



НОВЫЕ

ISSN 1683-4518

ОГНЕУПОРЫ

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ



Сырьевые материалы

Производство и оборудование

Научные исследования и разработки

Информатика

Изобретения

Информация и хроника

1

ЯНВАРЬ 2015

ЕЖЕГОДНАЯ МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ОГНЕУПОРЩИКОВ И МЕТАЛЛУРГОВ

• ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

• ФОРМОВАННЫЕ ИЗДЕЛИЯ И НЕФОРМОВАННЫЕ ОГНЕУПОРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ:
СЫРЬЕ, ПРОИЗВОДСТВО, СЛУЖБА В МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ АГРЕГАТАХ



ИНФОРМАЦИОННАЯ ПОДДЕРЖКА:
ЖУРНАЛ «НОВЫЕ ОГНЕУПОРЫ»
ЖУРНАЛ «СТАЛЬ»

www.kom.misis.ru

КОНФЕРЕНЦИЯ ПРОВОДИТСЯ

В НАЦИОНАЛЬНОМ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОМ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ
УНИВЕРСИТЕТЕ «МИСиС»

МОСКВА, ПЕНИНСКИЙ ПРОСПЕКТ, 4

ПО ВСЕМ ВОПРОСАМ ОБРАЩАТЬСЯ ПО АДРЕСУ:

НИТУ «МИСиС»

119049, г. МОСКВА, ПЕНИНСКИЙ ПР., д. 4
ТЕЛ. +7(963) 665-67-16
E-MAIL: OGNEMET@MISIS.RU

19–20 МАРТА
2015 года

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ
АБРАМОВ Е. П.
ГРИШПУН Е. М.
ДИБРОВ И. А.
ЗАЙЦЕВ В. А.
ЗАКАРЯН О. К.
ИВАНУШКИН А. Г.
ЛЕБЕДЕВ Ю. Н.
ЛУКЬЯНОВ В. Б.
МОЖЖЕРИН В. А.
ОДЕГОВ С. Ю.
САРЫЧЕВ В. Ф.
СКОРОХОДОВ В. Н.
ЭНТИН В. И.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ	
Главный редактор КРАСНЫЙ Б. Л. Зам. главного редактора КАЩЕЕВ И. Д.	
АКСЕЛЬРОД Л. М.	МОСИНА Т. В.
АНТОНОВИЧ В.	ОВСЯННИКОВ В. Г.
АНЦИФЕРОВ В. Н.	ОРДАНЬЯН С. С.
БАРИНОВ С. М.	ОЧАГОВА И. Г.
БЕЙЛИНА И. Ю.	ПЕРЕПЕЛИЦЫН В. А.
БЕЛЯКОВ А. В.	ПИВИНСКИЙ Ю. Е.
БУРАВОВ А. Д.	ПОМОРЦЕВ С. А.
ВЕРЕЩАГИН В. И.	ПРИМАЧЕНКО В. В.
ВИКУЛИН В. В.	ПЫРИКОВ А. Н.
ВИСЛОГУЗОВА Э. А.	СЕМЧЕНКО Г. Д.
ГУРИН А. А.	СИЗОВ В. И.
ДАВЫДОВ С. Я.	СМИРНОВ А. Н.
ДОРОГАНОВ В. А.	СОКОВ В. Н.
ДРУЖИНИН Г. М.	СОКОЛОВ В. А.
ИЛЬЮЩЕНКО А. Ф.	СУВОРОВ С. А.
КОНАКОВ В. Г.	СУЗДАЛЬЦЕВ Е. И.
КРАСОВИЦКИЙ Ю. В.	ТАРАСОВСКИЙ В. П.
ЛУКИН Е. С.	ТРАВИЦКОВА А. Н.

Научные редакторы *Г. Г. Гаврик, А. Н. Синицына*
 Художник-дизайнер *Н. Н. Жильцов*
 Компьютерная верстка *Н. Н. Жильцова*
 Корректор *Ю. И. Королёва*

Журнал зарегистрирован Федеральной службой
 по надзору в сфере связи, информационных
 технологий и массовых коммуникаций.
 Свидетельство о регистрации ПИ № ФС77-55550 от 07.10.2013 г.

Адрес редакции:
 127006, Москва, Старопименовский пер., 8, стр 1-1А
 Телефон: (495) 699-97-85
 E-mail: ognepor@imet.ru, imet@imet.ru
 Internet: www.imet.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 международную базу цитирования Web of Science (раздел Science Citation Index Expanded).

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 23.01.15. Формат 60×84 1/8.
 Бумага мелованная
 Цифровая печать. Усл. печ. л. 8,75
 Заказ

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Абдрахимов В. З., Абдрахимова Е. С. Исследование фазового состава керамических материалов на основе алюмосодержащих отходов цветной металлургии, химической и нефтехимической промышленности 3

Бадаев Ф. З., Тарасовский В. П., Новосёлов Р. А., Хайри А. Х., Резниченко А. В. Получение прекурсоров алюмооксидной керамики химическим диспергированием алюминиевого сплава D16. 10

ПРОИЗВОДСТВО И ОБОРУДОВАНИЕ

Коновалова О. А., Загороднов В. Ю., Каримов С. М., Амелин А. В., Коверзин А. М. Использование лома огнеупорных изделий в технологии изготовления флюса 14

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

Пивинский Ю. Е. Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленного кварца. Часть 2. Кварцевые сталеразливочные огнеупоры 17

Ма Бейюэ, Ли Ин, Чжуг Цян, Лю Гоцян, Юй Дзинкунь. Получение и свойства низкоуглеродистых композитных огнеупоров системы $Al_2O_3-ZrO_2-SiC-C$, содержащих керамическую фазу $LaAl_{11}O_{18}$ 24

Соков В. Н., Сокова С. Д., Соков В. В. Термостойкий корундовый бетон, армированный волокнами оксида алюминия, синтезируемыми в матрице при обжиге. Часть 5. Основы технологии армированного корундового бетона и изучение его физико-механических свойств 32

Гурин В. Н., Гринь Ю., Костманн С., Мейер К., Деркаченко Л. И. Спекание и синтез в СПАРК-плазме высокопрочных соединений на поверхности порошка корунда. 35

Орданьян С. С., Вихман С. В., Несмелов Д. Д. О перспективе создания материалов в системах $SiC-Me^dSi_2$ 39

Суздалцев Е. И., Ермолаев А. С. Исследование кристаллизации литийалюмосиликатного стекла в интервале 825–875 °С. 42

Сафронова Т. В., Путляев В. И., Филиппов Я. Ю., Ларионов Д. С., Евдокимов П. В., Аверина А. Е., Климашина Е. С., Иванов В. К. Пористая керамика на основе пиррофосфата кальция 46

Григорьев С. Н., Кузин В. В., Фёдоров С. Ю., Вепринцев К. В., Портной Н. Р., Сазанов И. И. Модель формирования профиля реза при гидроабразивной обработке высокоплотной керамики 51

ИНФОРМАТИКА

Зобнин Б. Б., Горбенко О. А., Сорокин С. А. Проектирование онтологии преобразования техногенных пылей в нанокompозиты. 57

ИЗОБРЕТЕНИЯ

Обзор патентов РФ на изобретения по огнеупорам 61

ИНФОРМАЦИЯ И ХРОНИКА

Кошкина Т. П. Металл-Экспо'2014 63

Abstracts 69

RAW MATERIALS

Abdrakhimov V. Z., Abdrakhimova E. S. Ceramic material's phase composition investigation on base of aluminum-containing wastes of nonferrous, chemical and petrochemical industry. 3

Badaev F. Z., Tarasovskii V. P., Novoselov R. A., Khairi A. Kh., Reznichenko A. V. The forming of aluminum-oxide ceramics precursors by means of alumina alloy D16 chemical dispersion 10

MANUFACTURING AND EQUIPMENT

Konovalova O. A., Zagorodnov V. Yu., Karimov S. M., Amelin A. V., Koverzin A. M. Application of refractory scrap for flux production 14

SCIENTIFIC RESEARCH AND DEVELOPMENT

Pivinskii Yu. E. Investigations on the materials creation on base of HCBS and fused quartz. Part II. Quartz casting pit refractories. 17

Ma Beiyue, Li Ying, Zhu Qiang, Liu Guoqiang, Yu Jingkun. Preparation and properties of low-carbon $Al_2O_3-ZrO_2-SiC-C$ composite refractories containing $LaAl_{11}O_{18}$ ceramic phase. 24

Sokov V. N., Sokova S. D., Sokov V. V. The heat-resistant corundum concrete reinforced by aluminum oxide fibers synthesized in the matrix while burning. Part V. Basic technology for corundum concrete reinforcing and its physical and mechanical properties studying 32

Gurin V. N., Grin' Yu., Kostmann S., Meyer K., Derkachenko L. I. Spark-plasma sintering of high-strength compounds on the corundum powder surface. 35

Ordan'yan S. S., Vikhman S. V., Nesmelov D. D. The outlook on the creation of materials in the $SiC-Me^dSi_2$ system 39

Suzdal'tsev E. I., Ermolaev A. S. The investigation of lithium-aluminum-silica glass crystallization within 825–875 °С. 42

Safronova T. V., Putlyaev V. I., Philippov Ya. Yu., Larionov D. S., Evdokimov P. V., Averina A. E., Klimashina E. S., Ivanov V. K. Porous ceramics on base of calcium pyrophosphate. 46

Grigoriev S. N., Kuzin V. V., Fedorov S. Yu., Veprintsev K. V., Portnoi N. R., Sazanov I. I. The model of crown profile forming in course of high-density ceramics hydro-abrasive machining 51

INFORMATICS

Zobnin B. B., Gorbenko O. A., Sorokin S. A. Ontological approach to the transformation of the technology-related dust into the nanocomposites 57

INVENTIONS

Review of patents of the Russian Federation for inventions in refractories. 61

INFORMATION

Koshkina T. P. Metal-Expo'2014 63

Abstracts 69

Д. т. н. В. З. Абдрахимов¹ (✉), к. т. н. Е. С. Абдрахимова²

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

² ФГБОУ ВПО «Самарский государственный аэрокосмический университет имени академика С. П. Королёва (национальный исследовательский университет)», г. Самара, Россия

УДК 666.762.1.002.68

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ, ХИМИЧЕСКОЙ И НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Использование в керамических массах алюмосодержащих отходов, содержащих более 50 % Al_2O_3 , способствует образованию $\alpha-Al_2O_3$ и муллита, которые улучшают физико-механические и химические свойства изделий. Использование алюмосодержащих отходов, содержащих менее 30 % Al_2O_3 , не способствует образованию $\alpha-Al_2O_3$, но обеспечивает образование муллита. При использовании алюмосодержащих отходов с повышенным количеством щелочей ($R_2O > 11\%$) не образуется кристобалит, который отрицательно действует на физико-механические показатели керамических композиционных материалов.

Ключевые слова: керамический материал, алюмосодержащие отходы, фазовый состав, дифрактограмма, корунд, муллит, кристобалит, диопсид, монтичеллит, анортит, оксид хрома, кварц, жидкая фаза.

Настоящие исследования являются продолжением работы [1], в которой была показана принципиальная возможность использования алюмосодержащих отходов в производстве керамических материалов различного назначения. В работе [1] были изучены химические, минералогические и технологические свойства сырьевых материалов, представлены составы керамических масс и физико-механические свойства обожженных изделий различного назначения, однако не были исследованы фазовые превращения при обжиге керамических материалов.

В производстве керамических строительных материалов вопросам, касающимся фазового состава, спекания и физико-химических процессов при обжиге изделий, придается особое значение, так как именно они определяют главным образом эксплуатационные свойства изделий [2]. Физико-химические процессы структурообразования в композиционных керамических материалах с применением техногенного сырья существенно отличаются от аналогичных процессов, происходящих при использовании традиционного природного сырья. Эти различия

обусловлены наложением дополнительных эффектов на известные, в связи с чем чрезвычайно осложняют исследование новых материалов и требуют более подробного изучения используемого техногенного сырья.

Цель настоящей работы — исследование фазового состава керамических материалов на основе алюмосодержащего техногенного сырья без применения природных традиционных материалов. Введение в состав керамических масс алюмосодержащих отходов за счет повышенного содержания в них Al_2O_3 позволяет значительно увеличить кислотостойкость, термостойкость и морозостойкость керамических композиционных материалов [1]. В настоящей работе для получения керамического композиционного материала в качестве глинистого компонента использовали глинистую часть хвостов гравитации циркон-ильменитовых руд [3, 4], а в качестве алюмосодержащих отходов — алюмосодержащие шлаки производства металлического хрома, шлаки выплавки безуглеродистого феррохрома [1, 5], шлаки выплавки ферротитана [1, 6], шлам производства травления алюминия [1, 7], алюмосодержащий шлам, получаемый при очистке стоков производств этил- и изопропилбензола [1, 8], шлам никельскелетного катализатора [1, 9], отработанный катализатор ИМ-2201 [1, 10, 11], алюмохромистые отходы травления алюминиевых сплавов, обожженные солевые алюминиевые

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

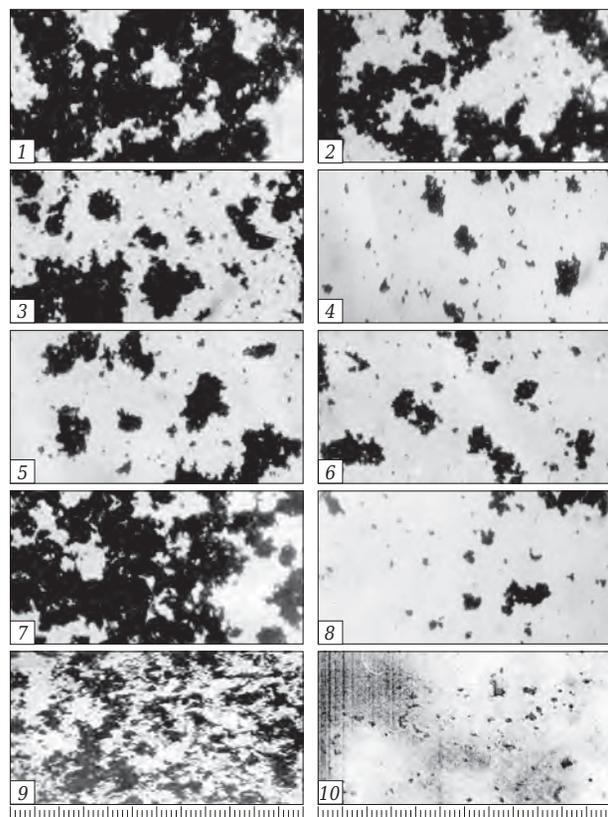


Рис. 1. Результаты металлографического анализа алюмосодержащих отходов 1–10 (см. таблицу)

шлаки [12]. Химический состав отходов представлен в таблице. Для оценки размеров частиц отходов был проведен металлографический анализ на микроскопе МИН-8М при 200-кратном увеличении. Средний размер частиц 0,1–5 мкм (рис. 1).

Используемые в настоящей работе шламовые отходы отличаются от высокодисперсных порошкообразных материалов природного и техногенного происхождения наноразмерностью (от 80 до 3000 нм). Дисперсность образцов шламов изучали в Институте ядерных исследований (г. Гатчина Ленинградской обл.) методом малоуглового рассеяния нейтронов на дифрактометре «Мембрана-2» [13]. Эффект от внедрения наноразмерных частиц выражается в том, что в системе появляется не только дополнительная граница раздела, но и носитель квантово-механических проявлений. Присутствие в системе наноразмерных частиц способствует увеличению объема адсорбционно и хемосорбционно связываемой ими воды и уменьшению объема капиллярно-связанной и свободной воды, что приводит к повышению пластичности керамической массы и улучшению прочностных показателей.

