhang // J. Alloys Compds. — 2020. — Vol. 818. — Article № 152924.

18. **Gunjishima, I.** Characterization of directionally solidified  $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$  composites prepared by a floating zone method / I. Gunjishima, T. Akashi, T. Goto // Materials Transactions. — 2002. — Vol. 43, № 4. — P. 712–720.

19. **Chen, C. M.** Characterization of  $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$  eutectic composite grown by the floating zone method / C. M. Chen, L. T. Zhang, W. C. Zhou // Journal of crystal growth. — 1998. — Vol. 191, № 4. — P. 873–878.

20. **Bogomol, I.** Directionally solidified ceramic eutectics for high-temperature applications / I. Bogomol, P. Loboda

// MAX Phases and Ultra-High Temperature Ceramics for Extreme Environments. — 2013. — P. 303. DOI: 10.4018/978-1-4666-4066-5.ch010.

21. **Несмелов, Д. Д.** Кристаллизация эвтектических структур в системе  $\text{LaB}_6\text{-W}_2\text{B}_5\text{-NbB}_2$  / Д. Д. Несмелов, Е. С. Новоселов, С. В. Вихман // Физика и химия стекла. — 2022. — Т. 48, № 1. — С. 34–43. DOI: 10.31857/S0132665122010097.

22. **Орданьян, С. С.** О закономерностях взаимодействия в системах  $\text{LaB}_6\text{-Me}^{\text{IV-VI}}\text{B}_2$  / С. С. Орданьян // Неорганические материалы. — 1988. — Т. 24, № 2. — С. 235–238.

23. **Орданьян, С. С.** Взаимодействие в системах  $\text{LaB}_6\text{-Me}^{\text{V}}\text{B}_2$  / С. С. Орданьян, Е. Е. Николаева, Л. В. Козловский // Неорганические материалы. — 1984. — Т. 20, № 11. — С. 1821–1824.

24. **Beshta, S. V.** Phase relations in the  $\text{ZrO}_2\text{-FeO}$  system / S. V. Beshta, E. V. Krushinov, V. I. Al'myashev [et al.] // Russian journal of inorganic chemistry. — 2006. — Vol. 51, № 2. — P. 325–331. DOI: 10.1134/S0036023606020227.■

Получено 21.04.22

© Д. Д. Несмелов, Е. С. Новоселов, Д. П. Данилович, В. И. Альмяшев, 2022 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



## CERAMICS IN EUROPE 2022

Kraków 10<sup>th</sup>–14<sup>th</sup> July 2022

ICC9



## КЕРАМИКА В ЕВРОПЕ 2022

XVII конференция и выставка ECerS (ECerS XVII),  
9-я Международная керамическая конференция (ICC9)  
и конференция Electroceramics 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](http://www.ceramicsineurope2022.org)



К. т. н. **Н. Ю. Черкасова** (✉), **Р. И. Кузьмин**, **К. А. Антропова**,  
**Н. Ю. Бурхинова**  
ФГБОУ ВО «Новосибирский государственный технический  
университет», г. Новосибирск, Россия

УДК 666.3:546.62-31.022.66]:665.7.035.6

## РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СУСПЕНЗИЙ И СТРУКТУРА $Al_2O_3$ -CaO И $Al_2O_3$ -SrO КОМПОЗИТОВ

Приведены результаты исследований алюмооксидных суспензий, изготовленных с разным содержанием CaO и SrO. Зафиксировано повышение уровня pH с увеличением содержания оксидов кальция и стронция в алюмооксидных суспензиях. С увеличением содержания CaO от 0,45 до 2,25 мол. % и SrO от 0,42 до 2,14 мол. % в  $Al_2O_3$ -суспензиях наблюдается экспоненциальный рост динамической вязкости. В спеченных материалах, в суспензии которых вводили CaO и SrO, присутствуют рефлексные соединения  $CaAl_{12}O_{19}$  и  $SrAl_{12}O_{19}$  соответственно. Данные соединения имеют пластинчатое строение.

**Ключевые слова:** гексаалюминат кальция, гексаалюминат стронция, водные суспензии, pH.

**К**ерамика на основе субмикронного  $Al_2O_3$  применяется в разных областях промышленности, в частности для изготовления режущих инструментов, бронепластин, быстроизнашивающихся деталей и разных элементов конструкций [1–4]. Это обусловлено сочетанием термомеханических свойств, низкой плотностью и высокой коррозионной стойкостью по сравнению с твердыми металлами и суперсплавами. В то же время характерная для керамики хрупкость ограничивает ее применение как конструкционного материала, подвергающегося высоким нагрузкам [5]. По этой причине широкое распространение получают исследования, направленные на повышение трещиностойкости алюмооксидной керамики. Одним из перспективных направлений является формирование в спеченной керамике гексаалюминатов разного состава, к примеру гексаалюмината кальция [6, 7]. В различных литературных источниках показана эффективность применения гексаалюмината кальция и гексаалюмината стронция [8–10] для повышения трещиностойкости алюмооксидной керамики. С другой стороны, существует ряд технологических проблем, связанных с промежуточными этапами получения композиционных керамик. Так, введение любого дополнительного компонента в керамическую суспензию приводит к изменению ее pH и, соответственно, вязкости суспензии [11].

Это приводит к формированию агломератов в структуре спеченной керамики. Таким образом, актуальными являются работы, направленные на изучение зависимости изменения поведения алюмооксидных суспензий, содержащих разные добавки, приводящие к формированию гексаалюминатов в спеченных материалах. В данной работе проводили исследования алюмооксидной керамики с разным содержанием оксидов стронция и кальция.

В качестве исходного порошка использовали высокочистый субмикронный порошок  $\alpha-Al_2O_3$  марки CT 3000 SG (Almatis) со следующими характеристиками по данным производителя:  $D_{50} \approx 0,3$ – $0,6$  мкм,  $D_{90} \approx 2$ – $3$  мкм. В качестве дефлокулянта использовали раствор диаммония цитрата в количестве 1 % от массы порошка. Были подготовлены 50 %-ные водные суспензии. Использовали коммерческие порошки CaO и SrO в количестве из расчета формирования в спеченных материалах от 0 до 15 мас. % гексаалюминатов. Суспензии подготавливали путем диспергирования в шаровой мельнице в течение 24 ч. Использовали мелющие тела из оксида алюминия. Уровень pH суспензии оценивали измерительным устройством pH-150МИ, динамическую вязкость — визкозиметром Brookfield DV2TLV.

Из суспензий подготавливали гранулированные порошки, которые в дальнейшем прессовали при давлении 100 МПа и спекали в воздушной среде при 1520 °С с изотермической выдержкой 5 ч. Шлифы подготавливали по стандартной технологии с термическим травлением. Далее проводили структурные исследования на растровом электронном микроскопе Carl Zeiss Sigma.

Были подготовлены суспензии, содержащие различное количество SrO и CaO (табл. 1). Установлено, что с увеличением содержания доба-



Н. Ю. Черкасова  
E-mail: cherkasova.2013@corp.nstu.ru

Таблица 1. Количество вводимых добавок и уровень pH суспензий

Содержание CaO, мол. %	pH суспензий с CaO	Содержание SrO, мол. %	pH суспензий с SrO
0	6	0	6
0,45	8	0,42	6
0,91	9	0,86	8
1,36	9,5	1,28	9
1,80	10	1,71	9,5
2,25	11	2,14	10,5

вок наблюдается увеличение уровня pH. В алюмооксидных суспензиях, содержащих порошок SrO, уровень кислотности несколько ниже, чем у суспензий системы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO.

Установлено, что увеличение содержания добавок приводит к росту динамической вязко-

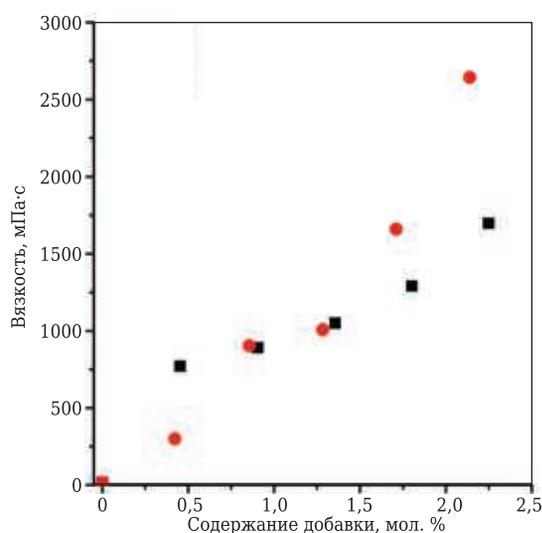


Рис. 1. Динамическая вязкость суспензий с добавкой CaO (■) и SrO (●)

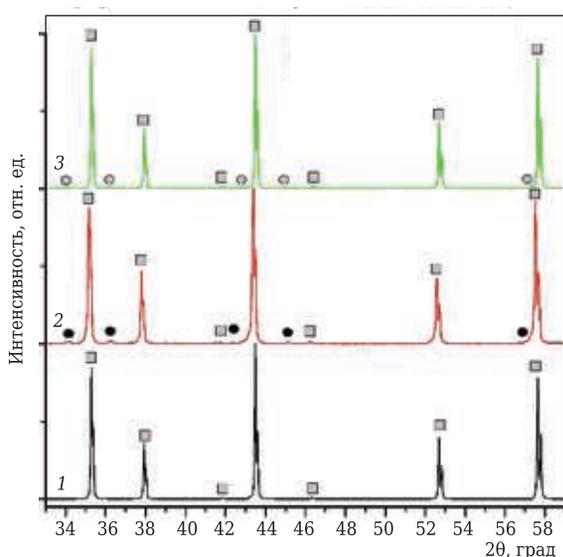


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы спеченных образцов: 1 — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2 — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + CaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>; 3 — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>; ■ — α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; ● — CaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>; ▲ — SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>

сти суспензий (рис. 1). Предположительно, отмеченный эффект связан с образованием и частичным растворением гидроксидов кальция и стронция при их реакции с водой. Данный процесс сопровождается экзотермическим тепловым эффектом. Сформированные OH-группы приводят к смещению pH суспензии в более щелочную область (от 6 до 11 и до 10,5) и, соответственно, к увеличению вязкости в объеме суспензий. Дальнейшее увеличение количества оксидов кальция и стронция приводит к экспоненциальному увеличению вязкости суспензий, что связано со значительным изменением pH.

Исследовали спеченные материалы алюмооксидной керамики без добавок. Также были проанализированы образцы композиционной керамики, в суспензию которой вводили CaO и SrO из расчета формирования в спеченном материале 3 мас. % гексаалюминатов, что соответствует 0,45 и 0,42 мол. % добавок соответственно. Установлено, что в материалах, в суспензии которых вводили CaO и SrO, присутствуют рефлексы соединений CaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> и SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> соответственно (рис. 2).

На рис. 3 показана структура исследуемых материалов. Кроме равноосных зерен оксида алюминия в композиционных материалах наблюдается присутствие пластин (см. рис. 3, б, в). Методом микрорентгеновского анализа на примере композита системы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO, в пластинах зафиксировано скопление Ca (см. рис. 3, г). Зафиксированные пластины представляют собой гексаалюминаты стронция и кальция [12]. Следует отметить, что в материале, содержащем CaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, присутствует большое количество пор, а вблизи пор наблюдается скопление пластин (см. рис. 3, в). При этом в материале, содержащем SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, наблюдаются более равномерное распределение пластин и меньшее количество пор. Вероятно, при спекании процессы разложения гидроксида кальция, образовавшегося при взаимодействии CaO с водой, привели к формированию дополнительной пористости.

На рис. 4 показаны гистограммы распределения размеров алюмооксидных зерен во всех исследуемых материалах. Зафиксировано снижение размеров зерен оксида алюминия при формировании в материалах гексаалюминатов стронция и кальция. Ca и Sr сегрегируют по границам Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-зерен, препятствуя их подвижности [13]. Схожие эффекты зафиксированы в работах [14, 15]. При этом более значимое снижение размеров зерен характерно для Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>-керамики. Кроме того, размеры сформировавшихся SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>-пластин значительно меньше CaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>-пластин (табл. 2). Более равномерное распределение SrO в алюмооксидной суспензии позволило сформировать более мелкозернистую структуру с равномерным распределением гексаалюмината стронция в материале и меньшим количеством пор.

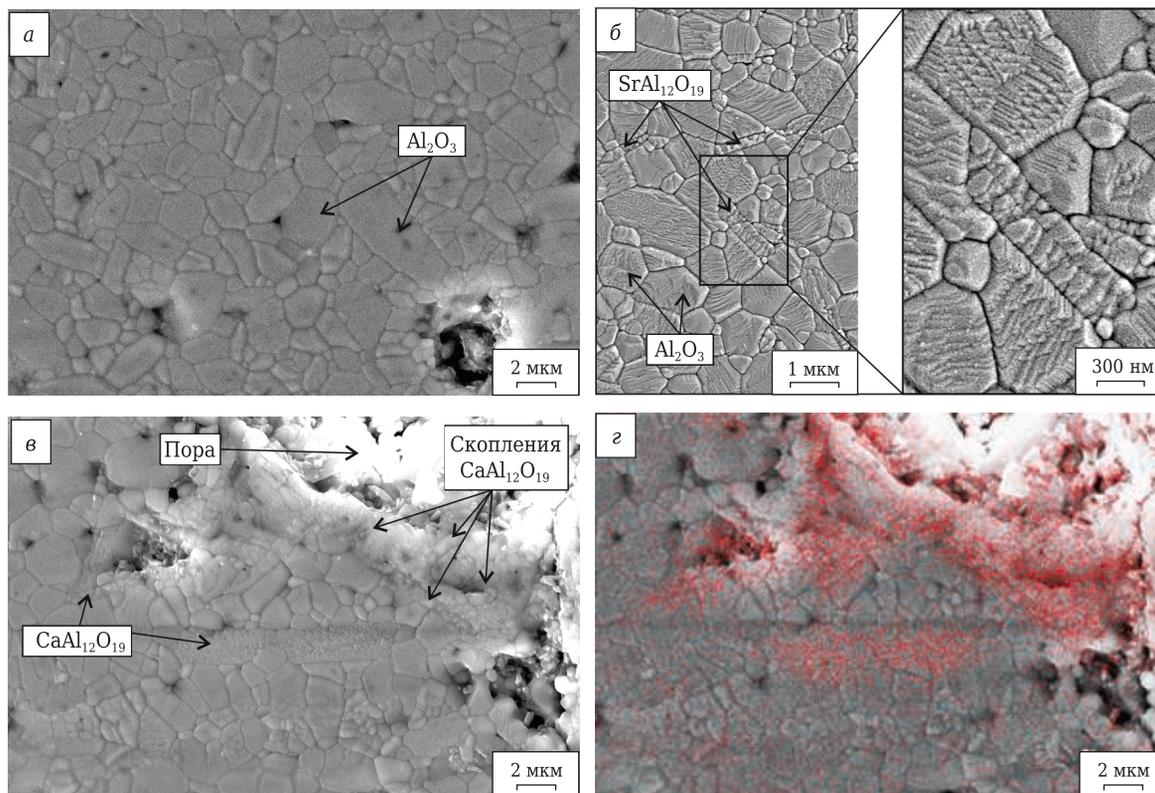


Рис. 3. Структура спеченной оксидной керамики без добавок (а), с 3 мас. %  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$  (б), с 3 мас. %  $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$  (в); г — результаты микрорентгеноспектрального анализа (наложение Ca)

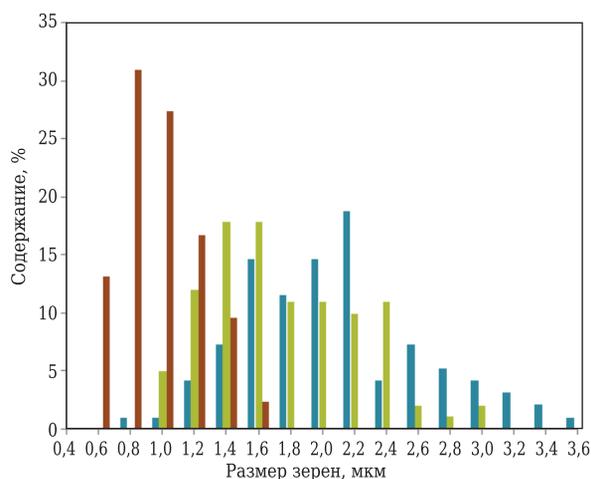


Рис. 4. Гистограммы распределения зерен по размерам: —  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; —  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ ; —  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SrAl}_{12}\text{O}_{19}$

Установлено, что увеличение содержания оксидов стронция и кальция приводит к росту pH и вязкости оксидных суспензий. При этом pH суспензии, содержащей CaO, выше, чем у суспензии с добавкой SrO. В спеченных керамических материалах зафиксировано формирование соединений гексаалюминатов кальция и стронция, имеющих пластинчатое строение. При этом гексаалюминат стронция распределен более равномерно в структуре материала, чем гексаалюминат кальция, что, вероятно, связано с бо-

Таблица 2. Геометрические параметры пластин гексаалюминатов

Параметр	$\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$	$\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$
Длина пластин, мкм	1,05	3,60
Ширина пластин, мкм	0,20	0,55
Соотношение сторон	5,25	6,55

лее низким уровнем pH суспензий и более низкой динамической вязкостью.

\*\*\*

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда, грант № 21-79-00306, <https://rscf.ru/project/21-79-00306/>. Исследования проведены на оборудовании ЦКП «Структура, механические и физические свойства материалов» НГТУ.

#### Библиографический список

1. Tuan, W. H. Mechanical properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  composites / W. H. Tuan, R. Z. Chen, T. C. Wang [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2002. — Vol. 22, № 16. — P. 2827–2833.
2. Burger, W. High strength and toughness alumina matrix composites by transformation toughening and «in situ» platelet reinforcement (ZPTA) — the new generation of bioceramics / W. Burger, H. G. Richter // Key Eng. Mater. Trans. Tech. Publications. — 2000. — Vol. 192–195. — P. 545–548.
3. Земцова, Е. Г. Формирование и механические свойства алюмоокислородной керамики на основе микро- и наночастиц оксида алюминия / Е. Г. Земцова, А. В. Монин, В. М. Смирнов [и др.] // Физическая мезомеханика. — 2014. — Т. 17, № 6. — С. 53–58.

4. **Мыльников, В. В.** Исследование влияния керамических материалов на работоспособность режущего инструмента / В. В. Мыльников, А. И. Пронин, Е. А. Чернышев // Труды НГТУ им. П. Е. Алексеева. — 2011. — Т. 1. — С. 227.
5. **Kruzic, J. J.** Crack blunting, crack bridging and resistance-curve fracture mechanics in dentin: effect of hydration / J. J. Kruzic, R. K. Nalla, J. H. Kinney, R. O. Ritchie // Biomaterials. Elsevier. — 2003. — Vol. 24, № 28. — P. 5209–5221.
6. **Podzorova, L. I.** Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based ceramic composites with a high brittle fracture resistance / L. I. Podzorova, A. A. Il'icheva, O. I. Pen'kova [et al.] // Inorganic Materials. — 2019. — Vol. 55, № 6. — P. 628–633.
7. **Podzorova, L. I.** Ceramic composites of the zirconium dioxide and aluminum oxide system including strontium hexaaluminate / L. I. Podzorova, A. A. Il'icheva, V. P. Sirotinkin [et al.] // Glass and Ceramics. — 2021. — Vol. 78, № 5. — P. 231–236.
8. **Cui, K.** Microstructure and mechanical properties of CaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> reinforced Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites / K. Cui, T. Fu, Y. Zhang [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2021. — Vol. 41, № 15. — P. 7935–7945.
9. **Li, J.** Structural studies of CaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, La<sub>2/3+6</sub>Al<sub>12-6</sub>O<sub>19</sub>, and CaAl<sub>10</sub>NiTiO<sub>19</sub> with the hibonite structure; indications of an unusual type of ferroelectricity / J. Li, E. A. Medina, J. K. Stalick [et al.] // Zeitschrift für Naturforschung B. — 2016. — Vol. 71, № 5. — P. 475–484.
10. **Черкасова, Н. Ю.** Влияние процентного содержания SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> на трещиностойкость алюмоциркониевой керамики / Н. Ю. Черкасова, А. А. Батаев, С. В. Веселов [et al.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2019. — Т. 4/5. — С. 18–23.
11. **Tsetsekou, A.** Optimization of the rheological properties of alumina slurries for ceramic processing applications. Part I: Slip-casting / A. Tsetsekou, C. Agrafiotis, A. Miliadis // J. Eur. Ceram. Soc. — 2001. — Vol. 21, № 3. — P. 363–373.
12. **Kuzmin, R. I.** Strontium hexaaluminate formation in alumina and alumina-zirconia matrixes / R. I. Kuzmin, N. Y. Cherkasova, A. A. Bataev [et al.] // Ceram. Int. — 2021. — Vol. 47, № 5. — P. 6854–6859.
13. **Altay, A.** Microstructural evolution of calcium-doped α-alumina / A. Altay, M. A. Gülgün // J. Am. Ceram. Soc. — 2003. — Vol. 86, № 4. — P. 623–629.
14. **Rani, D. A.** Effect of rare-earth dopants on mechanical properties of alumina / D. A. Rani, Y. Yoshizawa, K. Hirao, Y. Yamauchi // J. Am. Ceram. Soc. — 2004. — Vol. 87, № 2. — P. 289–292.
15. **Sktani, Z. D. I.** Effects of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition on microstructure development and physical properties of harder ZTA-CeO<sub>2</sub> composites with sustainable high fracture toughness / Z. D. I. Sktani, N. A. Rejab, A. F. Z. Rosli [et al.] // Journal of Rare Earths. — 2021. — Vol. 39, № 7. — P. 844–849. ■

Получено 26.04.22

© Н. Ю. Черкасова, Р. И. Кузьмин,  
К. А. Антропова, Н. Ю. Бурхинова, 2022 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



**МОСКОВСКИЙ  
ПОЛИТЕХ**

**Уважаемые коллеги!**

Направляю информацию по приглашению молодых ученых (постдоков) для работы по контракту в Московский Политехнический университет в рамках программы грантов имени П. Л. Капицы.

Первая волна программы будет осуществляться по трем стратегическим проектам, обозначенным в программе Приоритет 2030:

1. Адаптивная оптика (рук. направления: А. А. Скворцов, А. В. Кудряшов)
2. Водородная энергетика (рук. направления: С. В. Белуков, Д. А. Некрасов)
3. Доступный электромобиль (рук. направления: П. Итурралде, А. В. Келлер)

Краткая информация о программе грантов имени П. Л. Капицы (концепция утверждена 24 февраля 2022 г. на ученом совете):

- программа направлена на привлечение молодых постдоков из сторонних организаций.
- базовые требования к постдокам: возраст до 39 лет; h-index (Scopus) не менее 3; ученая степень — кандидат или доктор наук.

**Условия:**

- Реализация научных исследований по приоритетному направлению в рамках стратегического проекта
- Формирование и реализация проекта с обучением примерно десяти студентов в рамках дисциплины «Проектная деятельность»
- Публикация не менее трех статей Q2 (Scopus, WoS) в год, при этом одна статья Q1 учитывается как две статьи Q2
- Трудоустройство в университет по основному месту работы
- Срок действия контракта — 3 года

Финансирование постдоков — 150 тыс. руб / мес (заработная плата) + 500 тыс. / год (для покупки расходных материалов, оборудования или для возмещения командировочных расходов).

Общежитие может быть предоставлено по действующим тарифам университета, предоставление общежития обсуждается отдельно с заинтересованным кандидатом.

Если у Вас есть свои предложения по тематике проведения исследований, готовы их рассмотреть.

С уважением, Тарасовский Вадим Павлович  
(ФГБОУ ВО «Московский Политех»), научный руководитель научно-технологического центра «Перспективные керамические материалы и технология изделий из них», к. т. н., доцент, Лауреат Государственной Премии РФ в области науки и техники, Лауреат Премии имени А. Н. Косыгина, член редколлегии журнала «Новые огнеупоры».  
8(495)-276-32-72, 8(916)-401-75-23

Д. ф.-м. н. **Н. А. Дрокин**<sup>1</sup>, д. т. н. **В. С. Кийко**<sup>2</sup>, **А. И. Малкин**<sup>2</sup> (✉), **А. В. Павлов**<sup>3</sup>

<sup>1</sup> ФГБНУ «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук», г. Красноярск, Россия

<sup>2</sup> ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет», Екатеринбург, Россия

<sup>3</sup> ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

УДК 666.3:669.725-31:539.29

## ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЕЧЕННОЙ ПРИБЫВШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ КЕРАМИКИ $\text{BeO} + 30 \text{ мас. \% TiO}_2$

Методом импедансной спектроскопии в диапазоне частот 100 Гц – 100 МГц исследованы электрофизические свойства керамики на основе  $\text{BeO}$ , в состав которой вводились микро- и наночастицы  $\text{TiO}_2$ . С целью увеличения плотности и проводимости спекание исходных компонентов керамики проводили при максимально высоких температурах до 1660 °С с последующим отжигом в атмосфере водорода при 800 °С. При этом  $\text{TiO}_2$  сильно восстанавливался с образованием низших оксидов титана ( $\text{Ti}_3\text{O}_5$ ) и титана в металлическом состоянии. При взаимодействии с водородом образуется  $\text{TiH}_2$ . Впервые обнаружены примесные фазы в ( $\text{BeO} + \text{TiO}_2$ )-керамике, которые могут значительно изменять свойства ее объема и поверхности. Полученная керамика обладает высокой сквозной проводимостью, которая существенно увеличивается после дополнительного термоотжига в атмосфере водорода. Установлено, что энергия активации проводимости мало зависит от концентрации наночастиц  $\text{TiO}_2$  и значительно уменьшается в области низких температур. Методом построения эквивалентных электрических схем смоделировано прохождение активной и реактивной компонент тока через сложную внутреннюю структуру керамики.

**Ключевые слова:** ( $\text{BeO} + \text{TiO}_2$ )-керамика, электрофизические свойства, энергия активации электросопротивления, импедансная спектроскопия, диэлектрическая проницаемость, нанопорошок  $\text{TiO}_2$ .

### ВВЕДЕНИЕ

Обычно керамика рассматривается как высокопрочный и термостойкий материал, применяемый в быту и во многих областях промышленности. Механические и электрические свойства керамики в основном определяются структурой кристаллических фаз и стекловидными прослойками, которые связывают в единое целое всю совокупность кристаллитов. Во многих видах керамики электропроводность практически отсутствует, поэтому даже при очень высоких температурах их диэлектрические характеристики мало меняются и диэлектрические потери в широком диапазоне частот остаются неизменными. Однако в некоторых специальных видах керамики может возникать

заметная электропроводность из-за термически активированных перескоков ионов из одного равновесного положения в другое (ионная проводимость) [1, 2] в результате проводимости аморфных прослоек или из-за процессов обмена электронами между ионами с разной валентностью (прыжковая электронная проводимость) [3, 4]. С одной стороны, наличие проводимости ограничивает применение этой керамики в технике, однако искусственно создаваемая высокая проводимость открывает новые возможности использования такой керамики в качестве высокотемпературных нагревательных устройств для металлургической промышленности, при синтезе специальных кристаллов, а также для поглощения энергии СВЧ-поля большой мощности.

В настоящее время практический интерес представляет высокотемпературная керамика на основе  $\text{BeO}$ , в которой может создаваться высокая проводимость в результате внедрения в исходный состав керамики микро- и наночастиц  $\text{TiO}_2$  [5].

Электрофизические характеристики этой керамики формируются в процессе спекания



А. И. Малкин

E-mail: alexander.malkin@urfu.ru

в печах с графитовой футеровкой и при последующем высокотемпературном отжиге образцов в атмосфере углекислого газа или водорода. Вероятно, при высоких температурах восстановительной термообработки происходят увеличение дефицита кислорода и переход  $TiO_2$  к дефектной структуре  $TiO_{2-\delta}$  с образованием вакансий ки-слорода. Выдвигалось также предположение, что в процессе термоотжига происходит преобразование оксида титана в серию низших оксидов ( $Ti_nO_{2n-1}$ ) титана, между которыми в электрическом поле может активироваться проводимость прыжкового типа [4]. Возможно, наноструктурированные добавки  $TiO_2$  за счет высокой поверхностной проводимости наночастиц также могут способствовать увеличению проводимости ( $BeO + TiO_2$ )-керамики.

Обычно при спекании исходной бериллиевой керамики с добавками микрочастиц  $TiO_2$  температура не должна превышать 1530 °С, так как при более высоких температурах могут происходить рост кристаллитов и уменьшение прочности керамики [6]. Экспериментально установлено, что присутствие в составе керамики наночастиц  $TiO_2$  замедляет рост кристаллитов  $BeO$ , поэтому для повышения электрофизических и механических свойств керамики температуру спекания можно попытаться увеличить. Пробные испытания керамики, полученной при постепенном повышении температуры спекания, показали тенденцию к увеличению плотности до 3,21–3,33 г/см<sup>3</sup> [6].

Цели настоящей работы — синтез и проведение электрофизических исследований серии образцов бериллиевой керамики с добавкой микро- и нанопорошка  $TiO_2$ , полученной при максимально высокой температуре спекания (1660 °С).

**ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА**

Для проведения исследований электрофизических свойств бериллиевой керамики по методике [6] были синтезированы серии образцов в виде пластин размерами 12×9×1,5 мм с добавкой микро- и наночастиц  $TiO_2$  (табл. 1).

Ранее было исследовано влияние температуры спекания (в диапазоне 1490–1550 °С) керамики ( $BeO + 30$  мас. %  $TiO_2$ ) на ее электрофизические свойства. Использовали серийную керамику БТ-30 [6], в которую порошок  $TiO_2$  вводили в виде микропорошка в количе-

стве 30 мас. % без добавки наночастиц, температура ее спекания находилась в диапазоне 1530–1540 °С [6]. При достижении температуры спекания выше 1550 °С наблюдается рост микрокристаллов внутри керамики, вследствие чего происходит уменьшение механической прочности, проводимости, и т. п. Предполагалось, что температура спекания  $BeO$ -керамики с частичной добавкой наночастиц  $TiO_2$  будет ниже, чем у образцов только с микронным размером  $TiO_2$ . Методами импедансной спектроскопии установлено, что с повышением температуры спекания керамики от 1490 до 1550 °С наблюдаются уменьшение сопротивления, увеличение удельной проводимости и диэлектрической проницаемости. Было интересно повысить температуру спекания керамики и установить влияние спекания на электрофизические свойства ( $BeO + TiO_2$ )-керамики. Температура нагрева керамики повышалась до тех пор, пока не начался резкий рост микрокристаллов. Образцы получали в восстановительной среде (СО) в полном соответствии с технологией получения керамики БТ-30 [6]. Начиная от 1550 °С, температуру повышали на 10 °С после каждого спекания. По окончании каждого цикла проводили контроль плотности и оценивали средний размер микрокристаллов. Установлено, что плотность керамики с добавкой наночастиц достигает своего максимального значения при температуре спекания 1540–1560 °С, что соответствовало плотности 3,21–3,33 г/см<sup>3</sup>. С дальнейшим повышением температуры свыше 1560 °С плотность керамики практически не менялась. Вероятно, присутствие наночастиц  $TiO_2$  препятствует росту микрокристаллов, так как их размер в керамике практически мало менялся, оставаясь сравнительно невысоким (до 20 мкм). При достижении температуры спекания 1670–1700 °С керамика становится сильно пористой и значительно теряет механическую прочность. Образцы, исследованные в данной работе, спечены при максимальной температуре 1660 °С. При этом их плотность изменялась в диапазоне 3,21–3,33 г/см<sup>3</sup>.

Из полученных образцов были отобраны две серии. Одну серию спекали при максимально высокой температуре (1660 °С) в графитовом нагревателе в графитовой засыпке (т. е. в атмосфере СО), а вторую серию образцов после спекания дополнительно восстанавливали в атмосфере водорода при 800 °С. Так как проводимость керамики часто определяется несколькими механизмами, то исследование электрофизических свойств полученных образцов обычными электрометрическими методами может оказаться малопродуктивным. Диагностику электрофизических характеристик полученных образцов керамики проводили методом измерения электрического импеданса в диапазоне частот от 100 Гц до 100 МГц с использованием векторного анализатора це-

**Таблица 1. Состав добавок  $TiO_2$  в сериях синтезированных образцов на основе  $BeO$**

Серия образцов	Добавка $TiO_2$ , мас. %, при размере частиц	
	мкм	нм
1	29,9	0,1
2	29,5	0,5
3	29,0	1,0
4	28,5	1,5
5	28,0	2,0

пей E5061B (Agilent Technology). При таком методе измерений получаемые частотно-зависимые электрические характеристики могут дать более полное представление о процессах переноса зарядов, электронной поляризации и диэлектрических свойствах образцов, синтезированных в экстремальных условиях.

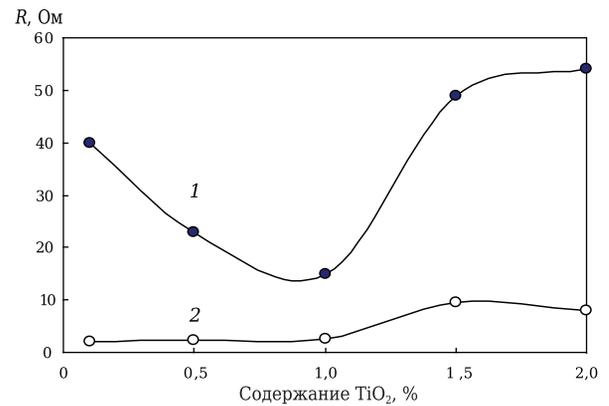
Подготовку образцов к измерениям проводили очисткой поверхности пластин и боковых граней от загрязнений сухой мелкоабразивной резинкой. На противоположные торцы пластин прикатывался тонкий слой индия, который исполнял роль металлических пластин конденсатора. Как показали предварительные измерения вольт-амперных характеристик на постоянном токе, именно индиевые электроды позволяли получить наименьшее переходное сопротивление (1–2 Ом) металлического контакта с образцом.

Методика измерений электрофизических характеристик образцов включает регистрацию частотных зависимостей модуля импеданса  $Z^*(\omega)$  и угла сдвига фазы  $j(\omega)$  между током и напряжением. Эти данные позволяют определить действительную  $Z'(\omega) = Z(\omega) \cdot \cos j(\omega)$  и мнимую  $Z''(\omega) = Z(\omega) \cdot \sin j(\omega)$  компоненты импеданса и рассчитать частотные зависимости электрического сопротивления, емкости образцов, а также определить дисперсию активной  $\sigma'(\omega)$  и реактивной  $\sigma''(\omega)$  удельной проводимости, действительную  $\epsilon'(\omega)$  и мнимую  $\epsilon''(\omega)$  компоненты диэлектрической проницаемости и другие электрофизические характеристики. Импедансные спектры образцов изучали также при пониженных температурах вплоть до температуры кипения жидкого азота  $-194^\circ\text{C}$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтезированные образцы керамики обладали относительно небольшим (от нескольких единиц до десятков Ом) сопротивлением при комнатной температуре. На рис. 1 показаны результаты измерений обычного сквозного сопротивления образцов керамики, измеренного на постоянном (или на переменном  $f = 100$  Гц) токе при комнатной температуре в зависимости от концентрации наночастиц  $\text{TiO}_2$  (0,1–2,0 мас. %).

Исходное сквозное сопротивление образцов керамики после высокотемпературного спекания с ростом концентрации порошка наноксид титана немонотонно меняется в пределах от 10 до 50 Ом (см. рис. 1, кривая 1). Минимальное сопротивление  $R \approx 12$  Ом соответствует керамике с добавкой 1 мас. % наноксид титана. После дополнительного отжига образцов в атмосфере водорода сопротивление всех образцов керамики существенно уменьшилось до нескольких Ом (см. рис. 1, кривая 2). Такое малое сопротивление керамики при комнатной температуре является уникальным и может быть весьма полезным не

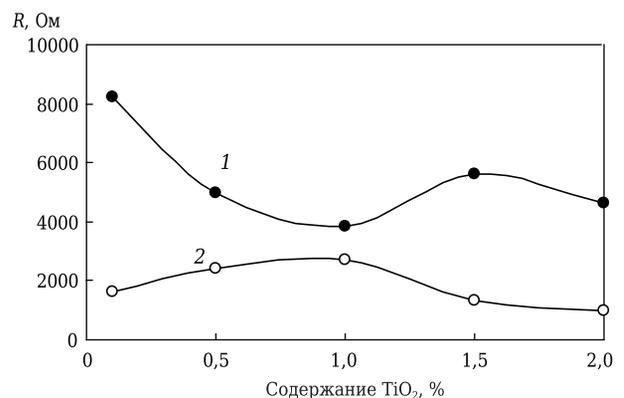


**Рис. 1.** Статическое сопротивление  $R$  керамики при комнатной температуре в зависимости от содержания нанопорошка  $\text{TiO}_2$  до отжига (1) и после отжига (2) в среде водорода

только для многих практических целей, но и для улучшения поглотительной способности ВЧ-мощности. Однако такое низкое сопротивление образцов, особенно после отжига в водороде, препятствует измерению частотных зависимостей реактивных компонент импеданса из-за наличия даже небольшого сопротивления контактов и индуктивных элементов измерительной ячейки. В связи с этим большинство измерений импедансных спектров проводили при пониженных температурах вплоть до  $-194^\circ\text{C}$ , приводящих к увеличению внутреннего сопротивления керамики.

На рис. 2 показаны измеренные при температуре жидкого азота зависимости сквозного электрического сопротивления образцов керамики как после спекания, так и после термоотжига в атмосфере водорода.

Сопротивление керамики существенно увеличилось, однако немонотонный характер поведения сопротивления образцов в зависимости от количества наночастиц  $\text{TiO}_2$  в их составе в общих чертах сохранился. Отжиг в атмосфере водорода, как и на предыдущем графике, также понижает омическое сопротивление образцов.



**Рис. 2.** Статическое сопротивление  $R$  керамики при  $-194^\circ\text{C}$  в зависимости от содержания нанопорошка  $\text{TiO}_2$  до отжига (1) и после отжига (2) в водороде

На рис. 3 показаны суммированные результаты измерений логарифма сопротивления образцов керамики с разной (0,1–2,0 мас. %) концентрацией добавок  $\text{TiO}_2$  в зависимости от обратной температуры.

Экспериментальные точки имеют некоторый разброс, но в целом их совокупность подчиняется двум линейным зависимостям (см. рис. 3, а), одна из которых соответствует высокотемпературной энергии активации  $E_{a1} = 0,065$  эВ, а вторая — низкотемпературной энергии активации  $E_{a1} = 0,025$  эВ.

Энергии активации электросопротивления у необожженных образцов керамики  $\text{BeO} + (0,1\text{--}2,0 \text{ мас. \% TiO}_2)$  с разным содержанием  $\text{TiO}_2$  незначительно различаются (табл. 2). Это свидетельствует о схожем механизме электрофизических процессов, протекающих в керамике, слабо

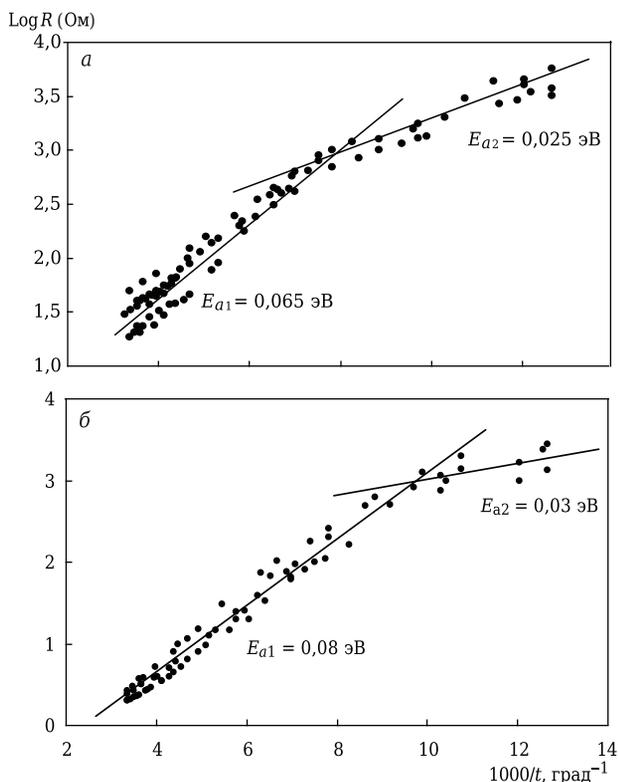
зависящих от разной концентрации микро- и нанопорошка в керамике  $\text{BeO}$ .

Высокотемпературная энергия активации отожженных в водороде образцов керамики даже немного увеличилась до  $E_{a1} = 0,08$  эВ, а в области низких температур почти не изменилась ( $E_{a2} = 0,03$  эВ, см. рис. 3, б).

Электрическое сопротивление образцов зависит от их термического отжига в атмосфере водорода, но активационный механизм их проводимости фактически идентичен. Следует отметить, что полученные в данном эксперименте значения энергии активации близки по величине к энергии активации для керамики ( $E_{a1} = 0,095$  эВ и  $E_{a2} = 0,024$  эВ), в которую вводили лишь микрокристаллическую добавку  $\text{TiO}_2$  в количестве 30 мас. % [6]. При таком большом количестве вводимого в состав керамики  $\text{TiO}_2$  электронная зонная структура керамики в целом может существенно измениться. Диоксид титана принадлежит к классу оксидов переходных металлов и имеет несколько модификаций. В данном случае это рутил, который обладает тетрагональной кристаллической структурой. Валентная зона  $\text{TiO}_2$  образована внешними  $d$ -электронами кислорода, а дно зоны проводимости преимущественно формируется возбужденными ионами титана [7]. Особое значение для электронных свойств  $\text{TiO}_2$  именно рутильной модификации имеет наличие частично восстановленного  $\text{Ti}^{3+}$ , уровень которого расположен примерно на 0,2 эВ ниже дна зоны проводимости [8]. Возможно, именно этот энергетический уровень и выступает в качестве донора [9] в электронной зонной структуре керамики, приводя к электронному типу проводимости и к энергиям активации  $E_{a1} = 0,06 \div 0,08$  эВ (см. рис. 3), которые близки по величине к этому донорному уровню. При снижении температуры активация носителей зарядов в зону проводимости уменьшается ( $E_{a2} \approx 0,025 \div 0,03$  эВ), поэтому низкотемпературная проводимость керамики может быть связана уже с прыжковой проводимостью или с туннелированием электронов непосредственно по донорным состояниям этого уровня  $\text{TiO}_2$ .

Для более детального анализа процессов электрической поляризации и поведения активной и реактивной компоненты проводимости в качестве примера рассмотрим результаты измерения модуля импеданса и фазы образца с содержанием нанопорошка  $\text{TiO}_2$  (0,1 мас. %) при  $-194$  °С (рис. 4).

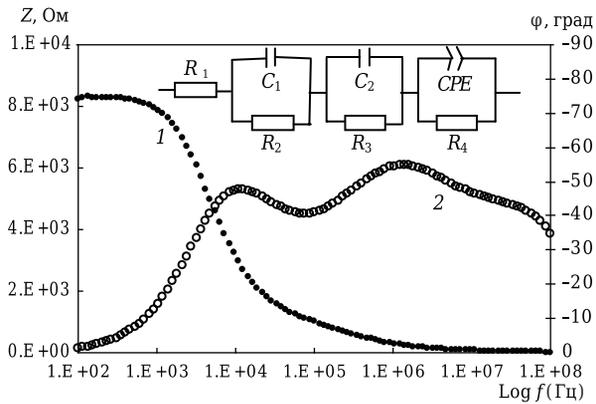
На низких частотах модуль импеданса увеличился до  $Z \approx 8,2$  кОм и с ростом частоты до  $f = 100$  МГц монотонно снизился до 200 Ом (см. рис. 4, кривая 1). Частотная зависимость угла сдвига фазы между током и напряжением  $j$  показывает более сложный ход кривой 2, на которой отчетливо выявляются два или даже три релаксационных максимума (см. рис. 4, кривая 2).



**Рис. 3.** Температурная зависимость электрического сопротивления и энергия активации серии образцов керамики, не подвергнутых отжигу в среде водорода (а) и после отжига в водороде (б)

**Таблица 2. Энергия активации электросопротивления образцов керамики  $\text{BeO}$  с разным содержанием добавок нанопорошка  $\text{TiO}_2$ , эВ**

Добавка $\text{TiO}_2$ , мас. %	До отжига		После отжига	
	$E_{a1}$	$E_{a2}$	$E_{a1}$	$E_{a2}$
0,1	0,064	0,026	0,080	0,020
0,5	0,060	0,020	0,100	0,042
1,0	0,080	0,023	0,074	0,043
1,5	0,060	0,030	0,089	0,021
2,0	0,061	0,026	0,064	0,028



**Рис. 4.** Частотная зависимость модуля импеданса  $Z$  (1) и фазы  $\varphi$  (2) при  $t = -194$  °C образцов керамики с содержанием 0,1 мас. % нанопорошка  $\text{TiO}_2$  после термообработки в водороде

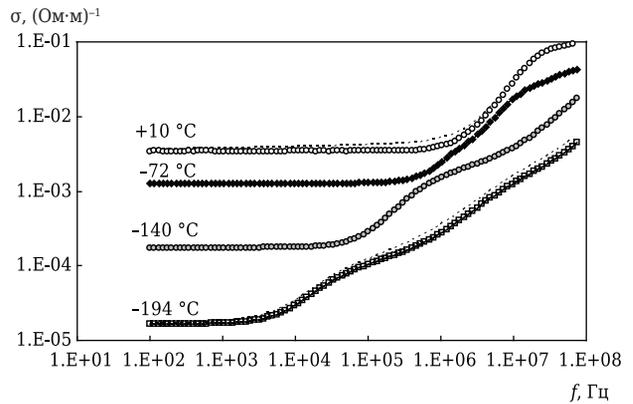
Важно, что фазовый угол не поднимается выше  $-60$  град, что можно объяснить возрастанием с частотой и активной составляющей проводимости. Такое поведение импеданса и фазы можно сопоставить с эквивалентной электрической схемой, показанной на этом рисунке. Схема включает входное электрическое сопротивление  $R_1 = 12,6$  Ом, которое увеличилось практически на порядок при этой температуре. Первые два звена схемы с номиналами  $C_1 = 6,54$  Ф,  $R_2 = 6,8$  кОм,  $C_2 = 0,337$  Ф,  $R_3 = 16$  Ом моделируют низкочастотную зависимость импеданса и фазы. В области высоких частот расплывчатый максимум можно сопоставить с сопротивлением  $R_4 = 1,3$  кОм и параллельно включенным специальным электрохимическим элементом  $CPE$ . Этот элемент в данном случае можно трактовать как частотно-зависимую емкость. Эта емкость может возникать в результате накопления электрических зарядов у электродов и их диффузии в действующий полупериод электрического поля. Импеданс элемента  $CPE$  записывается в виде [10]:

$$Z_{CPE}(\omega) = A(j\omega)^\alpha, \quad (1)$$

где  $\omega$  — угловая частота;  $A$  — коэффициент, имеющий для данного образца зерна размерность усредненной емкости,  $A = 4,26 \cdot 10^{-8}$ ;  $\alpha$  — величина, характеризующая степень однородности распределения электрических зарядов по объему образца,  $\alpha = 0,72$ .

Отклонение фазы данного образца от  $-90$  град на высоких частотах (рис. 5) фактически свидетельствует о наличии в образце повышенной активной проводимости, которая возрастает с ростом частоты.

При  $+10$  °C в области низких частот 100 Гц статическое значение проводимости составляет величину  $s = 3,4 \cdot 10^{-3}$  (Ом·м) $^{-1}$ , но при увеличении частоты  $f > 1$  МГц проводимость быстро возрастает до  $0,1$  (Ом·м) $^{-1}$ . Подобные зависимо-



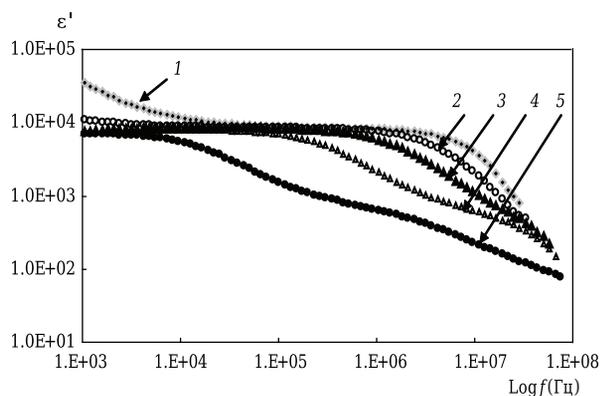
**Рис. 5.** Частотная зависимость активной компоненты проводимости  $\sigma'(f)$  при указанных температурах образцов керамики с содержанием 0,1 мас. % нанопорошка  $\text{TiO}_2$ . Пунктирной линией показаны результаты численной аппроксимации проводимости

сти наблюдаются и при понижении температуры, причем при  $-194$  °C удельная проводимость возрастает от  $1,7 \cdot 10^{-5}$  до  $4,4 \cdot 10^{-3}$  (Ом·м) $^{-1}$  уже начиная с частоты  $f > 3$  кГц. Электрический ток в неоднородных по структуре материалах представляет достаточно сложное физическое явление, которое происходит на фоне смещения электрических зарядов. Сложности обычно возникают в условиях, когда носители зарядов в электрическом поле неоднородно распределяются по объему материала, создавая локальные области накопления электрических зарядов. Обычно накопление зарядов происходит у поверхности электродов или вблизи внутренних неоднородных по проводимости структур. В этом случае частотная зависимость удельной проводимости с возрастанием частоты обычно соответствует следующему выражению:

$$\sigma(\omega) \approx (\omega)^n. \quad (2)$$

Если  $n > 1$ , наблюдается релаксационный механизм возрастания проводимости, природа которого связана с отставанием по фазе смещения электрических зарядов из положения равновесия с ростом частоты электрического поля. В случае, если  $n < 1$ , можно предполагать существование прыжкового механизма переноса зарядов [11]. На рис. 5 пунктирными линиями обозначена проведенная аппроксимация спектров при двух температурах ( $+10$  и  $-194$  °C). Показатель степени оказался меньше единицы и равен  $0,2$  и  $0,62$ , что говорит в пользу прыжкового механизма проводимости. Это косвенно подтверждает сделанное выше предположение, что в области низких температур может преобладать прыжковая проводимость по донорным состояниям титана.

На рис. 6 показаны температурные зависимости действительной компоненты диэлектрической проницаемости, полученные при разных температурах.



**Рис. 6.** Частотная зависимость действительной компоненты диэлектрической проницаемости образцов керамики с содержанием 0,1 мас. % нанопорошка  $\text{TiO}_2$  при  $-30$  (1),  $-70$  (2),  $-100$  (3),  $-140$  (4) и  $-196$  °C (5)

При относительно высокой температуре (см. рис. 6, кривая 1) на низких частотах диэлектрическая проницаемость достигает гигантских значений  $\epsilon' = 2,8 \cdot 10^5$  и даже на высоких частотах  $f \sim 100$  МГц имеет величину  $\epsilon' \approx 800$ . Такие высокие значения следует рассматривать как эффективные, которые характеризуют степень неравномерности распределения внутреннего и внешнего (на поверхности керамики) электрического поля в образцах. Причиной искажения внутреннего электрического поля может являться существование в объеме керамики случайного макроскопического распределения проводящих и изолирующих областей, на границах которых могут скапливаться электрические заряды. На низких частотах может происходить блокирование зарядов в области металлических контактов с образцов. Процесс восстановления ( $\text{BeO} + 30$  мас. %  $\text{TiO}_2$ )-керамики в газовых средах  $\text{CO}$  или  $\text{H}_2$  проводили при повышенных температурах. Сильно восстановленный  $\text{TiO}_2$ , вероятно, может приводить к возникновению низшего оксида титана  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ . Некоторая часть  $\text{TiO}_2$  может восстанавливаться до металлического состояния. Металлический титан взаимодействует с водородом с образованием  $\text{TiH}_2$ , который может влиять на электрофизические свойства поверхности ( $\text{BeO} + 30$  мас. %  $\text{TiO}_2$ )-керамики. В структуре керамики (внутри керамических зерен и на их поверхностях) присутствуют примесные включения, характерные для фаз тетрагональной  $\text{TiH}_2$  и орторомбической  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  сингоний, содержание которых изменяется в зависимости от концентрации  $\text{TiO}_2$  в образцах и степени их восстановления в атмосферах  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ . Параметры кристаллической решетки, идентифицированные на поверхности ( $\text{BeO} + \text{TiO}_2$ )-керамики, соответствуют  $\text{TiH}_2$  ( $a = 3,21205 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,29326 \text{ \AA}$ ). Кроме  $\text{TiH}_2$  в керамике обнаружена фаза сильно восстановленного  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  с параметрами кристаллической решетки  $a = 3,76166 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,52443 \text{ \AA}$  и  $c = 3,76166 \text{ \AA}$ . Электрофизические свойства

примесных фаз не изучены, но они могут оказывать значительное влияние на электрофизические характеристики ( $\text{BeO} + \text{TiO}_2$ )-керамики, значительно изменяя ее объем и свойства поверхности. При этом на низких частотах может происходить блокирование зарядов в области металлических контактов с образцом. При возрастании частоты процессы смещения зарядов в электрическом поле становятся более однородными и диэлектрические характеристики приближаются к реальным значениям. Например, величина диэлектрической проницаемости при  $-194$  °C (см. рис. 6, кривая 5) на высоких частотах снижается до значений  $\epsilon' \approx 78-80$ , но, как следует из рис. 5, активная составляющая проводимости с ростом частоты продолжает нарастать, и именно это приводит к наблюдаемому в экспериментах сильному поглощению ВЧ-поля.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом импедансной спектроскопии в диапазоне частот 100 Гц – 100 МГц исследованы электрофизические свойства керамики на основе  $\text{BeO}$ , в состав которой в количестве 30 мас. % вводились микро- и наночастицы  $\text{TiO}_2$ . Спекание образцов керамики проводили при высоких температурах (1550–1660 °C) с последующим отжигом половины образцов в атмосфере водорода. При этом  $\text{TiO}_2$  сильно восстанавливался с образованием низших оксидов титана (в большей части  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ ). При взаимодействии с водородом образуется также  $\text{TiH}_2$ . Впервые обнаруженные примесные фазы могут оказывать значительное влияние на электрофизические характеристики ( $\text{BeO} + \text{TiO}_2$ )-керамики, значительно изменяя свойства ее объема и поверхности. Установлено, что полученная керамика обладает высокой сквозной проводимостью, которая существенно увеличивается после дополнительного термоотжига в атмосфере водорода. Вычислена энергия активации проводимости, которая мало зависит от концентрации наночастиц  $\text{TiO}_2$ , но значительно уменьшается в области низких температур.

### Библиографический список

1. **Markov, A.** Structural features, nonstoichiometry and high-temperature transport in  $\text{SrFe}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-6}$  / A. Markov, O. Savinskaya, M. V. Patrakeev [et al.] // Journal of Solid State Chemistry. — 2009. — Vol. 182. — P. 799–806.
2. **Глинчук, М. Д.** Особенности ионной проводимости кислорода в оксидной нанокерамике / М. Д. Глинчук, П. И. Бьков, Б. Хилчер // ФТТ. — 2006. — Т. 48, № 11.
3. **Солодуха, А. М.** Особенности прыжковой проводимости в висмутсодержащей оксидной слоистой керамике / А. М. Солодуха, З. А. Либерман // ФТТ. — 2001. — Т. 43, № 11.
4. **Ang, C.** Effect of annealing on dielectric behavior and conduction transport of Bi doped  $\text{SrTiO}_3$  / C. Ang, Z. Yu //

Appl. Phys. Lett. American Institute of Physics. — 2006. — Vol. 88, № 16. — P. 162902.

5. **Kiiko, V. S.** Microstructure and electric conductivity of composite (BeO + TiO<sub>2</sub>)-ceramics / V. S. Kiiko, M. A. Gorbunova, Yu. N. Makurin [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2007. — Vol. 48, № 6. — P. 429–434.

**Кийко, В. С.** Микроструктура и электропроводность композиционной (BeO + TiO<sub>2</sub>)-керамики / В. С. Кийко, М. А. Горбунова, Ю. Н. Макурин [и др.] // Новые огнеупоры. — 2007. — № 11. — С. 68–74

6. **Drokin, N. A.** BT-30 ceramic electrophysical properties / N. A. Drokin, V. S. Kiiko, A. V. Pavlov [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2020. — Vol. 61, № 3. — P. 341–348.

**Дрокин, Н. А.** Электрофизические свойства керамики БТ-30 / Н. А. Дрокин, В. С. Кийко, А. В. Павлов [и др.] // Новые огнеупоры. — 2020. — № 6. — С. 56–63.

7. **Landmann, M.** The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO<sub>2</sub> / M. Landmann, E. Rauls, W. G. Schmidt // J. Phys.: Condens. Matter. — 2012. — Vol. 24, № 19. — Article № 195503.

8. **Thompson, T.** Surface science studies of the photoactivation of TiO<sub>2</sub> — new photochemical processes / T. Thompson, J. Yates // Chemical Reviews. — 2006. — Vol. 106. — P. 4428–4453.

9. **Tang, H.** Electrical and optical properties of TiO<sub>2</sub> anatase thin films / H. Tang, K. Prasad, R. Sanjines [et al.] // Journal of Applied Physics. American Institute of Physics. — 1994. — Vol. 75, № 4. — P. 2042–2047.

10. **Букун, Н. Г.** Импеданс твердоэлектrolитных систем (обзор) / Н. Г. Букун, А. Е. Укше // Электрохимия. — 2009. — Т. 45, № 1. — С. 13–27.

11. **Солодуха, А. М.** Диэлектрическая релаксация в твердом растворе титаната бария-стронция / А. М. Солодуха, Г. С. Григорян // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Физика. Математика. — 2010. — № 1. — С. 51–54. ■

Получено 06.04.22

© Н. А. Дрокин, В. С. Кийко, А. И. Малкин, А. В. Павлов, 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 **Тесна**.