Пластическим способом готовили 9 составов керамических масс при влажности

Химический состав алюмосодержащих отходов

Отходы	Содержание, мас. %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Cr ₂ O ₃	R ₂ O	Δm _{прк}
1. Алюмосодержащие шлаки производства металлического хрома	4–5	70–75	–	1–2	5–7	–	5–7	2–4	–
2. Шлаки выплавки безуглеродистого феррохрома	5,6	54,80	–	1,85	13,80	14,70	5,3	2,30	–
3. Шлаки выплавки ферротитана	2,4	72,06	10,3	0,34	11,40	3,50	–	–	–
4. Шлам производства травления алюминия (Самарский металлургический завод)	4,4	59–80	–	2,80	2–5	1–2	–	0,5–5,0	8–15
5. Алюмосодержащий шлак, получаемый при очистке стоков производств этил- и изопропилбензола	2,3	63,10	–	1,00	4,40	4,20	–	17,20	5,30
6. Шламы никельскелетного катализатора	5,2	26,70	–	0,80	2,90	1,30	–	24,70	37,10
7. Отработанный катализатор ИМ-2201	8,40	74,50	–	0,75	–	0,50	14,5	0,47	–
8. Алюмохромистые отходы травления алюминиевых сплавов	7,3	68,40	–	1,50	–	0,70	10,2	11,80	–
9. Обожженные солевые алюминиевые шлаки	4,55	75,10	–	1,60	2,56	7,61	–	5,13	3,45
10. Глинистая часть хвостов гравитации	57,04	21,39	1,9	6,21	2,02	1,42	–	1,82	7,04

20–22 %. Каждый состав включал 40 % одного из отходов 1–9 (см. таблицу) и 60 % глинистой части хвостов обогащения. Из масс формовали образцы (соответственно № 1–9) размера 100×100×10 мм. Образцы высушивали до остаточной влажности не более 5 %, а затем обжигали при 1100 °С. Рентгенофазовый анализ образцов № 1–9 определяли на дифрактометре ДРОН-6 с использованием $\text{Co K}\alpha$ -излучения при частоте вращения столика с образцом 1 град/мин. На рис. 2, а показан фазовый состав образца № 1. На дифрактограмме образца № 1 отмечаются характерные интенсивные линии $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (d/n 0,160, 0,174, 0,238, 0,247, 0,270 и 0,348 нм), присутствие линий 0,181, 0,217 и 0,363 нм обусловлено Cr_2O_3 , линий 0,185, 0,205, 0,222, 0,230, 0,334, 0,443 и 0,458 нм — кварцем, линий 0,200, 0,211, 0,220 и 0,339 нм — муллитом, линий 0,2438, 0,251 и 0,269 нм — гематитом, линий 0,2834, 0,313 и 0,403 нм — кристобалитом, линий 0,321, 0,375 и 0,483 нм — анортитом.

Несмотря на то что в литературе было описано большое количество полиморфных модификаций оксида алюминия, в настоящее время достоверно доказано существование только двух: α - и γ -модификаций [14]. В составе неметаллических включений обычно присутствует высокотемпературная α -модификация, которая является аналогом природного минерала — корунда. Температура плавления корунда 2050 °С, превращение низкотемпературной γ в α -модификацию происходит при температуре выше 1000 °С.

В составе алюмосодержащих шлаков производства металлического хрома — повышенное содержание щелочных ($R_2\text{O}$) и щелочноземельных (RO) оксидов (см. таблицу), которые в первую очередь взаимодействуют с SiO_2 , поэтому после охлаждения керамического композиционного материала вся система будет обогащаться корундом и обедняться муллитом, так как часть SiO_2 , которая должна бы пойти на образование муллита, будет связана в стеклофазе [15]. Корунд в отличие от муллита снижает термостойкость и в то же время повышает механическую прочность и морозостойкость керамических композиционных материалов.

Из всех известных оксидов хрома в составе неметаллических включений наиболее часто встречается Cr_2O_3 [14]. Его температура плавления 2150–2430 °С, он обладает высокой химической стойкостью. В кислотах и щелочах Cr_2O_3 не растворяется. Стандартные реактивы, применяемые для травления, на него не действуют.

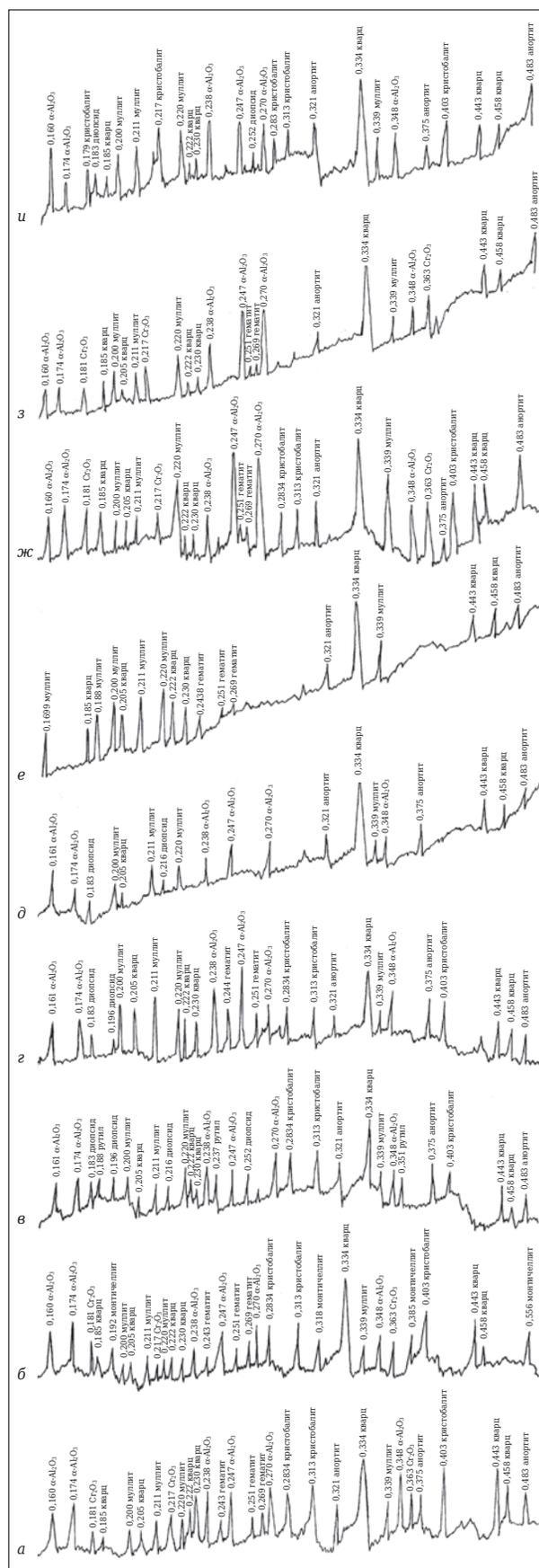


Рис. 2. Дифрактограммы образцов № 1–9 (а–и соответственно)

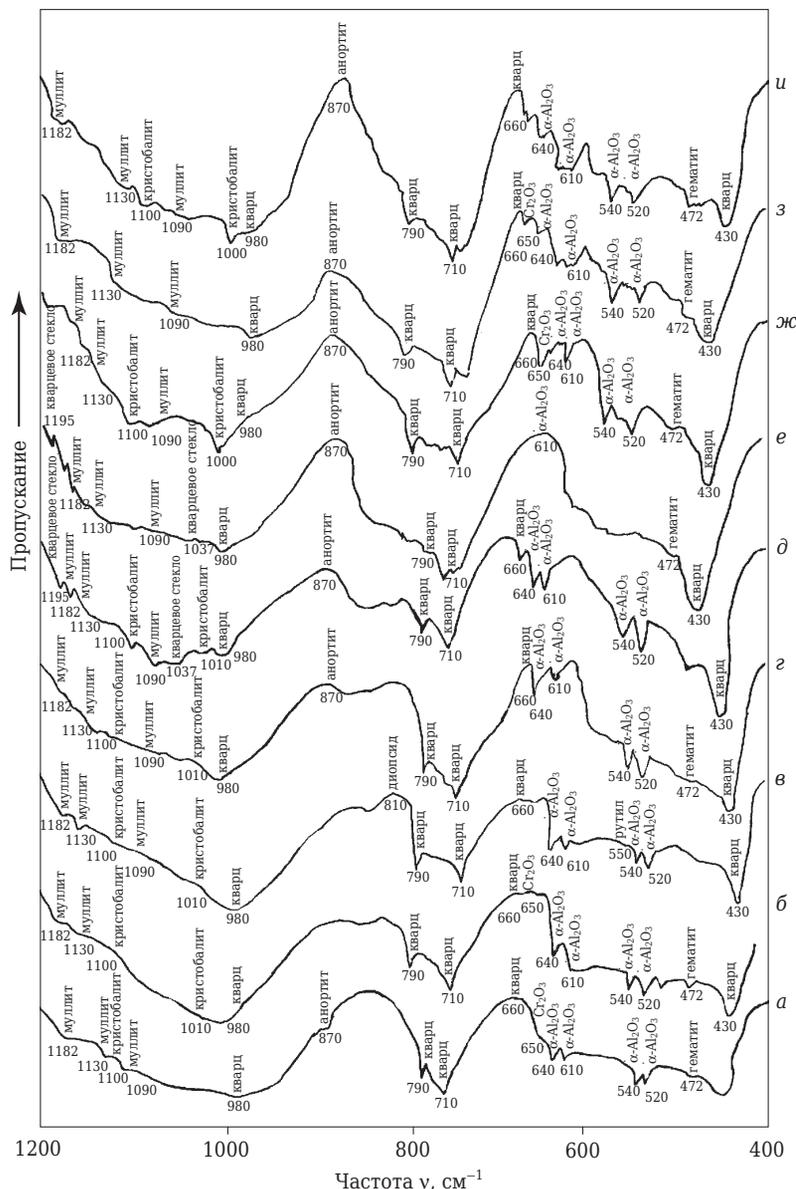


Рис. 3. ИК-спектры образцов № 1–9 (а–и соответственно)

Муллит — единственное устойчивое соединение в системе $Al_2O_3-SiO_2$. Силлиманит и андалузит $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ стабильны только в земной коре, а при нагревании распадаются на муллит и кремнезем [14]. Муллит — один из часто встречающихся минералов в обожженных керамических материалах. Высокие показатели огнеупорности, плотности, химической стойкости и механической прочности привлекли внимание исследователей как к получению синтетического муллита, так и к исследованию его структуры [16–18].

Гематит является самым низкотемпературным оксидом железа, и поэтому он может образовываться в области низких температур (<500 °С) [14]. При 550 °С гематит теряет свои магнитные свойства и изменяется его кристал-

лическая решетка, что связано с переходом β-фазы в устойчивую α-форму. Гематит в керамических материалах способствует образованию железистого стекла, которое инициирует образование муллита [19, 20].

Содержание кристобалита снижает механическую прочность изделий, а образование его из аморфного кремнезема, выделившегося в результате муллитизации, обуславливает их проницаемость [21]. В связи с этим необходимо найти способы регулирования процессов фазообразования, происходящих при обжиге керамических изделий. В частности, способы устранения процесса формирования кристобалита в плотносспекшихся керамических изделиях [21]. Объемный эффект при переходе α-кварца в α-кристобалит составляет 15,4 %, что способствует разрыхлению поверхности кристаллической решетки [15, 21]. У разрыхленных и богатых дефектами, а также аморфных веществ твердофазные реакции протекают быстрее благодаря ускоренной самодиффузии и гетеродиффузии [15, 21].

Анортит — полевой шпат $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, являющийся конечным членом плагиоклазов, обладает всеми свойствами, присущими полевошпатовым минералам, и в составе неметаллических материалов встречается только в устойчивой модификации [14]. Процессы формирования кристаллических новообразований анортита и его влияние на рост прочности при обжиге керамических материалов в литературе встречаются крайне редко [15, 22].

ИК-спектры поглощения образцов керамических композиционных материалов № 1–9 были получены на спектрофотометре «Spekord-75JR». Образцы были приготовлены в виде суспензии порошка с вазелиновым маслом. Присутствие α- Al_2O_3 в образце № 1 подтверждается результатами спектрального анализа по увеличению полос поглощения 660, 640, 540 и 520 cm^{-1} (рис. 3, а).

Решетка муллита $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ весьма близка к решетке силлиманита и обладает дефектной структурой последнего [17–22]. Она

возникает путем заполнения мест в решетке силлиманита ионами O^{2-} и Al^{3+} . Поэтому дифрактограммы муллита и силлиманита весьма близки, тогда как их инфракрасные спектры поглощения, наоборот, весьма различаются, что делает спектральный анализ удобным для определения этих минералов [17, 18]. В цепочных структурах, например в муллите, частоты сдвигаются к значениям соответственно 1130–1155 и 1080–1190 cm^{-1} [14, 15]. Изолированные группы $[AlO_6]$ характеризуются частотами 600–700 cm^{-1} , а связанные (корунд, силлиманит, кианит, муллит) — частотами 700–860 cm^{-1} . Группы $[AlO_4]$ характеризуются частотами около 1100 cm^{-1} . Наличие муллита в образце № 1 композиционного материала подтверждают полосы поглощения 1090, 1130 и 1182 cm^{-1} (см. рис. 3, а).

Кристаллизации кристобалита в образце № 1 при температуре обжига 1100 °С подтверждается увеличением полосы поглощения 1000 cm^{-1} (см. рис. 3, а). Кристаллизация отмечается по трещинам и краям зерен кварца. Аморфный кремнезем, образующийся в образце № 1 при муллитизации, растворяется в расплаве, содержание которого увеличивается при 1100 °С. Наличие Cr_2O_3 подтверждает полоса поглощения 650 cm^{-1} (см. рис. 3, а).

На дифрактограмме образца № 2 (рис. 2, б) отмечаются характерные интенсивные линии $\alpha-Al_2O_3$ (0,160, 0,174, 0,238, 0,247, 0,270 и 0,348 нм), присутствие линий 0,181, 0,217 и 0,363 нм обусловлено Cr_2O_3 , линий 0,185, 0,205, 0,222, 0,230, 0,334, 0,443 и 0,458 нм — кварцем, линий 0,200, 0,211, 0,220 и 0,339 нм — муллитом, линий 0,244, 0,251 и 0,269 нм — гематитом, линий 0,2834, 0,313 и 0,403 нм — кристобалитом, линий 0,192, 0,318, 0,385 и 0,556 нм — монтichelлитом; анортит в данном составе не образуется. Появление монтichelлита $CaO \cdot MgO \cdot SiO_2$ при обжиге образца № 2 связано с повышенным содержанием в шлаках от выплавки безуглеродистого феррохрома оксида магния (14,7 %, см. таблицу). Монтichelлит принадлежит к обширной группе оливинов, представляющих собой ортосиликаты двухвалентных металлов, образующих между собой непрерывные ряды твердых растворов, в составе неметаллических включений встречается довольно часто [14]. Температура плавления монтichelлита 1300 °С. Монтichelлит образуется в богатых оксидами магния и кальция силикатных расплавах, в значительных количествах присутствует в основных доменных, феррохромовых и сталеплавильных (преимущественно мартеновских) шлаках. Процессы формирования кристаллических новообразований монтichelлита (как и анортита) и его влияние на рост

прочности при обжиге керамических материалов в литературе встречаются крайне редко [14, 22].

На дифрактограмме образца № 3 (рис. 2, в) отмечаются характерные интенсивные линии $\alpha-Al_2O_3$ (0,160, 0,174, 0,238, 0,247, 0,270 и 0,348 нм), присутствие линий 0,205, 0,222, 0,230, 0,334, 0,443 и 0,458 нм обусловлено кварцем, линий 0,200, 0,211, 0,220 и 0,339 нм — муллитом, линий 0,2834, 0,313 и 0,403 нм — кристобалитом, линий 0,321, 0,375 и 0,483 нм — анортитом, линий 0,183, 0,196, 0,216 и 0,252 нм — диопсидом, линий 0,188, 0,237 и 0,351 нм — рутилом. Новыми кристаллами в данном составе являются диопсид и рутил. Диопсид — минерал $CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$, силикат из группы пироксенов, кристаллизуется в моноклинной системе. Температура эвтектического плавления диопсида 1520 °С. Процессы формирования кристаллических новообразований диопсида (как и анортита и монтichelлита) и его влияние на рост прочности при обжиге керамических материалов в литературе встречаются крайне редко. Диоксид титана существует в трех кристаллических модификациях: рутил, брукит и анатаз [14]. В составе неметаллических включений TiO_2 присутствует преимущественно в виде рутила. Температура плавления рутила 1825 °С. Рутил химически стойкий, обладает высокими твердостью (7–8) и прочностью. В шлаках преобладающей формой рутила являются крестообразные дендриты. Присутствие рутила в образцах подтверждает полоса поглощения 550 cm^{-1} (рис. 3, в).

На дифрактограмме образца № 4 отмечаются характерные интенсивные линии $\alpha-Al_2O_3$ (0,161, 0,174, 0,238, 0,247, 0,270 и 0,348 нм), присутствие линий 0,205, 0,222, 0,230, 0,334, 0,443 и 0,458 нм обусловлено кварцем, линий 0,200, 0,211, 0,220 и 0,339 нм — муллитом, линий 0,2834, 0,313 и 0,403 нм — кристобалитом, линий 0,321, 0,375 и 0,483 нм — анортитом, линий 0,183 и 0,196 нм — диопсидом, линий 0,244 и 0,251 нм — гематитом. Появление новых минералов не отмечается (рис. 2, г).

На дифрактограмме образца № 5 отмечаются характерные интенсивные линии $\alpha-Al_2O_3$ (0,161, 0,174, 0,238, 0,247, 0,270 и 0,348 нм), присутствие линий 0,205, 0,443 и 0,458 нм обусловлено кварцем, линий 0,200, 0,211, 0,220 и 0,339 нм — муллитом, линий 0,183 и 0,216 нм — диопсидом, линий 0,321, 0,375 и 0,483 нм — анортитом. Повышенное содержание в алюмосодержащих шлаках, получаемых при очистке стоков производств этил- и изопропилбензола, щелочей ($R_2O = 17,2$ %, см. таблицу), способствует образованию жидкой фазы. О по-

вышенном содержании стеклофазы в исследуемом керамическом композиционном материале свидетельствует соотношение интегральных площадей аморфного гало и дифракционных отражений на рентгенограмме (рис. 2, *д*). Присутствие кварцевого стекла в исследуемом образце подтверждает полоса поглощения 1195 см^{-1} (рис. 3, *д*).

В отличие от образцов № 1–4, в образцах № 5 не происходит заметного образования кристобалита, что, по-видимому, обуславливается увеличением количества стеклофазы и снижением относительного содержания кварца в керамической массе. На дифрактограмме образца № 6 отмечаются характерные интенсивные линии муллита (0,1699, 0,188, 0,200, 0,211, 0,220 и 0,339 нм), присутствие линий 0,205, 0,222, 0,230, 0,334, 0,443 и 0,458 нм обусловлено кварцем, линий 0,2438, 0,251 и 0,269 нм — гематитом, линий 0,321 и 0,483 нм — анортитом. Повышенное содержание в шламе никельскелетного катализатора щелочей ($R_2O = 24,7\%$, см. таблицу), как и в образце № 5, способствует образованию жидкой фазы. О повышенном содержании стеклофазы в образце № 6 свидетельствуют, как и в образце № 5, соотношение интегральных площадей аморфного гало и дифракционных отражений на дифрактограмме (рис. 2, *е*). В образце № 6, как и в образце № 5, не происходит заметного образования кристобалита, что, по-видимому, обуславливается увеличением количества стеклофазы и снижением относительного содержания кварца в керамической массе.

На дифрактограмме образца № 7 (рис. 2, *ж*) отмечаются характерные интенсивные линии $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0,160, 0,174, 0,238, 0,247, 0,270 и 0,348 нм), присутствие линий 0,181, 0,217 и 0,363 нм обусловлено Cr_2O_3 , линий 0,185, 0,205, 0,222, 0,230, 0,334, 0,443 и 0,458 нм — кварцем, линий 0,200, 0,211, 0,220 и 0,339 нм — муллитом, линий 0,251 и 0,269 нм — гематитом, линий 0,2834, 0,313 и 0,403 нм — кристобалитом, линий 0,321, 0,375 и 0,483 нм — анортитом. Новые минералы, которые не встречаются в образцах № 1–6, не обнаружены.

На дифрактограмме образца № 8 (рис. 2, *з*) отмечаются характерные интенсивные линии $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0,160, 0,174, 0,238, 0,247, 0,270 и 0,348

нм), присутствие линий 0,181, 0,217 и 0,363 нм обусловлено Cr_2O_3 , линий 0,185, 0,205, 0,222, 0,230, 0,334, 0,443 и 0,458 нм — кварцем, линий 0,200, 0,211, 0,220 и 0,339 нм — муллитом, линий 0,251 и 0,269 нм — гематитом, линий 0,321 и 0,483 нм — анортитом. Повышенное содержание в алюмохромистых отходах травления алюминиевых сплавов щелочей ($R_2O = 11,8\%$, см. таблицу), как и в образцах № 5–6, способствует образованию жидкой фазы. О повышенном содержании стеклофазы в исследуемом керамическом композиционном материале свидетельствует, как и в образцах № 5–6, соотношение интегральных площадей аморфного гало и дифракционных отражений на рентгенограммах (см. рис. 2). В образце № 8, как и в образцах № 5–6, не происходит заметного образования кристобалита, что, по-видимому, обуславливается увеличением количества стеклофазы и снижением относительного содержания кварца в керамической массе. Новые минералы, которые не встречаются в образцах № 1–6, в образце № 8 не обнаружены.

На дифрактограмме образца № 9 (рис. 2, *и*) отмечаются характерные интенсивные линии $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0,160, 0,174, 0,238, 0,247, 0,270 и 0,348 нм), присутствие линий 0,179, 0,217, 0,283, 0,313 и 0,403 нм обусловлено кристобалитом, линий 0,183 и 0,252 нм — диопсидом, линий 0,185, 0,222, 0,230, 0,334, 0,443 и 0,458 нм — кварцем, линий 0,200, 0,211, 0,220 и 0,339 нм — муллитом, линий 0,321, 0,375 и 0,483 нм — анортитом. Новые минералы, которые не встречаются в образцах № 1–8, в образце № 9 не обнаружены.

Таким образом, использование алюмосодержащих отходов, содержащих более 50 % Al_2O_3 , в керамических массах способствует образованию $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и муллита, которые улучшают физико-механические и химические свойства изделий. Использование алюмосодержащих отходов, содержащих менее 30 % Al_2O_3 , в керамических массах не способствует образованию $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, однако обеспечивает образование муллита. При использовании алюмосодержащих отходов с повышенным количеством щелочей ($R_2O > 11\%$) не образуется кристобалит, который отрицательно действует на физико-механические показатели керамических композиционных материалов.

Библиографический список

1. **Абдрахимов, В. З.** Применение алюмосодержащих отходов в производстве керамических материалов различного назначения / В. З. Абдрахимов // Новые огнеупоры. — 2013. — № 1. — С. 13–23.
2. **Абдрахимова, Е. С.** Влияние полевошпатового концентрата на химическую стойкость кислотоупо-

ров, полученных на основе глинистых материалов различного химико-минерального состава / Е. С. Абдрахимова // Новые огнеупоры. — 2008. — № 11. — С. 19–22.

3. **Абдрахимова, Е. С.** Исследование кислотостойкости глинистых материалов различного химико-

минерального состава / *Е. С. Абдрахимова, И. Ю. Рошупкина, В. З. Абдрахимов, М. В. Репин* // Новые огнеупоры. — 2012. — № 7. — С. 12–19.

4. **Абдрахимов, В. З.** Физико-химические методы исследования минерального состава и структуры пористости глинистой части хвостов гравитации циркон-ильменитовых руд / *В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова* // Новые огнеупоры. — 2011. — № 1. — С. 10–16.

Abdrakhimova, E. S. Physicochemical methods for studying the mineral composition and pore structure for the argillaceous part zircon-ilmenite ore gravitation tailings / *E. S. Abdrakhimova, V. Z. Abdrakhimov* // Refractories and Industrial Ceramics. — 2011. — Vol. 52, № 1. — P. 1–5.

5. **Пат. 2430064 Российская Федерация, МПК С 04 В 33/138.** Керамическая масса для получения кислотоупоров / *Абдрахимова Е. С., Семёнычев В. К., Абдрахимов В. З.*; опубл. 27.09.11, Бюл. № 27.

6. **Пат. 2430063 Российская Федерация, МПК С 04 В 33/138.** Керамическая масса для получения кислотоупоров / *Абдрахимова Е. С., Семёнычев В. К., Абдрахимов В. З.*; опубл. 27.09.11, Бюл. № 27.

7. **Пат. 2443654 Российская Федерация, МПК С 04 В 33/132.** Керамическая масса для изготовления клинкерных керамических изделий / *Абдрахимов В. З., Абдрахимова Е. С.*; опубл. 27.02.12, Бюл. № 6.

8. **Пат. 2387613 Российская Федерация, МПК С 04 В 33/132.** Керамическая масса для получения кислотоупоров / *Абдрахимова Е. С., Абдрахимов В. З.*; опубл. 27.04.10, Бюл. № 12.

9. **Пат. 2410355 Российская Федерация, МПК С 04 В 33/132.** Керамическая масса для изготовления керамического кирпича / *Абдрахимов В. З., Ковков И. В.*; опубл. 27.04.10, Бюл. № 12.

10. **Абдрахимов, В. З.** Экологические и практические аспекты использования высокоглиноземистых отходов нефтехимии в производстве кислотоупоров / *В. З. Абдрахимов* // Новые огнеупоры. — 2010. — № 1. — С. 40–43.

11. **Абдрахимов, В. З.** Экологические и практические аспекты использования отходов нефтехимии в производстве огнеупорного теплоизоляционного материала на основе жидкого стекла / *В. З. Абдрахимов, В. К. Семёнычев, И. В. Ковков* [и др.] // Новые огнеупоры. — 2011. — № 2. — С. 5–8.

Abdrakhimov, V. Z. Ecological and practical aspects of the use of petrochemical waste in the production of refractory heat insulation material based on water glass / *V. Z. Abdrakhimov, V. K. Semenychev, I. V. Kovkov* [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2011. — Vol. 52, № 1. — P. 6–8.

12. **Абдрахимов, В. З.** Экологические и практические аспекты использования солевых алюминиевых шлаков в производстве керамических кислотоупоров

// *В. З. Абдрахимов* // Новые огнеупоры. — 2010. — № 3. — С. 44–48.

13. **Хлыстов, А. И.** Повышение эффективности жаростойких композитов за счет применения химических связующих / *А. И. Хлыстов, С. В. Соколова, А. В. Власов* // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. — 2012. — № 9. — С. 38–42.

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

15. **Будников, П. П.** Химическая технология керамики и огнеупоров // *П. П. Будников, В. Л. Балкевич, А. С. Бережной* [и др.]. — М.: Изд-во лит-ры по стр-ву, 1972. — 551 с.

16. **Абдрахимова, Е. С.** Исследование кристаллизации муллита при обжиге кислотоупоров / *Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов* // Новые огнеупоры. — 2012. — № 4. — С. 39–45.

Abdrakhimova, E. S. Study of mullite crystallization during acid-resistant material firing / *E. S. Abdrakhimova, V. Z. Abdrakhimov* // Refractories and Industrial Ceramics. — 2012. — Vol. 53, № 2. — P. 130–135.

17. **Абдрахимова, Е. С.** Формирование муллита при обжиге кислотоупоров / *Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов* // Материаловедение. — 2003. — № 4. — С. 26–31.

18. **Абдрахимова, Е. С.** Синтез муллита из техногенного сырья и пирофиллита / *Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов* // Журнал неорганической химии. — 2007. — Т. 52, № 3. — С. 395–400.

19. **Абдрахимова, Е. С.** Превращения оксидов железа при обжиге бейделлитовой глины / *Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов* // Журнал неорганической химии. — 2009. — Т. 54, № 1. — С. 42–46.

20. **Абдрахимова, Е. С.** Структурные превращения соединений железа в глинистых материалах по данным мессбауэровской спектроскопии / *Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов* // Журнал физической химии. — 2006. — Т. 80, № 7. — С. 1–8.

21. **Абдрахимова, Е. С.** Полиморфные превращения SiO₂ в глинистых материалах различного химико-минералогического состава / *Е. С. Абдрахимова, А. В. Абдрахимов, В. З. Абдрахимов* // Материаловедение. — 2002. — № 7. — С. 35–41.

22. **Абдрахимов, В. З.** Исследование влияния железосодержащего традиционного природного и техногенного сырья на спекание керамических материалов. Влияние ионов Fe²⁺ и Fe³⁺ на образование низкотемпературного муллита / *В. З. Абдрахимов*. — Самара: Самарский государственный архитектурно-строительный университет, 2009. — 356 с. ■

Получено 15.10.14

© *В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова, 2015 г.*

К. х. н. Ф. З. Бадаев¹, к. т. н. В. П. Тарасовский^{1, 2} (✉),
Р. А. Новосёлов¹, к. х. н. А. Х. Хайри¹, А. В. Резниченко¹

¹ ФГБОУ ВПО «Московский государственный индустриальный университет», Москва, Россия

² ЗАО «НТЦ «Бакор», Москва, г. Щербинка Московской обл., Россия

УДК 666.76.017:620.22

ПОЛУЧЕНИЕ ПРЕКУРСОРОВ АЛЮМООКСИДНОЙ КЕРАМИКИ ХИМИЧЕСКИМ ДИСПЕРГИРОВАНИЕМ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА Д16

Химическим методом при взаимодействии алюминиевого сплава Д16 и водного раствора гидроксида натрия получен высокодисперсный порошок гидроксида алюминия. Методом рентгенофазового анализа установлено, что полученный порошок состоит из трех модификаций гидроксида алюминия: гиббсита, бёмита и байерита. Методом лазерной дифракции установлено, что в суспензии гидроксида алюминия наблюдается широкое бимодальное распределение частиц по размерам (0,4–190 мкм). Полученный порошок является прекурсором для получения алюмооксидной керамики.

Ключевые слова: алюмооксидная керамика, алюминиевые сплавы, гидроксид алюминия, оксид алюминия, раствор гидроксида натрия.

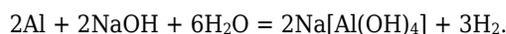
ВВЕДЕНИЕ

Проблема синтеза высокодисперсных и реакционно-способных прекурсоров технической керамики весьма актуальна в связи с широким применением оксидной керамики в электрической и радиоэлектронной промышленности для изготовления диэлектрических, полупроводниковых, пьезоэлектрических, магнитных, металлокерамических и других изделий [1].

Твердофазный синтез порошков обычно не приводит к полному протеканию реакций взаимодействия. В спеченных изделиях остаются заметные следы исходных фаз. В этой связи актуальными являются химические методы получения ультрадисперсных порошков простых и сложных оксидов, называемых прекурсорами, последующее спекание которых гарантирует получение высокоплотной керамики с однородной структурой, обеспечивающей хорошую воспроизводимость эксплуатационных свойств [2]. Кроме того, химические методы получения высокодисперсных порошков обладают по сравнению с другими методами низкой энергоемкостью и возможностью регулирования процесса формирования частиц [3].

Методы получения высокодисперсных порошков различных соединений путем проведения химических реакций с образованием

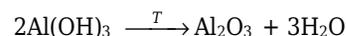
частиц нерастворимых в среде соединений относятся к методам химического диспергирования [4]. В настоящее время активно изучается реакция алюминия с раствором щелочи. Взаимодействие алюминия с раствором NaOH — сложный гетерогенный процесс, который описывается уравнением реакции



В результате этой реакции можно получать гидроксид алюминия, а из него — высокодисперсные порошки оксида алюминия. Получение гидроксида алюминия основано на смещении равновесия обратимой реакции вправо:



После термообработки $\text{Al}(\text{OH})_3$ в результате протекания реакции



получают различные модификации оксида алюминия. Изучение реакции алюминиевых сплавов с растворами щелочей с целью получения высокодисперсных порошков имеет важное прикладное значение.

Цель настоящей работы — получение высокодисперсных порошков путем химического взаимодействия алюминиевого сплава Д16 с водным раствором гидроксида натрия и исследование их свойств.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Химическому диспергированию подвергали промышленно получаемый алюминиевый

✉
В. П. Тарасовский
E-mail: tarasvp@mail.ru

сплав Д16. Химический состав сплава Д16 (ГОСТ 4784), мас. %: Fe ≤ 0,5, Si ≤ 0,5, Mn 0,3–0,9, Cr ≤ 0,1, Ti ≤ 0,15, Al 90,9–94,7, Cu 3,8–4,9, Mg 1,2–1,8, Zn ≤ 0,25, примеси 0,15 (каждая 0,05). В сплаве Д16 из легирующих компонентов в наибольшем количестве содержатся медь и магний.

Болванка сплава была превращена в стружку с помощью токарного станка. Затем стружку вводили в реакцию с водным раствором гидроксида натрия NaOH, концентрация которого составляла 4 моль/л. Реакция протекала с выделением тепла. Температуру в реакторе поддерживали на уровне (90 ± 2) °С. Для проведения реакции использовали растворы NaOH, которые готовили из соответствующего реактива квалификации ч. д. а. путем растворения навески кристаллического вещества в дистиллированной воде. Водородный показатель промывных вод определяли на рН-метре «Эксперт-рН (3 × 1)».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показана технологическая схема получения легированного порошка гидроксида алюминия из алюминиевого сплава Д16 путем химического диспергирования в лабораторных условиях.

После охлаждения реактора реакцию смесь сливали в буферную емкость для отстаивания осадка. В смесь добавляли воду для смещения равновесия в сторону образования осадка. Суспензию многократно промывали водопроводной водой методом декантации до водородного показателя промывных вод pH ≈ 9. После промывки осадок отделяли от жидкости с помощью фильтрования под вакуумом на воронке Бюхнера и помещали в сушильный шкаф для сушки на воздухе при температуре около 120 °С в течение 4 ч.

Изучение частиц методом лазерной дифракции. Изучение размеров частиц в полученных суспензиях проводили на анализаторе размеров частиц «MicrotracBluewave». Измерения частиц исследуемых порошков проводили при диспергировании в дистиллированной воде при температуре окружающей среды (22 ± 3) °С. При этом измерения при диспергировании в жидкости были проведены после ультразвуковой обработки в течение 3 мин при мощности 40 Вт. Метод лазерной дифракции позволяет определить распределение частиц (агрегатов) по размерам.