### Секторы выставки:

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

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

УДК 666.774:628.4.038

## ВЛИЯНИЕ АЛЮМОСОДЕРЖАЩЕГО ШЛАКА НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ПОРИСТОСТЬ КИСЛОТОУПОРОВ

С использованием шлака от выплавки безуглеродистого феррохрома с повышенным содержанием огнеупорных оксидов ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  57,8 мас. %,  $\text{CaO}$  14,9 мас. %,  $\text{MgO}$  12,7 мас. % и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  5,6 мас. %) при обжиге в интервале 1250–1300 °С получены кислотоупорные изделия с высокими физико-механическими и химическими показателями. Установлено, что введение в состав керамических масс шлака от выплавки безуглеродистого феррохрома способствует образованию высокоогнеупорных минералов (корунда, оксида хрома, бонита, майенита, магнезиальной шпинели) и увеличению содержания муллита, а также снижает открытую пористость и тем самым упрочняет изделия.

**Ключевые слова:** кислотоупоры, шлак, безуглеродистый феррохром, небогащенная каолиновая глина.

### ВВЕДЕНИЕ

Кислотоупорные материалы изготавливают в виде изделий нормальных размеров, плиток и труб. Установлено [1], что в керамической промышленности замена кислотоупорного кирпича кислотоупорной плиткой позволит снизить расход сырья в 2,5 раза, а массу футеровки почти в 3 раза. Кроме того, кислотоупорные плитки лучше подвергаются термообработке; сокращаются сроки их сушки и обжига. Поэтому исследования, приведенные в настоящей статье, проводили на кислотоупорных плитках. Кроме того, предлагаемая статья является продолжением статьи [2], касающейся использования высокоглиноземистых шламов в производстве кислотоупорных материалов. В статье [2] приведены исследования влияния высокоглиноземистых шламов на технические показатели (физико-механические, химические) и фазовый состав кислотоупоров, а в настоящей статье — аналогичные исследования влияния высокоглиноземистых шлаков.

В настоящее время существует более пяти определений шлака. В общем случае шлак в металлургии — это отход производства металла после очистки от остатков ценных компонентов, отправленный в отвал. Практически такие шла-

ки до второй половины XX в. не представляли практического интереса и утилизировались. Активно применять металлургические шлаки в строительстве, сельскохозяйственной отрасли, при прокладке дорожных сетей и т. д. начали в XXI в. Для керамических материалов наиболее интересны алюмосиликатные шлаки, имеющие многокомпонентную структуру, но у таких шлаков затруднительно определить точную температуру плавления.

Технологов металлургического производства в первую очередь интересует температура перехода шлака в жидкое состояние из твердого. У алюмосиликатного шлака определить температуру, которая бы отвечала одновременно затвердеванию и плавлению, невозможно из-за его сложного состава, длительного процесса кристаллизации в широком интервале температур [3, 4]. Кроме того, шлаки сложного состава даже при температурах выше эвтектики могут быть вязкими настолько, что их можно считать «твердыми», так как они не обладают текучестью. Нельзя определить жидкоподвижность шлака сложного состава по температуре кристаллизации, так как при этой температуре (а возможно, и при более низкой) шлак может быть подвижным несмотря на то, что в нем содержится твердая фаза. Поэтому из-за этой неопределенности можно считать температурой плавления шлака именно ту, при которой изотропная аморфная масса приобретает анизотропное кристаллическое состояние [3–5].

Цели работы: 1 — получение высококачественных кислотоупоров на основе небо-



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

гашенной каолиновой глины и шлака от выплавки безуглеродистого феррохрома, содержащего повышенное количество огнеупорных оксидов ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  57,8 %,  $\text{CaO}$  14,9 %,  $\text{MgO}$  12,7 % и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  5,6 %); 2 — оценка влияния шлака от выплавки безуглеродистого феррохрома на физико-механические показатели, фазовый состав и пористость кислотоупоров (при использовании методики предыдущих исследований [2]).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Сырьевые материалы.** Для получения кислотоупорной плитки, как и в статье [2], использовали чапаевскую каолиновую глину и шамот из нее, а вместо шлама (отработанный катализатор ИМ-2201, который использовался в виде шлама) — шлак от выплавки безуглеродистого феррохрома. Усредненные оксидный и поэлементный химический составы шлака от выплавки безуглеродистого феррохрома приведены ниже:

Оксид.....	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{R}_2\text{O}^*$
Массовое содержание оксида, %.....	5,9	57,8	0,8	14,9	12,7	5,6	2,3

\*  $\text{R}_2\text{O} = \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ .

Элемент.....	C	O	Na	Mg	Al	Si	Cr	K	Ca	Fe
Содержание элемента, мас. %.....	–	48,3	0,9	6,4	27,4	3,7	3,6	0,6	8,4	0,7

Минеральный состав и микроструктура шлака показаны на рис. 1 и 2. Химические и минеральные составы, технологические свойства, огнеупорность, пластичность, гранулометрический состав каолиновой глины и шамота из нее описаны в статье [2] и поэтому в настоящей статье не приводятся.

Химический, минеральный и гранулометрический составы, а также характеристики каолиновой глины и шамота из нее описаны в статье [2].

**Шлак от выплавки безуглеродистого феррохрома.** Имеет плотную порфиоровую структуру с вкраплениями магнезиальной

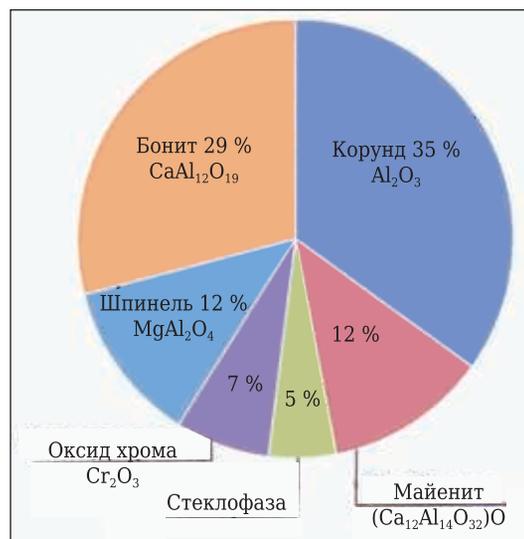


Рис. 1. Минеральный состав шлака от выплавки безуглеродистого феррохрома

шпинели. Фракционный состав шлака приведен ниже:

Фракция, мм...	> 0,063	0,063–0,01	0,01–0,005	0,005–0,001	< 0,0001
Содержание фракции, %.....	10,84	24,41	25,49	12,88	26,38

Минеральный состав шлака состоит в основном из корунда, майенита, бонита, шпинели, оксида хрома и незначительного количества стеклофазы. Как видно из рис. 2, основными минералами шлака являются корунд и бонит (соответственно 35 и 29 %), что в сумме составляет 64 %. Повышенное содержание в шлаке корунда значительно увеличивает прочность кислотоупора. Показано [6–8], что  $\text{Al}_2\text{O}_3$  чаще всего присутствует в керамических материалах в виде  $\alpha$ -модификации, которая является высокотемпературным аналогом природного корунда. Все минералы являются огнеупорными (температура плавления выше  $1550\text{ }^\circ\text{C}$ , огнеупорность каолиновой глины  $1520\text{--}1550\text{ }^\circ\text{C}$  [2]), поэтому очевидно, что и кислотоупорная плитка также будет огнеупорной. Исследуемый шлак имеет высокие термические показатели: его температура размягче-

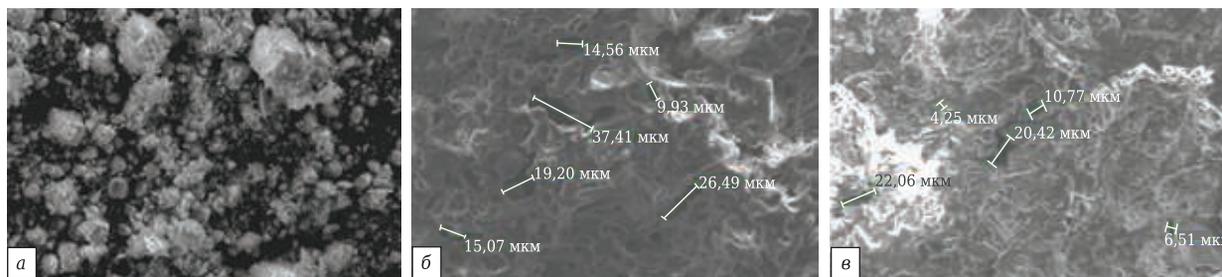


Рис. 2. Микроструктура шлака от выплавки безуглеродистого феррохрома (а) и образцов составов № 2 (б) и 3 (в): а, в —  $\times 500$ ; б —  $\times 550$

ния 1400–1450 °С, разрушения 1500–1550 °С, плавления 1620–1650 °С.

**Получение кислотоупорных плиток.** Кислотоупорные и термокислотоупорные плитки (ГОСТ 961–89 «Плитки кислотоупорные и термокислотоупорные») подразделяются на пять марок в зависимости от их назначения (КШ — кислотоупорные шамотные, КФ — кислотоупорные фарфоровые, ТКШ — термокислотоупорные шамотные, ТКД — термокислотоупорные дунитовые, КС — кислотоупорные плитки сухого прессования). Исследования, представленные в настоящей работе, проводили для получения кислотоупорных плиток марок КШ и ТКШ.

Керамическую массу (шихту) готовили из составов, приведенных в табл. 1, пластическим способом при влажности 22–24 % (составы 1–2, как и в предыдущей работе [2], взяты для сравнения). Формовали плитки типа ПК-1 (размерами 100×100×20 мм), которые высушивали до остаточной влажности 5 % и обжигали при 1250 и 1300 °С. В табл. 2 приведены технические показатели кислотоупорных плиток, обожженных при 1250 и 1300 °С.

Таблица 1. Составы керамических масс

Компонент	Содержание компонента, мас. %, в массе состава		
	1	2	3
Необогащенная каолиновая глина	100	60	60
Шамот из обожженной каолиновой глины	–	40	–
Шлак от выплавки безуглеродистого феррохрома	–	–	40
Показатели керамической массы:			
пластичность шихты	13	8	8
длительность сушки кирпича, ч	68	42	42
усадка высушенного кирпича, %	5,8	4,8	4,8

**ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ**

Предыдущие исследования [2] показали, что из необогащенной каолиновой глины Чапаевского месторождения, содержащей менее 18 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, невозможно получить кислотоупорные плитки, соответствующие требованиям стандарта по физико-механическим и химическим показателям даже при температуре обжига 1300 °С. Введение в керамическую массу оптимального

количества шамота (40 %, см. табл. 1) позволяет получить кислотоупорные плитки, соответствующие требованиям стандарта по физико-механическим показателям при температуре обжига 1300 °С. Под оптимальным содержанием отощителя в настоящей работе, как и в предыдущей [2], понимается такое количество, при котором число пластичности керамической массы (шихты) снижается от 13 до 8 (см. табл. 1), так как при меньшем числе пластичности шихты на изделиях при формовании появляются трещины. Использование оптимального количества (40 %) шлака от выплавки безуглеродистого феррохрома в производстве кислотоупорных материалов позволяет получить изделия с высокими техническими (физико-механическими и химическими) показателями уже при температуре обжига 1250 °С (см. табл. 2).

Ранее [2] было показано, что при 1300 °С в образцах составов 1 и 2 на дифрактограмме порошка основные интенсивные линии принадлежат муллиту, кристобалиту и кварцу; другие минералы, способствующие улучшению технических показателей кислотоупоров (корунд, магнезиальная шпинель и др.), не образуются. Введение в состав 3 шлака от выплавки безуглеродистого феррохрома способствует появлению на дифрактограмме кроме муллита и кристобалита новых минералов (рис. 3): корунда, бонита, оксида хрома, майенита (12CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), а также алюмомагнезиальной шпинели (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Следует отметить, что фазы с недостаточной окристаллизо-

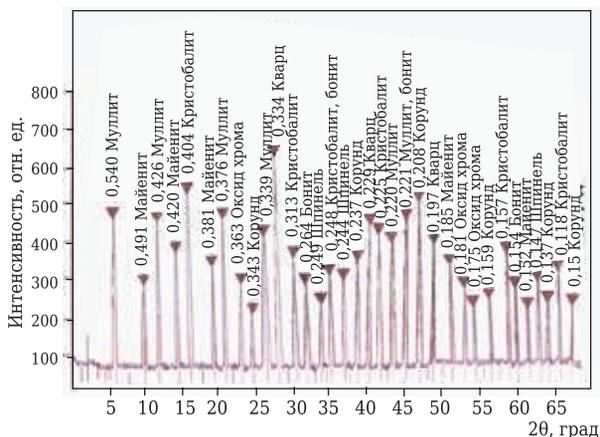


Рис. 3. Дифрактограмма образца состава 3

Таблица 2. Физико-механические показатели кислотоупорных плиток состава 3

Показатель	Температура обжига, °С		ГОСТ 961–89 «Плитки кислотоупорные и термокислотоупорные» Марка КШ (кислотоупорные шамотные)
	1250	1300	
Водопоглощение, %	4,2	3,0	Менее 5,0
Кислотостойкость, %	98,9	99,3	Не менее 98,0
Предел прочности, МПа:			
	при сжатии	72,8	73,5
при статическом изгибе	43,4	48,4	Не менее 25
Морозостойкость, циклы	62	71	Не менее 20
Термостойкость, теплосмены	8	9	Не менее 5

ванностью, идентификация которых может быть неоднозначной, на дифрактограмме не показаны.

*Корунд* отличается высокой химической стойкостью по отношению к кислотам и щелочным реагентам [5, 9, 10]. Введение в составы керамических масс шлака от выплавки безуглеродистого феррохрома, содержащего 5,6 % оксида хрома, способствует появлению на дифрактограмме  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (сесквиоксид, эсколаит). Оксид хрома имеет высокую огнеупорность (2435 °C) и твердость по шкале Мооса (8,5), ненамного уступающая корунду.

*Шлак от выплавки безуглеродистого феррохрома* способствует появлению на дифрактограмме (см. рис. 3) алюмомагнезиальной шпинели ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ), которая является единственным стехиометрическим соединением в системе  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ; остальные материалы, получаемые на основе оксида магния и глинозема, являются твердыми растворами этих оксидов друг в друге [11, 12]. При этом все полученные соединения могут различаться по своим физическим свойствам, но все они называются шпинельными материалами.

*Алюмомагнезиальная шпинель* с температурой плавления 2135 °C и твердостью по шкале Мооса 7,5–8 является перспективным огнеупорным материалом, используемым в тепловых агрегатах как в самостоятельном виде, так и в виде добавки при изготовлении магнезиальных огнеупоров.

Образовавшийся в составе 3 *бонит* (см. рис. 3) является новым материалом, который целесообразно использовать в производстве огнеупоров и кислотоупоров [13]. Показано [13], что при практическом применении бонита нужно учитывать такие показатели, как устойчивость к расплаву алюминия, стойкость в атмосфере монооксида углерода, а также термомеханические свойства (теплопроводность и микротвердость). Содержание бонита в огнеупорных материалах в качестве наполнителя может составлять от 45 до 85 %, так как он сам является огнеупорным и прочным (температура плавления 1850 °C, твердость по шкале Мооса 6,5–7).

*Майенит*, образовавшийся в составе 3 (см. рис. 3), у многих исследователей вызывает определенный интерес, так как является огнеупорным материалом (температура плавления 1850 °C, твердость по шкале Мооса 6,0–6,5), обладает кислородно-ионной проводимостью, каталитической активностью и поглощает воду, которая обуславливает возможность протонной проводимости [14, 15]. Химическую формулу майенита можно представить как  $(\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32})\text{O}$ , где в скобках представлен жесткий каркас решетки, а кислород за скобками — подвижный. Этот минерал известен также как  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  на диаграмме состояния  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Исследования пористости в образцах составов 2 и 3 показали, что более плотным материалом являются образцы состава 3 (см. рис. 2, б, в). Причем размер максимальных пор в образцах состава 2 (см. рис. 2, б) более 37 мкм, а максимальный размер пор в образцах состава 3 не превышает 21 мкм (см. рис. 2, в). Результаты исследований [16–18] показали, что в керамических материалах чаще всего встречаются поры трех типов: щелевидные, изометрические и поры овальной формы, что подтверждают результаты, полученные и в настоящей работе (см. рис. 2, б, в). Изометрические поры встречаются в обоих образцах составов 2 и 3 в виде каналов (см. рис. 2, б, в).

Наличие пор, а следовательно, и неоднородности материала неблагоприятно сказывается на свойствах керамических изделий, причем вредное влияние на механическую прочность вытянутых (щелевидных) пор оценивается приблизительно в 5 раз больше, чем округлых [18]. Таких пор больше в образцах состава 2 (см. рис. 2, б). Кроме того, присутствие щелевидных пор предполагает неполное завершение процессов спекания [16–18].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлено, что использование оптимального количества (40 %) шлака от выплавки безуглеродистого феррохрома в производстве кислотоупорных материалов позволяет получить изделия с высокими техническими показателями уже при температуре обжига 1250 °C.

2. Введение в состав керамических масс оптимального количества шлака от выплавки безуглеродистого феррохрома способствует появлению на дифрактограмме, кроме муллита и кристобалита, новых минералов: корунда, бонита ( $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ ), оксида хрома, майенита ( $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и магнезиальной шпинели ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ), которые значительно улучшают технические показатели кислотоупоров.

3. Исследования пористости в образцах составов, содержащих шамот (состав 2) и шлак от выплавки безуглеродистого феррохрома (состав 3), показали, что более плотным материалом являются образцы состава 3 (см. рис. 2, б, в). Причем размер максимальных пор в образцах состава 2 (см. рис. 2, б) более 37 мкм, а максимальный размер пор в образцах состава 3 не превышает 21 мкм (см. рис. 2, в).

4. Наиболее вредное влияние на механическую прочность оказывают вытянутые поры (щелевидные), которые снижают прочность приблизительно в 5 раз больше, чем округлые. Таких пор больше в образцах состава 2, чем в образцах состава 3. Кроме того, присутствие щелевидных пор предполагает неполное завершение процессов спекания.

**Библиографический список**

1. **Гаприндашвили, Г. П.** Кислотоупорные керамические материалы с применением промышленных отходов / Г. П. Гаприндашвили, М. К. Кекеладзе // Стекло и керамика. — 1988. — № 1. — С. 21–23.

2. **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.

3. **Гусева, Ю. О.** Формирование шлаков металлургического передела и основные направления их применения / Ю. О. Гусева, Т. С. Сычева, О. С. Моторина [и др.] // Теория и технология металлургического производства. — 2013. — № 1. — С. 59–62.

4. **Абдрахимова, Е. С.** Физико-химические процессы при обжиге кислотоупоров / Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов. — СПб. : Недра, 2003. — 273 с.

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

6. **Беглов, Д. А.** Изучение влияния состава шихты на свойства плотных шамотных огнеупоров / Д. А. Беглов, Я. Н. Пытак, И. А. Остапенко, О. М. Андрусенко // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. — 2011. — № 6. — С. 34–38.

7. **Рыщенко А. С.** Муллитокорундовые огнеупоры на основе синтезированного высокоглиноземистого шамота / А. С. Рыщенко, Т. Д. Рыщенко, Я. Н. Пытак // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. — 2011. — № 6. — С. 64–68.

8. **Астапова, Е. С.** Влияние изотермического отжига на механические свойства и микроструктуру высокоглиноземистой керамики / Е. С. Астапова, Е. А. Ванина, И. А. Голубева // Физика и химия обработки материалов. — 2007. — № 3. — С. 28–32.

9. **Pletnev, P. M.** Mullite-corundum materials based on mullite binder resistant to high-temperature deformation / P. M. Pletnev, V. M. Pogrebkov, V. I. Vereshchagin, D. S. Tyul'kin // Refract. Ind. Ceram. — 2018. — Vol. 58, № 6. — P. 618–625.

**Плетнев, П. М.** Муллитокорундовые материалы на основе муллитовой связки, стойкие к высокотемпературным деформациям / П. М. Плетнев, В. М. По-

гребков, В. И. Верецагин, Д. С. Тюлькин // Новые огнеупоры. — 2017. — № 11. — С. 36–43.

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

11. **Kashcheev, I. D.** Spinel production / I. D. Kashcheev, K. G. Zemlyanoi / Refract. Ind. Ceram. — 2017. — Vol. 58, № 2. — P. 162–168.

**Кащеев, И. Д.** Производство шпинели / И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной // Новые огнеупоры. — 2017. — № 3. — С. 127–133.

12. **Князева, С. С.** Строение и физико-химические свойства сложных оксидов со структурой шпинели: дис. канд. хим. наук / Князева С. С. — Нижний Новгород, 2015. — 125 с.

13. **Бюхель, Г.** Бонит — новый сырьевой материал, предлагающий новые возможности в производстве огнеупоров / Г. Бюхель, А. Бур, Р. Гириш, Р. Рэчел // Новые огнеупоры. — 2006. — № 7. — С. 66–72.

14. **Толкачева, А. С.** Получение плотной керамики однофазного майенита (Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>32</sub>) / А. С. Толкачева, С. Н. Шкерин, С. В. Плаксин [и др.] // Журнал прикладной химии. — 2011. — Т. 84, № 6. — С. 881–886.

15. **Толкачева, А. С.** Фазовый переход в майените Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub> / А. С. Толкачева, С. Н. Шкерин, И. В. Корзун [и др.] // Журнал неорганической химии. — 2012. — Т. 57, № 7. — С. 1089–1093.

16. **Абдрахимова, Е. С.** Химические, фазовые составы и структура пористости плинфы Белой башни (Греция) возрастом более 450 лет / Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов // Стекло и керамика. — 2019. — № 4. — С. 40–43.

17. **Абдрахимова, Е. С.** Исследование структуры пористости керамического материала крепостной стены Жироны (Испания) / Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов // Стекло и керамика. — 2020. — № 7. — С. 42–46.

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

Получено 20.02.22  
© Е. С. Абдрахимова, 2022 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

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

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

УДК 666.3:546.28\*171]:621.914.22

## ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ПОКРЫТИЙ AlN И TiN ДЛЯ УПРАВЛЕНИЯ НАПРЯЖЕННЫМ СОСТОЯНИЕМ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiC-КЕРАМИКИ ПРИ КОМБИНИРОВАННОМ НАГРУЖЕНИИ

Изучены особенности влияния покрытий AlN и TiN на напряженно-деформированное состояние структурных элементов Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiC-керамики, формирующих ее поверхностный слой, под действием комбинированной нагрузки. 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:** Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiC-керамика, поверхностный слой (ПС), покрытия AlN и TiN, комбинированная нагрузка, напряженно-деформированное состояние, интенсивность напряжений.

### ВВЕДЕНИЕ

Основополагающим трендом в развитии наукоемких отраслей промышленности является прогресс на основе использования новых функциональных материалов. Этот тренд для разработчиков высокотемпературных установок и режущих инструментов для современной металлообработки означает потребность в керамических материалах, превосходящих тугоплавкие сплавы по высокотемпературным свойствам и способных обеспечить более высокий режим эксплуатации [1]. Этим требованиям в наибольшей степени удовлетворяет Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiC-керамика, условия эксплуатации изделий из которой характеризуются сочетанием экстремально высоких тепловых и силовых нагрузок [2]. Постоянный поиск оптимального состава керамики [3–7], технологических процессов подготовки порошков и смесей [8–11], спекания заготовок [12–13], алмазной и лазерной обработки [14–17] и нанесения функциональных покрытий [18–21] позволяет создавать нитридную керамику с повышенной прочностью и трещиностойкостью [22–25]. Результаты этих экспериментальных исследований раскрывают

потенциал нитридной керамики и расширяют область применения изделий из нее. Общую картину перспектив применения нитридной керамики дополняют результаты компьютерного моделирования напряженно-деформированного состояния ее поверхностного слоя (ПС) под действием разных нагрузок [26–28].

Цель работы — определить пригодность покрытий AlN и TiN для управления напряженным состоянием ПС Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiC-керамики при комбинированном нагружении для разработки рекомендаций по формированию состава и структуры функционального ПС на деталях и режущих инструментах из Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiC-керамики. Настоящая статья является продолжением предыдущих статей [29, 30].

### МЕТОДИКА ЧИСЛЕННЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Численные эксперименты выполнены в автоматизированной системе термочисленных расчетов KS-SL v.1.0 с использованием расчетной схемы и метода контрольных точек (КТ) [29, 31]. Исследовали характер изменения интенсивности напряжений  $\sigma_i$  в ПС Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiC-керамики двух систем. Первая система: Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (3 — зерно радиусом 3 мкм) – Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (МФ — межзеренная фаза толщиной 0,06 мкм) – Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (М — матрица), вторая система: TiC-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. На поверхности Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiC-керамики этих систем присутствовало покрытие AlN и TiN толщиной 2 мкм [29, 30]. ПС нагружали комбинированной нагрузкой, состоящей из сосредоточенной силы  $F = 0,02$  Н,



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

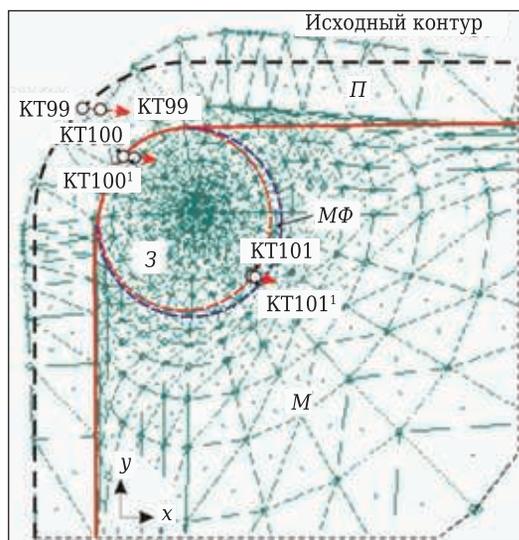
$\beta = 45^\circ$ , распределенной силы  $P = 5 \cdot 10^8$  Па и теплового потока  $Q = 9 \cdot 10^8$  Вт/м<sup>2</sup>; коэффициент теплоотдачи в окружающую среду  $h = 1 \cdot 10^5$  Вт/(м<sup>2</sup>·град).

ПС Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiC-керамики с покрытием сформирован поверхностями структурных элементов: поверхностью зерна, примыкающей к межзеренной фазе (поверхность C1 — КТ1–КТ18); поверхностью межзеренной фазы, примыкающей к зерну (C2 — КТ19–КТ34); поверхностью межзеренной фазы, примыкающей к матрице (C3 — КТ35–КТ50); поверхностью матрицы, примыкающей к межзеренной фазе (C4 — КТ51–КТ66); поверхностями зерна, межзеренной фазы и матрицы, примыкающими к слою покрытия (C5 — КТ67–КТ82), и поверхностью слоя покрытия, примыкающей к зерну, межзеренной фазе и матрице (C6 — КТ83–КТ98).

Для анализа деформации ПС оценивали горизонтальные  $u$  и вертикальные  $v$  перемещения КТ99, КТ100 и КТ101, которые располагались в поверхностях C6, C5 и C4. По результатам расчетов определяли статистические характеристики для  $\sigma_i$ : наименьшие  $\sigma_{\min}$ , наибольшие  $\sigma_{\max}$  и средние  $\sigma_{\text{ср}}$ ,  $\Delta\sigma_i$  — диапазон изменения  $\sigma_i$ , медиану  $M_e$  для  $\sigma_i$ , стандартное отклонение  $s$  для  $\sigma_i$  в каждой поверхности. Значимость покрытий AlN и TiN для контролируемой трансформации напряженного состояния ПС Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiC-керамики под действием комбинированной нагрузки оценивали коэффициентами  $K_1$ – $K_6$ , которые относятся к статистическим характеристикам  $\sigma_{\min}$ ,  $\sigma_{\max}$ ,  $\Delta\sigma_i$ ,  $M_e$ ,  $\sigma_{\text{ср}}$  и  $s$  соответственно. Порядок расчета коэффициентов  $K_1$ – $K_6$  приведен в статье [29].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Схема деформации ПС Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiC-керамики с покрытием под действием комбинированной на-



**Рис. 1.** Схема деформации ПС керамики системы Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> с покрытием AlN под действием комбинированной нагрузки

грузки, типичная для обеих систем и покрытий, показана на рис. 1. Видно, что точка приложения сосредоточенной силы КТ99 вдавливается с наибольшим перемещением относительно исходного контура и перемещается по стрелке в КТ99'. Причем горизонтальные перемещения являются преобладающими. По мере удаления от точки приложения сосредоточенной силы значения перемещений уменьшаются, а траектория перемещений практически не изменяется. Точка КТ100 перемещается в КТ100', а точка КТ101 имеет наименьшие перемещения, как наиболее удаленная от точки приложения сосредоточенной силы. Результаты расчетов  $u$  и  $v$  КТ99–КТ101 для керамики разных систем и с покрытиями различаются. Степень деформации ПС керамики системы TiC-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ниже, чем у керамики системы Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Установлено, что в ПС керамики системы Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> с покрытием AlN значения  $u$  и  $v$  при перемещении КТ99 в положение КТ99' составляют 0,022 и -0,0099 мкм, при перемещении КТ100 в положение КТ100' 0,018 и -0,0054 мкм, при перемещении КТ101 в положение КТ101' 0,0066 и -0,0025 мкм соответственно. В ПС керамики той же системы с покрытием TiN значения  $u$  и  $v$  при аналогичных перемещениях составляют 0,015 и -0,0047 мкм, 0,014 и -0,0047 мкм, 0,0061 и -0,0024 мкм соответственно.