Распределение частиц по размерам (интегральное и дифференциальное) полученного порошка показано на рис. 2. Следует отметить,

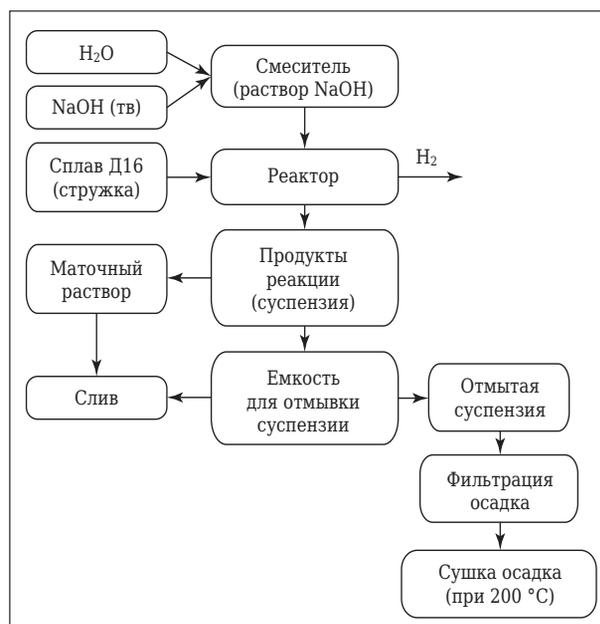


Рис. 1. Схема получения высокодисперсного порошка из сплава Д16

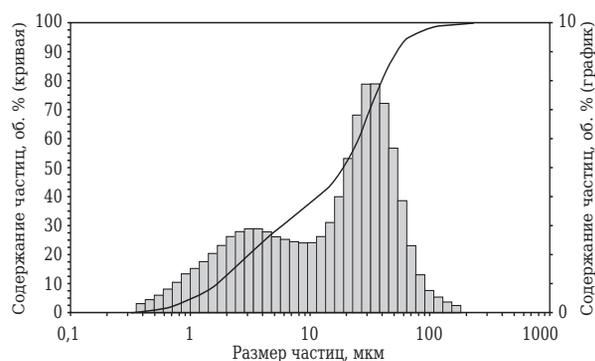


Рис. 2. Объемное распределение частиц по размерам в суспензии, полученной из сплава Д16

что синтезированный порошок имеет широкое распределение частиц по размерам — от 0,4 до 190 мкм. При этом на дифференциальной кривой распределения частиц по размерам наблюдаются два максимума, относящиеся к частицам порошка с размерами 3 и 30 мкм, что позволяет однозначно отнести полученный порошок к порошкам с бимодальным распределением частиц по размерам.

Изучение частиц методом просвечивающей электронной микроскопии. Следует учитывать, что метод лазерной дифракции дает распределение по размерам агрегатов, которые состоят из более мелких первичных частиц. Методом просвечивающей электронной микроскопии на приборе «Тесна1™ G² F30» получены изображения частиц в изучаемых суспензиях. Установлено, что в суспензии присутствуют агрегаты, состоящие из пер-

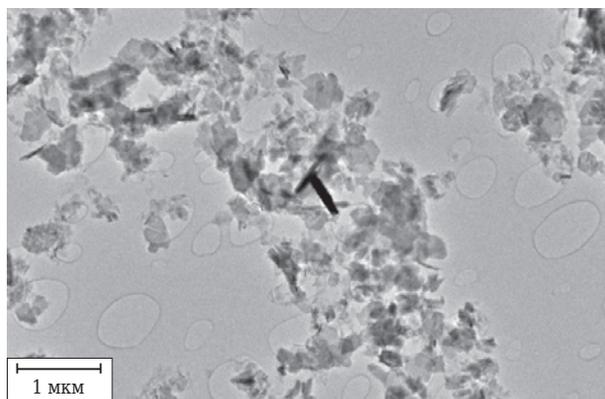


Рис. 3. Микрофотография суспензии продукта взаимодействия сплава Д16 с водным раствором NaOH

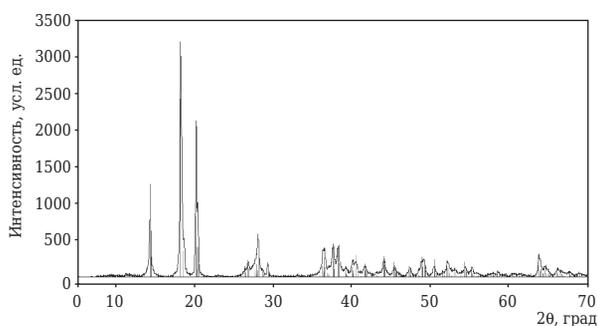


Рис. 4. Дифрактограмма порошка, полученного из сплава Д16, с наложенными штрих-диаграммами фаз из базы данных PDF-2

вичных частиц, имеющих фрактальную структуру. В качестве примера на рис. 3 показана микрофотография кластера. Видно, что он состоит из первичных частиц размерами 0,2–1,0 мкм.

Рентгенографический анализ. Порошок после сушки исследовали с помощью дифрактометра ARL X'TRA, Швейцария — полноразмерного порошкового дифрактометра θ - θ -геометрии с радиусом гониометра 260 мм и источником в виде узкофокусной трубки с медным анодом ($\lambda_{Cu} = 1,5418 \text{ \AA}$) мощностью 2200 Вт. Рентгенограммы были получены при напряжении 40 кВ и силе тока 40 мА. Сканирование дифракционной картины проводилось в диапазоне $2\theta = (5 \div 110)$ град с шагом $\Delta\theta = 0,02$ град и длительностью экспозиции 3 с.

Качественный фазовый анализ выполняли с помощью пакета компьютерных программ «Crystallographica search-match CSM-3» и базы Международного центра дифракционных данных (ICDD) PDF-2. Полуколичественный фазовый анализ осуществляли в программе «Crystallographica search-match CSM-3» на основании соотношений корундовых чисел. Диф-

рактограмма порошка, полученного из сплава Д16 показана на рис. 4.

Установлено, что в полученном порошке присутствуют четыре фазы: $\text{Al}(\text{OH})_3$ — гиббсит (64,8 %), $\text{Al}(\text{OH})_3$ — байерит (8,8 %), $\text{AlO}(\text{OH})$ — бёмит (20,0 %), CaCO_3 — кальцит (6,4 %). В наибольшем количестве образовался гидроксид алюминия в виде гиббсита. Присутствие кальцита связано, по-видимому, с тем, что суспензию отмывали водопроводной водой, в которой присутствует гидрокарбонат кальция. При термообработке порошка гидрокарбонат кальция превращается в CaCO_3 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально химическим методом получены высокодисперсные порошки гидроксида алюминия из алюминиевого сплава Д16 при взаимодействии с водным раствором гидроксида натрия.

Методом лазерной дифракции установлено, что в суспензии частиц гидроксида алюминия в воде наблюдается бимодальное объемное распределение частиц по размерам. Методом просвечивающей электронной микроскопии выявлено, что частицы в суспензиях являются агрегатами, состоящими из более мелких первичных частиц. Методом рентгенофазового анализа установлено, что полученный порошок состоит в основном из трех модификаций гидроксида алюминия: гиббсита, бёмита, байерита.

Таким образом, полученный порошок пригоден для изготовления алюмооксидной керамики. Результаты проведенного исследования могут быть использованы при разработке технологии получения порошковых материалов на основе оксида алюминия из отходов машиностроительных производств.

* * *

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации по ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы» в рамках выполнения ПНИР «Разработка технологии крупногабаритных керамических изделий сложной конфигурации для различных областей промышленности на основе высококонцентрированных наномодифицированных суспензий» [соглашение № 14.577.21.0009; уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEF157714X0009] на оборудовании Центра коллективного пользования МГИУ «Наукоемкие технологии в машиностроении».

Библиографический список

1. **Шабанова, Н. А.** Химия и технология нанодисперсных оксидов : учебное пособие / Н. А. Шабанова, В. В. Попов, П. Д. Саркисов. — М. : Академия, 2007. — 309 с.
2. **Романова, Р. Г.** Разработка составов керамических материалов с использованием наноразмерных прекурсоров / Р. Г. Романова, А. Ф. Дресвянников, А. Р. Абдуллина // Вестник Казанского технологического университета. — 2012. — Т. 15, № 16. — С. 276–280.
3. **Тарасов, Б. П.** Химические методы диспергирования металлических фаз / Б. П. Тарасов, Э. Э. Фокина, В. Н. Фокин // Известия Академии наук. Серия химическая. — 2011. — № 7. — С. 1228–1236.
4. **Рыжонков, Д. И.** Наноматериалы : учебное пособие / Д. И. Рыжонков, В. В. Лёвина, Э. Л. Дзидзигури. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. — 365 с. ■

Получено 15.09.14

© Ф. З. Бадаев, В. П. Тарасовский,
Р. А. Новосёлов, А. Х. Хайри,
А. В. Резниченко, 2015 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Национальная академия наук Беларуси
Государственное научно-производственное объединение порошковой металлургии
Институт порошковой металлургии
Государственный комитет по науке и технологиям Республики Беларусь
European Powder Metallurgy Association

9-й международный симпозиум

«ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы, сварка»

8–10 апреля 2015 г., г. Минск, Беларусь

Уважаемые коллеги!

Приглашаем Вас принять участие в 9-м международном симпозиуме «ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы, сварка», который состоится 8–10 апреля 2015 г. на базе ГНУ «Институт порошковой металлургии» по адресу: г. Минск, ул. Платонова, 41. Параллельно 7–10 апреля 2014 г. будет проводиться 15-я международная специализированная выставка «Порошковая металлургия-2015» по адресу: г. Минск, пр-т Победителей, 20/2 (футбольный манеж). В работе симпозиума предполагается участие ведущих специалистов, занимающихся исследованиями, разработками, производством и использованием порошковых материалов, сварочных технологий, модифицированием функциональных поверхностей, нанесением защитных покрытий. Предполагается участие в симпозиуме специалистов Беларуси, России, Украины, Латвии, Польши, Германии и других зарубежных стран.

Тематика симпозиума

- Секция 1. «Порошковая металлургия: материалы, технологии, оборудование»
- Секция 2. «Новые порошковые композиционные материалы: проблемы получения и применение»
- Секция 3. «Инженерия поверхности»
- Секция 4. «Функциональные защитные покрытия: материалы, технологии, оборудование»
- Секция 5. «Передовые сварочные технологии, материалы и оборудование. Совершенствование нормативной базы»
- Секция 6. «Наноматериалы и нанотехнологии»

Официальные языки симпозиума — русский и английский.

Контакты:

✉ **220005, Беларусь, г. Минск, ул. Платонова, 41, Институт порошковой металлургии**
☎ **(017) 290-99-93 Комякова Ольга Витальевна**
(017) 290-95-64 Макарская Кристина Анатольевна
Факс: **(017) 292-82-42, e-mail: info50@mail.ru**



К. т. н. О. А. Коновалова¹ (✉), В. Ю. Загороднов¹,
С. М. Каримов², А. В. Амелин³, А. М. Коверзин³

¹ ООО СМЦ, г. Новокузнецк, Россия

² ООО «Сибпроект», г. Новокузнецк, Россия

³ ОАО ЕВРАЗ ЗСМК, г. Новокузнецк, Россия

УДК 666.76.022.68:666.364

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЛОМА ОГНЕУПОРНЫХ ИЗДЕЛИЙ В ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ФЛЮСА*

Разработана технология изготовления флюса с использованием лома огнеупорных изделий. После предварительного измельчения лома и магнезиального наполнителя были отформованы брикеты по технологии полусухого вибропрессования. В качестве связующего использовали смесь магнезиального и силикатного гидравлического связующего. Брикетирующий флюс испытывали на металлургической площадке ЕВРАЗ ЗСМК при конвертерной плавке. Получены положительные акты об испытаниях.

Ключевые слова: лом огнеупорных изделий, флюс, наполнитель, связующее, вибропрессование, брикеты.

Классическое определение огнеупоров — неметаллические материалы, используемые в разных тепловых агрегатах при высоких температурах и имеющие огнеупорность выше 1580 °С [1]. Это особый вид конструкционных материалов, которые благодаря ряду специфических свойств, таких как огнеупорность, механическая прочность, термостойкость, стойкость к воздействию агрессивных сред, применяются в футеровке различных тепловых агрегатов.

В отличие от огнеупорных изделий к флюсам предъявляются противоположные требования. Флюсы — материалы, применяемые в металлургических процессах для образования и регулирования состава шлака в соответствии с требованиями к его физическим и химическим свойствам [2]. По физико-химическим характеристикам флюс должен отвечать следующим требованиям: быть однородным по химическому составу; не содержать примесей, ухудшающих процесс сверж допустимого; иметь запас прочности, чтобы противостоять дополнительному износу при перегрузках без образования мелкой фракции; содержать минимальное количество влаги; иметь высокую плотность, достаточный срок годности (быть негигроскопичным), определенный гранулометрический

* По материалам Международной конференции огнеупорщиков и металлургов (3–4 апреля 2014 г., Москва).

✉
О. А. Коновалова
E-mail: koa@sibproject.biz

состав. В эксплуатации флюс должен легко и максимально усваиваться шлаком, моделируя тем самым его физико-химические свойства. Для максимального усвоения и быстрого растворения флюса в шлаке для его изготовления используют материалы «мягкого» обжига (температура обработки 800–1100 °С), отходы огнеупорных производств (пыль электрофильтров) и металлургических (железная окалина, графитовая спель и т. д.).

Цель работы — разработка технологии изготовления флюса с использованием лома огнеупорных изделий методом полусухого вибропрессования. Известно, что в зависимости от исходного сырья и требований к флюсу его изготавливают гранулированием, обжигом во вращающейся печи и брикетированием. В ходе разработки технологии необходимо было решить следующие задачи: установить физико-химические характеристики флюса; подобрать состав, отвечающий требованиям; сбрикетировать шихту методом полусухого вибропрессования; подготовить опытно-промышленную партию флюса; провести испытания; оценить пригодность флюса в технологии конвертерной плавки.

Современное значение флюса в технологии выплавки стали имеет особое значение. Стойкость футеровки конвертера определяется технологией проведения плавки, в том числе шлаковым режимом и технологией горячих ремонтов (подварками), торкретированием зон локального износа. В последние годы уход за футеровкой конвертера осуществляется шлакообразующими материалами-флюсами. Степень износа футеровки в значительной мере

Таблица 1. Физико-химические показатели опытных партий

Показатели	Норма для флюса по НТД	Фактические показатели по партиям
Массовая доля (на прокаленное вещество), %:		
MgO, не менее	69,0	69,0–84,0*
CaO, не более	8,0	3,0–7,0
SiO ₂ , не более	7,0	3,0–8,0
S, не более	0,25	0,06–0,11
Δt _{прк} , %, не более	10,0	6,2–9,0
Массовая доля влаги при отгрузке, %, не более	2,5	2,3–3,8
Предел прочности при сжатии брикета, МПа, не менее	6,0	5,0–15,0

* Широкий разбег содержания MgO по партиям обусловлен внесением корректировок в технологический процесс после испытания опытной партии № 1.

Таблица 2. Отдельные технологические параметры плавки с использованием флюса опытных партий (№ 1–3) и серийного

Технологический параметр	№ 1	№ 2	№ 3	Серийный флюс
Число плавки	81	99	91	79
Химический состав чугуна, мас. %:				
Si	0,45	0,43	0,56	0,45
Mn	0,52	0,54	0,57	0,52
S	0,02	0,017	0,017	0,018
P	0,13	0,091	0,095	0,096
Химический состав металла (выпуск), мас. %:				
C	0,07	0,07	0,06	0,07
Mn	0,13	0,13	0,11	0,13
S	0,021	0,023	0,022	0,022
P	0,020	0,019	0,015	0,017
Средний расход флюса на плавку, кг/т	7,9	8,9	14,1	7,3
Химический состав шлака, мас. %:				
CaO	42,1	37,6	34,5	39,4
MgO	7,3	8,5	9,5	8,2
SiO ₂	15,1	16,0	13,7	16,3
FeO	21,3	21,6	30,0	21,7
MnO	5,4	6,8	5,7	6,4

определяется степенью растворения в шлаке содержащегося в футеровке MgO. Основной износ футеровки происходит в начальный период продувки плавки. Присадка в конвертер магнезиальных флюсов в количестве, превышающем степень растворения MgO в шлаке, способствует насыщению шлака оксидами магния и препятствует растворению огнеупора футеровки [3].