В ПС керамики системы TiC-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> с покрытием AlN значения  $u$  и  $v$  при аналогичных перемещениях составляют 0,013 и -0,0012 мкм, 0,0065 и 0,0041 мкм, 0,0075 и -0,0038 мкм соответственно. В ПС керамики той же системы с покрытием TiN значения  $u$  и  $v$  при аналогичных перемещениях составляют 0,0097 и 0,0004 мкм, 0,0064 и 0,0013 мкм, 0,0071 и -0,0037 мкм соответственно.

Установлено, что поля  $\sigma_i$ , сформировавшиеся в ПС керамики систем Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и TiC-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> с покрытиями AlN и TiN под действием комбинированной нагрузки, характеризуются наибольшими значениями в малых локальных объемах покрытия, границы керамика-покрытие и зерна керамики. В качестве примера на рис. 2 показано поле  $\sigma_i$  в ПС керамики системы TiC-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> с покрытием AlN. Наибольшие значения  $\sigma_i$  (1389 МПа) фиксируются в области покрытия между КТ99 и КТ100, на границе и в локальном объеме левого верхнего сектора зерна.

Характер изменения  $\sigma_i$  в поверхностях C1–C6 ПС керамики системы Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> с покрытиями AlN и TiN под действием комбинированной нагрузки показан на рис. 3. Видно, что во всех поверхностях покрытие не оказывает значимого влияния на форму кривых, но изменяет значения  $\sigma_i$ . Следует отметить отсутствие существенных различий форм кривых для поверхностей C1–C4. Кривые для этих поверхностей ха-

рактируются одинаковым расположением КТ с минимальными и максимальными значениями  $\sigma_i$  (см. рис. 3, а–е). Наименьшие значения  $\sigma_i$  в поверхностях С1–С4 фиксировали в центральной части кривых, наибольшие значения  $\sigma_i$  — на левом периферийном участке. Для поверхности С5 изменения  $\sigma_i$  описываются кривыми ломаной формы с наибольшими (пиковыми) значениями  $\sigma_i$  в центральной части (см. рис. 3, д). Для поверхности С6 изменения  $\sigma_i$  описываются кривыми ломаной формы с наибольшими значениями  $\sigma_i$  в центральной и правой периферийной части (см. рис. 3, е).

В поверхности С1 наименьшие  $\sigma_i$  фиксируются в КТ12 и КТ10, а наибольшие — в КТ2 (см. рис. 3, а), в поверхности С2 наименьшие  $\sigma_i$  фиксируются в КТ26, а наибольшие — в КТ19 (см. рис. 3, б), в поверхности С3 наименьшие  $\sigma_i$  фиксируются в КТ44, а наибольшие — в КТ35 (см. рис. 3, в), в поверхности С4 наименьшие  $\sigma_i$  фиксируются в КТ61 и КТ62, а наибольшие — в

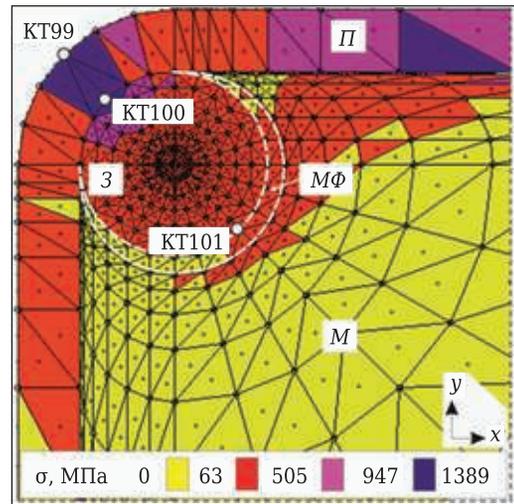


Рис. 2. Поле  $\sigma_i$  в ПС керамики системы TiC–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> с покрытием AlN под действием комбинированной нагрузки

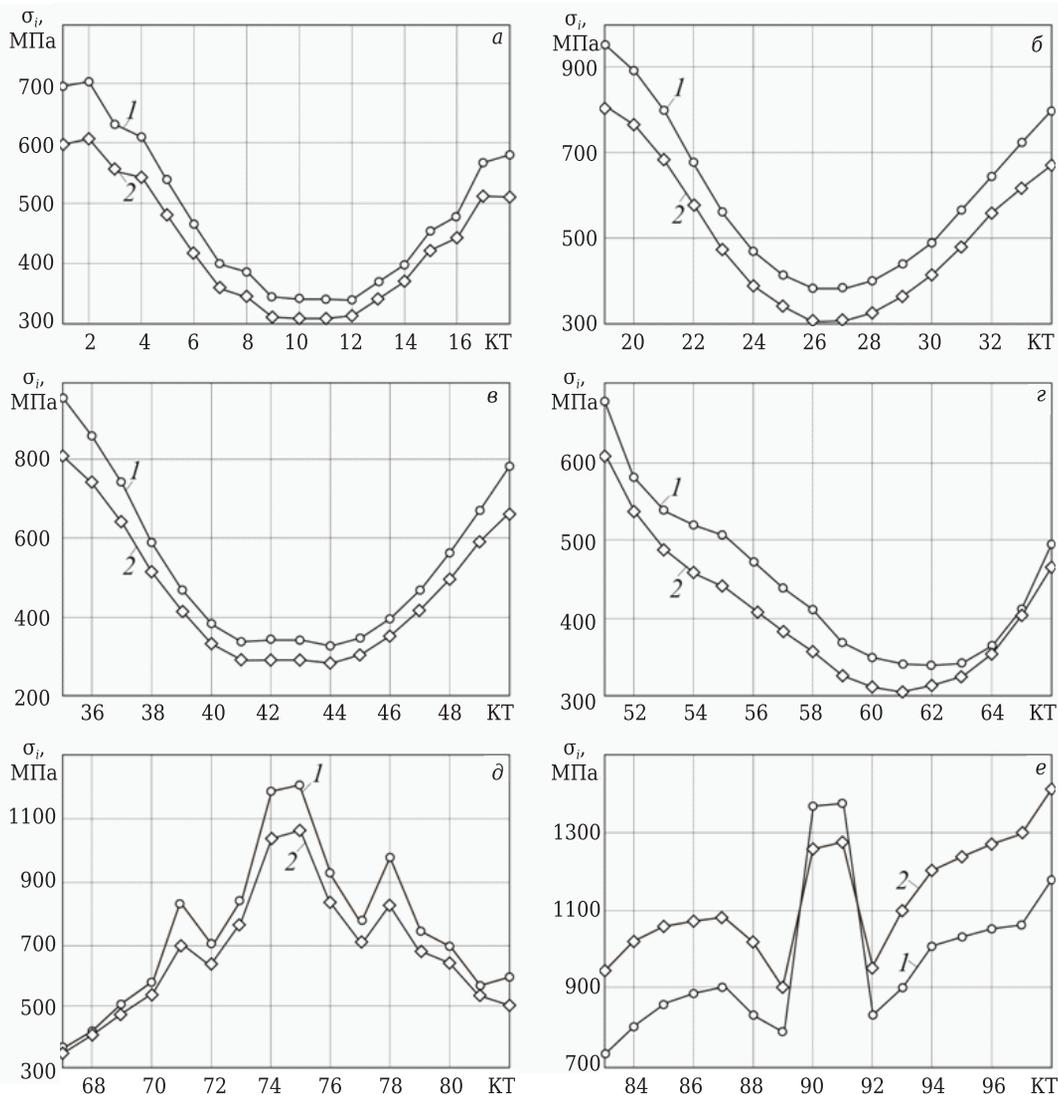


Рис. 3. Характер изменения  $\sigma_i$  в поверхностях С1 (а), С2 (б), С3 (в), С4 (г), С5 (д) и С6 (е) керамики системы Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> с покрытием AlN (1) и TiN (2) под действием комбинированной нагрузки

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 покрытием  $\text{AlN}$  /  $\text{TiN}$ \*

Поверхность	$\sigma_{\text{мин}}$ , МПа	$\sigma_{\text{макс}}$ , МПа	$\Delta\sigma_i$ , МПа	$M_e$ , МПа	$\sigma_{\text{ср}}$ , МПа	$s$
C1	349/314	701/612	352/298	466,5/424,5	484,8/434,2	121,7/103,5
C2	379/312	950/797	571/485	557/478,5	597,1/505	188,2/160,5
C3	328/284	958/810	630/526	475/420	538,8/466,8	208,2/176,8
C4	344/305	676/613	332/308	426/392	448,3/404,9	98,4/90,5
C5	379/350	1202/1052	823/705	719/648	747,5/662,3	241,2/201,5
C6	743/906	1379/1405	636/499	914,5/1090,5	985,2/1129,5	192,1/145,8

\* В числителе — для керамики с покрытием  $\text{AlN}$ , в знаменателе — для керамики с покрытием  $\text{TiN}$ .

КТ51 (см. рис. 3, з), в поверхности C5 наименьшие  $\sigma_i$  фиксируются в КТ67, а наибольшие — в КТ75 (см. рис. 3, д), в поверхности C6 наименьшие значения  $\sigma_i$  фиксируются в КТ83 и КТ89, а наибольшие — в КТ91 и КТ98 (см. рис. 3, е).

Значения статистических характеристик для  $\sigma_i$  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  $\text{AlN}$  и  $\text{TiN}$  под действием комбинированной нагрузки приведены в табл. 1. Наибольшие значения  $\sigma_{\text{ср}}$  зафиксированы в поверхности C6 с покрытием  $\text{TiN}$ , наи-

меньшие — в поверхности C4 с покрытием  $\text{TiN}$ , причем наибольшие значения  $\sigma_{\text{ср}}$  превосходят наименьшие в 2,8 раза. Наибольшие значения  $s$  зафиксированы в поверхности C5 с покрытием  $\text{AlN}$ , наименьшие — в поверхности C4 с покрытием  $\text{TiN}$ , причем наибольшие значения  $s$  превосходят наименьшие в 2,7 раза.

Характер изменения  $\sigma_i$  в поверхностях C1–C6 ПС керамики системы  $\text{TiC-Y}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4$  с покрытиями  $\text{AlN}$  и  $\text{TiN}$  под действием комбинированной нагрузки показан на рис. 4. Видно, что во всех

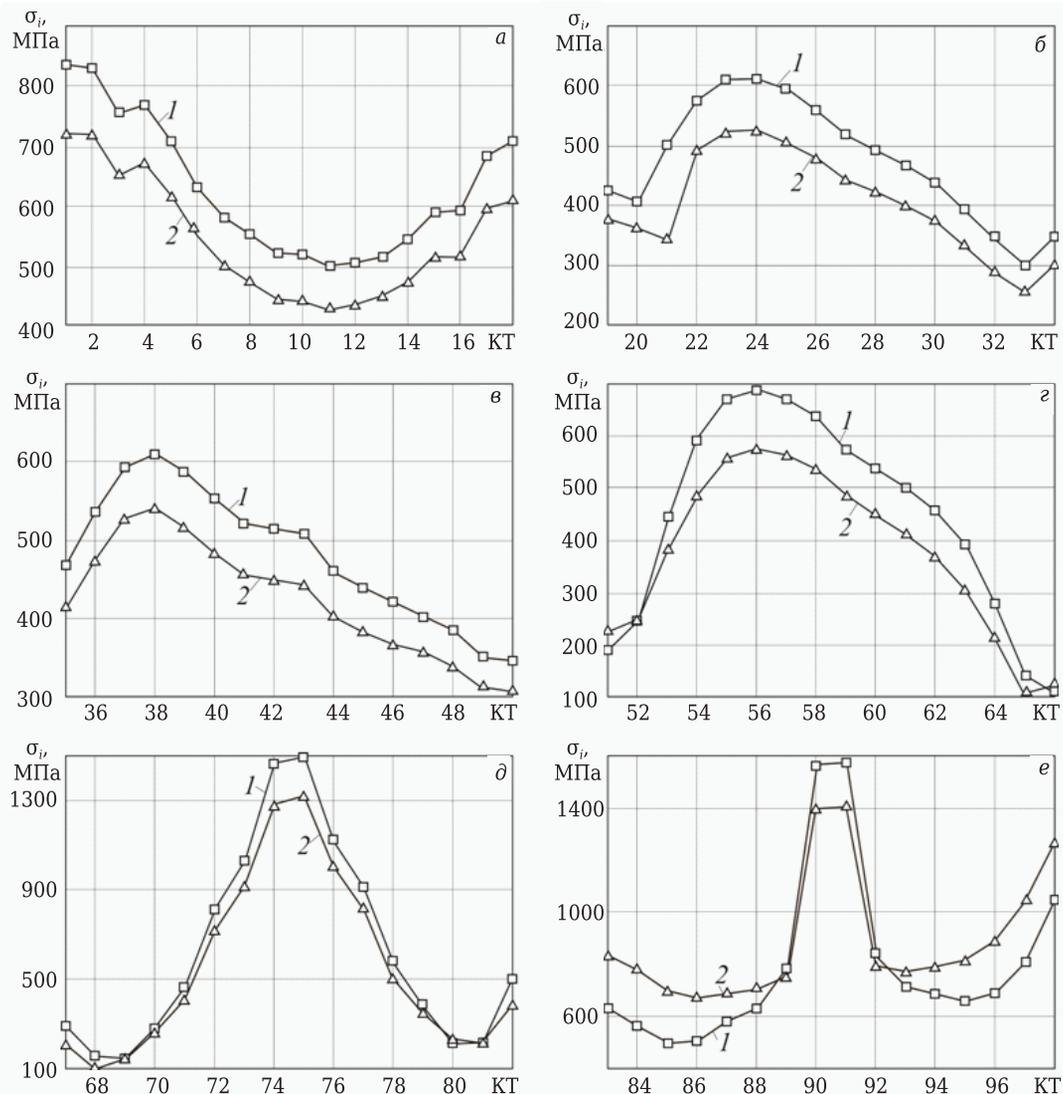


Рис. 4. Характер изменения  $\sigma_i$  в поверхностях C1 (а), C2 (б), C3 (в), C4 (г), C5 (д) и C6 (е) керамики системы  $\text{TiC-Y}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4$  с покрытием  $\text{AlN}$  (1) и  $\text{TiN}$  (2) под действием комбинированной нагрузки

Таблица 2. Статистические характеристики ПС керамики системы  $TiC-Y_2O_3-Si_3N_4$  с покрытием  $AlN / TiN^*$

Поверхность	$\sigma_{мин}$ , МПа	$\sigma_{макс}$ , МПа	$\Delta\sigma_i$ , МПа	$M_e$ , МПа	$\sigma_{ср}$ , МПа	$s$
C1	504/432	837/725	333/293	595,5/521	633,8/550,1	112,3/99,8
C2	305/261	610/525	305/264	481/390,5	474,4/403,4	98,5/85,4
C3	350/310	616/538	266/228	492,5/429	486,8/425,1	85,7/72,8
C4	108/109	692/576	584/467	485,5/397	449,3/378,1	198,8/157,6
C5	149/104	1495/1316	1346/1212	488/399	631,1/554,3	455,9/403,3
C6	498/680	1582/1418	1084/738	688/801,5	799,5/902,4	334,5/249,1

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

Таблица 3. Коэффициент значимости покрытий  $AlN$  и  $TiN$  ПС керамики  $Si_3N_4-TiC^*$

Коэффициент значимости	C1	C2	C3	C4	C5	C6
$K_1$	1,11/1,17	1,21/1,17	1,15/1,13	1,13/1,00	1,08/1,40	0,82/0,73
$K_2$	1,15/1,15	1,19/1,16	1,18/1,14	1,10/1,20	1,14/1,11	0,98/1,16
$K_3$	1,18/1,14	1,17/1,16	1,20/1,17	1,07/1,25	1,17/1,11	1,27/1,47
$K_4$	1,10/1,14	1,20/1,23	1,13/1,15	1,21/1,22	1,11/1,22	0,84/0,85
$K_5$	1,12/1,15	1,18/1,18	1,15/1,15	1,11/1,19	1,13/1,14	0,87/0,89
$K_6$	1,18/1,13	1,17/1,15	1,18/1,18	1,09/1,26	1,20/1,13	1,31/1,34

\* В числителе — для керамики системы  $Si_3N_4-Y_2O_3-Si_3N_4$ , в знаменателе — для керамики системы  $TiC-Y_2O_3-Si_3N_4$ .

поверхностях покрытие не оказывает значимого влияния на форму кривых, но изменяет значения  $\sigma_i$ . Следует отметить идентичность форм кривых для поверхностей C2–C4 (см. рис. 4, б–д). Кривые для этих поверхностей характеризуются одинаковым расположением КТ с минимальными и максимальными значениями  $\sigma_i$ . Наибольшие значения  $\sigma_i$  в поверхностях C2–C4 смещены влево от центральной части кривых, наименьшие значения  $\sigma_i$  сосредоточены на правом периферийном участке. Для поверхности C1 изменения  $\sigma_i$  описываются кривыми простой сглаженной формы (см. рис. 3, а) с наибольшими значениями  $\sigma$  на левом периферийном участке и наименьшими в центральной части кривых. Для поверхностей C5 и C6 изменения  $\sigma_i$  описываются кривыми ломаной формы с наибольшими значениями  $\sigma_i$  в центральной части кривых (см. рис. 3, д, е).

В поверхности C1 наименьшие  $\sigma_i$  фиксируются в КТ11, а наибольшие — в КТ1 (см. рис. 4, а), в поверхности C2 наименьшие  $\sigma_i$  фиксируются в КТ33, а наибольшие — в КТ24 (см. рис. 4, б), в поверхности C3 наименьшие  $\sigma_i$  фиксируются в КТ50, а наибольшие — в КТ38 (см. рис. 4, в), в поверхности C4 наименьшие  $\sigma_i$  фиксируются в КТ66 и КТ65, а наибольшие — в КТ56 (см. рис. 4, г), в поверхности C5 наименьшие  $\sigma_i$  фиксируются в КТ68 и КТ69, а наибольшие — в КТ75 (см. рис. 4, д), в поверхности C6 наименьшие значения  $\sigma$  фиксируются в КТ85 и КТ86, а наибольшие — в КТ91 (см. рис. 4, е). По аналогии с керамикой системы  $Si_3N_4-Y_2O_3-Si_3N_4$  в поверхностях C5 и C6 ПС керамики системы  $TiC-Y_2O_3-Si_3N_4$  с покрытиями  $AlN$  и  $TiN$  отмечено наличие пиковых значений  $\sigma_i$ .

Значения статистических характеристик для  $\sigma_i$  в поверхностях C1–C6 ПС керамики системы  $TiC-Y_2O_3-Si_3N_4$  с покрытиями  $AlN$  и  $TiN$  под действием комбинированной нагрузки

приведены в табл. 2. Наибольшие значения  $\sigma_{ср}$  зафиксированы в поверхности C6 с покрытием  $TiN$ , наименьшие — в поверхности C4 с покрытием  $TiN$ , причем наибольшие значения  $\sigma_{ср}$  превосходят наименьшие в 2,4 раза. Наибольшие значения  $s$  зафиксированы в поверхности C5 с покрытием  $AlN$ , наименьшие — в поверхности C3 с покрытием  $TiN$ , причем наибольшие значения  $s$  превосходят наименьшие в 6,2 раза.

Коэффициенты значимости покрытий  $AlN$  и  $TiN$  для контролируемой трансформации напряженного состояния ПС  $Si_3N_4-TiC$ -керамики в условиях комбинированного нагружения приведены в табл. 3. Видно, что покрытие  $TiN$  оказывает более благоприятное влияние на напряженное состояние ПС керамики двух систем, чем покрытие  $AlN$ , о чем свидетельствуют значения  $K_1-K_6 > 1$  для поверхностей C1–C5. Однако на границе между покрытием  $AlN$  и керамикой (поверхность C6) коэффициенты значимости отдельных показателей неоднородности напряжений  $\sigma_{мин}$ ,  $\sigma_{макс}$ ,  $M_e$  и  $\sigma_{ср}$  свидетельствуют в пользу покрытия  $AlN$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате численных экспериментов определены особенности влияния покрытий  $AlN$  и  $TiN$  на напряженное состояние ПС нитридной керамики под действием комбинированной нагрузки. По критерию наименьших перемещений КТ99–КТ101 при деформации, вызванной комбинированной нагрузкой, покрытие  $TiN$  оказывает более благоприятное влияние, чем покрытие  $AlN$ . Наименьшие значения  $u$  и  $v$  зафиксированы в керамике системы  $TiC-Y_2O_3-Si_3N_4$  с покрытием  $TiN$ , а наибольшие — в ПС керамики системы  $Si_3N_4-Y_2O_3-Si_3N_4$  с покрытием  $AlN$ . Покрытия  $AlN$  и  $TiN$  по-разному

влияют на напряженное состояние ПС  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -TiC-керамики в условиях комбинированного нагружения, причем коэффициенты значимости покрытий зависят также от системы керамики и поверхности.

В поверхности C1 наименьшие значения статистических показателей  $\sigma_{\text{мин}}$ ,  $\sigma_{\text{макс}}$ ,  $M_e$  и  $\sigma_{\text{ср}}$  зафиксированы в керамике системы  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  с покрытием TiN, а  $\Delta\sigma_i$  и  $s$  — в керамике системы TiC- $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  с покрытием TiN. В поверхности C2 наименьшие значения показателей  $\sigma_{\text{мин}}$ ,  $\sigma_{\text{макс}}$ ,  $\Delta\sigma_i$ ,  $M_e$ ,  $\sigma_{\text{ср}}$  и  $s$  зафиксированы в керамике системы TiC- $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  с покрытием TiN. В поверхности C3 наименьшие значения показателей  $\sigma_{\text{мин}}$  и  $M_e$  зафиксированы

в керамике системы  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  с покрытием TiN, а показателей  $\sigma_{\text{макс}}$ ,  $\Delta\sigma_i$ ,  $\sigma_{\text{ср}}$  и  $s$  — в керамике системы TiC- $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  с покрытием TiN. В поверхностях C4 и C5 распределение наименьших статистических показателей между системами  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  и TiC- $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  с покрытием TiN примерно одинаково. В поверхности C6 распределение статистических показателей по системам керамики и покрытиям неоднозначно.

\*\*\*

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

### Библиографический список

1. **Kuzin, Valery V.** A new generation of ceramic tools / Valery V. Kuzin, Sergey N. Grigor'ev, David R. Burton [et al.] // Proceedings of the 10th International Conference on Manufacturing Research ICMR 2012. — 2012. — P. 523–528.
2. **Bocanegra-Bernal, M. H.** Dense and near-net-shape fabrication of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics / M. H. Bocanegra-Bernal, B. Matovic // Mater. Sci. Eng.: A. — 2009. — Vol. 500, № 1/2. — P. 130–149.
3. **Duan, Yusen.** Cost effective preparation of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics with improved thermal conductivity and mechanical properties / Yusen Duan, Ning Liu, Jingxian Zhang, Hui Zhang [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2020. — Vol. 40, № 4. — P. 298–304.
4. **Santos, C.** Compressive creep behavior of hot-pressed  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics using alumina and a rare earth solid solution as additives / C. Santos, K. Strecker, M. J. R. Barboza [et al.] // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. — 2005. — Vol. 23, № 3. — P. 183–192.
5. **Zhu, Xinwen.** Effects of processing method and additive composition on microstructure and thermal conductivity of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics / Xinwen Zhu, You Zhou, Kiyosh Hirao // J. Eur. Ceram. Soc. — 2006. — Vol. 26, № 4/5. — P. 711–718.
6. **Tian, Chunyan.** Thermal shock behavior of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -TiN nanocomposites / Chunyan Tian, Hai Jiang, Ning Liu // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. — 2011. — Vol. 29, № 1. — P. 14–20.
7. **Miyazaki, Hiroyuki.** Correlation of wear behavior and indentation fracture resistance in silicon nitride ceramics hot-pressed with alumina and yttria // Hiroyuki Miyazaki, Hideki Hyuga, Yu-ichi Yoshizawa [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2009. — Vol. 29, № 8. — P. 1535–1542.
8. **Liu, Xue-Jian.** Microstructure and mechanical properties of silicon nitride ceramics prepared by pressureless sintering with  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  as sintering additive / Xue-Jian Liu, Zhi-Yong Huang, Qi-Ming Ge [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2005. — Vol. 25, № 14. — P. 3353–3359.
9. **Calis Acikbas, N.** Influence of  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  particle size and heat treatment on microstructural evolution of  $\alpha$  :  $\beta$ -SiAlON ceramics / N. Calis Acikbas, R. Kumar, F. Kara [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2011. — Vol. 31, № 3. — P. 629–635.

10. **Hampshire, Stuart.** Silicon nitride-silicon carbide micro/nano-composites — a review / Stuart Hampshire, Triona Kennedy // Int. J. Appl. Ceram. Technol. — 2021. — Vol. 19, № 2. — P. 1107–1125.
11. **Balog, M.** Nano/macro-hardness and fracture resistance of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ /SiC composites with up to 13 wt. % of SiC nano-particles / M. Balog, J. Kečkéš, T. Schöberl [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2006. — Vol. 27, № 5. — P. 2145–2152.
12. **Yongming, Luo.** In situ preparation of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -TiN composite by pyrolysis of polytitanosilazane (PTSZ) / Luo Yongming, Zheng Zhimin, Xu Caihong, Mei Xuening // Ceram. Int. — 2009. — Vol. 35, № 3. — P. 1301–1303.
13. **Maros, B. Maria.** Tribological characterisation of silicon nitride/multilayer graphene nanocomposites produced by HIP and SPS technology / Maria B. Maros, Alexandra K. Németh, Zoltán Károly [et al.] // Tribology International. — 2016. — Vol. 93, Part A. — P. 269–281.
14. **Kuzin, V. V.** Correlation of diamond grinding regimes with  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -ceramic surface quality / V. V. Kuzin, S. Yu. Fedorov, S. N. Grigor'ev // Refract. Ind. Ceram. — 2017. — Vol. 58, № 1. — P. 78–81.
15. **Кузин, В. В.** Взаимосвязь режимов алмазного шлифования с состоянием поверхности  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -керамики / В. В. Кузин, С. Ю. Фёдоров, С. Н. Григорьев // Новые огнеупоры. — 2017. — № 1. — С. 67–70.
16. **Kuzin, V. V.** Production process planning for preparing  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -ceramic objects taking account of edge defectiveness / V. V. Kuzin, S. Yu. Fedorov, S. N. Grigor'ev // Refract. Ind. Ceram. — 2018. — Vol. 58, № 5. — P. 562–565.
17. **Кузин, В. В.** Проектирование технологических процессов изготовления деталей из  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -керамики с учетом требуемой дефектности кромок / В. В. Кузин, С. Ю. Фёдоров, С. Н. Григорьев // Новые огнеупоры. — 2017. — № 9. — С. 65–68.
18. **Shukla, P. P.** Examination of temperature distribution and the thermal effects on  $\text{Si}_3\text{N}_4$  engineering ceramics during fibre laser surface treatment / P. P. Shukla, J. Lawrence // Optics and Lasers in Engineering. — 2011. — Vol. 49, № 7. — P. 998–1011.
19. **Xing, Youqiang.** Synergistic effect of surface textures and DLC coatings for enhancing friction and wear performances of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ /TiC ceramic / Youqiang Xing, Xingsheng Wang, Zhonghua Du [et al.] // Ceram. Int. — 2020. — Vol. 48, № 1. — P. 514–524.

18. **Kim, Young-Gu.** Effect of the microstructure of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  on the adhesion strength of TiN film on  $\text{Si}_3\text{N}_4$  / *Young-Gu Kim, Junichi Tatami, Katsutoshi Komeya* [et al.] // *Thin Solid Films*. — 2006. — Vol. 510, № 1/2. — P. 222–228.
19. **Liu, Wei.** PVD-CrAlN and TiAlN coated  $\text{Si}_3\text{N}_4$  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.
20. **Pakuła, D.** Structure and properties of multicomponent coatings deposited onto sialon tool ceramics / *D. Pakuła* // *Archives of Materials Science and Engineering*. — 2011. — Vol. 52, № 1. — P. 54–60.
21. **Peng, Zhijian.** Hard and wear-resistant titanium nitride films for ceramic cutting tools by pulsed high energy density plasma / *Zhijian Peng, Hezhao Miao, Wei Wang* [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. — 2003. — Vol. 166, № 2/3. — P. 183–188.
22. **Jin, Z. H.** Thermal shock residual strength of functionally graded ceramics / *Z. H. Jin, W. J. Luo* // *Mater. Sci. Eng.: A*. — 2006. — Vol. 435/436, № 4/5. — P. 71–77.
23. **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.
24. **Xikun, Li.** Composition, characteristics and development of advanced ceramic cutting tools / *Li Xikun, Liu Jing, Qiu Like* [et al.] // *Journal of Rare Earths*. — 2007. — Vol. 25, supplement 2. — P. 287–294.
25. **Blugan, Gurdial.**  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -TiN-SiC three particle phase composites for wear applications / *Gurdial Blugan, Mousab Hadad, Thomas Graule* [et al.] // *Ceram. Int.* — 2014. — Vol. 40, № 1. Part B. — P. 1439–1446.
26. **Wang, Tianpeng.** Numerical analysis on the residual stress distribution and its influence factor analysis for  $\text{Si}_3\text{N}_4/42\text{CrMo}$  brazed joint / *Tianpeng Wang, Jie Zhang, Wook Jin Lee* [et al.] // *Simulation Modelling Practice and Theory*. — 2019. — Vol. 95. — P. 49–59.
27. **Grigoriev, S.** The stress-strained state of ceramic tools with coating / *S. Grigoriev, V. Kuzin, D. Burton* [et al.] // *Proceedings of the 37th International MATADOR Conference*. — 2013. — P. 181–184.
28. **Kuzin, V. V.** Basic framework for computer-aided engineering of polished ceramic surface layers / *V. V. Kuzin, S. N. Grigor'ev, M. A. Volosova* // *Refract. Ind. Ceram.* — 2020. — Vol. 61, № 3. — P. 349–354.
- Кузин, В. В.** Основы компьютерной инженерии поверхностного слоя шлифованной керамики / *В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, М. А. Волосова* // *Новые огнеупоры*. — 2020. — № 6. — С. 64–69.
29. **Кузин, В. В.** Значимость покрытий AlN и TiN для контролируемой трансформации напряженного состояния поверхностного слоя  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -TiC-керамики в условиях силового нагружения / *В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, М. А. Волосова* [и др.] // *Новые огнеупоры*. — 2022. — № 3. — С. 62–68.
30. **Кузин, В. В.** Влияние покрытий AlN и TiN на тепловое и напряженное состояние поверхностного слоя  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -TiC-керамики в условиях теплового потока / *В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, М. Ю. Федоров* [и др.] // *Новые огнеупоры*. — 2022. — № 4. — С. 57–63.
31. **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 31.05.22

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

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

## Found-ex 2022 — международная выставка литейной промышленности



[www.bvv.cz/fond-ex/](http://www.bvv.cz/fond-ex/)

3–7 октября 2022 г.

Чехия, г. Брно, Brno Exhibition Centre

### ТЕМАТИКА:

- Металлообработка: технологии, оборудование и комплектующие
- Промышленные технологии
- Оборудование плавильных установок
- Огнеупорные материалы
- Технические газы для литейной промышленности
- Материалы для формовки и основные смеси
- Литейные плавильные печи
- Литейные машины и оборудование
- Оборудование и аксессуары для финишной обработки отливок
- Оборудование и материалы для сварки, резки и ремонта отливок
- Оборудование и материалы для обработки отливок
- Кондиционирование для литейных цехов
- Транспортное и складское оборудование для литейной промышленности
- Технология контроля и регулирования для литейной промышленности
- Компьютерное оборудование, управление, расчеты, моделирование
- Защита окружающей среды и удаление отходов в литейной промышленности

Д. т. н. **О. Н. Зайцев**<sup>1</sup>, д. т. н. **К. И. Логачев**<sup>2</sup> (✉), к. т. н. **А. Б. Гольцов**<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского», г. Симферополь, Россия

<sup>2</sup> ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет имени В. Г. Шухова», Белгород, Россия

УДК 533.6:628.5

## **УВЕЛИЧЕНИЕ СКОРОСТИ ЗАХВАТА ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ МЕСТНЫМ ОТСОСОМ ЗА СЧЕТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВНЕШНЕЙ ЗАКРУЧЕННОЙ СТРУИ. Часть 1. Методы исследования**

Для улавливания загрязняющих веществ во многих зданиях и сооружениях необходимо применение местных отсосов. Один из критериев эффективности местного отсоса — скорость захвата загрязняющих веществ предлагается повысить за счет воздействия закрученной кольцевой струи и возникновения обратного потока воздуха. Круглый отсос помещается соосно во внешний цилиндрический кожух, в котором происходит закрутка воздушного потока за счет тангенциального подвода в кожух двух приточных струй. Образуется вихревой купол, способствующий повышению эффективности такого вихревого отсоса. Экспериментально и численно исследовано изменение осевой скорости воздуха при удалении от вихревого отсоса для 11 конструкций, в каждой из которых задавались 4 разных отношения расходов всасываемого и приточного воздуха. В исследованных вариантах применения предложенных отсосов скорость существенно возрастает на определенном диапазоне удаленности от них. Определено сочетание конструктивно-режимных параметров, способствующих наибольшей скорости захвата вихревым отсосом. Полученные результаты полезны при проектировании эффективных отсосов для улавливания загрязняющих веществ.

**Ключевые слова:** местная вентиляция, вытяжное устройство, эффективность улавливания, закрученные течения, вихревой отсос.

### **ВВЕДЕНИЕ**

Применение местной вытяжной вентиляции является наиболее эффективным, но и энергозатратным способом локализации пылегазовых выбросов [1]. Одним из направлений снижения энергозатрат является повышение скорости захвата местного отсоса. При увеличении скорости захвата всасываемого воздушного потока можно снизить расход удаляемого воздуха и уменьшить тем самым затраты на поддержание требуемой чистоты воздуха в помещении.

В частности, повышение скорости захвата возможно при помощи воздушно-струйного экранирования [2, 3] или активирования. В

статье [4] исследовали эффективность активирования бортового отсоса приточной воздушной струей. Была определена рациональная высота вытяжного канала. Воздушная завеса использована для повышения эффективности местной вентиляции полузакрытого типа в работе [5]. При помощи струйного горизонтального течения повышена на 40–60 % эффективность захвата местных отсосов от мощных тепловых источников литейных цехов [6]. Для сварочных работ подобного эффекта также удалось добиться в работе [7]. Экранирование щелевого отсоса приточной струей, истекающей из торцов раструба, осуществлено в статье [8], в которой исследовали влияние угла наклона раструба на дальность захвата отсоса. Показано, что экранирование щелевого отсоса позволит повысить дальность захвата отсоса в 2–3 раза [9]. Для круглых отсосов-раструбов также подтверждена эффективность воздушно-струйного экранирования [3]. В работах [10, 11] показана целесообразность воздушно-струйного экранирования круглого



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

отсоса-раструба с фланцем (угол наклона полки раструба к оси отсоса 90 град) турбулентной радиальной струей, истекающей из торца раструба.

Использование для экранирования закрученных струй позволяет еще больше повысить дальность захвата местных отсосов. В статьях [12, 13] исследовали такой же местный отсос, что и в статьях [10, 11], но экранированный коаксиальной кольцевой закрученной струей. Показана большая эффективность такого экранирования относительно прямоточной струи. В работах [14, 15] для повышения дальности захвата отсоса использовали эффект торнадо, создаваемый четырьмя компактными струями, что позволило эффективно улавливать мощные потоки загрязненного воздуха. Система таких активированных отсосов, используемых в протяженном помещении, рассмотрена в статье [16]. Компактные струи для создания эффекта торнадо использовали значительно ранее в публикациях [17, 18] для повышения эффективности локализации крупных тепловых объектов в литейных цехах. Доказано, что расход отсасываемого воздуха можно снизить на 50 %.

Для локализации загрязняющих веществ от компактных источников их образования использовали кольцевые закрученные струи [2]. В статье [19] численно и при помощи экспериментальной визуализации рассматривали отсос, экранированный соосной ему кольцевой закрученной струей. Использовали тор и эффект Коанда для повышения эффективности отсоса. Показано существенное увеличение скорости захвата местным отсосом. В статье [20] также исследовали вихревой отсос, рассмотрены разные расходы отсасываемого и приточного воздуха при изменении интенсивности закрутки кольцевой коаксиальной отсосу закрученной струи. Показано существенное увеличение дальности и скорости захвата местного отсоса, экранированного закрученной струей. В статье [21] исследовали отсос, экранированный коаксиальной закрученной кольцевой струей при помощи натурального эксперимента. Оригинальный подход к созданию закрученного течения вблизи отсоса продемонстрирован в статье [22]. Для повышения эффективности захвата отсоса использовали вращающийся кольцевой диск, установленный соосно всасывающему отверстию. Закрученный поток, образующийся в результате вращения диска, также увеличивает дальность захвата отсоса. Исследования по рассмотрению влияния направленности и условий формирования внешней закрученной струи с образованием осевой области пониженного давления и обратных токов показывают перспективность

применения вихревой вентиляции. В частности, представляет интерес создание компактных вихревых отсосов.

Цель настоящей работы — определение рациональных конструктивно-режимных характеристик компактных вихревых отсосов, способствующих увеличению скорости захвата загрязняющих веществ круглым отсосом, экранированным соосной кольцевой приточной струей, путем экспериментального и численного определения влияния условий формирования внешней коаксиальной сильно закрученной струи и ее взаимодействия со всасывающим потоком воздуха. Представляет также интерес получить достоверные эмпирические данные для последующей разработки компьютерных моделей, позволяющих проводить с достаточной степенью достоверности дальнейшие исследования вихревых отсосов.

### КОНСТРУКЦИИ ВИХРЕВЫХ МЕСТНЫХ ОТСОСОВ

Рассмотрен вихревой отсос (рис. 1), состоящий из внутреннего круглого патрубка, из которого отсасывается воздух со скоростью  $v_0$ , которая в процессе эксперимента варьируется путем изменения диаметра всасывающего патрубка, подключенного к вентилятору. Диаметр меняется с помощью насадки-переходника с 32 мм на  $D$ , равный 18, 12 и 6 мм. Толщина стенок патрубка 2 мм. Вытяжной патрубков содержится в соосном цилиндре с толщиной стенок 2 мм (кожух), в который тангенциально подводится воздух двумя струями со скоростью  $v_i = 15,92$  м/с. Верхняя часть кожуха закрыта крышкой, нижняя открыта, из нее истекает закрученная воздушная струя. Разные схемы формирования взаимодействия внешней закрученной струи и осевого всасывания показаны на рис. 2 и 3.

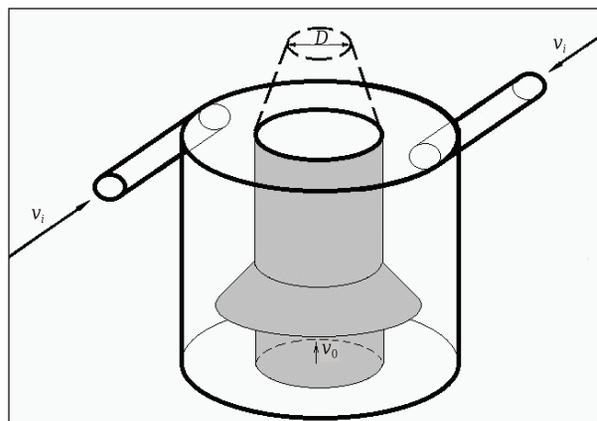
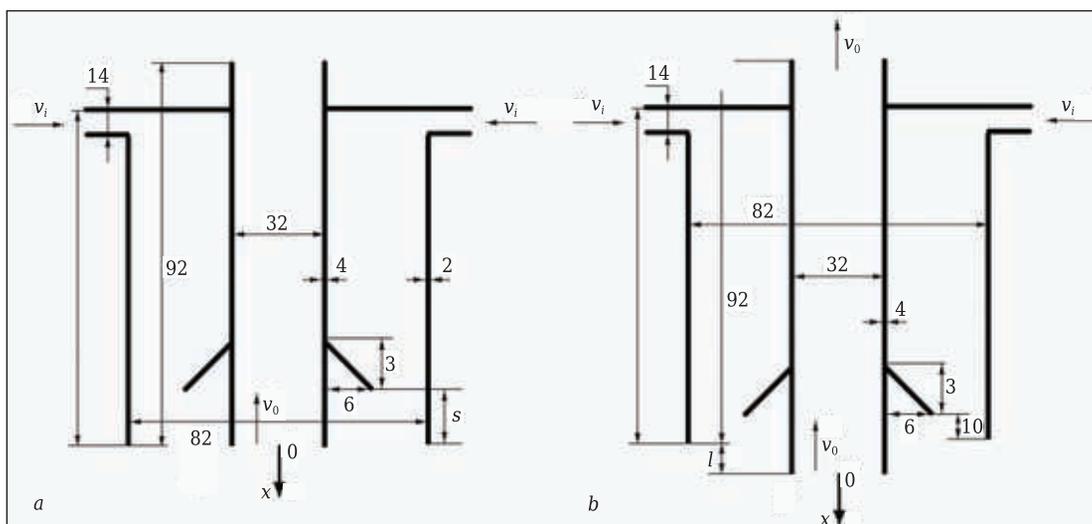
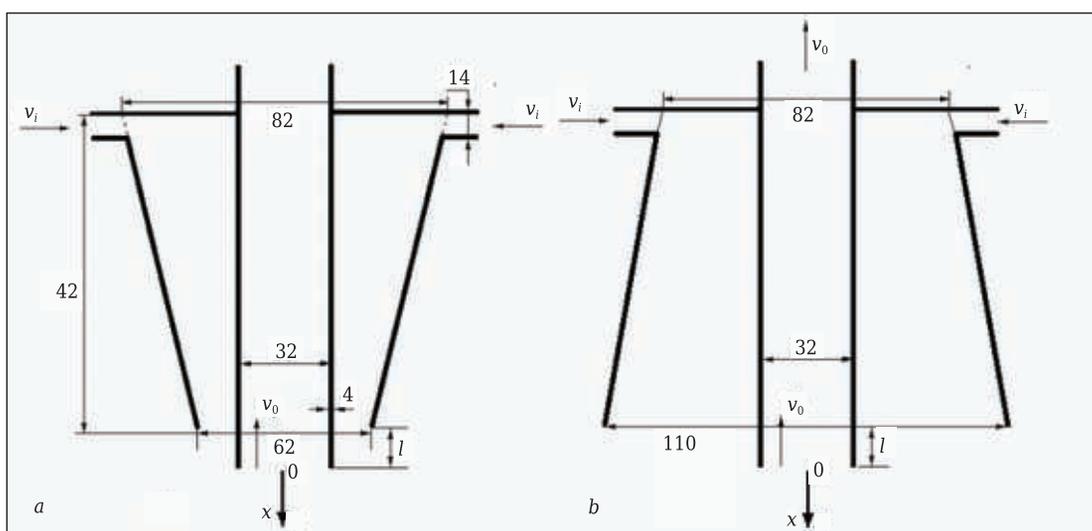


Рис. 1. Схема вихревого местного отсоса



**Рис. 2.** Схемы вихревых отсосов с отражателем на всасывающем патрубке: *a* —  $s = 20$  мм (схемы 1–4),  $s = 10$  мм (схемы 5–8);  $s = 0$  (схемы 9–12); *b* —  $l = 10$  мм (схемы 13–16);  $l = 20$  мм (схемы 17–20)



**Рис. 3.** Схемы вихревых отсосов: *a* — с сужающимся внешним кожухом,  $l = 0$  (схемы 21–24),  $l = 10$  мм (схемы 25–28),  $l = 20$  мм (схемы 29–32); *b* — с расширяющимся внешним кожухом,  $l = 0$  (схемы 33–36),  $l = 10$  мм (схемы 37–40),  $l = 20$  мм (схемы 41–44)

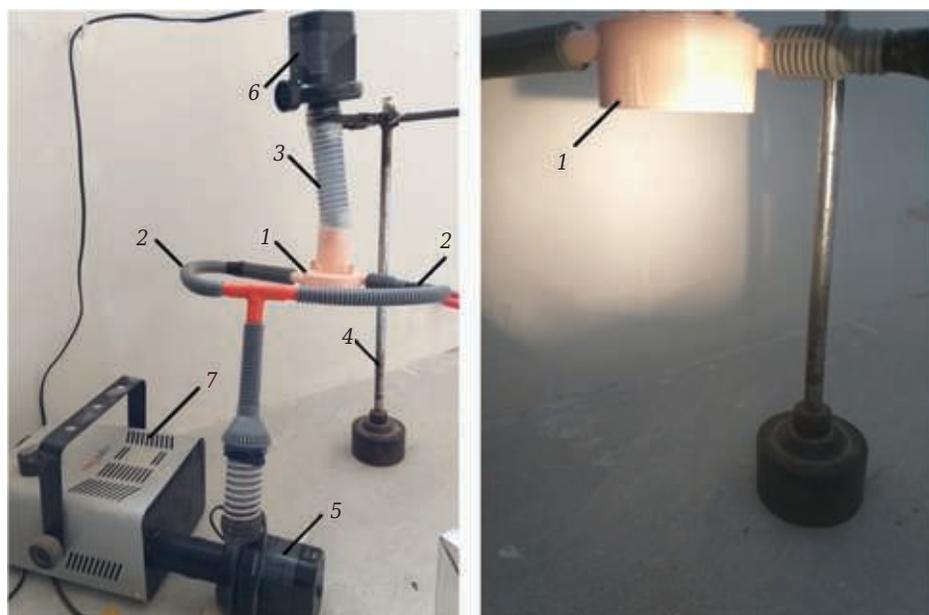
### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА, МЕТОДЫ И ПРИБОРЫ

Общий вид экспериментальной установки показан на рис. 4. Расстояние от низа отсоса до горизонтальной плоскости (пола) составляло 320 мм. Визуализацию воздушного потока осуществляли при помощи дыма, образованного нагревом раствора 80 % дистиллированной воды с добавлением 15 % глицерина и 5 % этилового спирта (рис. 5), что позволило оценить длину области всасывания отсоса, на которой осевая скорость воздушного потока направлена к отсосу. Замеры скорости и температуры воздуха по всей области выполнены с помощью

многофункционального прибора Testo 480. Общая инструментальная ошибка эксперимента не превышала 5 %.

### МЕТОДЫ ЧИСЛЕННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

Вычислительный эксперимент проводили в среде Solidworks Flow Simulation. В математической модели заложены уравнения неразрывности движения, замкнутые при помощи  $k$ - $\varepsilon$  модели турбулентности с интенсивностью 0,1 % и масштабом турбулентности 0,002 м. Уравнения решали на неструктурированных адаптированных к телу прямоугольных сетках. Вычислительный эксперимент дублировал натурный



**Рис. 4.** Экспериментальная установка: 1 — вихревой отсос; 2 — шланги для тангенциальной подачи воздуха; 3 — вытяжной патрубок; 4 — штатив; 5, 6 — вентилятор с расходом 0,01 кг/с, модель AP620-III 220-240 V 50 Hz, 100 W, Intex (Китай); 7 — аппарат для производства дыма (визуализация закрученной струи)

эксперимент. Для выполнения вычислительного эксперимента в среде SolidWorks были построены 11 пространственных твердотельных моделей активированного отсоса и задана расчетная область моделирования. В качестве граничных условий приняты расходы приточного и отсасываемого воздуха. Приток воздуха осуществлялся через два патрубка со скоростью 15,92 м/с. Удаление воздуха осуществлялось со скоростью, определенной в ходе натуральных экспериментов.

В ходе вычислительного эксперимента осуществляли верификацию расчетной сетки и валидацию результатов натурального и вычислительного экспериментов. Верификация расчетной сетки происходила в следующей последовательности: построение и выбор математической модели, выбор контрольных параметров ( $V_t$ ,  $V_x$ ), выбор начальной сетки, моделирование с последующим измельчением расчетной сетки, анализ полученных результатов, выявление уровня адаптации сетки, при котором оказывается незначительное влияние на контрольные параметры. При валидации проводили сопоставление полученных численных значений скорости  $V_x/V_0$  с результатами натурального эксперимента.

#### МЕТОДЫ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сравнение результатов натурального и численного эксперимента проводили с использованием коэффициента корреляции Пирсона, который позволяет определить степень линейной связи между исследуемыми переменными. Для выяв-



**Рис. 5.** Визуализация воздушного течения вблизи вихревого отсоса

ления эффектов влияния факторов  $F$ ,  $Q_{in}/Q_{out}$ ,  $C$ ,  $l$  на функцию отклика  $V_{av}$  было получено уравнение множественной регрессии. Для проверки адекватности полученных уравнений регрессии проводили оценку коэффициентов детерминации, критерия Фишера, а также значимости полученных уравнений. Из полученного уравнения определяли значение отклика  $V_{av}$  для любой комбинации исследуемых факторов  $F$ ,  $Q_{in}/Q_{out}$ ,  $C$ ,  $l$ . Профиль предсказания для зависимой пере-

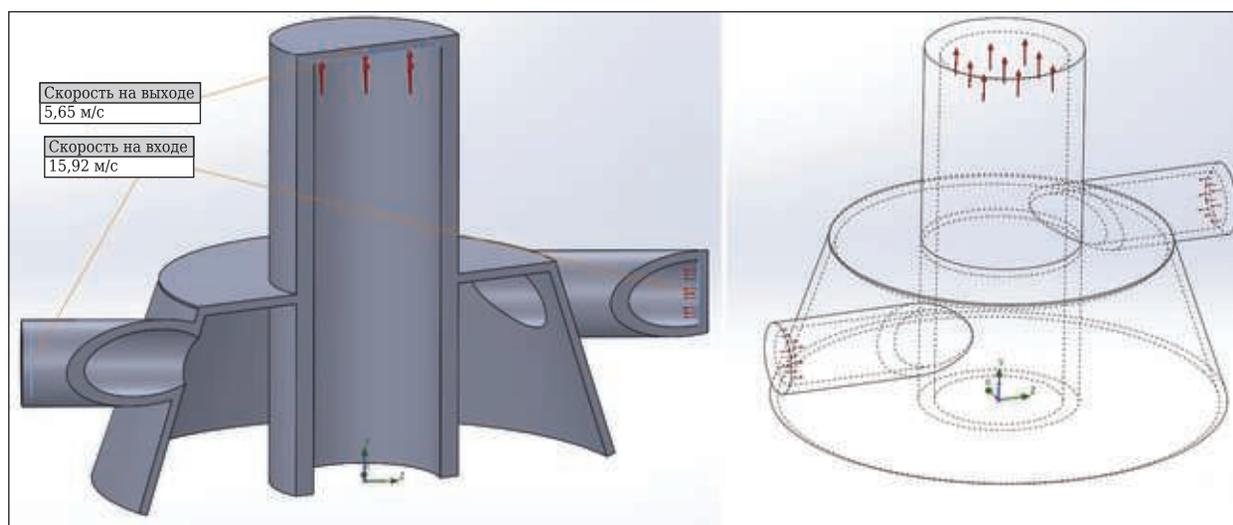


Рис. 6. Граничные условия вычислительного эксперимента

менной (отклика) включал в себя несколько графиков предсказанных значений зависимой переменной по одному на каждый фактор при других значениях факторов, равных константе на заданных уровнях. При выборе факторов на заданных уровнях по профилю предсказания определяли уровни факторов с наиболее желательным значением отклика зависимой переменной.

В общем виде проводимая оптимизация включает в себя два этапа: первый — нахождение адекватной модели (уравнение регрессии),

#### Библиографический список

1. **Посохин, В. Н.** Аэродинамика вентиляции / В. Н. Посохин. — М. : Авок-Пресс, 2008. — 212 с.
2. **Zaytsev, O. N.** Processes of precession and nutation in swirling interacting gas jets / O. N. Zaytsev, N. V. Tsopa, N. A. Stepanova // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering this link is disabled. — 2018. — Vol. 463, № 3. — Article № 032053. DOI: 10.1088/1757-899X/463/3/032053.
3. **Logachev, I. N.** Local exhaust ventilation: aerodynamic processes and calculations of dust emissions / I. N. Logachev, K. I. Logachev, O. A. Averkova. — Boca Raton, CRC Press, 2015. — 564 p. <https://doi.org/10.1201/b18488>.
4. **Gonzalez, E.** Influence of exhaust hood geometry on the capture efficiency of lateral exhaust and push-pull ventilation systems in surface treatment tanks / E. Gonzalez, F. Marzal, A. Minana, M. Doval // Environ. Prog. — 2008. — Vol. 27, № 3. — P. 405–411. <https://doi.org/10.1002/ep.10287>.
5. **Chern, M. J.** Numerical investigation push-pull and exhaust of turbulent diffusion in fume cupboards / M. J. Chern, W. Y. Cheng // Ann. Occup. Hyg. — 2007. — Vol. 51, № 6. — P. 517–531. <https://doi.org/10.1093/annhyg/mem031>.
6. **Kulmala, I.** Local ventilation solution for large, warm emission sources / I. Kulmala, P. Hynynen, I. Welling [et al.] // Ann. Occup. Hyg. — 2007. — Vol. 1, № 1. — P. 35–43. <https://doi.org/10.1093/annhyg/mel049>.

как функцию уровней факторов; второй — определение оптимальных уровней независимых переменных (факторов) для обеспечения максимального значения зависимой переменной.

\* \* \*

Исследования выполнены в рамках грантов Президента РФ для ведущей научной школы НШ-25.2022.4 (создание методики исследования), Российского научного фонда № 23-49-00058 и NSFC № 5221101677 (численно-экспериментальное исследование вихревых течений).

7. **Iwasaki, T.** Some engineering countermeasures to reduce exposure to welding fumes and gases avoiding occurrence of blow holes in welded material / T. Iwasaki, Y. Fujishiro, Y. Kubota [et al.] // Industrial Health. — 2006. — Vol. 43. — P. 351–357. <https://doi.org/10.2486/indhealth.43.351>.
8. **Wen, X.** The numerical modelling of a two-dimensional local exhaust system associated with an inclined jet flow / X. Wen, D. B. Ingham, B. Fletcher // J. Eng. Math. — 2002. — Vol. 43. — P. 367–384. <https://doi.org/10.1023/A:1020328305459>.
9. **Kulmala, I.** Experimental validation of potential and turbulent flow models for a two-dimensional jet enhanced exhaust hood / I. Kulmala // AIHAJ 61. — 2000. — P. 183–191. <https://doi.org/10.1080/15298660008984527>.
10. **Hunt, G. R.** Long range exhaustion — a mathematical model for the axisymmetric air flow of a local exhaust ventilation hood assisted by a turbulent radial jet / G. R. Hunt, D. B. Ingham // Ann. occup. Hyg. — 1996. — Vol. 40, № 2. — P. 171–196. [https://doi.org/10.1016/0003-4878\(95\)00065-8](https://doi.org/10.1016/0003-4878(95)00065-8).
11. **Saunders, C. J.** Jet enhanced local exhaust ventilation / C. J. Saunders, B. Fletcher // Ann. occup. Hyg. — 1993. — Vol. 37, № 1. — P. 15–24. <https://doi.org/10.1093/annhyg/37.1.15>.
12. **Zhao, R.** Comprehensive performance evaluation of a novel Aaberg exhaust system reinforced by a swirling jet / R. Zhao, H. Qian, L. Liu, X. Zheng // Building

- and Environment. — 2020. — Vol. 167. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2019.106451>.
13. **Wang, P.** Characteristics study of the swirl air curtain exhaust hood / *P. Wang, T. Feng, R. Liu* // Proceedings Article published June 2010 in 2010 4th International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering. <https://doi.org/10.1109/icbbe.2010.5516594>.
14. **Cao, Z.** Study of the vortex principle for improving the efficiency of an exhaust ventilation system / *Z. Cao, Y. Wang, H. Zhu, M. Duan* // Energy and Buildings. — 2017. — Vol. 142. — P. 39–48. <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2017.03.007>.
15. **Yan, Y.** Characterisation and analysis of indoor tornado for contaminant removal and emergency ventilation / *Y. Yan, X. Li, J. Tu, P. Feng, J. Zhang* // Building and Environment. — 2019. — Vol. 164. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2019.106345>.
16. **Cao, Z.** Flow characteristics and pollutant removal effectiveness of multi-vortex ventilation in high pollution emission industrial plant with large aspect ratio / *Z. Cao, C. Zhai, I. Wang, T. Zhao, H. Wang* // Sustainable Cities and Society. — 2020. — Vol. 54. <https://doi.org/10.1016/j.scs.2019.101990>.
17. **Кузьмин, Л. В.** Вихревая вентиляция, организованная четырьмя компактными струями / *Л. В. Кузьмин, А. М. Попова, А. С. Гуськов, Л. С. Дмитриева* // Водоснабжение и санитарная техника. — 1991. — № 2. — С. 20–22.
18. **Ивенский, В. Г.** Использование воздушных вихрей для активирования открытых местных отсосов / *В. Г. Ивенский* // Сб. НС «Теплоснабжение и вентиляция агропромышленного комплекса». — Ростов-на-Дону : РИСИ, 1988. — С. 85–92.
19. **Spotar, S. Y.** Focusing of the flow capture for local exhaust ventilation systems / *S. Y. Spotar, A. L. Sorokin* // American Journal of Applied Sciences. — 2010. — Vol. 7, № 6. — P. 732–738. <https://doi.org/10.3844/ajassp.2010.732.738>.
20. **Gritskevich, M. S.** Numerical investigation of flow near a round exhaust channel screened by an annular swirled jet / *M. S. Gritskevich, A. K. Logachev, K. I. Logachev* // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. — 2019. — Vol. 92, № 2. — P. 468–476. <https://doi.org/10.1007/s10891-019-01953-3>.
- Грицкевич, М. С.** Численное исследование течения вблизи круглого вытяжного канала, экранированного кольцевой закрученной струей / *М. С. Грицкевич, А. К. Логачев, К. И. Логачев* // Инженерно-физический журнал. — Т. 92, № 2. — С. 487–495.
21. **Penot, F.** Experimental study of non-isothermal diverging swirling and non-swirling annular jets with central aspiration / *F. Penot, M. D. Pavlović* // Int. J. Vent. — 2010. — Vol. 8, № 4. — P. 347–357. <https://doi.org/10.1080/14733315.2010.11683858>.
22. **Lim, Y. B.** Characteristics of ventilating flow generated by a rotating swirler in a vortex vent / *Y. B. Lim, S. M. Lee, J. W. Lee* // Journal of Fluids and Structures. — 2011. — Vol. 27, № 3. — P. 427–437. <https://doi.org/10.1016/j.jfluidstructs.2010.11.015>. ■

Получено 08.03.22

© О. Н. Зайцев, К. И. Логачев,  
А. Б. Гольцов, 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.