Исходя из сырьевой базы, были установлены требования к физико-химическим показателям флюсов, которые приведены ниже:

Массовая доля (на прокаленное вещество), %:	
MgO, не менее.....	69,0
CaO, не более.....	8,0
SiO ₂ , не более.....	7,0
S, не более.....	0,25
Δt _{прк} , не более.....	10,0
Массовая доля влаги при отгрузке, %, не более.....	2,5
Предел прочности при сжатии брикета, МПа, не менее	6,0

Исходными материалами для производства флюса являлись лом огнеупорных изделий, предварительно измельченный до фракции мельче 10 мм, магнезиальный наполнитель фракций мельче 5 мм и мельче 0,088 мм. Содержание MgO в исходном сырье в пределах 65–90 %. В качестве связующего использовали смесь магнезиального и силикатного гидравлического связующего. Состав шихты, мас. %: лом огнеупорных изделий фракции мельче 8 мм 63–73, магнезиальный наполнитель фракции мельче 5 мм 10–20, мельче 0,088 мм 10–12, силикатное связующее 5–7. Компоненты шихты загружали в смеситель, перемешивали в сухом виде, далее увлажняли водой в количестве 7–10 % в зависимости от влажности исходных материалов. Готовая масса поступала для брикетирования на вибропресс «Рифей-Универсал» методом полусухого вибропрессования. Массу загружали в металлическую форму,

вибрировали не менее 3 с, а затем еще 5 с с одновременной допрессовкой верхним пуансоном. Давление прессования 15–20 МПа. Полуфабрикаты выгружали на деревянные кассеты и выдерживали во влажных условиях при 40–60 °С не менее 1 сут. Предел прочности при сжатии брикета после выдержки в течение первых суток 5–7 МПа, в течение 3 сут 10–15 МПа. Кажущаяся плотность брикета 2,2–2,5 г/см³. Фактические физико-химические показатели опытных партий приведены в табл. 1.

Флюс испытывали партиями по 100–250 т. Всего было испытано 630 т флюса в разных цехах металлургической площадки № 1 ЕВРАЗ ЗСМК. Присадку флюса в конвертер производили по действующей технологии (на лом до начала прогрева). Шлакообразование и поведение ванны по ходу продувки не отличались от плавки с использованием серийных материалов. Повышения содержания водорода в отходящих газах по показаниям газоанализатора отмечено не было. Среднее содержание MgO в конвертерном шлаке 8,5–9,5 %. Рафи-

нирующая способность шлака не ухудшилась, коэффициент распределения серы и фосфора на опытных плавках ниже, чем на сравнительных. Сравнительные характеристики технологических параметров плавки с использованием опытно-промышленных партий флюса приведены в табл. 2. Остальные параметры (химический состав чугуна и металла) от партии к партии существенно не изменялись, что свидетельствует об однородном химическом составе флюса. При использовании опытных партий флюса проблем с транспортировкой по трактам подачи не возникало (прочность брикета обеспечила отсутствие образования мелкой фракции при транспортировке и перевалке).

Таким образом, была доказана возможность использования лома огнеупоров в технологии производства флюса, разработана технология изготовления флюса, в которой был успешно опробован метод полусухого вибропрессования. Физико-химические показатели флюса отвечают всем требованиям, а его служебные свойства по результатам испытаний удовлетворяют технологии проведения конвертерной плавки.

Библиографический список

1. **Стрелов, К. К.** Теоретические основы технологии огнеупорных материалов / К. К. Стрелов, И. Д. Кащеев. — М.: Металлургия, 1996. — 608 с.
2. **Зборщик, А. М.** Конспект лекций по дисциплине «Металлургия стали» / А. М. Зборщик. — Донецк: ГВУЗ «ДонНТУ», 2008. — 238 с.
3. **Ивко, В. В.** Испытание самораспадающихся магнезиальных гранул СМГ-10С для модификации

конвертерного шлака в ОАО «Днепропетровский металлургический комбинат им. Дзержинского» / В. В. Ивко, А. А. Ситало, Б. Ю. Гребенюк // Новые огнеупоры. — 2005. — № 6. — С. 43–49. ■

Получено 03.04.14

© О. А. Коновалова, В. Ю. Загороднов,
С. М. Каримов, А. В. Амелин, А. М. Коверзин,
2014 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



2nd Iranian Refractory Symposium

19-20 May 2015 - Esfahan - Iran



Esfahan Mobarakeh Steel Co.

Organizer

Iran Refractory Society & Esfahan's Mobarakeh Steel Co

In Collaboration with

Iranian Ceramic Society



Iran Refractory Society

2-й Иранский симпозиум по огнеупорам

19–20 мая 2015 г. г. Исфахан, Иран

www.conf-refractory.org/en/

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПОЛУЧЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ВКВС ПЛАВЛЕНОГО КВАРЦА.

Часть 2. Кварцевые сталеразливочные огнеупоры*

Проведена сопоставительная оценка практики производства и применения современных кварцевых сталеразливочных огнеупоров для МНЛЗ производства ОАО «Динур» с аналогичными корундографитовыми огнеупорами, производимыми в РФ по зарубежным технологиям с использованием импортного оборудования. Вопреки многочисленным прогнозам реальная 45-летняя практика непрерывного совершенствования технологии и применения кварцевых огнеупоров показала их высокую жизнестойкость. Высокая технико-экономическая эффективность их производства и применения достигнута реализацией ВКВС- и керамобетонной технологии с применением уникального и впервые реализованного в широких промышленных масштабах метода центробежного формования.

Ключевые слова: *плавленый кварц, кварцевые сталеразливочные огнеупоры, МНЛЗ, корундографитовые огнеупоры, центробежное формование, ВКВС, керамобетоны.*

С учетом современных международных отношений первостепенное значение для нашей страны приобретает вопрос о национальной технологической безопасности. Поэтому на данном этапе развития промышленности и экономики становятся весьма актуальными аспекты импортозамещения, а также разработки и промышленного применения конкурентоспособных отечественных технологий.

Кварцевые и корундографитовые сталеразливочные огнеупоры. Сопоставительная оценка технологий

Применительно к области производства и применения огнеупорных материалов в рассматриваемом направлении весьма эффективным примером является промышленная технология кварцевых огнеупоров, реализованная и постоянно совершенствуемая в ОАО «Динур» на протяжении около 30 лет [1–7].

В отличие от аналогичных по составу шликернолитых кварцевых огнеупоров, выпускавшихся на Подольском заводе огнеупорных изделий (ПЗОИ) еще с начала 70-х годов прошлого века [1, 2], кварцевые центробежноформованные огнеупоры ОАО «Динур» с керамобетонной структурой, производимые по лицензии фирмы «Керамбет-Огнеупор», за счет повы-

* Часть 1 статьи опубликована в журнале «Новые огнеупоры» № 7 за 2014 г.

✉
Ю. Е. Пивинский
E-mail: pivinskiy@mail.ru

шенной стойкости в службе и пониженной себестоимости еще в начале 2000-х годов полностью вытеснили с рынка аналогичные изделия ПЗОИ [1, 2, 4]. Удивляет тот факт, что на протяжении четырех десятилетий среди некоторых специалистов (как металлургов, так и огнеупорщиков) бытовало и бытует мнение о бесперспективности этого класса отечественных сталеразливочных огнеупоров. Это заблуждение в значительной степени основано на зарубежной практике, где преимущественное применение находят не кварцевые огнеупоры, а более дорогие и значительно более сложные по технологии корундографитовые [8].

Следует отметить, что и на отечественном рынке огнеупоров для МНЛЗ в последние десятилетия отмечается беспрецедентная конкуренция как российских, так и лучших зарубежных производителей. Корундографитовые изделия, поставляемые фирмами «Vesuvius», «Shinagawa», «Dalmond», «Mayerton», уже в начале этого века завоевали значительную часть рынка, касающегося выпуска специальных сталей, например марганцовистых, и сталей, разливаемых большими сериями (НТМК, ОЭМК и др.).

Для уменьшения импорта корундографитовых огнеупоров для МНЛЗ в 2005 г. на двух ведущих огнеупорных предприятиях (ОАО «Динур» и Боровичский комбинат огнеупоров) были построены, а в начале 2006 г. введены в эксплуатацию два цеха по производству корундографитовых изделий мощностью 2,5 тыс./год каждый для МНЛЗ [9, 10]. Производство осуществляется на импортном сырье по новейшей лицензированной технологии швейцарской

фирмы «Fresema», а основное технологическое оборудование — бельгийской фирмы EPSY. Объем инвестиций, израсходованных на строительство одного цеха, около 12 млн долл. США [11]. Кроме того, в конце 2005 г. Группой «Магнезит» (фирма «Dalmond») введено в эксплуатацию успешно работающее совместное с Китаем производство аналогичных огнеупоров мощностью 5 тыс. т в год [12].

Многие в те годы предполагали, что при ожидаемом освоении крупных мощностей для выпуска корундографитовых изделий по новейшим зарубежным технологиям с применением самых совершенных импортного оборудования и сырья произойдет не только полный отказ от использования кварцевых огнеупоров, но и резкое сокращение импорта огнеупоров корундографитового состава. Между тем реальная практика за весь прошедший 9-летний период показала, что новые производства в РФ по различным причинам (в том числе дефицит заказов и нестабильное качество продукции) так и не вышли на проектную производительность, а многие металлургические комбинаты по-прежнему используют в основном аналогичную импортную продукцию. Оказались ошибочными и худшие прогнозы в отношении перспектив производства кварцевых огнеупоров. Все эти годы объем их производства в ОАО «Динур» по количеству изделий (защитные трубы, погружаемые стаканы) значительно превышал объем производства аналогичных корундографитовых изделий. Например, в 2013 и 2014 гг. суммарное производство кварцевых защитных труб в ОАО «Динур» было в 4,7 раза выше, чем корундографитовых. При этом за тот же период количество корундографитовых стаканов только незначительно превышало количество кварцевых.

Основная причина столь неожиданного результата объясняется, очевидно, прежде всего весьма различающимися технико-экономическими показателями производств. Если для производителя огнеупоров основным критерием является рентабельность производства, то для потребителя — соотношение цена : качество (стойкость), которое обычно оценивается удельным расходом огнеупоров в стоимостном выражении (руб./т стали). С точки зрения производителя огнеупоров, кардинальное различие состояло и состоит в их рентабельности — высокой для кварцевых огнеупоров (самый прибыльный вид продукции для ОАО «Динур») и весьма низкой (а при пониженном объеме производства) нулевой или отрицательной для корундографитовых. Именно по этой причине производство корундографитовых изделий по зарубежным технологиям на Боровичском ком-

бинате огнеупоров после 9 лет их освоения в 2014 г. было полностью прекращено, как убыточное.

Современные кварцевые огнеупоры ОАО «Динур», изготовленные на основе ВКВС плавящего кварца собственного производства по усовершенствованной керамобетонной технологии, и в настоящее время в большом объеме используются, в том числе и на самых крупных металлургических комбинатах РФ (ММК и НЛМК). Применительно к плавке ряда широко распространенных марок стали с требуемой серийностью разливок выбор именно кварцевых защитных труб и погружаемых стаканов обусловлен не только исключительной их надежностью в службе, но и критерием цена:качество (стойкость). При сопоставлении отечественной технологии кварцевых огнеупоров и зарубежной технологии корундографитовых следует отметить, что, с точки зрения производителя, эффективность технологии кварцевых по сравнению с корундографитовыми определяется следующим. Если производство кварцевых огнеупоров основано на применении единственного сырьевого материала — кварцевого песка, переплавленного непосредственно на предприятии в кварцевое стекло, то при производстве корундографитовых необходим десяток дорогих и преимущественно зарубежных материалов. Если в стоимости кварцевых огнеупоров доля сырья составляет не более 2%, то в стоимости корундографитовых — 40–50%. Если технология кварцевых огнеупоров основана на применении простейшего оборудования, то в производстве корундографитовых требуется уникальное импортное и дорогостоящее оборудование. Вследствие этого капитальные затраты на создание сопоставимых производственных мощностей для корундографитовых огнеупоров, а соответственно и амортизационные отчисления, как один из факторов себестоимости, по крайней мере в 10 раз больше, чем для производства кварцевых.

В этой связи себестоимость производства корундографитовых изделий намного выше, чем у аналогичных кварцевых огнеупоров. При этом столь существенная разница определяется не только стоимостью исходных материалов, но и более сложными и затратными технологическими процессами. В частности, кардинальное различие отечественной технологии кварцевых огнеупоров и зарубежной технологии корундографитовых огнеупоров можно проиллюстрировать по процессу формования аналогичных изделий (защитные трубы или погружаемые стаканы). Если процесс формования корундографитовых изделий осуществляется

изостатическим прессованием на гидростате шведской фирмы ASEA при максимальном усилии прессования 1200 т [9], то кварцевых — на простейших станках для центробежного формования (рис. 1). Если цена гидростата ASEA составляет не менее 1 млн евро, то станки центробежного формования собственной конструкции, изготовленные в ОАО «Динур», примерно в 100 раз дешевле. Если в первом случае прессование осуществляется в эластичных оболочках с относительно непродолжительным сроком службы, то центробежное — в постоянных металлических формах с практически неограниченным сроком службы.

Принципиальным недостатком способа изостатического прессования является невозможность получения полуфабриката заданной формы. Пресс-порошок на всех участках уплотняется одинаково, из-за неизбежного различия в плотности исходной засыпки возникают отклонения от заданной формы изделия, для выравнивания поверхности изделия требуется механическая обработка [13, с. 125]. Практически все корундографитовые изделия подвергаются наружной механической обработке. При этом масса не утилизируемой стружки достигает 10 % массы изделий. В то же время кварцевые изделия характеризуются высокой точностью геометрических размеров, что достигается непосредственно при их центробежном формовании. При этом отходы практически отсутствуют. Несмотря на высокое давление прессования (100 МПа) корундографитовые изделия изостатического прессования имеют исходную пористость 16–20 % [8], у кварцевых изделий центробежного формования она составляет 10–13 % [1, 2].

В производстве корундографитовых огнеупоров необходимой и весьма дорогостоящей операцией является глазурирование изделий для повышения их шлакоустойчивости. Для достижения требуемой термостойкости защитных труб и погружаемых стаканов используют специальное теплозащитное волокнистое покрытие (типа фетра). Таких проблем, связанных с усложнением технологии и значительным удорожанием продукции, в производстве кварцевых огнеупоров не существует ввиду их повышенной шлакоустойчивости и максимальной (среди всех известных видов керамики и огнеупоров) термостойкости.

С учетом изложенного, по предположению автора, в последнее время в среде как производителей, так и потребителей сталеразливочных огнеупоров происходит некоторая переоценка ценностей. Косвенным подтверждением повышения уровня признания и оценки технико-экономической эффективности именно

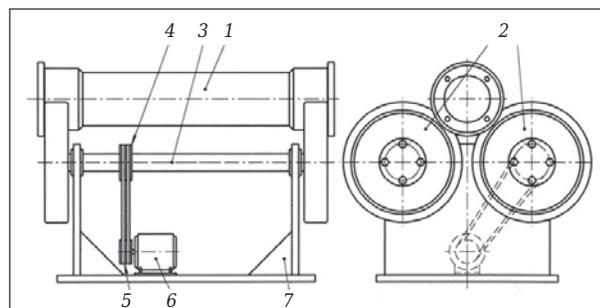


Рис. 1. Схема станка для центробежного формования изделий: 1 — литейная форма; 2 — опорные катки привода; 3 — вал привода; 4 — шкив вала привода; 5 — шкив двигателя; 6 — электродвигатель; 7 — рама

отечественных кварцевых огнеупорных изделий со стороны металлургов в последние годы является следующий факт. В выводах к статье [6], опубликованной в 2004 г. и посвященной рекордной стойкости кварцевых защитных труб, сообщалось: «В расчете на тонну огнеупора корундографитовые изделия фирмы «Везувиус» в 5 раз дороже кварцевых. При этом следует учитывать, что плотность корундографитовых огнеупоров (2,6–2,7 г/см³) существенно выше плотности кварцевых (1,91–1,93 г/см³) и поэтому в случае сравнения изделий сопоставимого объема разница в цене может увеличиваться до 7 раз». По состоянию на конец 2014 г. отмеченная разница в цене сопоставляемых огнеупоров для потребителей за прошедшие 10 лет сократилась в 2–3 раза.

Эксплуатационные характеристики и перспективы применения

Весь 45-летний период существования в СССР и РФ кварцевых сталеразливочных огнеупоров сопровождался не только интенсивным совершенствованием технологии их производства, но и постоянным ростом качества (стойкости). Между тем следует отметить, что во многих случаях применения кварцевых сталеразливочных огнеупоров их эксплуатационный ресурс используется далеко не полностью. Это следует из данных промышленных испытаний опытных партий кварцевых керамобетонных стаканов и защитных труб, которые были проведены на НТМК и НЛМК, в сопоставлении с аналогичными корундографитовыми изделиями фирмы «Vesuvius» [3–6]. Из результатов этих испытаний сделан вывод о том, что кварцевые огнеупоры для многих случаев применения оказываются сопоставимыми по ресурсу с корундографитовыми, но цена их многократно ниже. При испытаниях на НТМК было установлено, что погружаемые стаканы с керамобетонной структурой при разливке стали с содержа-

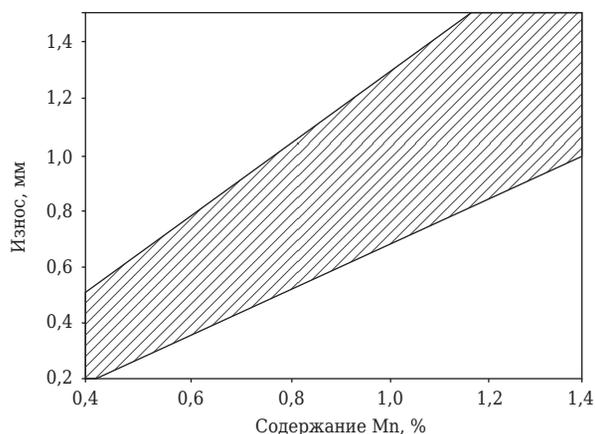


Рис. 2. Область значений общего износа кварцевых сталеразливочных стаканов в расчете на 10 т стали от содержания Mn в разливаемой стали

нием марганца 0,8–1,0% на четырехручьева МНЛЗ позволяют повысить стойкость прямоточных стаканов до 7–8 плавов (или 270–310 т стали). При разливке на двухручьева МНЛЗ стойкость глухонных стаканов составляла 6–8 плавов (500–600 т стали) [3, 5]. При этом в ряде случаев остаточная толщина стенки была значительной. Разница между кварцевыми и корундографитовыми стаканами, которые испытывались одновременно, заключалась в характере износа: для корундографитовых характерен значительный наружный износ по шлаковому поясу и незначительный внутри, для кварцевых — наоборот. Кроме того, корундографитовые стаканы при разливке стали, раскисленной алюминием, часто зарастали.

Применительно к разливке сталей, раскисленных алюминием, рядовых и со средним содержанием марганца (0,9–1,1%) кварцевые керамобетонные стаканы, как показал опыт их эксплуатации на НТМК [5], сопоставимы с корундографитовыми фирмы «Vesuvius»; последние по стоимости примерно в 4 раза выше, чем кварцевые. Еще более впечатляющими оказались испытания керамобетонных кварцевых защитных труб, проведенные на НЛМК, в сопоставлении с аналогичными корундографитовыми изделиями фирмы «Vesuvius» [6]. Средняя стойкость кварцевых труб (5,2 плавки) выше, чем корундографитовых (4,5 плавки). При этом остаточная толщина стенки у первых в несколько раз больше, чем у вторых, т. е. удельный износ корундографитовых труб оказался в 2–3 раза большим.

Характерная особенность эксплуатации сталеразливочных огнеупоров состоит в том, что в процессе их продолжительной службы в той части защитных труб и погружаемых стаканов, которая контактирует с металлом и шлаком, материал быстро превращается в

кристобалит и характеризуется достаточно высокой шлакоустойчивостью. В случае кислых и нейтральных шлаков кварцевые сталеразливочные стаканы при разливке сталей, раскисленных алюминием, имеют большую шлакоустойчивость, чем корундографитовые. В зависимости от химического состава шлака и разливаемой стали относительная доля шлакового разъедания составляет 20–50% общего износа кварцевого погружаемого стакана при эксплуатации. Однако при разливке сталей с повышенным содержанием Mn доля износа рабочего канала существенно превышает износ наружной поверхности в шлаковом поясе.

Установлено, что на эксплуатационные характеристики кварцевых сталеразливочных огнеупоров доминирующее влияние оказывает содержание Mn в разливаемой стали, так как аморфный SiO₂ (кварцевое стекло) под действием марганца восстанавливается до кремния по реакции $2Mn + SiO_2 \rightleftharpoons 2MnO + Si$. Под влиянием агрессивного воздействия MnO в системах SiO₂ – MnO и SiO₂ – MnO – FeO образуются относительно легкоплавкие соединения [1, 2] с температурой плавления в пределах 1250–1370 °С, что существенно ниже температуры стали в промежуточном ковше (1540–1580 °С). Это приводит практически к однозначной зависимости между содержанием Mn в стали и скоростью коррозии кварцевых сталеразливочных стаканов. Так, согласно данным [15, с. 51] при увеличении содержания Mn в стали от 0,6 до 1,2% степень износа возрастает в 5 раз. Обобщающие данные по влиянию содержания Mn в разливаемой стали на общий износ (разъедание канала и шлаковый износ) кварцевых сталеразливочных погружаемых стаканов показаны на рис. 2 [2, 16].

Проанализированы как данные испытаний в службе кварцевых стаканов производства Первоуральского динасового завода (в различные годы и различного качества), так и данные по аналогичным стаканам других производителей, в том числе зарубежных. Общий характер зависимости состоит в увеличении скорости износа по мере роста содержания Mn в стали. Однако при равном значении содержания Mn в стали показатели скорости износа могут различаться. Так, при содержании Mn 0,4 и 1,0% показатели износа могут различаться в 2,5 и 1,8 раза соответственно.

При прочих равных условиях (химический состав стали) удельный износ сталеразливочных кварцевых стаканов значительно зависит от свойств и структуры материала. В частности, минимальным износом характеризуются центробежно-формованные стаканы с кера-

мобетонной структурой производства Первоуральского динасового завода. Так, при разливке стали СтЗсп (0,65 % Mn) на НТМК общий удельный износ отдельных стаканов не превышал 0,2 мм на 10 т стали, что позволяло разливать 6–8 плавов при общей продолжительности службы 8–10 ч [5]. При разливке марганцовистых сталей (1,35 % Mn) на четырехручьевой МНЛЗ ОЭМК достигнута стойкость кварцевых керамобетонных стаканов 3–4 плавки (до 150 т стали). На стойкость кварцевых сталеразливочных огнеупоров существенное влияние оказывают их общая пористость и в особенности поровая структура. Минимальная стойкость характерна для стаканов со структурой, имеющей крупные (диаметром >5 мкм) поры, которые, как известно, проницаемы для шлаков и стали.

Повышенная стойкость в службе огнеупоров, полученных на основе ВКВС, обусловлена в основном их тонкокапиллярным строением. Оно определяется как зерновым составом (прежде всего присутствием в ВКВС сверхтонких частиц), так и низкой общей пористостью материала. Максимальный диаметр пор в материале стаканов составляет 0,2–2,0 мкм (рис. 3). При этом диаметр основной доли пор находится в пределах 10–200 нм, т. е. изделия характеризуются нанопористой структурой. Материалы, полученные шликерным литьем, как правило, имеют более тонкопористую структуру, чем отформованные центробежным методом. Однако в пределах характеристик поровой структуры, показанной на рис. 3, особых различий в стойкости стаканов не обнаружено [2, 16]. На износ и ресурс службы кварцевых сталеразливочных огнеупоров значительно влияет ряд технологических факторов, в частности температура и скорость разливаемой стали, а также тип МНЛЗ. Например, при прочих равных условиях большая стойкость стаканов (по массе разлитой стали) достигается на двухручьевой МНЛЗ, чем на четырехручьевой. Это обусловлено увеличением продолжительности пребывания стакана в контакте с металлом (в последнем случае примерно в 2 раза).

Практика применения сталеразливочных стаканов вполне сопоставимого качества на металлургических заводах России показывает очень большой разброс в тоннаже разливаемого металла. Кроме проанализированных факторов, в большей мере это определяется различными технологическими (металлургическими) причинами — в результате из службы удаляются работоспособные стаканы со значительной остаточной толщиной стенки. Для объективной оценки максимальных эксплуатационных возможностей в статье [16] предложено и обосновано

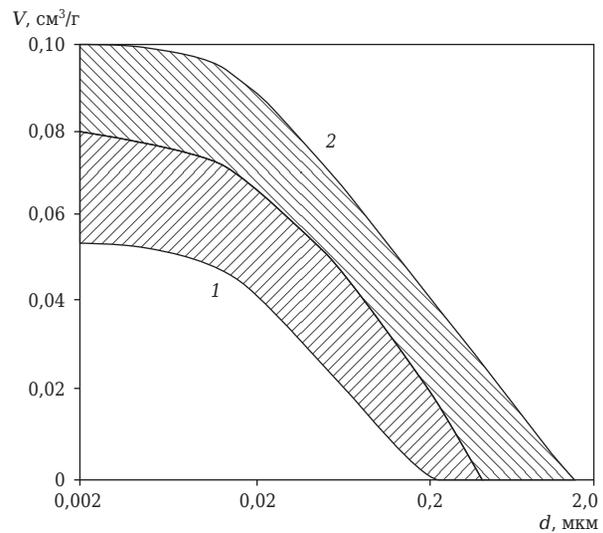


Рис. 3. Характеристика (область значений) поровой структуры кварцевых сталеразливочных огнеупоров, полученных шликерным литьем (1) и центробежным формованием (2)

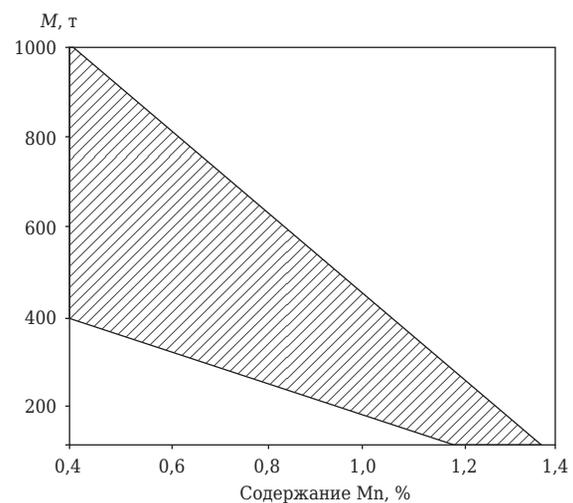


Рис. 4. Область потенциального ресурса M службы кварцевых сталеразливочных стаканов в зависимости от содержания Mn в разливаемой стали

вано понятие *потенциального ресурса* службы погружаемых стаканов, исходя из предположения, что «срабатываемая» при службе толщина стакана в шлаковом поясе составляет 20 мм. Для погружаемых стаканов с керамобетонной структурой исходная толщина стенки 30 мм является оптимальной. При равном содержании Mn в разливаемой стали потенциальный ресурс службы может существенно различаться (по аналогии с данными рис. 2). При применении кварцевых стаканов высшего качества в оптимальных условиях эксплуатации можно достичь их достаточно высокой стойкости при разливке стали с содержанием Mn вплоть до 0,8–1,0 % (рис. 4).

Объективность предложенной автором настоящей статьи оценки потенциального ресурса погружаемых стаканов, производимых в ОАО «Динур» по керамобетонной технологии, подтверждена данными их промышленных испытаний на НТМК при разливке стали с содержанием марганца 0,8–1,0 %.

Чтобы объективно оценить перспективы производства и применения современных кварцевых огнеупоров, следует развенчать заблуждения, бытующие среди некоторых специалистов, которые считают, что при использовании кварцевых изделий может отмечаться засорение стали кремнием (появление оксидных включений). Между тем экспериментальное подтверждение этого утверждения вплоть до настоящего времени отсутствует (и оно вряд ли возможно). Ведь даже самый простой расчет (исходя из известных данных [3, 5] по стойкости кварцевых стаканов и реальному их износу — 2–3 кг SiO₂ на 500–600 т стали, а также по стойкости и износу защитных труб [6]) показывает, что даже если весь объем изношенного огнеупора перейдет в сталь, количество кремния в ней все равно будет в тысячи раз меньше его исходного содержания в стали. У многих марок стали содержание кремния составляет 0,20–0,40 %. А между тем, по нашей оценке, значительная доля изношенного огнеупора переходит в шлаки, которые богаты кремнеземом (содержание SiO₂ в них колеблется от 25 до 35 %). Следует отметить также, что многие корундографитовые огнеупоры в качестве одного из компонентов содержат кварцевое стекло.

Таким образом, из вышеизложенного вполне очевиден следующий вывод — именно

45-летняя реальная практика эффективного и широкомасштабного производства и применения кварцевых сталеразливочных огнеупоров является критерием истины и свидетельствует об их высокой жизнестойкости. Применительно к разливке многих марок стали и определенным требованиям по серийности разливаемых плавков современные кварцевые огнеупоры центробежного формования на основе ВКВС плавленного кварца собственного производства ОАО «Динур» вполне конкурентоспособны по сравнению не только с отечественными, но и с лучшими зарубежными аналогами. Об этом свидетельствует и тот факт, что с начала 1987 по 2014 год на Первоуральском динасовом заводе по ВКВС-ной центробежной технологии произведено около 4 млн высококачественных крупногабаритных изделий этого класса.

О значительном и пока еще не реализованном ресурсе кварцевых огнеупоров свидетельствует вывод в статье, посвященной сопоставительным промышленным испытаниям в службе на НТМК кварцевых керамобетонных погружаемых стаканов и таких же корундографитовых стаканов фирмы «Везувиус»: «При разливке стали с содержанием марганца 0,8–1,0 % на четырехручьевой МНЛЗ стойкость кварцевых прямооточных стаканов достигла 7–8 плавков (270–310 т стали). При разливке на двухручьевой МНЛЗ стойкость глухоточных стаканов составила 6–8 плавков (500–600 т стали). При разливке стали, раскисленной алюминием, стойкость кварцевых стаканов существенно превышает стойкость корундографитовых» [5].

(Продолжение следует)

Библиографический список

1. **Пивинский, Ю. Е.** Кварцевая керамика и огнеупоры. В 2 т. Т. 1. Теоретические основы и технологические процессы / Ю. Е. Пивинский, Е. И. Суздальцев; под ред. Ю. Е. Пивинского. — М.: Теплоэнергетик, 2008. — 672 с.
2. **Пивинский, Ю. Е.** Кварцевая керамика и огнеупоры. В 2 т. Т. 2. Материалы, их свойства и области применения / Ю. Е. Пивинский, Е. И. Суздальцев; под ред. Ю. Е. Пивинского. — М.: Теплоэнергетик, 2008. — 464 с.
3. **Пивинский, Ю. Е.** Керамические и огнеупорные материалы: избр. тр. В 2 т. Т. 2 / Ю. Е. Пивинский. — СПб.: Стройиздат СПб., 2003. — 668 с.
4. **Пивинский, Ю. Е.** Реология дисперсных систем, ВКВС и керамобетоны. Элементы нанотехнологий в силикатном материаловедении: избр. тр. В 3 т. Т. 3 / Ю. Е. Пивинский. — СПб.: Политехника, 2012. — 682 с.
5. **Рожков, Е. В.** Разработка и служба кварцевых погружаемых стаканов повышенной стойкости / Е. В. Рожков, Ю. Е. Пивинский, В. И. Хабарова [и др.]

// Огнеупоры и техническая керамика. — 1997. — № 12. — С. 22–25.

Rozhkov, E. V. High-durability submerged fused silica nozzles for continuous steel casting machines: Design, fabrication and service [et al.] / E. V. Rozhkov, Yu. E. Pivinskii, V. I. Khabarova // Refractories and Industrial Ceramics. — 1997. — Vol. 38, № 11. — P. 467–470.

6. **Пивинский, Ю. Е.** О рекордной стойкости в службе кварцевых защитных труб для разливки стали / Ю. Е. Пивинский, А. М. Гороховский, А. В. Макаров // Новые огнеупоры. — 2004. — № 12. — С. 17, 18.

Pivinskii, Yu. E. Record-breaking durability of quartz protecting tubes for steel teeming tested under service conditions / Yu. E. Pivinskii, A. M. Gorokhovskii, A. V. Makarov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2005. — Vol. 46, № 1. — P. 27, 28.

7. **Гришпун, Е. М.** Двадцатилетняя эпоха сотрудничества / Е. М. Гришпун, Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2007. — № 1. — С. 15–25.

8. **Кащеев, И. Д.** Оксидно-углеродистые огнеупоры / И. Д. Кащеев. — М. : Интернет Инжиниринг, 2000. — 265 с.

9. **Сакулин, В. Я.** Огнеупоры для непрерывной разливки стали / В. Я. Сакулин, В. П. Мигаль, А. П. Маргшвили [и др.] // Новые огнеупоры. — 2006. — № 11. — С. 93–96.

10. **Польщиков, Г. В.** Опыт эксплуатации огнеупорных изделий и масс в футеровке металлургических агрегатов ОАО ММК / Г. В. Польщиков, С. П. Ситкин, Е. В. Сидоров [и др.] // Новые огнеупоры. — 2007. — № 7. — С. 9–11.

11. «Динур» продолжит развиваться и наращивать объем выпуска товарной продукции // Огнеупоры и техническая керамика. — 2006. — № 3. — С. 47–49.

12. **Аксельрод, Л. М.** Огнеупорные материалы компании «Dalmond Trading International Ltd» / Л. М. Аксельрод, А. А. Трисветов, М. Цай // Новые огнеупоры. — 2005. — № 6. — С. 6–16.

13. **Попильский, Р. Я.** Прессование порошковых керамических масс // Р. Я. Попильский, Ю. Е. Пивинский. — М. : Металлургия, 1983. — 176 с.

14. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавяного кварца. Часть 1. Сопоставительная оценка и отличительные особенности технологий кварцевой керамики и огнеупоров / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2014. — № 7. — С. 33–40.

15. Огнеупоры для МНЛЗ: труды конференции ; пер. с нем. — М. : Металлургия, 1986. — 135 с.