中国国际铝工业展览会  
ALUMINIUM CHINA

6-8 JULY 2022 Shanghai New International Expo Centre

ALUMINIUM CHINA

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

УДК 666.76.001.8+669]:338.1

# ПЕРСПЕКТИВА ОБЕСПЕЧЕНИЯ МЕТАЛЛУРГИИ ОГНЕУПОРАМИ В 2022 г. И КЛЮЧЕВЫЕ ФАКТОРЫ РАЗВИТИЯ НА БЛИЖАЙШЕЕ БУДУЩЕЕ.

## Часть 1. Результаты 2021 г.

Проанализированы направления развития практики, организационных и технологических аспектов в огнеупорной отрасли в 2021 г., а также перспективы реализации современных подходов для повышения эффективности использования огнеупорных материалов в металлургии. Сделан прогноз развития направлений в отрасли под влиянием сложившейся многофакторной ситуации со снижением объемов производства рядовых огнеупорных материалов, возрастанием роли огнеупоров основного состава высокого качества, неформованных огнеупорных материалов и совершенствования технологии использования огнеупоров в решении задач, обновляемых заказчиками. Обсуждаются основные направления развития огнеупорного производства: консолидация бизнеса, развитие исследовательских структур, перемещение производственных мощностей к производственным площадкам предприятий — потребителей продукции. Остается актуальным повышение роли огнеупорных материалов в решении задач, определяемых требованиями заказчика: «чистая сталь», энергоэффективность и снижение эмиссии CO<sub>2</sub>, удельных расходов и повышение стойкости футеровки металлургических агрегатов.

**Ключевые слова:** огнеупоры, чистая сталь, энергоэффективность, эмиссия CO<sub>2</sub>, удельный расход огнеупоров, стойкость футеровки.

### ВВЕДЕНИЕ

**О**гнеупорные материалы — сложные композиты, способные противостоять одновременному агрессивному воздействию разных факторов как химического, так и термомеханического характера. Поставщики огнеупоров предлагают комплексные инженерные решения с учетом изменяющихся требований заказчиков. Снижается удельный расход огнеупорных материалов как следствие ускорения прогресса в технологии их изготовления и совершенствования технологии применения. С другой стороны, растут удельные затраты на применяемые огнеупоры для обновляемых технологий металлургического производства, включая применение сырья нового качества, изменяющиеся цены на сырье, энергоносители и т. д. В этих условиях усиливается конкуренция между изготовителями (поставщиками) и инжиниринговыми структурами в поиске путей удовлетворения расту-

щих запросов потребителей. Создаются новые и модернизируются существующие технологии изготовления и применения огнеупорных материалов. Основными факторами развития огнеупорной индустрии по-прежнему остаются черная металлургия, потребляющая до 70 % производимых огнеупоров, и Китай, как основной производитель, потребитель и экспортер огнеупоров. Рассматривая в комплексе тенденции и направления развития отрасли в мире, можно оценить перспективы обеспечения огнеупорами черной металлургии, а также определить роль отечественной огнеупорной отрасли.

Согласно данным World Steel Association (WSA, wordsteel) в 2021 г. производство стали выросло на 3,7 % (до 1950,5 млн т) по отношению к 2020 г., когда прирост составил 0,1 %. В 2022 г. рост производства стали продолжится на 2,2 % (до 1896,4 млн т). С середины 2021 г. в Китае происходит снижение производства стали (рис. 1), в ноябре 2021 г. на 22 % в сравнении с ноябрем 2020 г., но уже в декабре производство стали в КНР начало расти. При этом производство стали в иных государствах (в частности, в России) весь этот период продолжает расти, частично компенсируя существенный спад в Китае после мощного импульса восстановления роста объема производства черных металлов в 2020 г.



Л. М. Аксельрод  
E-mail: axelrodlev@yandex.ru

**Удельный расход огнеупоров в металлургии**

Период, гг.	Государство	Снижение удельного расхода за период, кг/т стали	Удельный расход к концу периода, кг/т стали
2008–2014	Европа, Япония, США	1	7–10
2008–2014	Китай	3	20
2015–2020	Европа, Япония, США	0,1–0,5	7–9
2015–2020	Россия	1–2	9–11
2015–2020	Китай	5	12–15
2020–2025 (прогноз)	Китай	5	7–11

и в первом–втором квартале 2021 г. Снижение производства стали в КНР в 2021 г. составило 35 млн т (до 1033 млн т) при производстве 1065 млн т в 2020 г. Наблюдается одновременно и снижение производства цемента в Китае, второй в мире отрасли по объему потребления огнеупоров. Производство цемента в 2021 г. в Китае сократилось на 1,2 %, достигнув 2363 млн т.

Согласно прогнозу Roskill, в период 2020–2030 гг. спрос на огнеупоры в мире вырастет на 0,7 %, при этом спрос на периклазо-содержащие огнеупоры будет расти на 1,2 % в год. Следует отметить, что рост потребления огнеупоров, например, в цветной металлургии, нефтехимической промышленности, в производстве стекла и т. д. в КНР продолжается.

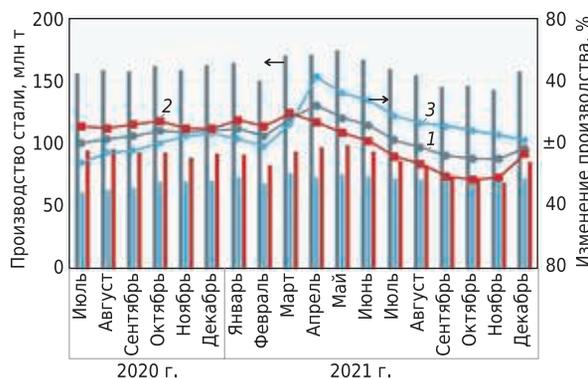
Падение объема производства стали и цемента в КНР с середины 2021 г. носит плановый характер и осуществляется на фоне снижения объемов строительства, ужесточения требований экологического характера, решения задач регулирования расхода электроэнергии и природного газа в отопительный сезон. И несмотря на продолжающееся наращивание объема производства в иных отраслях – потребителях огнеупоров, запланированное [1] снижение удельного расхода огнеупорных материалов в металлургии (см. таблицу) при отсутствии компенсирующего роста производства в этой отрасли оказывает прямое влияние на уменьшение объема потребления огнеупорных материалов в Китае с перспективой расширения экспортной направленности отрасли.

Оценка потребления огнеупорных материалов в мире, а также относительная стабильность в потреблении плавного и спеченного периклаза в период 2010–2020 гг. (рис. 2) подтверждает тенденцию снижения.

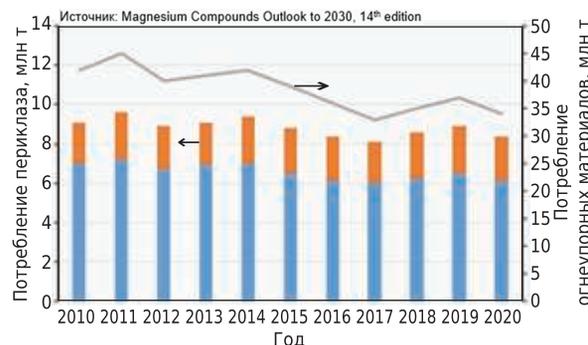
В то же время в 2022 г. ожидается восстановление тенденции роста объема производства стали в Китае с уклоном в производство высококачественных марок стали.

**ИТОГИ РАЗВИТИЯ ОГНЕУПОРНОЙ ИНДУСТРИИ В 2020–2021 гг.**

Последние годы мировой рынок огнеупоров устойчиво определился как рынок потребителя на фоне жесткой конкуренции поставщиков между собой при наличии проблем с регуляр-



**Рис. 1.** Производство стали в мире (1, ■) и в Китае (2, ■) за июль 2020 г. – декабрь 2021 г. и изменение производства 2021 г. к 2020 г. (3, ■ — мир без Китая)



**Рис. 2.** Потребление плавного (FM ■) и спеченного (DBM ■) периклаза, а также огнеупорных материалов в мире в 2010–2020 гг.

ностью поставок огнеупоров. Перечисленные ниже тенденции получили развитие в последнее десятилетие, причем ряд направлений перешли в целевую отраслевую политику международного характера.

■ Процесс консолидации и оптимизации бизнеса в огнеупорной индустрии развивается стабильно. Появляются новые варианты поглощения и сотрудничества между производителями огнеупоров с вовлечением инжиниринговых структур, а также с предприятиями – потребителями соответствующих услуг.

В настоящее время реализуется государственная практика консолидации в разных отраслях в КНР: и в производстве огнеупоров, которое по объему составляет 2/3 производства огнеупорных материалов в мире, и в отраслях

– потребителях огнеупорных материалов. Крупнейшим производителем стали в мире является созданная в 2016 г. фирма China Baowu Steel Group Corp. Ltd с объемом производства 115,29 млн т стали в 2020 г., которая реорганизовала ряд крупных металлургических предприятий с вовлечением в единую структуру. Только за два последних года в состав фирмы вошли Maanshan Iron & Steel Group, Taiyuan Iron & Steel (TISCO) и Chongqing Iron & Steel общей мощностью 35 млн т, а также основные предприятия Sinosteel Group Kunming Iron & Steel Holdings. На третье место в мире вышла также китайская фирма Ansteel Group Corp., объединившаяся с Ben Gang Group Corp., с суммарным объемом производства 63 млн т стали, на втором месте находится прежний многолетний лидер фирма ArcelorMittal (Люксембург) производительностью более 78 млн т стали. Цель данных процессов консолидации — повышение конкурентоспособности на рынке, оптимизация производственных процессов и одновременно концентрация в головной фирме вопросов приобретения огнеупорных материалов и оценки эффективности их применения на производственных площадках.

До настоящего времени в Китае насчитывалось более 2000 предприятий – производителей огнеупорных материалов разного масштаба. По мнению Китайской ассоциации производителей огнеупоров, в десятке лидеров – производителей огнеупоров в мире не менее пяти предприятий, дислоцированных в Китае. В 2021 г. 14 предприятий Китая имеют объем реализации более 1 млрд юаней, в том числе объем реализации трех фирм — более 50 млрд юаней (Beijing Lirr High Temperature Materials Co., Ruitai Materials Technology Co., Puyang Refractories Group Co.). Процесс укрупнения предприятий по производству огнеупорных материалов в КНР продолжается. Об этом говорит информация о планомерных шагах по укрупнению предприятий добычи магнезита и боксита. Укрупнение предприятий преследует цель концентрации средств на решении экологических проблем, на модернизацию производства, на создание и ускорение внедрения новых технологий и на организацию контроля объемов производства.

К 2025 г. в провинции Ляонин будет не более пяти горно-металлургических предприятий по добыче магнезита, объединенных в единую структуру, 51 % акций в которой уже сейчас принадлежат государству, и к 2030 г. таких фирм будет 2–3. Поэтапно подлежат укрупнению и предприятия – производители спеченного, плавленного периклаза и продукции с его использованием. В этом же направлении развиваются события и в провинциях, где осуществляются добыча бокситов, производство спеченного боксита и плавленного корунда разных сортов.

Фирма PRCO Group (далее Puyang) развивает производство в Китае, в частности введены в эксплуатацию мощности по добыче и каустизации магнезита высокого качества и по плавке периклаза (100 тыс. т) в Тибете. Компания создает новые производственные мощности на других континентах. Сообщается о создании производства оксидоуглеродистых изделий на территории США [2] с использованием собственных технологий и плавленного периклаза. В перспективе на фирме PRCO American Inc. будут четыре производственные линии, декларируется мощность первой — 22 тыс. т изделий. В США ввоз готовой огнеупорной продукции облагается значительным налогом, в то время как ввоз плавленного периклаза и графита такими налогами не облагается. В августе 2021 г. объявлено о создании предприятия на территории Сербии [3] с целью обеспечения оксидоуглеродистыми формованными и неформованными огнеупорами европейского и, возможно, российского рынка также с преимущественным использованием сырья из Китая. Начало производства во втором полугодии 2022 г. с перспективой удвоения производства оксидоуглеродистых изделий и неформованных материалов основного состава. Ввоз на территорию Белоруссии и России огнеупорной продукции, произведенной на территории Сербии, как известно, не облагается налогом. Можно ожидать и в России создание какой-нибудь из китайских фирм производства оксидоуглеродистых изделий и иных огнеупорных материалов.

Два года прошло с момента объединения крупнейших производителей огнеупоров, имеющих производственные мощности в Европе, Китае, Индии, Турции, Северной и Латинской Америке, а также несколько исследовательских структур на разных континентах с управлением из единого центра. Возникла наиболее мощная в мире на сегодня фирма RHI Magnezita. В настоящее время RHI Magnezita расширяет свои производственные и исследовательские мощности в Индии.

Фирма Tata Refractories, крупнейший производитель огнеупоров на территории Индии, вошла в состав Krosaki Harima Corporation (Япония), имеющей производственные мощности в Японии, США, Китае (четыре предприятия) и в Европе.

В Индии в 2020 г. сформировано бизнес-объединение группы компаний: Dalmia-OCL (Индия), GSP Group (Германия) и Dalmia Seven Refractories Ltd (Индия), которая была создана в 2017 г. индийской фирмой Dalmia и Seven Refractories (Словения). Новая фирма именуется Dalmia GSB Refractories GmbH Dalmia-OCL и специализируется на разработке и производстве огнеупорных материалов высокого качества как формованных, так и неформованных,

развивает свои компетенции европейского и китайского опыта в приложении к индийскому и юго-восточному рынку потребления огнеупорных материалов, включая Австралию. На территории Индии этой компанией введено (в 2020 г.) в эксплуатацию производство оксидоуглеродистых огнеупоров (первая очередь мощностью 16 тыс. т) с поэтапным увеличением объема производства до 108 тыс. т. В 2021 г. установлен новый пресс Sakmi 2000. Однако плавленный периклаз придется импортировать из Китая, и это может затруднить завоевание рынка в Индии. Компания Dalmia-OCF обсуждает создание в Индии (в 2021 г. Индия — второй в мире производитель стали (118 млн т), Россия на пятом месте (76 млн т)) совместного производства неформованных огнеупоров основного состава с немецкой фирмой Werulin GmbH.

Процесс консолидации производственных мощностей осуществляет фирма Refratechnik Holding GmbH (Германия). В 2020 г. она приобрела 100 % акций австралийской фирмы Qmag Ltd, одного из крупнейших (300 тыс. т продукции в год) производителей спеченного и плавленного периклаза высокого качества (более 97 % MgO, более 3 % CaO/SiO<sub>2</sub>), а также каустизированного магнезита. Фирма Qmag Ltd совместно с существующими мощностями фирмы Haicheng Gnozheng (производство каустизированного магнезита и обожженного периклаза на территории КНР) укрепила сырьевой потенциал немецкой фирмы. Фирма Refratechnik также объявила о возможном возрождении производства плавленного периклаза фирмой Baumag Inc. (Канада), сырьевой базой которого является месторождение магнезитов в Канаде (> 97 % MgO на прокаленное вещество) мощностью более 50 млн т [4]. В эксплуатации в настоящее время находятся мощности по каустизации магнезита. Фирма Refratechnik совместно с немецкой фирмой Hogn создала производство в Германии периклазоуглеродистых огнеупоров для футеровки сталеразливочных ковшей и ДСП с использованием рециклируемых огнеупорных материалов [5].

Компания Imerys (Франция) подписала соглашение о приобретении 60 % акций турецких фирм Haznedar Group (производство 80 тыс. т алюмосиликатных огнеупоров в год, в первую очередь высокоглиноземистого состава) и Durer Monolitics (объем производства 50 тыс. т неформованных огнеупорных материалов в год). Haznedar Durer Refractories интегрирована в фирму Calderys, входящую, в свою очередь, в структуру компании Imerys. Imerys также стала владельцем фирмы Vardar Dolomit (Македония), производящей синтетический доломит, доломитопериклазоуглеродистые изделия и неформованные материалы, и наращивает производственные мощности в Индии. В дополнение к 16

производственным площадкам открывается новое производство неформованных огнеупоров в округе Вишакхапатнам с реализацией технологии «Индустрия 4.0», в которой будут использованы технологии, специально ориентированные на субконтинентальный климат Индии. Основной продукцией нового производства станут бетоны, получаемые с использованием продуктов собственного производства: кальцийалюминатных связующих, премиксов и т. д. В 2021 г. Imerys приобрела в Индии ведущего изготовителя силикаткальциевых теплоизоляционных плит — фирму Hysel. Несколько лет назад компания Imerys приобрела фирму Kerneos — крупного поставщика специальных огнеупорных материалов (кальцийалюминатных цементов и полуфабрикатов) и разработчика технологий в области огнеупорных неформованных материалов, производство которых расположено в Европе, а в 2021 г. — мексиканскую фирму Pyrol Ltd, расширяя присутствие в Северной и Латинской Америке.

Крупнейший производитель огнеупоров в Турции фирма Kumas (собственные карьеры добычи аморфного магнезита, производство 300 тыс. т спеченного, 40 тыс. т плавленного периклаза, 100 тыс. т каустизированного магнезита, 100 тыс. т формованных изделий и 45 тыс. т неформованных огнеупоров основного состава) приобретена турецкой металлургической компанией Erdemir. Декларируемая цель — обеспечение безопасности поставок огнеупоров на турецкий рынок [6]. Эта компания теперь входит в группу горно-металлургических компаний OYAK Mining Metallurgy, которая ранее приобрела фирму Almatix (Германия) с основной производственной мощностью в Европе (600 тыс. т глиноземсодержащих продуктов, в том числе табулярного глинозема, алюмомагнезиальной шпинели и высокоглиноземистого цемента различного качества, активных и спеченных глиноземов и т. д.).

Компания Plibrico приобрела фирму Redline Industries (США), укрепляя свои позиции в производстве и поставке на рынок низкоцементных и иных бетонов и торкрет-масс различного назначения.

Компания Werulin создает фирму Weebotex — новое производство стартовых смесей для сталеразливочных ковшей в Европе.

Одновременно небольшие инжиниринговые и сервисные фирмы и фирмы, изготавливающие оригинальные огнеупорные продукты по достойной цене, успешно присутствуют на рынке и развивают свою компетенцию.

■ Развиваются новые схемы сотрудничества в огнеупорной отрасли, а также межотраслевые схемы.

Refractories (Германия), в состав которой входит группа компаний (наиболее известная

из них в России Gouda Refractories, поставляющая на Саяногорский алюминиевый комбинат и другие предприятия объединения Русал значительное количество разнообразных алюмосиликатных изделий и неформованных материалов), и Hoganas Borgestad Group (Швеция) оформили стратегическое соглашение об участии в распространении огнеупорных решений в рамках устойчивого, долгосрочного и взаимовыгодного сотрудничества в поставках продукции фирмы Hoganas. Аналогичное соглашение достигнуто фирмами Hoganas и Refratechnik.

Krosaki Narima подписала договор с польским заводом ArcelorMittal Group (Краков) о партнерстве, цель которого — оптимизация объемов производства, расширение продуктовой линейки, продвижение сервиса для покупателей с интересом во всей Европе.

Оптимизация производственной деятельности компаний – изготовителей огнеупорных материалов организуется через вовлечение компаний, специализирующихся на совершенствовании производственных и иных процессов. Например, в 2020 г. RHI Magnesita два своих европейских актива по производству периклаза европейского качества из солей, извлекаемых из морской воды, Premier Periclase Ltd в Северной Ирландии (спеченный периклаз, мощность 50 тыс. т) и Norgam A.S. в Норвегии (плавленый периклаз, мощность 80–85 тыс. т) передала в управление частной инвестиционной компании Callista Private Equity GmbH & Co. KG. (Германия).

Производители огнеупоров расширяют сотрудничество с компаниями, специализирующимися в области формирования углеродной нейтральности. Это касается и экспертизы (аудита) производства (в России многие металлургические предприятия сотрудничают в вопросах аудита и консалтинга с международной сетью компании Deloitte) в вопросах организации учета углеродных единиц, оценки углеродного следа для конкретных видов продукции.

■ Сложившиеся логистические проблемы со своевременной доставкой огнеупоров заказчикам, а также стремление уменьшить выбросы CO<sub>2</sub> в процессе транспортировки и тем самым снизить углеродный след применяемого продукта спровоцировали стремление к созданию и расширению производственных мощностей в непосредственной близости от предприятий – потребителей. Заметно увеличение производственных мощностей разных фирм на территории Индии, на Аравийском полуострове. Актуальна быстрая реакция на запросы заказчиков с учетом их индивидуальных пожеланий и конкретных задач в регионе. Сегодня не только европейские фирмы движутся на Восток и в Америку, а японские в Индию и в Европу, но и китайские производители огнеупоров организуют производство своей продукции в Европе и США.

Осуществляется приближение исследовательских структур к потребителям: RHI Magnesita создала в последние годы исследовательские центры в Китае и Индии. В Индии создана исследовательская структура Dalmia Institute of Scientific & Industrial Research (DISIR). В планах этого центра совершенствование огнеупоров для футеровки сталеразливочных ковшей, конвертеров, чугуновозных ковшей торпедо, неформованных огнеупоров и т. д. Расширяют сотрудничество в научной сфере с производителями огнеупоров в Индии и Китае фирмы Imerys и Almatic.

■ Перспектива оптимизации производства огнеупоров в условиях жесткой конкуренции осуществляется в следующих направлениях:

- разработка и совершенствование технологии добычи огнеупорного сырья и его комплексной переработки, в том числе расширение технологии обогащения. Актуален вопрос обогащения отвалов и недопущения захоронения в них сырья пониженного качества, обогащения сырья с получением сырьевых продуктов высоких кондиций;

- разработка новых технологий и организация производства синтетических огнеупорных сырьевых материалов, включая связующие системы для формованных и неформованных огнеупорных материалов, продукции с более высокими потребительскими свойствами; оптимизируются технологии применения огнеупорных материалов и совершенствуется специализированное оборудование;

- расширяется спрос на высококачественные огнеупоры, в том числе с высокой добавленной стоимостью, как следствие перехода к производству стали заданного качества, интенсификации и модернизации производственных процессов на металлургических предприятиях с вовлечением новых технических, технологических и конструкторских решений, что требует использования разнообразных оригинальных огнеупорных материалов в футеровке соответствующих агрегатов;

- вовлечение в производство огнеупорных материалов и технологий с использованием наряду с первородным сырьем рециклируемых огнеупорных материалов и материалов техногенного происхождения;

- изменяется структура используемых сырьевых материалов в производстве стали и, соответственно, подход к использованию качественной огнеупорной футеровки с сохранением стойкости изделий в более жестких условиях эксплуатации. Целесообразен поиск эффективных технологий применения изделий и масс в совершенствуемых агрегатах. Например, все шире используется металлургическое сырье: горячебрикетированное железо (HBI-Hot Briqueted Iron), железо прямого восстановления (DRI-Direct Reduced Iron) и другие металлургические продукты, производство

которых расширяется [7]. В ближайшие 3–4 года будет введен в эксплуатацию комплекс бездоменной металлургии ООО «Эколант» в Нижегородской области мощностью 1,8 млн т стальной продукции [8], новый завод по производству НВІ мощностью 2,08 млн т в Белгородской области фирмой «Металлоинвест» [9]. Новое производство мощностью 2,5 млн т создается в Нидерландах. Есть информация о стремлении и иных предприятий, в том числе в России, расширить производство и применение металлизированного сырья. В процессе использования этих продуктов в плавильных агрегатах формируются агрессивные шлаковые системы, что требует конкретных технических решений для поддержания стойкости футеровки [10, 11]. Усиливается внимание к применению технологий, позволяющих снизить потери тепла в производственном цикле, что связано и с экономией в условиях растущих цен на энергоносители, и с целью снизить углеродный след для производимого продукта. Обеспечение гарантий безопасности металлургических агрегатов в эксплуатации, экологической безопасности и охрана окружающей среды, в том числе снижение производства и применения хромосодержащих огнеупоров с минимизацией контакта людей с шестивалентным хромом ( $Cr^{6+}$ ) и продуктами, его содержащими, остается актуальной задачей. Для России можно ожидать отказа от применения асбестосодержащих материалов в качестве теплоизоляции, эффективной замены органическим связкам, применение которых сопровождается выделением фенола, формальдегида, алифатических углеводородов и т. д.

#### **РАСШИРЕНИЕ ПРИМЕНЕНИЯ НЕФОРМОВАННЫХ ОГНЕУПОРОВ В КАЧЕСТВЕ ФУТЕРОВКИ ТЕПЛОВЫХ, В ТОМ ЧИСЛЕ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ, АГРЕГАТОВ**

О развитии тенденции к расширению применения монолитной футеровки разных металлургических агрегатов сказано достаточно много [1, 12, 13]. Экономическая и экологическая эффективность их применения подтверждается и зарубежной, и отечественной практикой. Фактически реализована возможность 100 %-ной замены штучных изделий в футеровке металлургических агрегатов доменного производства [1, 12, 14] с применением более стойких неформованных материалов как при выполнении новой футеровки, так и в процессе ремонтов.

Бетоны широко используются в футеровке дна и стен сталеразливочных ковшей, в том числе на предприятиях НЛМК, НЛМК-Калуга, Северсталь, ТагМет, на Надеждинском и Северском трубном металлургических заводах, на металлургическом заводе «Электросталь Тюмени», а также на металлургических заводах

Белоруссии и Узбекистана, на АО «КМК-Темпо». Начато освоение этой технологии на предприятиях ММК, НЛМК-Урал и на ВТЗ. Переход к использованию бетона в рабочей футеровке сталеразливочных ковшей сопровождается снижением удельных расходов огнеупорных материалов и удельных затрат на футеровку, снижаются трудозатраты. Использование бетонов способствует снижению выбросов органических соединений в процессе разогрева и эксплуатации футеровки и теплопотерь через футеровку. Углеродный след для конечной продукции при использовании монолита более низкий, отсутствует науглероживание стали. Расширяется применение монолитного высокоглиноземистого бетона (на основе спеченного боксита, андалузита, синтетических материалов системы  $Al_2O_3-SiO_2$ ) в контрольной футеровке сталеразливочных ковшей со снижением удельного расхода огнеупоров. Бетон обеспечивает большую безопасность в случае проникновения металла через рабочую футеровку, чем при использовании штучных огнеупоров, и т. д. Неформованные материалы используются и в качестве ремонтных на разных участках футеровки сталеразливочных ковшей.

Технология находится в постоянном развитии как с точки зрения применяемых материалов, так и с точки зрения технологии использования бетонов, торкрет(шоткрет)-масс с задачей повысить стойкость и снизить удельные затраты.

Компания Imerys [15] предлагает новую технологию применения бетона в футеровке сталеразливочных ковшей. За счет правильно подобранного ремонтного материала можно добиться его надежного приваривания к слою бетона футеровки, пропитанному шлаком. Таким образом, по мнению авторов, нет необходимости убирать этот слой бетона перед ремонтом, что существенно снизит расход бетона и, соответственно, затраты на него. Частичное преобразование оксидов огнеупорной футеровки в герцинит ( $FeO \cdot Al_2O_3$ ) способствует надежному привариванию новой порции бетона к ошлакованной поверхности. Насколько эффективна предлагаемая технология, покажет опыт ее практического применения.

К настоящему времени на всех металлургических предприятиях, за редким исключением, в промежуточных ковшах МНЛЗ в качестве контрольного и рабочего слоев футеровки используются бетоны высокоглиноземистого состава и торкрет-массы основного состава соответственно. Пока не нашли достойное применение в России сухие массы в рабочей футеровке промежуточных ковшей МНЛЗ [16], несмотря на очевидные преимущества этой технологии.

В ПАО «Северсталь» успешно эксплуатируются чугунозаливочные ковшки с использованием огнеупорного бетона в футеровке дна, что

позволило увеличить стойкость футеровки и снизить удельный расход огнеупоров. В горловине футеровки чугуновозного ковша торпедо используют огнеупорный бетон, а для ухода за футеровкой в приемной ванне этого агрегата — саморастекающуюся массу, что давно является нормой. Появилась публикация об успешной апробации огнеупорного бетона в футеровке цилиндров 330-т чугуновозных ковшей торпедо [17].