16. **Гришпун, Е. М.** О технологии производства и службе кварцевых сталеразливочных огнеупоров. Часть 1. Технологические особенности. Часть 2. Некоторые свойства и особенности службы / Е. М. Гришпун, Ю. Е. Пивинский, Е. В. Рожков // Огнеупоры и техническая керамика. — 1999. — № 4. — С. 42–45; № 6. — С. 42–46.

Grishpun, E. M. Production process and service of quartz steel — casting refractories. Part 1. Features of the process / E. M. Grishpun, Yu. E. Pivinskii, E. V. Rozhkov // Refractories and Industrial Ceramics. — 1999. — Vol. 40, № 3/4. — P. 170–173. ■

Получено 26.10.14

© Ю. Е. Пивинский, 2015 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



**The 11th
Pacific Rim Conference of Ceramic Societies**
August 30 ~ September 4, 2015 / ICC Jeju, Jeju, Korea

11-я Международная Азиатско-Тихоокеанская конференция по керамике

30 августа – 4 сентября 2015 г.

о. Чеджу, Корея



Техническая программа:

1. Многомасштабное моделирование
2. Инновационные методы обработки и производства керамики
3. Нанотехнологии для получения конструкционной керамики
4. Многофункциональные материалы и системы
5. Керамика для энергетики и защиты окружающей среды
6. Керамика в биологии, медицине и охране здоровья человека
7. Специальные симпозиумы

www.pacrim11.org

Бейюэ Ма¹ (✉), Ин Ли¹, Цян Чжуг²,
Гоцян Лю¹ (✉), Дзинкунь Юй¹

¹ Северо-Восточный университет, отделение материаловедения и металлургии,
г. Шеньян, Китай

² Университет Вуллонгонга, отделение инжиниринга механики, материалов
и мехатроники, г. Вуллонгонг, Австралия

УДК 666.762.11+666.762.5+666.762.852+666.762.81].001.5

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА НИЗКОУГЛЕРОДИСТЫХ КОМПОЗИТНЫХ ОГНЕУПОРОВ СИСТЕМЫ $Al_2O_3-ZrO_2-SiC-C$, СОДЕРЖАЩИХ КЕРАМИЧЕСКУЮ ФАЗУ $LaAl_{11}O_{18}$

В ходе спекания и реакции *in situ* были получены низкоуглеродистые алюмоциркониевокарбидкремнийуглеродистые композитные огнеупоры системы $Al_2O_3-ZrO_2-SiC-C$ (далее AZSC-огнеупоры), содержащие керамическую фазу гексаалюмината лантана $LaAl_{11}O_{18}$. Изучено влияние разных пропорций сырьевых компонентов, температуры спекания и количества добавки La_2O_3 на фазовый состав, микроструктуру, усадку, открытую пористость, кажущуюся плотность и предел прочности при сжатии AZSC-огнеупоров. AZSC-огнеупоры, обладающие хорошими показателями, можно изготовить в течение 3 ч при 1723 и 1773 К. В ходе процесса спекания происходит *in situ* реакция между $ZrSiO_4$ и C и образуются $t-ZrO_2$, $c-ZrO_2$ и $\beta-SiC$; La_2O_3 вступает в реакцию с Al_2O_3 с образованием пластинок $LaAl_{11}O_{18}$ в корундовой матрице. Улучшение свойств AZSC-огнеупоров объясняется образованием в них $t-ZrO_2$, $c-ZrO_2$, $\beta-SiC$ и $LaAl_{11}O_{18}$.

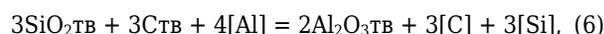
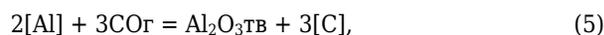
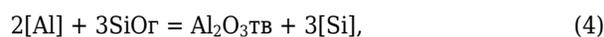
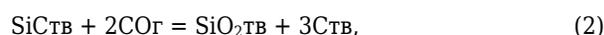
Ключевые слова: композитные огнеупоры, система $Al_2O_3-ZrO_2-SiC-C$, AZSC-огнеупоры, La_2O_3 , реакция в ходе спекания, керамическая фаза, $LaAl_{11}O_{18}$.

ВВЕДЕНИЕ

Al_2O_3-C -огнеупоры широко используют в качестве функциональных материалов при непрерывной разливке стали в таких изделиях, как стаканы, плиты шибберных затворов, стопоры-моноблоки, благодаря таким их отличными показателям, как высокая прочность, хорошая термостойкость, коррозионная стойкость и т. д. [1–3]. В качестве одного из основных компонентов в Al_2O_3-C -огнеупорах используют природный графит в количестве от 10 до 30 мас. %, что обеспечивает огнеупорам высокую термостойкость, но приводит к их быстрому окислению. Поэтому в состав огнеупоров обычно вводят антиоксиданты для повышения стойкости к окислению и улучшения механических свойств. Антиоксиданты делятся на несколько групп: тонкомолотые порошки металлов, таких, например, как Al, Si, Zn и Al–Si [1, 4]; карбиды — V_4C , SiC, Al_4SiC_4 , $Al_8B_4C_7$ и Al_4O_4C [2, 4, 5]; нитриды — Si_3N_4 и сиалон; бориды — LaB_6 ,

WB, TiB_2 и ZrB_2 [6], а также некоторые синтезированные композиты, например ZrO_2-SiC [7] и Al_2O_3-SiC [8]. Имеется информация о том, что при соприкосновении огнеупора с расплавленной сталью в ходе металлургического процесса содержание углерода в стали возрастает. Кроме того, чем выше содержание графита в огнеупорах, тем выше содержание углерода в расплавленной стали, что ведет к серьезному снижению ее качества.

Плавный SiO_2 и SiC часто добавляют в Al_2O_3-C -огнеупоры благодаря их способности улучшать термостойкость, а также из-за их относительно низкой стоимости. Однако во время службы между C, SiO_2 , SiC и находящимися в расплаве стали раскислителями (например, Al и Ti) могут произойти следующие реакции [9]:



B. Ma

E-mail: maby@smm.neu.edu.cn



G. Liu

liugq@smm.neu.edu.cn



Из этих реакций видно, что C, Si и оксидные примеси, такие как Al_2O_3 и TiO_2 , могут перейти в расплавленную сталь, снизить степень ее чистоты и, как следствие, ухудшить свойства, а также сократить срок службы конечной продукции. В этой связи в последние годы начали уделять большое внимание разработке нового поколения огнеупоров с низким или даже нулевым содержанием углерода и кремния. Цель настоящих исследований — поиск альтернатив традиционным огнеупорам с высоким содержанием углерода.

Термостойкость и коррозионная стойкость Al_2O_3 -C-огнеупоров с низким или нулевым содержанием углерода и кремния заметно ниже, чем у Al_2O_3 -C-огнеупоров с содержанием графита от 10 до 30 мас. % [10], из-за значительного уменьшения содержания углерода и свободных добавок, содержащих кремний, таких как плавный SiO_2 и SiC. Были проведены исследования [1–3, 5, 11, 12], направленные на улучшение свойств огнеупоров с низким или нулевым содержанием углерода, в особенности их термостойкости и коррозионной стойкости. Рунгос и др. (Roungos et al.) обнаружили, что термостойкость Al_2O_3 -C-огнеупоров можно улучшить введением в их состав нанотрубок углерода и нанопластинок оксида алюминия [1]. По данным Чжу и др. (Zhu et al.), антиоксиданты Al и Si вступают в реакцию с N_2 с образованием β -сиалона ($z = 2$) с плоской микроструктурой. Это происходит в присутствии катализатора из наноникеля, который значительно повышает прочность при высоких температурах и термостойкость низкоуглеродистых Al_2O_3 -C-огнеупоров [2]. Ван и др. (Wang et al.) обнаружили, что Al_2O_3 -C-огнеупоры, содержащие нанопластины оксида графена, обладают улучшенными механическими свойствами по сравнению с такими же огнеупорами без добавок [3]. Фань и др. (Fan et al.) сообщают о механизмах образования нитевидных кристаллов или частиц SiC из Si и различных видов углерода и считают, что эти соединения значительно улучшают механические свойства низкоуглеродистых Al_2O_3 -C-огнеупоров [5]. Ло и др. (Luo et al.) обнаружили, что Al_2O_3 -C-огнеупоры с образовавшимися *in situ* нитевидными кристаллами SiC, Al_4C_3 и AlN обладают улучшенными микроструктурой и механическими свойствами [11]. Чжун (Zhong) разработал плиты шиберных затворов из материала Al_2O_3 -сиалон

и низкоуглеродистого Al_2O_3 -C-материала, используя в качестве сырья β -сиалон, Al на основе боксита и кремния [12]. Появились сообщения, что некоторые редкоземельные оксиды, такие как La_2O_3 [13, 14], Dy_2O_3 [15], Y_2O_3 [16] и Sm_2O_3 [17], а также их соли можно использовать в качестве добавок к таким материалам, как Al_2O_3 , MgAl_2O_4 и AlN. Образующиеся керамические упрочняющие фазы $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, YAlO_3 и SmAlO_3 значительно улучшают механические свойства и микроструктуру огнеупора. Обнаружено [7], что спекаемость, термостойкость и стойкость к окислению Al_2O_3 -C-огнеупоров, содержащих 25 мас. % графита, можно значительно улучшить с помощью добавки порошка ZrO_2 -SiC, синтезированного из ZrSiO_4 и углерода.

Авторы настоящей статьи изготовили низкоуглеродистые композитные AZSC-огнеупоры, содержащие керамическую фазу $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$. Процесс изготовления происходил в ходе реакции спекания *insitu*. Исследовали влияние соотношения сырьевых компонентов, температуры спекания, количества добавки La_2O_3 на фазовый состав, микроструктуру, усадку, открытую пористость, кажущуюся плотность и предел прочности при сжатии AZSC-огнеупоров. Процесс производства огнеупоров был также подробно рассмотрен.

ХОД ЭКСПЕРИМЕНТА

Сырьевые материалы

В качестве сырья для изготовления AZSC-огнеупоров использовали белый плавный корунд (размер ячейки сита < 1 мм и ≤ 44 мкм, $\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 99$ мас. %), порошок α - Al_2O_3 (размер ячейки сита ≤ 74 мкм, $\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 99$ мас. %), циркон (размер ячейки сита ≤ 44 мкм, $\text{ZrO}_2 \geq 66,75$ мас. %, $\text{SiO}_2 \geq 32,34$ мас. %), активный углерод (аналитический реактив, AR), природный графит ($\text{C} \geq 98$ мас. %), La_2O_3 (AR), Y_2O_3 (AR) и фенольную смолу. Такие компоненты, как ZrO_2 и SiC, были введены в виде добавки ZrSiO_4 , углерода и предварительно синтезированных порошков ZrO_2 -SiC; La_2O_3 использовали не только как наполнитель, упрочняющий Al_2O_3 -C-матрицу, но и как катализатор, ускоряющий химическую реакцию между ZrSiO_4 и C; Y_2O_3 использовали в качестве стабилизатора ZrO_2 , фенольную смолу — в качестве связки.

Изготовление образцов

Процесс изготовления образцов включал предварительный синтез порошков ZrO_2 -SiC и изготовление самих образцов AZSC-огнеупора. Уравнение химической реакции синтеза по-

Таблица 1. Пропорции сырьевых материалов, мас. %, в образцах AZSC-огнеупоров

Материал	ZC0	ZC5	ZC10	ZC15	ZC10-L0
Плавленый белый корунд:					
размер ячейки сита < 1 мм	40	40	40	40	40
размер ячейки сита ≤ 44 мкм	48	43	38	33	33
Порошок α-Al ₂ O ₃	6	6	6	6	6
Природный графит	1	1	1	1	1
Синтезированные порошки ZrO ₂ -SiC	5	5	5	5	5
Общая масса ZrSiO ₄ и активного углерода (ZrSiO ₄ + C)*	0	5	10	15	10
Фенольная смола	3	3	3	3	3
La ₂ O ₃	4	4	4	4	0

* Отношение массы ZrSiO₄ к массе углерода = 100 : 20.

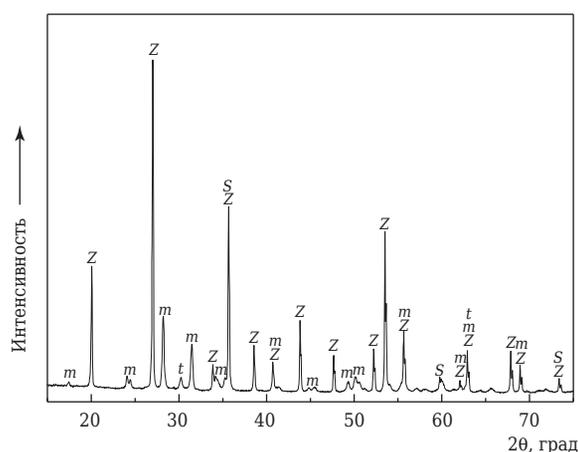


Рис. 1. Рентгенограмма порошков ZrO₂-SiC, синтезированных при 1723 К в течение 2 ч из ZrSiO₄ и C: Z — ZrSiO₄; m — m-ZrO₂; S — β-SiC; t — t-ZrO₂

рошков ZrO₂-SiC из ZrSiO₄ и C можно представить следующим образом: ZrSiO₄тв + 3Сств = ZrO₂тв + SiСств + 2СОг. Соотношение массы циркона и массы активного углерода 100 : 20. Для образования t-ZrO₂ и c-ZrO₂ было добавлено 1,5 мол. % стабилизатора Y₂O₃. Сырье было взвешено, исходя из приведенных пропорций, тщательно перемешано. Из смеси под давлением 100 МПа были отпрессованы образцы диаметром 15 и высотой 10 мм, высушены при 393 К, а затем нагреты при 1723 К в течение 2 ч в электропечи. В ходе синтеза в печь непрерывно подавали аргон со скоростью 1,0 л/мин. По достижении определенной температуры система была охлаждена воздухом до комнатной температуры. На рис. 1 показана рентгенограмма порошков ZrO₂-SiC, синтезированных при 1723 К в течение 2 ч из ZrSiO₄ и C. Обнаружено, что порошки состоят из ZrSiO₄, m-ZrO₂, t-ZrO₂ и β-SiC. Оказалось, что ZrSiO₄ разложился не полностью, что, вероятно, объясняется недостаточно удовлетворительными условиями проведения реакции;

t-ZrO₂ образовался в результате введения добавки Y₂O₃.

Процесс изготовления образцов заключался в следующем: 1 — сырьевые компоненты были взвешены в пропорциях, приведенных в табл. 1, тщательно перемешаны и отпрессованы под давлением 200 МПа; 2 — образцы диаметром 15 и высотой 15 мм были высушены и обожжены в диапазоне от 1723 до 1823 К в течение 3 ч. Во время обжига в печь непрерывно подавали аргон со скоростью 1,0 л/мин.

Характеристики образцов

Спеченные образцы были исследованы для определения таких показателей, как усадка, открытая пористость, кажущаяся плотность, предел прочности при сжатии. Были проанализированы также их фазовый состав и микроструктура. С помощью метода погружения были определены открытая пористость P_a, % и кажущаяся плотность D_b, г/см³. Образцы погружали в воду в условиях вакуума, при этом использовали принцип Архимеда. Усадка по диаметру ΔD, %, и по объему ΔV, %, была рассчитана соответственно по уравнениям (10) и (11), показатели P_a и D_b — соответственно по уравнениям (12) и (13) [18]:

$$\Delta D = \frac{D_0 - D_1}{D_0} \cdot 100 \%, \tag{10}$$

$$\Delta V = \frac{D_0^2 H_0 - D_1^2 H_1}{D_0^2 H_0} \cdot 100 \%, \tag{11}$$

$$P_a = \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} \cdot 100 \%, \tag{12}$$

$$D_b = \frac{m_1 d}{m_3 - m_2}, \tag{13}$$

где D₀ и H₀ — диаметр и высота образцов до обжига, мм; D₁ и H₁ — диаметр и высота образ-

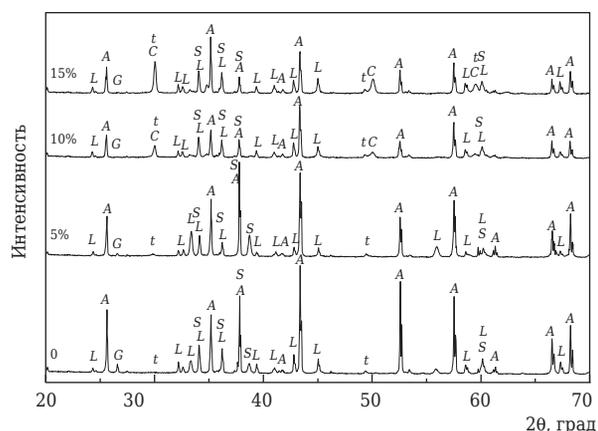


Рис. 2. Рентгенограмма образцов AZSC-огнеупоров с содержанием ($ZrSiO_4 + C$) от 0 (ZC0) до 15 мас. % (ZC15): A — Al_2O_3 ; C — $c-Zr_{0,786}Y_{0,214}O_{1,7}$; t — $t-ZrO_2$; S — $\beta-SiC$; L — $LaAl_{11}O_{18}$; G — графит. Образцы были спечены при 1773K в течение 3 ч

цов после обжига, мм; m_1 — масса образца, высушенного на воздухе, г; m_2 — масса образца в воде, г; m_3 — масса образца со свободными пузырьками на поверхности, г; d — плотность воды, $г/см^3$.