Использование торкретирования и шоткретирования с целью увеличения стойкости сталеразливочных ковшей (стен, в том числе в шлаковой и подшлаковой зоне, а иногда и дна) [18, 19], для горячего ремонта футеровки конвертеров, ДСП, патрубков вакууматоров [20–22] эффективно во многих случаях. Горячий локальный ремонт футеровки конвертеров осуществляется и с использованием саморастекающихся масс основного состава на основе алюмосодержащих материалов, а также подварки. Применение современных масс в футеровке и для горячего ремонта как подины, так и откосов ДСП позволяет достигать высокой стойкости с минимальными затратами огнеупорных материалов и рабочего времени для выполнения соответствующих операций [1, 23, 24].

В то же время следует правильно оценивать затраты, потери производства и преимущества от реализации тех или иных мероприятий по уходу за рабочей футеровкой металлургических агрегатов, включая затраты на исходную футеровку [1].

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЙ, СНИЖАЮЩИХ АГРЕССИВНОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ РАСПЛАВОВ МЕТАЛЛА И ШЛАКА НА ФУТЕРОВКУ**

Существенную роль при решении задачи повышения стойкости футеровки сталеплавильных агрегатов, вакууматоров и сталеразливочных ковшей играет шлаковый режим. Нанесение шлакового гарнисажа на рабочую футеровку конвертера методом раздува шлака азотом высокого давления — общепринятая технология.



**Рис. 3.** Патрубки-моноблоки RH-вакууматоров

Для формирования качественного гарнисажа перед раздувом шлак обогащают высокомагнезиальными флюсами, доломитом или доломитизированной известью. Стандартный прием снижения агрессивности шлака в агрегате основан на затруднении перехода MgO из огнеупора футеровки в шлак. Это достигается за счет изменения условий массопереноса MgO, что приближает его концентрацию в шлаке к пределу растворимости MgO из футеровки основного состава в соответствующем шлаке [25]. Прием эффективен для повышения стойкости футеровки конвертеров, ДСП и сталеразливочных ковшей [2, 26–28].

Флюсующие добавки системы CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MgO–SiO<sub>2</sub> используются на многих предприятиях с целью сформировать в ковше рафинировочный шлак надлежащего качества и одновременно снизить агрессивное воздействие шлака на футеровку. Задача решается при минимизации использования, вплоть до полного исключения из состава шлака, флюорита (CaF<sub>2</sub>). Выбор флюса для корректировки состава шлака ориентируется на конкретные условия применения [29, 30].

Актуальной является технология вспенивания шлака в сталеплавильных агрегатах для экранирования воздействия теплового излучения на огнеупорный материал футеровки [31].

Радикальным техническим решением повышения стойкости агрегата или его части является перенос выполнения футеровочных работ в зону квалифицированной ответственности изготовителя огнеупоров (рис. 3). Патрубки вакууматоров в России традиционно собираются в ковшовом отделении (участке) металлургического производства. Сегодня в мировой практике (в России на НЛМК) используют патрубки RH-вакууматоров, собранные на заводе – изготовителе огнеупоров. У заказчика патрубок-моноблок приваривается к нижней части камеры вакууматора.

Сборка на огнеупорном предприятии [32] осуществляется с соблюдением технологии и контроля за выполнением внутренней футеровки патрубка: установка заранее стендированных изделий, формирующих канал патрубка, заполнение зазора огнеупорные изделия – металлическая обечайка, выполнение наружной части патрубка из огнеупорного бетона с последующей сушкой всей сборки по режиму. Важную роль играют качество металла обечайки, приваривание трубок аргонопроводов во всасывающих патрубках и система анкеров, используемых в сборке [2, 25].

**ЧИСТАЯ СТАЛЬ**

Термин чистая сталь объединяет множество концепций, актуальных для каждого конкрет-

ного случая производства металла с заданными характеристиками. Процессы получения чистой стали изучены достаточно подробно, вопрос в их адекватной реализации.

Одной из задач производства стали с заданными свойствами является контроль за содержанием и качеством неметаллических включений (эндогенных, экзогенных и смешанных) на всех этапах производственного процесса. В первую очередь во время внепечной обработки стали в сталеразливочном ковше, в период длительного контакта металла с его огнеупорной футеровкой и затем в процессе разливки металла на МНЛЗ. Необходимо предотвратить попадание неметаллических включений (НВ) в непрерывно-литую заготовку на участке промежуточный ковш МНЛЗ – кристаллизатор.

Источником экзогенных НВ могут быть используемые огнеупорные футеровка и изделия, шлак. Источником эндогенных НВ могут быть в том числе огнеупорные оксиды футеровки сталеразливочного ковша [1, 33], а также шлак [34]. Реокисление стали имеет место как результат недостаточной термодинамической стабильности оксидов футеровки, что способствует повторному окислению компонентов стали в процессе ее контакта с футеровкой. Во избежание попадания кислорода в сталь из огнеупорной футеровки необходимо, чтобы парциальное давление кислорода огнеупорных оксидов – компонентов футеровки – было ниже, чем парциальное давление кислорода в стали. Известно, что  $Al_2O_3$ ,  $MgO$  и  $CaO$  – это оксиды, которые стабильны (диаграмма Richardson-Jeffes, рис. 4) при условиях обработки металла (1600 °С) в сталеразливочном ковше, где парциальное давление кислорода  $P_{O_2} < 0,15$  бар.

Основные материалы рабочей футеровки агрегатов в сталеплавильном производстве, такие как периклазоуглеродистые, алюмопериклазоуглеродистые, алюмошпинельные, доломитовые и периклазодоломитоуглеродистые не склонны к диссоциации оксидов с выделением кислорода, который в дальнейшем взаимодействует с алюминием, растворенным в стали, с образованием соответствующих НВ. Но для  $MgO$  вероятность процесса больше, чем для доломитсодержащих и изготовленных на основе глинозема [33, 35]. Более высокая температура и тем более наличие вакуума (низкое парциальное давление кислорода) при высокой температуре интенсифицирует диссоциацию  $MgO$  футеровки с появлением  $Mg$  в атомарном состоянии. Известно также, что  $MgO$  восстанавливается углеродом футеровки по реакции  $MgO_{огн} + C_{огн} \rightarrow \{Mg_{г}\} + \{CO_{г}\}$  (рис. 5). При определенных условиях эти процессы конкурируют. Появление  $Mg$  в атомарном состоянии по любому из вариантов ведет

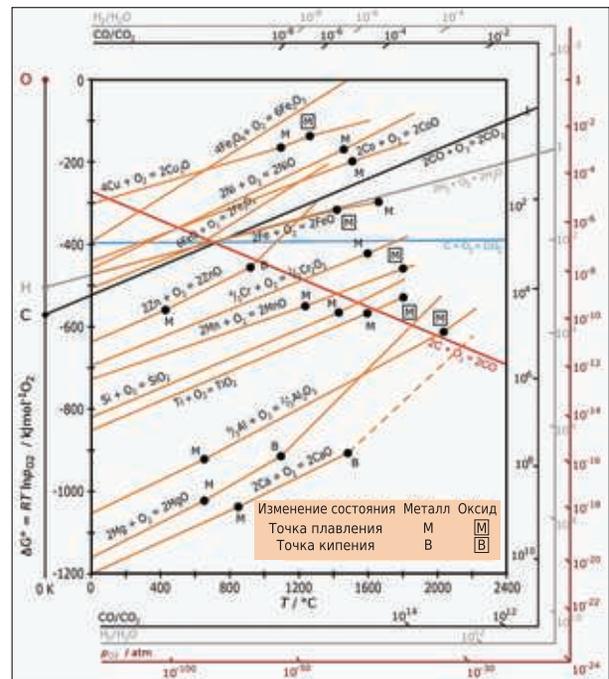


Рис. 4. Диаграмма Richardson – Jeffes

к взаимодействию с оксидом алюминия, присутствующим в стали, с образованием алюмомагнезиальной шпинели.

Известно, что использование доломитсодержащей футеровки сталеразливочных ковшей позволяет получить более предпочтительные НВ (жидкие алюминатные) по сравнению с преобладающими шпинельсодержащими включениями при магнезиальной (периклазосодержащей) футеровке. Применение обожженных огнеупоров системы  $CaO-MgO$  и чаще безобжиговых системы  $CaO-MgO-C$  с разным соотношением оксидов и с содержанием углерода в последних до 15 % широко используется в футеровке сталеразливочных ковшей [12] и в футеровке агрегатов VOD, в производстве легированных и нержавеющих марок стали. Эти огнеупоры обладают

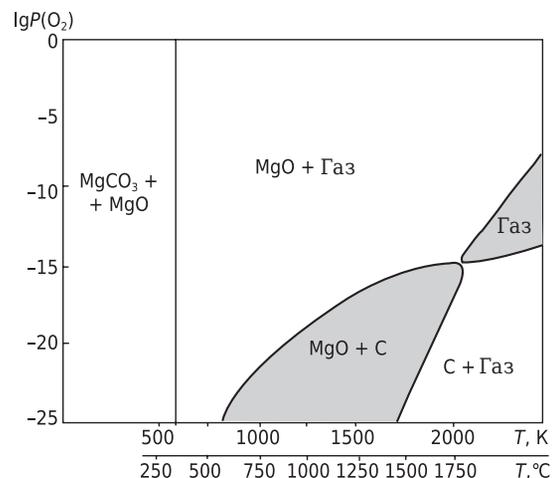


Рис. 5. Диаграмма состояния в системе  $MgO-C$

низким окислительным потенциалом наряду с достаточной устойчивостью к основным шлакам, в то же время привлекает сравнительно доступная цена и доступность в плане поставок, а также отработанная технология предотвращения гидратации при транспортировке, хранения и эксплуатации доломитсодержащей футеровки.

Одновременно огнеупорный материал участвует в создании условий для удаления включений из металла. Отсечка шлака при сливе металла из сталеплавильного агрегата, продувка аргоном через дно сталеразливочного ковша [36], организация потоков металла в промежуточном ковше МНЛЗ с всплытием НВ к ассимилирующему покровному шлаку с использованием металлоприемников (турбо-стопов), порогов и перегородок различной конфигурации, в том числе перфорированных и с организацией перемещения потока металла к покровному шлаку — продувкой металла аргоном. Предотвращение подсоса воздуха в стык огнеупоров на всех участках тракта сталеразливочный ковш – кристаллизатор [37, 38] способствует решению задачи.

Удаление углерода из металла производится во время кислородного дутья в ДСП и кислородном конвертере. В процессе вакуумной обработки металла в сталеразливочном ковше производится дальнейшее снижение содержания углерода до заданного.

Одним из актуальных вопросов внепечной обработки стали при производстве низкоуглеродистых и сверхнизкоуглеродистых марок стали, используемых в автомобилестроении, электротехнических марок стали, является предотвращение ее науглероживания в процессе и после вакуумной обработки металла в ковше. Возможным источником науглероживания металла также является углерод из углеродсодержащей футеровки сталеразливочного ковша [39]. На рис. 6 показаны результаты исследований в про-

изводственных условиях распределения плавок в период кампании 120-т сталеразливочного ковша в конвертерном производстве.

Фиксировали содержание углерода на каждой плавке кампании ковшей для оксидуглеродистой футеровки и для варианта безуглеродистой футеровки дна и стен; шлаковый пояс в обоих случаях выполнен периклазоуглеродистыми изделиями с содержанием углерода (графит и коксовый остаток от углеродистого связующего) 13,5 %. Для углеродсодержащей футеровки на протяжении всей кампании ковша среднее содержание углерода в металле составляло 19 ppm, для безуглеродистой футеровки 4,3 ppm.

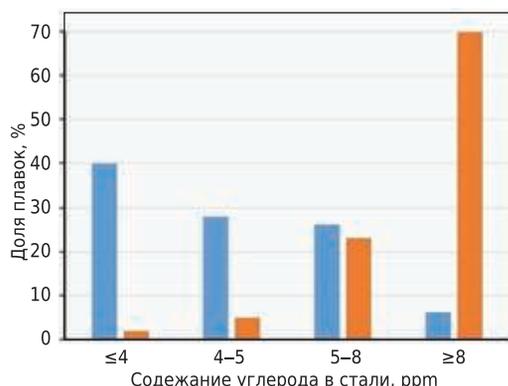
Проблема с устранением науглероживания решается использованием в футеровке сталеразливочного ковша огнеупорных материалов соответствующего качества (рис. 7): футеровку дна и стен сталеразливочного ковша выполняют с использованием безуглеродистых огнеупоров — бетонов и «pre-cast» изделий системы  $Al_2O_3-MgO$ , обожженных изделий системы  $MgO-CaO$  [12, 40]. Стойкость предлагаемых безуглеродистых огнеупоров в рабочей футеровке стен ковшей фактически соответствует стойкости оксидуглеродистых огнеупоров и даже превосходит ее.

Для получения высокой стойкости футеровки в шлаковом поясе необходимо использовать периклазоуглеродистые изделия, но они остаются источником углерода при науглероживании стали. Наряду со стандартными периклазоуглеродистыми изделиями (11–14 % C) можно использовать изделия с пониженным содержанием углерода (5–6 %) в шлаковом поясе с сохранением эрозионной и термомеханической устойчивости.

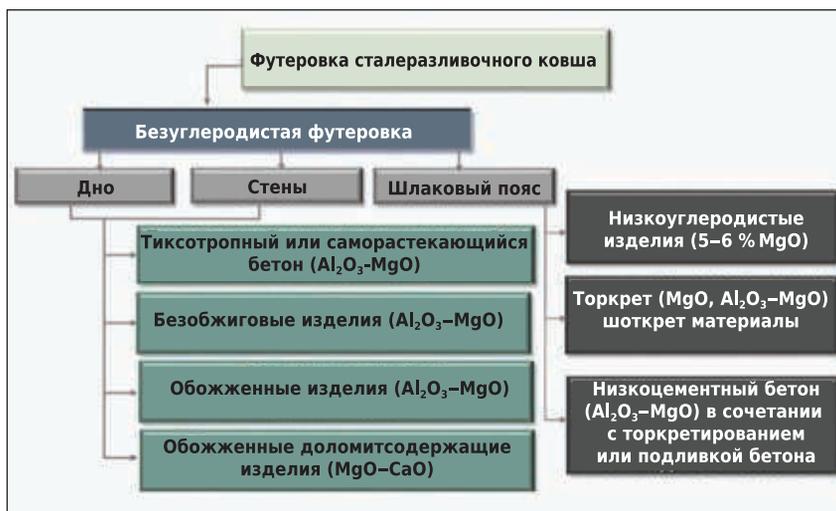
Индийские коллеги провели испытания периклазоуглеродистых изделий, в составе которых присутствуют многостенные углеродистые трубки (наноматериал), в шлаковом поясе 300-т сталеразливочных ковшей. После 55 плавок износ участков с использованием опытных огнеупоров оказался на 28 % меньше, чем при использовании изделий со стандартно высоким содержанием углерода.

С 90-х годов прошлого века ведутся работы по созданию огнеупора для шлакового пояса без углерода с сохранением соответствующей стойкости футеровки. Решение пока не найдено. В настоящее время можно использовать в шлаковом поясе безуглеродистые торкрет-массы в сочетании с безуглеродистым бетоном и изделиями.

Технология увеличения стойкости футеровки сталеразливочного ковша за счет формирования гарнисажа на рабочей поверхности футеровки одновременно является источником НВ [41, 42]. Целесообразно учитывать и этот момент.



**Рис. 6.** Степень науглероживания стали в зависимости от качества изделий в рабочей футеровке сталеразливочного ковша: ■ — безуглеродистая футеровка дна и стен; ■ — углеродсодержащая футеровка



**Рис. 7.** Варианты футеровки рабочего слоя сталеразливочного ковша при необходимости производства низко(ультранизко)углеродистого сортамента металла

Задача производства стали заданного качества требует совместной работы поставщика огнеупоров и инженерных служб металлургического предприятия.

**ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЕ И СНИЖЕНИЕ ЭМИССИИ CO<sub>2</sub>**

Задача энергосбережения все более актуальна в металлургии, и не только [43, 44]. Если изначально речь шла о снижении расхода энергии на единицу продукции, то последние пять-десять лет все более активно обсуждается вопрос снижения углеродного следа, снижения эмиссии CO<sub>2</sub> [45] во всей производственной цепочке во всех отраслях.

Многообразны технологии использования в металлургических агрегатах футеровки с более низкой теплопроводностью, например применение алюмошпинельной футеровки сталеразливочных ковшей взамен периклазоуглеродистой [12, 13]. Контроль за теплотерями при использовании бетонной футеровки сталеразливочного ковша (дно и стены) в сравнении с периклазоуглеродистой футеровкой на металлургическом заводе Voest Alpine (Австрия) выявил на 15 °C более низкую температуру на корпусе сталеразливочного ковша для бетонной футеровки стен системы MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, несмотря на наличие дополнительной теплоизоляции при использовании периклазоуглеродистой футеровки. Из опыта европейских металлургов известно, что сокращение потери тепла, эквивалентное 10 °C, через футеровку сталеразливочного ковша позволяет экономить 0,03–0,05 евро/т стали.

Ту же цель преследует и использование крышек на сталеразливочных ковшах, футерованных теплоизоляционными материалами; укрытий желобов и теплоизоляции главных желобов на литейном дворе; теплоизоляционных мате-

риалов в футеровке печных агрегатов разного назначения, теплоизоляционных материалов (ТИС) на мениске металла в чугуновозных ковшах, в промежуточных ковшах МНЛЗ и сталеразливочных ковшах и т. д.

Для решения задач энергосбережения существуют разнообразные материалы: бетоны и торкрет-массы с пониженной теплопроводностью; материалы на основе керамического волокна, работоспособные в широком диапазоне температур; изделия разной плотности и теплопроводности на основе технологий с использованием выгорающих добавок, пустотелых керамических гранул и т. д. Применение теплоизоляции создает условия для снижения количества сжигаемого топлива, снижения производственных затрат через минимизацию расхода энергии в период эксплуатации металлургического агрегата, для сокращения эмиссии CO<sub>2</sub> в атмосферу.

Перегрев чугуна перед выпуском из домны, стали из сталеплавильного агрегата можно регулировать, используя эффективную теплоизоляцию передающих и транспортирующих устройств и агрегатов, обеспечивая более низкое падение температуры и, соответственно, снижение затрат. Используя качественную теплоизоляцию чугуновозных ковшей торпедо со снижением температуры чугуна на выпуске на 20–25 °C, можно снизить расход кокса на 5 кг/т чугуна, выплавляемого в домне; соответственно, снижаются и выбросы CO<sub>2</sub> в атмосферу. Сохранение температуры чугуна в чугуновозном ковше и, соответственно, чугуна, подаваемого в конвертер, позволяет снизить расход природного газа, сжигаемого в конвертере.

Применение современных бикерамических периклазошпинелидных огнеупоров или двухслойной футеровки вращающихся печей обжига цемента, извести и доломита позволяет снизить

потери тепла через корпус печи на 30 %, что также способствует снижению затрат и снижению эмиссии CO<sub>2</sub>.

На протяжении многих лет в Китае и Европе (рис. 8) интенсивно используется сухая (воду в эту массу при применении не добавляют) рабочая футеровка промежуточных ковшей МНЛЗ [16].

Одним из преимуществ этой технологии является ускоренная сушка рабочей футеровки с минимальным расходом энергии (газа) в сравнении с применяемой и в России болотной торкрет-массой, в которую при выполнении футеровки вводится до 25 % воды. Следует заметить, что на Ижевском металлургическом заводе сухая футеровка промежуточных ковшей используется много лет.

От обсуждения вопросов снижения эмиссии CO<sub>2</sub>, углеродного следа в производственно-сбытовой цепочке при изготовлении огнеупорных изделий и неформованных материалов на ведущих предприятиях переходят к реализации технических мер. Для предприятий, производящих огнеупоры на основе периклаза и обожженного доломита с использованием в качестве сырья карбонатных пород, вопрос эмиссии CO<sub>2</sub> особенно осложнен. RHI Magnesita инвестирует 50 млн евро в ближайшие четыре года в технологии снижения выбросов CO<sub>2</sub>, в том числе в технологии его улавливания. Потребителю будут предложены огнеупорные материалы, использование которых позволит снизить углеродный след конечной продукции (металла, цемента и т. д.) [46]. В ноябре 2021 г. четыре завода фирмы RHI Magnesita получили сертификат ISO 50001, который предоставляется организациям с системами и процессами, необходимыми для повышения энергоэффективности. Энергоэффективность является одним из ключевых корпоративных проектов

компаний по снижению выбросов CO<sub>2</sub>. Согласно плану фирмы RHI Magnesita, энергоэффективность будет увеличиваться на 1 % ежегодно. Вопрос снижения углеродного следа касается и огнеупорных бетонов [47].

Шведская фирма Calderis Nordic AB-Hoganas, дочерняя структура фирмы Imerys, осуществляющая производство неформованных огнеупорных материалов, будет работать за счет возобновляемых источников энергии в производстве продукции в рамках программы по сокращению выбросов CO<sub>2</sub>. Электроэнергию на предприятии получают за счет энергии ветра и солнца. Газ будет получен из биогаза, как продукта переработки отходов производства сельхозпродуктов и пищевых отходов [48].

Австралийская фирма QMAG, один из лидеров в производстве периклаза высокого качества, собирается достичь углеродной нейтральности к 2050 г.

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

1. Развитие огнеупорной промышленности опирается на укрупнение компаний - производителей продукции с целью концентрации средств на разработку новых конкурентоспособных технологий, модернизацию производства, расширение контактов изготовителей (поставщиков) огнеупорных материалов с предприятиями - потребителями огнеупоров и соответствующих услуг.

2. Обновляются технологии в производстве металла. Постоянно требуются решения, гарантирующие повышение качества производимой продукции, решение задачи производства металла с заданными свойствами — чистая сталь, это требует создания и внедрения новых инженерных решений, новых огнеупорных материалов, технологии их изготовления и применения.



**Рис. 8.** Футеровка промежуточного ковша МНЛЗ сухой массой (слева — футеровка дна; справа — стены)

3. Огнеупорные материалы участвуют в решении высокотехнологичных задач энерго- и ресурсосбережения, в снижении эмиссии CO<sub>2</sub>, в вовлечении в производство рециклируемых материалов и материалов техногенного происхождения. Повышение энергоэффективности (снижение затрат) с использованием соответствующих огнеупорных материалов — это одно-

временно самый доступный путь для учета декарбонизации в настоящее время.

4. Продолжаются изменения в структуре применения огнеупорных материалов с опережающим развитием использования неформованных материалов, а также применение материалов высокого качества с более высокой стоимостью.

#### Библиографический список

1. **Аксельрод, Л. М.** Огнеупорная отрасль в 2020 г. Тенденции ее развития. Часть 1 / Л. М. Аксельрод, В. Гартен // Новые огнеупоры. — 2021. — № 12. — С. 61–69.
2. <http://imformed.com/magnesia-from-the-roof-of-the-world-to-kentucky/>(дата обращения -20.01.2022)
3. <http://www.refwin.com/news/NewsDetail/14238/1/Puyang-Refractories-plans-to-acquire-Serbia-MALBEX-ONE> (дата обращения 10.09.2021)
4. ([www.refra.com/en/Baymag/](http://www.refra.com/en/Baymag/)) (дата обращения 19.07.2021)
5. <http://imformed.com/refractory-mineral-maelstrom-the-heat-is-on-seen-heard-at-icr-aachen/> (дата обращения -21.10.2021)
6. <http://imformed.com/magnesia-refractories-major-kumas-acquired-by-turkish-steel-leader-erdemir/> (дата обращения 15.09.2021)
7. <http://ow.Ly/5xck50GvVRI>
8. <http://government-nnov.ru/?id=279207> ( дата обращения 25.04.2021)
9. <https://www.metallinvest.com/media/press-releases/599417/> (дата обращения 25.07.2021)
10. **Торохов, Г. В.** Современное состояние и перспективы металлургии железа / Г. В. Торохов, А. Я. Травянов, О. В. Голубев, П. И. Черноусов // Сб. трудов, XVI Международный конгресс металлургов и производителей металла, Екатеринбург. — 2021. — С. 26–37.
11. **Коростелев, А. А.** Повышение стойкости футеровки ДСП при использовании ГБЖ в завалке / А. А. Коростелев, Н. С. Съемщиков, А. Е. Семин [и др.] // Новые огнеупоры. — 2018. — № 3. — С. 3–10.
12. **Аксельрод, Л. М.** Альтернативная футеровка сталеразливочных ковшей: технический и экономический аспекты / Л. М. Аксельрод, В. Гартен // Бюл. Черная металлургия. — 2018. — № 12. — С. 72–80.
13. **Buhr, A.** Value enhancement through engineered alumina products for monolithic and brick applications / A. Buhr // 11-th INDIA international refractories congress. INTERCOM 16. 20-22 JANUARY 2016, Hyderabad, India. — P. 77–81.
14. **Джермейко, А. Д.** Закат эры рабочей углеродистой футеровки металлоприемника доменной печи / А. Д. Джермейко // Новые огнеупоры. — 2021. — № 5. — С. 73–87.
15. **Wohrmeyer, C.** How to improve the between used steel ladle castable substrat and dry gunning repair mix / C. Wohrmeyer, M. Szepizdun, P. M. Mineau, J. Gao // 62rd International colloquium on Refractories 2019, Aachen. — 2019. — P. 58–63.
16. **Аксельрод, Л. М.** Внедрение технологии изготовления рабочей футеровки промежуточных ковшей

«сухими» магнезиальными массами / Л. М. Аксельрод, Н. В. Горелов, Е. М. Сладков [и др.] // Металл и литье Украины. — 2010. — № 9/10. — С. 11–15.

17. **Macros, C.** Torpedo ladle: monolithic lining improvements / C. Macros, P. Dias, D. Garcia, J. Martinez // European steel technology and application days 2017-ESTAD 2017. — P. 321–326.

18. **Кочергина, Л. П.** Применение метода шоткретирования для восстановления рабочего слоя футеровки сталеразливочных ковшей кислородно-конветорного цеха ПАО ММК / Л. П. Кочергина, С. В. Шевченко, Б. А. Сарычев // Новые огнеупоры. — 2020. — № 10. — С. 3–5.

19. **Capelty, G.** Steel ladle manadgement % an integrated view of the challenges in resistance, environmental impact, and economic issues / G. Capelty, L. Folco // 63rd International colloquium on Refractories 2020, Aachen. — 2020. — P. 161–166.

20. **Pudack, A.** CONREP and CONSCAN: an innovative basic oxigen furnace high speed gunning system / A. Pudack, R. Pungerssek, R. Lanzenberger, V. Wummer // RHI Bulletin. — 2007. — № 1. — P. 14–19.

21. **Firsbach, F.** Dolomit based EAF hot repair material an alternative to magnesia based materials / F. Firsbach, M. Nispel, G. Bruel [et al.] // 63th International Colloquium on Refractories 2020, 16–17.09, Aachen, Germany. — P. 150–160.

22. RH Gunning Manipulator SGFS // Refractories WORLDFORUM. — 2020. — № 1. — P. 16.

23. **Eckstein, W.** ANKERHART mixes for the electric Arc Furnace — designed for the future / W. Eckstein, A. Kronthaler, M. Silbernagl // RHI Bulletin. — 2004. — № 1. — P. 24.

24. **Зуев, М. В.** Результаты эксплуатации ДСП-135 на АО СТЗ в период 2008–2021 гг. / М. В. Зуев, А. В. Мурзин, Л. В. Зубаков [и др.] // Сборник трудов XVI Международного конгресса сталеплавильщиков и производителей металла, 2021, Екатеринбург. — С. 198–200.

25. **Демидов, К. Н.** Высокомагнезиальные флюсы для сталеплавильного производства / К. Н. Демидов, Т. В. Борисова, А. П. Возчиков [и др.]. — Екатеринбург : Уральский рабочий, 2013. — 280 с.

26. **Бондаренко, И. А.** Тенденции по увеличению стойкости периклазоуглеродистых изделий в рабочей футеровке сталеразливочных ковшей в условиях ОАО «БМЗ» — Управляющая компания холдинга БМК» / И. А. Бондаренко, А. К. Турыгин, А. Л. Артамошин [и др.] // Литье и металлургия. — 2016. — № 1. — С. 82–84.

27. **Оржих, М. Б.** Практика применения магнезиальных модификаторов шлака в электросталеплавильных печах и сталеразливочных ковшах / М. Б. Оржих, Л. М. Аксельрод, М. Ю. Турчин [и др.] // Новые огнеупоры. — 2011. — № 6. — С. 56–58.

28. **Михеенков, М. А.** Изучение влияния фазового состава рафинировочного шлака на стойкость футеровки агрегата «ковш-печь» / М. А. Михеенков, О. Ю. Шешуков, И. В. Некрасов [и др.] // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования. — 2015. — Т. 1, № 1. — С. 168–170.
29. **Шешуков, О. Ю.** Анализ влияния глиноземсодержащих добавок на шлакообразование при внепечной обработке стали / О. Ю. Шешуков, М. А. Михеенков, И. В. Некрасов [и др.] // Бюл. Черная металлургия. — 2018. — № 7. — С. 56–63.
30. **Богун, Ф. П.** Совершенствование шлакового режима при внепечной доводке стали как инструмент повышения качества металлопродукции / Ф. П. Богун, В. В. Чурилов // Сб. трудов XVI Международного конгресса сталеплавильщиков и производителей металла, 2021, Екатеринбург. — С. 141–145.
31. **Luz, A. P.** Slag foaming: fundamental evaluation and application in the steelmaking industry / A. P. Luz, T. A. Avila, P. Bonadia [et al.] // Refractories Worldforum. — 2011. — Vol. 3, № 2. — P. 91–98.
32. **Kumar, S.** Latest developments in RI-degasser snorkels / S. Kumar, A. Kremer // UNITECR 2017, Kyoto, Gapanis, 2017, Proceeding 63.
33. **Аксельрод, Л. М.** Роль огнеупоров в производстве «чистой стали» / Л. М. Аксельрод, И. В. Кушнерев // XIV Международный конгресс сталеплавильщиков, 2017, Электросталь. — С. 36–47.
34. **Казаков, А. А.** Интерпретация природы неметаллических включений при оценке качества металлопродукции в условиях заводской практики / А. А. Казаков, В. А. Мурысев, Д. В. Киселев // Черные металлы. — 2021. — № 10. — С. 47–54.
35. **Ботников, С. А.** Технологические аспекты производства чистой стали в сталеразливочном ковше для трубного сортамента / С. А. Ботников // Тяжелое машиностроение. — 2018. — № 11/12. — С. 2–7.
36. **Дюдкин, Д. А.** Производство стали на агрегате ковш-печь / Д. А. Дюдкин, С. Ю. Бать, С. Е. Гринберг, С. Н. Маринцев ; под науч. ред. докт. техн. наук, проф. Д. А. Дюдкина. — Донецк : ОАО «Юго-Восток, Лтд», 2003. — 300 с.
37. **Смирнов, А. Н.** Непрерывная разливка стали / А. Н. Смирнов, С. В. Куберский, Е. В. Штепан. — Донецк : ДонНУ, 2011. — 482 с.
38. **Гончар, Б. С.** Анализ гидрогазодинамических факторов, обеспечивающих эффективное удаление неметаллических включений при непрерывном рафинировании жидкой стали в промежуточном ковше МНЛЗ / Б. С. Гончар, А. В. Ноговицын, Е. Ф. Дидюк [и др.] // Сталь. — 2012. — № 1. — С. 17–19.
39. **Li, S.** Comparative analysis on new type carbon free lining and traditional carbon containing lining applied on 120-ton LF–RH refining ladle / S. Li, H. Zhang, Xuedong Li [et al.] // China's Refractories. — 2017. — Vol. 26, № 2. — P. 35–38.
40. **Buhr, A.** The steel industry in Germany — trends in clean steel technology and refractory engineering / A. Buhr, R. Bruckhausen, R. Fahndrich // Refractories WORLDFORUM. — 2016. — № 1. — P. 57–63.
41. **Амежнов, А. В.** Футеровка сталеразливочного ковша как один из источников неметаллических включений в современных сталях / А. В. Амежнов // Новые огнеупоры. — 2019. — № 5. — С. 10, 11.
42. **Du, Sichen.** The effect of slag-refractory reaction on steel cleanness / Du Sichen, Mselly Nzotta, Monho Song // 5th International Congress on the Science and Technology of Steelmaking 2012, Dresden, Oct. 1–3.
43. **Кузин, В. И.** Способы повышения энергоэффективности футеровки тепловых агрегатов / В. И. Кузин // Новые огнеупоры. — 2014. — № 11. — С. 4–11.
44. **Wynn, Andy.** Insulating firebricks — maximizing energy savings in iron and steel applications through product selection / Andy Wynn // Refractories Manual. — 2012. — № 2. — P. 83–88.
45. **Еланский, Д. Г.** Безуглеродная черная металлургия — пути и их стоимость / Д. Г. Еланский // Труды XVI Конгресса сталеплавильщиков. — Екатеринбург. 2021. — С. 51–56.
46. **Henry-Lanier, E.** The optimisation of the carbon footprint of calciumaluminat cement containing castables / E. Henry-Lanier, M. Szepizdyn, C. Parr // Refractories Worldforum. — 2016. — № 8. — P. 81–86.
47. **Ribeiro, T.** Alternatives to reduce the carbon footprint in refractory raw material production processes / T. Ribeiro, P. Bonadia, E. Gueguen, F. Maier, T. Drnek // Bulletin RHI. — 2021. — P. 16–21.
48. <https://linkd.in/dp46hAyk> (обращение 25.12.2021 г.) ■

Получено 08.02.22  
© Л. М. Аксельрод, 2022 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



## 61-Я ЕЖЕГОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО МЕТАЛЛУРГИИ

21–24 августа 2022 г.  
г. Монреаль, Канада



The 61st Annual Conference of Metallurgists

August 21–24, 2022  
Hotel Bonaventure, Montréal, QC

<https://com.metsoc.org/>



УДК 666.76+669]:061.3(470)

## ХІХ МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ОГНЕУПОРЩИКОВ И МЕТАЛЛУРГОВ (19–20 мая 2022 г.)



В Москве, в НИТУ МИСиС 19–20 мая 2022 г. состоялась девятнадцатая Международная конференция огнеупорщиков и металлургов, организованная НИТУ МИСиС и Группой «Магнезит».

### ТЕМАТИКА КОНФЕРЕНЦИИ:

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

**В** работе конференции приняли участие руководители и ведущие специалисты крупных огнеупорных предприятий России и Казахстана — ОАО «Комбинат «Магнезит», АО «Боровичский комбинат огнеупоров», АО «Богдановичские огнеупоры», ООО «Огнеупор», ООО «Кералит», ОАО «Сухоложский огнеупорный завод», ООО «Морган Термал Керамик Сухой Лог», ОАО «Волжский абразивный завод»; предприятий черной и цветной металлургии — ПАО «Новолипецкий металлургический комбинат», ПАО «Магнитогорский металлургический комбинат», ПАО ЧМК, ПАО «Надеждинский металлургический завод», ПАО «Северсталь центр «Промсервис», АО «РУСАЛ Менеджмент», АО ЕВРАЗ НТМК, АО «ОЭМК имени А. А. Угарова», АО «Волжский трубный завод», ОАО «Красноярский завод цветных металлов имени В. Н. Гулидова», АО «Челябинский цинковый завод», АО «РУСАЛ Менеджмент», АО «Чепецкий механический завод», ООО «Тулачермет-Сталь», ООО «Мечел-Материалы», ООО «ВПО Сталь», ТОО «Казогнеупор 2015»; сотрудники исследовательских институтов, кафедр выс-

ших учебных заведений России — МИСиС, Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева (РХТУ имени Д. И. Менделеева), Московского государственного строительного университета, Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета (СПбГТИ(ТУ)), Уральского федерального университета (УрФУ), Магнитогорского государственного технического университета имени Г. И. Носова (МГТУ имени Г. И. Носова); торговые дома, научно-технические центры, научно-производственные предприятия, объединения и фирмы, производящие сырье, огнеупорные и теплоизоляционные материалы и изделия, вспомогательные материалы, приборы и оборудование для огнеупорного производства, а также представительства в России зарубежных компаний. Всего на конференции присутствовало около 200 человек из 85 предприятий, организаций, компаний и фирм. В процессе подготовки к конференции в адрес оргкомитета пришло 33 тезиса, которые опубликованы в специальном выпуске журнала «Новые огнеупоры» № 5 за 2022 г.

\*\*\*

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

• С докладом «Огнеупоры — инструмент эффективного решения задач в металлургическом производстве» выступил зам. главного

редактора журнала «Новые огнеупоры», председатель оргкомитета конференции **Л. М. Аксельрод**. В докладе было представлено потребление огнеупорных изделий, спеченного и плавленного периклаза в мире (2010–2020 гг.), доля Китая в экспорте сырьевых материалов (2020 г.), производство плавленного периклаза

в мире (2021 г.). Отмечены новые тенденции в производстве огнеупоров: применение H<sub>2</sub> в качестве компонента топлива в металлургическом производстве; использование в ДСП значительного количества горячеприкатированного железа и железа прямого восстановления; снижение углеродного следа для огнеупорных материалов; расширение производства высокопрочных теплоизоляционных огнеупорных материалов, в том числе со структурой, включающей пустотелые гранулы.

• О новых видах огнеупорных изделий для сталеплавильного производства рассказали: **О. Ю. Данилова** (ОАО «Волжский абразивный завод») в докладе «Продукция производства ОАО «Волжский абразивный завод»; **А. Ю. Мартынов** (АО «Суходолжский огнеупорный завод») в докладе «Новые огнеупоры производства АО «Суходолжский огнеупорный завод»; **М. В. Краснянский** (ООО «Кералит») в докладе «Оксидно-углеродистые огнеупорные изделия ООО «Кералит» для сталеплавильного производства»; **А. Н. Дробиц** (ООО «Сталь 45») в докладе «Перспективы производства элементов футеровок из жаропрочных сталей и сплавов». **Е. А. Агапов** (АО БКО) выступил с докладом «Возможности и перспективы лабораторного комплекса АО БКО».

• О создании импортозамещающего производства огнеупорных материалов, в том числе на основе утилизации циклонной пыли ферросилиция, о разработке и внедрении отечественных добавок для интенсификации процесса агломерации доложили компании и предприятия — производители высокоглиноземистого цемента и реактивного глинозема, СВС-материалов, в том числе на основе техногенных отходов, высококачественных отечественных добавок: **М. А. Базарова** (ЗАО «ПКФ «НК») в докладе «Создание импортозамещающего производства НК-Теплохиммонтаж для выпуска высокоглиноземистого цемента НК-СЕМ и реактивного глинозема SMAALOX»; **И. Р. Манашев** (к. т. н. И. Р. Манашев (ООО НТПФ «Эталон»), **И. А. Ложкин** (ООО «РнД МГТУ»), **Э. М. Манашева** (МГТУ имени Г. И. Носова), к. т. н. **И. В. Макарова** (МГТУ имени Г. И. Носова)) в докладе «Утилизация циклонной пыли ферросилиция для получения композиционных СВС-материалов на основе нитрида кремния для леточных масс доменных печей»; **Н. А. Кедин** (И. В. Кормина, Н. А. Кедин, ООО «Полипласт-УралСиб») в докладе «Разработка и внедрение отечественных добавок для интенсификации процесса агломерации по требованиям заказчика»; **М. А. Мальков** (ООО «Мэйертон

Инжиниринг») выступил с докладом «Рециклинг огнеупоров».

*Тезисы докладов И. Р. Манашева и Н. А. Кедина опубликованы в специальном выпуске журнала «Новые огнеупоры» № 5 за 2022 г.*

• Группа «Магнезит» представила на конференции три доклада, касающиеся устойчивости периклазоуглеродистых огнеупоров к циклическим температурным воздействиям, влияния размерного фактора на разрушение футеровки, а также моделирования обжига огнеупоров: «Повышение устойчивости MgO–C-огнеупоров к циклическим температурным воздействиям» (**А. О. Мигашкин** — докладчик, С. В. Данильченко, к. т. н. А. В. Заболотский, к. т. н. М. Ю. Турчин, В. Т. Хадыев); «О влиянии размерного фактора на разрушение огнеупорных футеровок» (к. т. н. **А. В. Заболотский**); «Моделирование обжига огнеупоров в туннельной печи» (к. т. н. **А. В. Борзов**).

*Тезисы доклада А. О. Мигашкина опубликованы в специальном выпуске журнала «Новые огнеупоры» № 5 за 2022 г.*

• На конференции выступили сотрудники высших учебных заведений: **В. В. Козлов** (д. т. н. С. А. Суворов, к. т. н. В. В. Козлов, А. В. Иванов, СПбГТИ(ТУ)) с докладом «Разработка системы прогноза взаимодействия сталеплавильных шлаков и огнеупорных материалов в рамках шестикомпонентной системы CaO–MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>–FeO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>»; к. т. н. **В. И. Матюхин** (УрФУ) с докладом «Повышение эффективности тепловой обработки слоя дисперсных материалов в проходных печах конвейерного типа», к. т. н. **Б. Б. Хайдаров** (МИСиС) с докладом «Исследование мало-клинкерных минеральных вяжущих на основе гранулированных доменных шлаков»; **Д. С. Суворов** (МИСиС) с докладом «Исследование влияния наноразмерных добавок на эксплуатационные характеристики огнеупорных бетонов»; **Д. В. Тен** (МИСиС) с докладом «Принципы обеспечения теплостойкости современных низколегированных сталей». **А. С. Сизова** (д. т. н. Б. Л. Красный, к. т. н. К. И. Иконников, к. ф.-м. н. Д. Д. Бернт, к. т. н. Д. О. Лемешев (РХТУ имени Д. И. Менделеева), А. С. Сизова, А. Л. Галганова, О. И. Родинов, ООО НТЦ «Бакор») выступила с докладом «Влияние способа сушки на миграцию связующего и свойства высокотемпературных фильтров на основе алюмосиликатных волокон».

*Тезисы докладов В. В. Козлова и А. С. Сизовой опубликованы в специальном выпуске журнала «Новые огнеупоры» № 5 за 2022 г.*

• Представителями зарубежных фирм были сделаны четыре доклада: «Решение задач по повышению производительности металлургических агрегатов и снижению удельных затрат на огнеупорные материалы» (докладчик — **А. А. Метелкин**, ДиАйТиЭйч Нетворк АО, Швейцария, московское представительство); «Подходы к методике расчета выбросов CO<sub>2</sub> на тонну продукции в огнеупорной отрасли» (докладчик — **Д. А. Сорокин**, RHI Magnesita); «Производство шлакообразующих гранулированных смесей по немецкой технологии в условиях российского рынка — успешное импортозамещение» (докладчик — Андреас Ау, ООО «Интокаст-Рус»); «Системы лазерного сканирования» (докладчик — **А. А. Лапшин**, ООО «Везувиус»).

• С заключительным словом выступил **Л. М. Аксельрод**. На конференции зарегистрировано около 200 участников. Всего было заслушано 22 доклада. В адрес редакции журнала «Новые огнеупоры» поступило 33 тезиса, которые опубликованы в специальном выпуске журнала № 5 за 2022 г. Презентации некоторых докладов будут представлены на сайте НИТУ МИСиС [www.kom.misis.ru](http://www.kom.misis.ru). Доклады, которые поступят в редакцию журнала «Новые огнеупоры», будут опубликованы в последующих номерах журнала. ■

Получено 01.06.22

© **Г. Г. Гаврик**

(ООО «Функциональные наноматериалы»), 2022 г.

Фото — **Т. П. Кошкина**

(ООО «Функциональные наноматериалы»)





М. Р. Филонов



Л. М. Аксельрод



Д. Н. Борзов



А. О. Мигашкин



М. А. Базарова



А. А. Метелкин



Д. Е. Сорокин



А. В. Заболотский



А. А. Лапшин



Е. А. Агапов



А. Ю. Мартъянов



Андреас Ау



М. А. Мальков



Э. Р. Манашев



Н. А. Кедин



М. В. Краснянский



О. Ю. Данилова



В. В. Козлов



А. С. Сизова





А. Н. Драбик



В. И. Матюхин



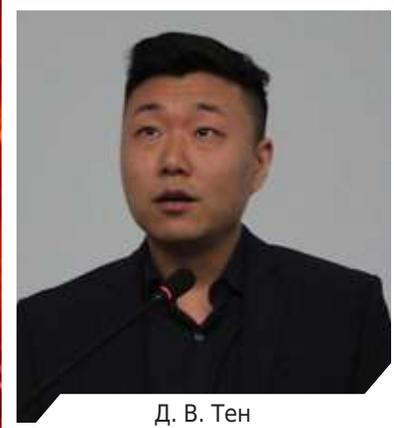
А. Н. Борзов



Б. Б. Хайдаров

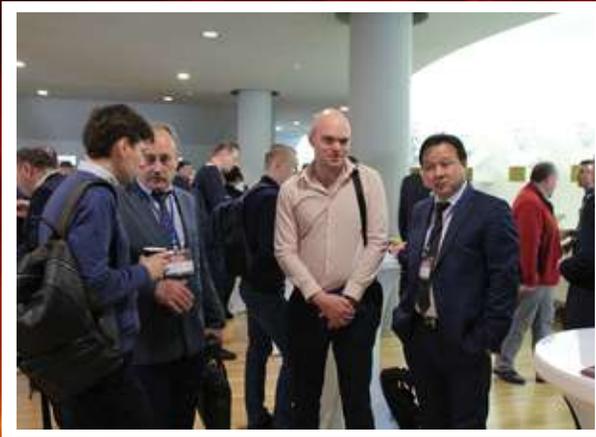


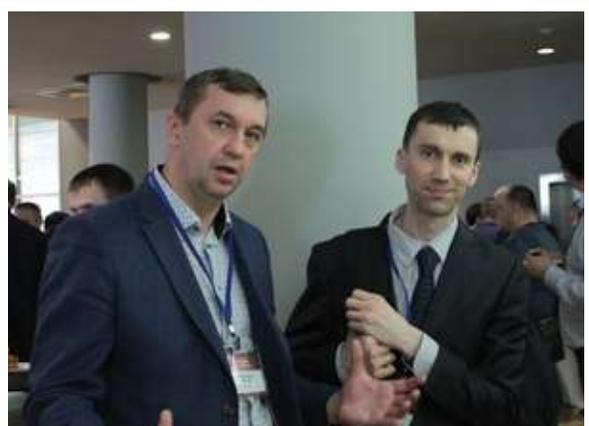
Д. С. Суворов

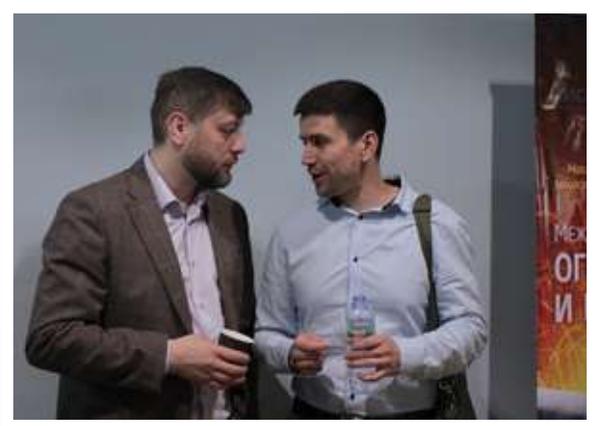


Д. В. Тен









# ПАМЯТКА ДЛЯ АВТОРОВ

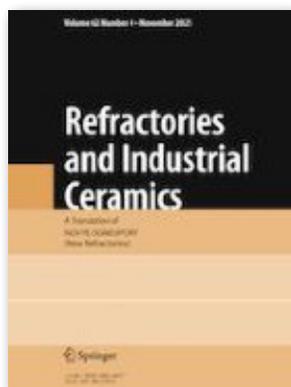
## ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

- 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 издателю 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

## ABSTRACTS

UDC 669.18:621.3.036.53

### **Application of gas stations production Group Magnezit LLC for hot repairs of slopes of arc furnace-2 «BMZ — Management company BMK holding»**

Bocharov S. V., Turchin M. Yu., Manuilova E. V. // *New Refractories*. — 2022. — No 6. — P. 3–6.

The tests of the new filling mass of the production of the Magnesite group of the Magram P88 brand were carried out. Fighting lining repair was carried out on arc furnace № 2 of BMZ — Management company BMK holding. The resistance of the mass of the brand Magram P88 with 2,5 wt. % temporary organic binder amounted to 18 swimming trunks, and with 1,5 wt. % — 13 swimming trunks. The mass of the Magram P88 brand, compared with the mass of the Martenit-Om brand, is more evenly laid, having a greater adhesion to the working lining of the slopes, also its cost is 30 % lower. Ill. 1. Ref. 1. Tab. 3.  
**Key words:** filling mass, arc furnace, hot repair.

UDC 666.762.2-492.2.043.1

### **Development of optimal dinas ramming masses for lining of thermal units**

Eminov A. A., Namazov Sh. S., Kadyrova Z. R. // *New Refractories*. — 2022. — No 6. — P. 7–10.

The article presents the results of research on the development of optimal chemical, charge and fractional compositions of dinas ramming masses for lining of thermal units. It has been established that the best results, in terms of material composition and thermo mechanical properties, are dominated by prototypes based on quartzite, with a content of quartz sand and kaolin not higher than 20 wt. %. The possibilities of partial replacement of quartzite with quartz sand in the development of new compositions of dinas ramming masses are shown. Ill. 1. Ref. 15. Tab. 5.

**Key words:** mineral resources, natural high-silica rocks, dinas ramming masses, quartzite, kaolin, quartz sand, limestone, thermo mechanical properties.

UDC 666.3:546.654'271]:538.9

### **Micromechanical characteristics of crystallized eutectic in LaB<sub>6</sub>-VB<sub>2</sub> system**

Nsemelov D. D., Novoselov E. S., Danilovich D. P., Al'myashev V. I. // *New Refractories*. — 2022. — No 6. — P. 11–16.

An eutectic alloy in the LaB<sub>6</sub>-VB<sub>2</sub> system was obtained by the cold crucible method. The ratio of components in the initial powder mixture was 40:60 mol. %. In the structure of the alloy, two-phase eutectic regions are observed, which are a LaB<sub>6</sub> matrix filled with cylindrical VB<sub>2</sub> fibers up to 2 μm in diameter or extended VB<sub>2</sub> crystals with a complex cross-section and an equivalent diameter of up to 10–15 μm. The Vickers hardness and the fracture toughness were determined, and the relationship between these characteristics and the load on the indenter, the direction of load application, and the type of eutectic structure was established. The maximum value of crack resistance (8,6 MPa·m<sup>1/2</sup>) and

high hardness (20,0 GPa) were recorded for an alloy with a rod eutectic structure when a 2 N indenter load was applied parallel to the crystallographic axis c VB<sub>2</sub>. The greatest hardening effect both at a load of 2 N and 30 N, expressed in a combination of high hardness (20,5 GPa at 2 N and 20,0 GPa at 30 N) and crack resistance (6,5 MPa·m<sup>1/2</sup> at 2 N and 4,9 MPa·m<sup>1/2</sup> at 30 N) was demonstrated by an alloy with a coarse conglomerate eutectic structure. Ill. 4. Ref. 24. Tab. 1.

**Key words:** lanthanum hexaboride, vanadium diboride, eutectic, hardness, fracture toughness.

UDC 666.3:546.62-31.022.66]:665.7.035.6

### **Rheological characteristics of suspensions and structure of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SrO composites**

Cherkasova N. Yu., Kuz'min R. I., Antropova K. A., Burkinova N. Yu. // *New Refractories*. — 2022. — No 6. — P. 17–20.

The results of studies of aluminum oxide suspensions made with different CaO and SrO contents are presented. An increase in the pH level was recorded with an increase in the content of calcium and strontium oxides in aluminum oxide suspensions. With an increase in the CaO content from 0,45 to 2,25 mol. % and SrO from 0,42 to 2,14 mol. % exponential growth of dynamic viscosity is observed in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suspensions. In the sintered materials, in the suspension of which CaO and SrO were introduced, there are reflexes of the compounds CaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> and SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, respectively. These compounds have a lamellar structure. Ill. 4. Ref. 15. Tab. 2.

**Key words:** calcium hexaaluminate, strontium hexaaluminate, aqueous suspensions, pH.

UDC 666.3:669.725-31]:539.29

### **Electrophysical properties of ceramics sintered at elevated temperatures BeO + 30 wt.% TiO<sub>2</sub>**

Drokin N. A., Kiiko V. S., Malkin A. I., Pavlov A. V. // *New Refractories*. — 2022. — No 6. — P. 21–27.

The electrophysical properties of ceramics based on BeO, in which micro and nanoparticles of TiO<sub>2</sub> were introduced, were investigated by impedance spectroscopy in the frequency range of 100 Hz – 100 MHz. In order to increase the density and conductivity, sintering of the initial ceramic components was carried out at the highest possible temperatures up to 1660 °C, followed by annealing in a hydrogen atmosphere at 800 °C. At the same time, TiO<sub>2</sub> was strongly reduced with the formation of lower titanium oxides (Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>) and titanium in the metallic state. When interacting with hydrogen, TiH<sub>2</sub> is formed. For the first time, impurity phases were found in (BeO + TiO<sub>2</sub>) ceramics, which can significantly change the properties of its volume and surface. The resulting ceramics have a high through conductivity, which increases significantly after additional thermal combustion in a hydrogen atmosphere. It is established that the activation energy of the conductivity does not depend much on the concentration of TiO<sub>2</sub> nanoparticles and decreases significantly in the low temperature region. By the method of constructing equivalent electrical circuits, the passage of the active and reactive components of

the current through the complex internal structure of ceramics is modeled. Ill. 6. Ref. 11. Tab. 2.

**Key words:** (BeO + TiO<sub>2</sub>)-ceramics, electrophysical properties, electrical resistivity activation energy, impedance spectroscopy, permittivity, TiO<sub>2</sub> nanopowder.

UDC 666.774:628.4.038

**Influence of aluminum-containing slag on physical and mechanical parameters, phase composition and porosity of acid-resistant materials**

Abdrakhimova E. S. // *New Refractories*. — 2022. — No 6. — P. 28–32.

The use of slag from the smelting of carbon-free ferrochrome with increased contents of refractory oxides (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 57,8 wt. %, CaO 14,9 wt. %, MgO 12,7 wt. %, and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5,6 wt. %) in the production of acid-resistant materials based on non-enriched kaolin clay, it allows to obtain acid-resistant products with high physical, mechanical and chemical parameters in the range of firing temperatures of 1250–1300 °C. The introduction of slag from the smelting of carbon-free ferrochrome into the compositions of ceramic masses contributes to the formation of highly refractory minerals (corundum, chromium oxide, bonite, mayenite, magnesia overcoat) and an increase in the content of mullite, and also reduces open porosity and thereby strengthens the product. Ill. 3. Ref. 18. Tab. 2

**Key words:** acid-resistant, slag, carbon-free ferrochrome, non-enriched kaolin clay.

UDC 666.3:546.28'171]:621.914.22

**Evaluation of Al and TiN coatings effectiveness for controlling the stress state of surface layer of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiC ceramics under combined loading**

Kuzin V. V., Grigor'ev S. N., Fedorov M. Yu., Vlasova M. A. // *New Refractories*. — 2022. — No 6. — P. 33–39.

Peculiarities of effect of AlN and TiN coatings on the stress state of the surface layer of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiC ceramics under combined load are studied. It was found that TiN coating has a more favorable effect on stress state of the structural elements of ceramics, and AlN coating — on stress state of the boundary between the coating and ceramics. Ill. 4. Ref. 31. Tab. 3.

**Key words:** Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiC ceramic, surface layer, coatings AlN и TiN, combined load, stress state, stress intensity.

UDC 533.6:628.5

**Increasing the rate of capture of pollutants by local suction due to the use of an external swirling jet. Part 1. Research methods**

Zaitsev O. N., Logachev K. I., Gol'tsov A. B. // *New Refractories*. — 2022. — No 6. — P. 40–45.

To capture pollutants in many buildings and structures, it is necessary to use local suction systems. One of the criteria for the effectiveness of local suction — the rate of capture of pollutants — it is proposed to increase due to the impact of a swirling annular jet and the occurrence of a reverse air flow. The circular suction is placed coaxially in an external cylindrical casing, in which the air flow is twisted due to the tangential supply of two supply jets into the casing. A vortex dome is formed, which helps to increase the efficiency of such a vortex suction. The change in the axial velocity of air at a distance from the vortex suction was experimentally and numerically investigated for 11 structures, in each of which 4 different ratios of intake and supply air flow rates were set. In the investigated applications of the proposed suction systems, the speed increases significantly at a certain range of distance from them. A combination of design-mode parameters that contribute to the highest rate of capture by vortex suction is determined. The results obtained are useful in designing effective suction systems for capturing pollutants. Ill. 6. Ref. 22.

**Key words:** local ventilation, exhaust device, trapping efficiency, swirling currents, vortex suction.

UDC 666.76.001.8+669]:338.1

**The prospect of providing metallurgy with refractories in 2022 and key factors for the near future. Part 1. Results of 2021**

Aksel'rod L. M. // *New Refractories*. — 2022. — No 6. — P. 46–58.

The directions of development of practice, organizational and technological aspects in the refractory industry in 2021, as well as the prospects for the implementation of modern approaches to improve the efficiency of the use of refractory materials in metallurgy are analyzed. The forecast of the development of trends in the industry is made under the influence of the current multifactorial situation with a decrease in the production of ordinary refractory materials, an increase in the role of refractories of the main composition of high quality, unformed refractory materials and improving the technology of using refractories in solving problems updated by customers. The main directions of development of refractory production are discussed: consolidation of business, development of research structures, relocation of production facilities to the production sites of enterprises – consumers of products. It remains relevant to increase the role of refractory materials in solving problems determined by the customer's requirements: «pure steel», energy efficiency and reduction of CO<sub>2</sub> emissions, unit costs and increasing the durability of the lining of metallurgical units. Ill. 8. Ref. 48. Tab. 1.

**Key words:** refractories, pure steel, energy efficiency, CO<sub>2</sub> emission, specific consumption of refractories, lining durability.