Предел прочности при сжатии образцов определяли на универсальном испытательном устройстве СМТ5105 при интенсивности нагрузки 0,5 мм/мин с применением расчетного уравнения $CS = P/A$, где CS , P и A — показатель предела прочности при сжатии, МПа, при максимальной нагрузке P на образец до его разрушения, Н, и площади S сжатой зоны образца, $мм^2$. Фазовый состав обожженных образцов был исследован методом рентгеновской дифракции (XRD, $Cu\ K\alpha$ -излучение, 30 кВ, 30 мА), микроструктуру изучали на сканирующем электронном микроскопе с энергодисперсионным спектрометром (SEM + EDS).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Влияние пропорций сырьевых компонентов

На рис. 2 и 3 показаны рентгенограмма и изображения в отраженных электронах образцов AZSC-огнеупоров с содержанием ($ZrSiO_4 + C$) от 0 до 15 мас. %. Образцы были спечены при 1773 К в течение 3 ч. Из рис. 2 видно, что пропорции сырьевых компонентов сильно влияют на фазовый состав образцов. Образец без $ZrSiO_4$ и C (ZC0) состоял из корунда, $t-ZrO_2$, $\beta-SiC$, $LaAl_{11}O_{18}$ и графита. Соединения $t-ZrO_2$ и $\beta-SiC$ получались не только из синтезированных порошков ZrO_2-SiC , но и из продуктов реакции между не вступившими во взаимодействие $ZrSiO_4$ и C в процессе синтеза (см. рис. 1); La_2O_3 вступил в реакцию с Al_2O_3 с образова-

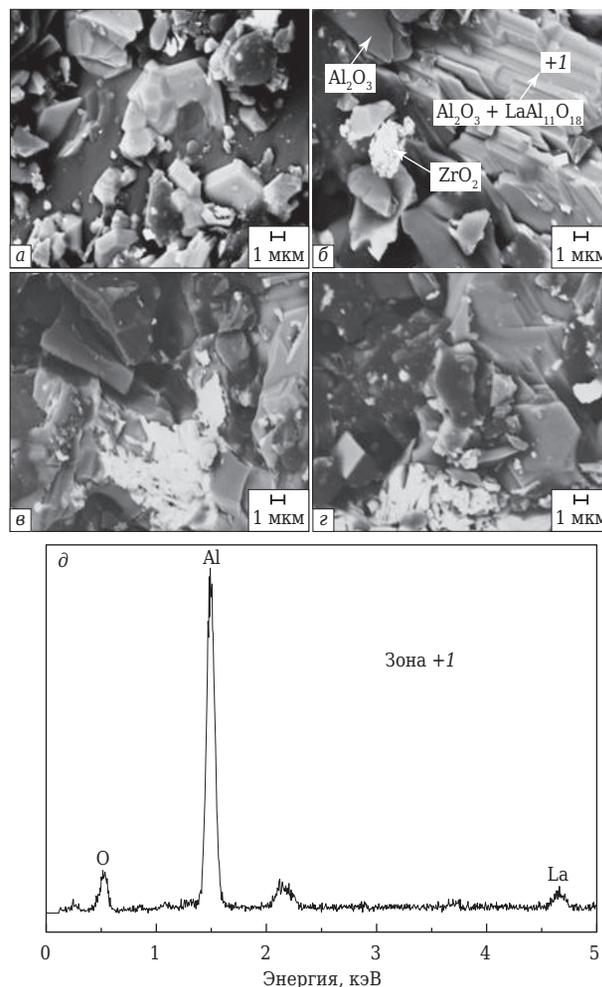


Рис. 3. SEM-изображения в отраженных электронах образцов AZSC-огнеупора с различным содержанием ($ZrSiO_4 + C$): a — образец ZC0; б — ZC5; в — ZC10; г — ZC15; д — EDS-кривая зоны +1 образца ZC5 (см. рис. 3, б). Образцы спечены при 1773 К в течение 3 ч

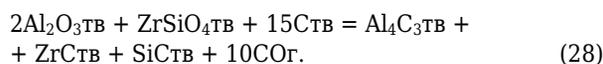
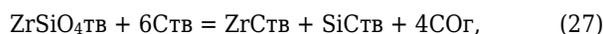
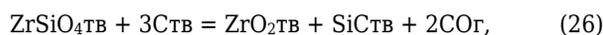
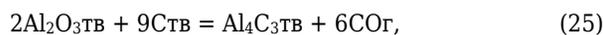
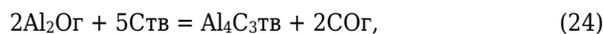
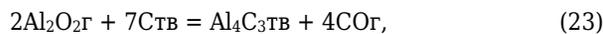
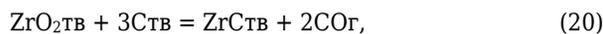
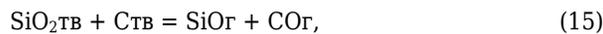
ем $LaAl_{11}O_{18}$. В образцах ZC5, ZC10 и ZC15 обнаружен $c-ZrO_2$ ($c-Zr_{0,786}Y_{0,214}O_{1,7}$), что можно объяснить реакцией восстановления между $ZrSiO_4$ и C, а также стабилизирующим действием добавки Y_2O_3 ; $ZrSiO_4$ вступил в реакцию взаимодействия с C с образованием $m-ZrO_2$ и $\beta-SiC$; $m-ZrO_2$ полностью перешел в $c-ZrO_2$ при стабилизирующем воздействии Y_2O_3 . С повышением массовой доли $ZrSiO_4$ и C постепенно увеличивалась интенсивность пика ZrO_2 , в то время как интенсивность пика корунда снижалась, что объясняется образованием ZrO_2 . Во всех образцах не обнаружено явного изменения интенсивности пиков $\beta-SiC$, $LaAl_{11}O_{18}$ и графита. Однако в спеченных образцах с добавкой La_2O_3 $ZrSiO_4$ разложился полностью. Обнаружено [19], что La_2O_3 играет положительную роль в образовании ZrO_2-SiC из $ZrSiO_4$ и C.

Как видно из рис. 3, а, в образце ZC0 обнаружено небольшое количество мелких белых ча-

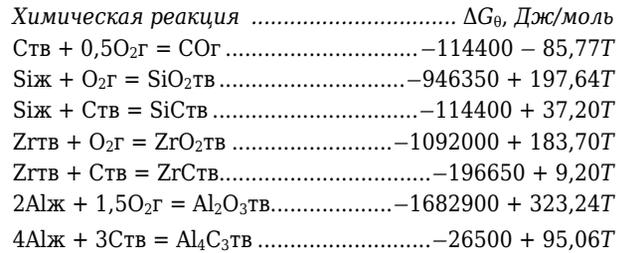
ки (ZC10-L0). Образцы спечены при 1773 К в течение 3 ч. Фазовый состав образца с добавкой La₂O₃, содержащего 10 мас. % (ZrSiO₄ + C), сильно отличается от состава образца без добавки. Образец ZC10 содержит корунд, *t*-ZrO₂, *c*-Zr_{0,786}Y_{0,214}O_{1,7}, β-SiC, LaAl₁₁O₁₈ и графит, ZrSiO₄ взаимодействует с C с образованием ZrO₂ и SiC, а появление *t*-ZrO₂ и *c*-Zr_{0,786}Y_{0,214}O_{1,7} объясняется стабилизирующим действием Y₂O₃. Содержание LaAl₁₁O₁₈ — продукт реакции La₂O₃ с Al₂O₃. Образец ZC10-L0 содержит корунд, *t*-Zr_{0,92}Y_{0,08}O_{1,96}, β-SiC, Y₃Al₅O₁₂ и графит; Y₂O₃ взаимодействует с Al₂O₃ с образованием Y₃Al₅O₁₂.

Анализ процессов, происходящих при спекании

AZSC-огнеупоры изготавливали методом спекания с последующими реакциями in situ. Реакции, происходящие в ходе спекания, включают комплексную систему Al₂O₃-ZrO₂-SiO₂-C и другие химические реакции. Соединения CO, SiO, ZrO, Al₂O₂ и Al₂O являются важными промежуточными газообразными веществами. При изменении пропорций сырьевых материалов и температуры спекания образуются ZrO₂, SiC, Al₄C₃ и ZrC:



Свободную энергию Гиббса по реакциям (17), (20) и (25), а также взаимосвязь между парциальным давлением газа CO *p*_{CO} и температурой *T* можно рассчитать по термодинамическим параметрам, представленным ниже [20, 21]:



$$\Delta G_{19}^0 = 603150 - 331,98T \text{ Дж/моль},$$

$$\lg(p_{\text{CO}}/p^0) = -1,575 \cdot 10^4/T + 8,67, \quad (29)$$

$$\Delta G_{22}^0 = 666550 - 346,04T \text{ Дж/моль},$$

$$\lg(p_{\text{CO}}/p^0) = -1,7406 \cdot 10^4/T + 9,04, \quad (30)$$

$$\Delta G_{27}^0 = 2652900 - 1066,04T \text{ Дж/моль},$$

$$\lg(p_{\text{CO}}/p^0) = -2,309 \cdot 10^4/T + 9,28. \quad (31)$$

На рис. 7 показано соотношение равновесия конденсированных фаз в системе Al₂O₃-ZrO₂-SiO₂-C. Графики построены на основе термодинамических данных, полученных по формулам (29)–(31). Видно, что по мере повышения температуры спекания углерод, присутствующий в образце, вступает в реакцию с SiO₂ с образованием SiC по реакциям (14)–(17) и (22), если парциальное давление газа *p*_{CO} в печи для реакционной плавки остается на постоянном уровне и области устойчивости конденсированных фаз превращаются из Al₂O₃-ZrO₂-SiO₂-C в Al₂O₃-ZrO₂-SiC-C, Al₂O₃-ZrC-SiC-C и Al₄C₃-ZrC-SiC-C. Кроме того, если температура остается постоянной, то по мере уменьшения *p*_{CO} области устойчивости превращаются из Al₂O₃-ZrO₂-SiO₂-C в Al₂O₃-ZrO₂-SiC-C, ZrO₂-Si₃N₄-C, Al₂O₃-ZrC-SiC-C и Al₄C₃-ZrC-SiC-C.

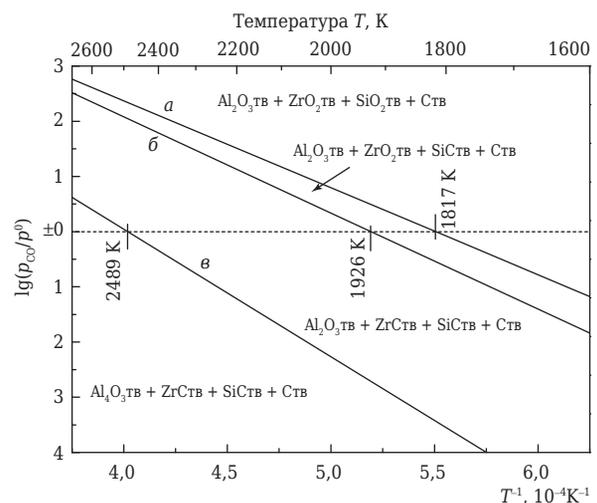


Рис. 7. Диаграмма области преобладания системы Al₂O₃-ZrO₂-SiO₂-C: *a* — SiO₂ТВ + 3CТВ = SiCТВ + 2COГ; *б* — ZrO₂ТВ + 3CТВ = ZrCТВ + 2COГ; *в* — 2Al₂O₃ТВ + 9CТВ = Al₄C₃ТВ + 6COГ

Таблица 2. **Спекаемость образцов* и предел прочности при сжатии**

Свойства	Линейная усадка, %			Открытая пористость, %			Кажущаяся плотность, г/см ³			Предел прочности при сжатии, МПа
ZC0	0,20;	0,31;	0,22	31,48;	31,15;	31,53	2,68;	2,68;	2,69	—
ZC5	0,92;	0,77;	1,19	33,53;	32,74;	34,12	2,64;	2,63;	2,65	—
ZC10	1,87;	2,09;	2,28	34,43;	33,45;	35,22	2,65;	2,66;	2,66	67,79
ZC15	2,37;	2,77;	2,68	35,58;	35,50;	37,28	2,64;	2,63;	2,63	—
ZC10-L0	—	—	—	—	35,14	—	—	2,63	—	10,31

* Приведены данные для образцов, спеченных при 1723, 1773 и 1823 К соответственно. Прочность определяли на образцах, спеченных при 1773 К.

Видно, что исходная температура образования SiC, ZrC и Al₄C₃ составляет соответственно примерно 1817, 1926 и 2489 К, если $p_{CO} = 0,1$ МПа. В области Al₂O₃-ZrO₂-SiC-C необходимы подходящая температура реакции и правильный уровень p_{CO} для того, чтобы получились AZSC-огнеупоры. Обнаружено образование β -SiC, не были обнаружены ZrC и Al₄C₃ (см. рис. 2, 4 и 6). В результате регулирования условий проведения эксперимента были успешно изготовлены AZSC-огнеупоры. Кроме того, при спекании образца с добавкой 4 мас. % La₂O₃ в диапазоне от 1723 до 1823 К в течение 3 ч LaAl₁₁O₁₈ образовывался согласно уравнению $La_2O_3 + Al_2O_3 = LaAl_{11}O_{18}$.

Спекаемость образцов и их предел прочности при сжатии

В табл. 2 приведены данные по линейной усадке, открытой пористости, кажущейся плотности и пределу прочности при сжатии образцов AZSC-огнеупоров с различным количеством (ZrSiO₄ + C), спеченных при 1723, 1773 и 1823 К в течение 3 ч. По мере увеличения количества (ZrSiO₄ + C) от 0 до 15 мас. % (образцы ZC0-ZC15) линейная усадка и открытая пористость образцов возросли, в то время как кажущаяся плотность немного снизилась. В ходе реакций, произошедших при спекании образцов, ZrSiO₄ вступил во взаимодействие с углеродом с образованием ZrO₂, SiC и CO по реакции (26). Чем выше содержание ZrSiO₄ и C, тем больше образуется CO. Повышение температуры реакции не оказало благоприятного влияния на спекаемость образцов.

Следует отметить, что предел прочности при сжатии образцов заметно повысился при введении добавки 4 мас. % La₂O₃. Предел прочности при сжатии образца ZC10, спеченного при 1773 К, достиг 67,79 МПа, что в 5,6 раза больше, чем у образца ZC10-L0 без добавки. Явное улучшение прочности объясняется образованием на корундовой матрице керамической фазы LaAl₁₁O₁₈ с пластинчатой

микроструктурой. Следует отметить, что кажущаяся плотность изготовленных образцов AZSC-огнеупоров была невелика. В будущих работах следует улучшить механические свойства и спекаемость низкоуглеродистых композитных AZSC-огнеупоров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Были изготовлены низкоуглеродистые композитные огнеупоры системы Al₂O₃-ZrO₂-SiC-C, содержащие керамическую фазу LaAl₁₁O₁₈. Процесс изготовления заключался в спекании при 1723 и 1773 К в течение 3 ч. В качестве основных сырьевых компонентов использовали плавный белый корунд, циркон, активный углерод и природный графит. Пропорции сырьевых компонентов, температура спекания и введение добавки La₂O₃ влияли на фазовый состав огнеупоров, их микроструктуру, спекаемость и предел прочности при сжатии. Огнеупоры состояли из корунда, *t*-ZrO₂, *c*-ZrO₂, β -SiC, LaAl₁₁O₁₈ и графита; ZrSiO₄ вступил в реакцию с C с образованием ZrO₂ и SiC. На корундовой матрице образовалась пластинчатая керамическая фаза LaAl₁₁O₁₈ в результате взаимодействия между La₂O₃ и Al₂O₃. Образование *t*-ZrO₂, *c*-ZrO₂, β -SiC и LaAl₁₁O₁₈ было благоприятно для улучшения свойств огнеупоров. Образец с 4 мас. % La₂O₃ продемонстрировал более высокий предел прочности при сжатии (67,79 МПа) по сравнению с образцом без добавки.

* * *

Авторы благодарят за финансовую поддержку Фонд фундаментальных исследований Центральных университетов (грант № N120402006), Комиссию по образованию провинции Ляонин (грант № L2012079), Национальный фонд Китая по естественным наукам (грант № 51274057) и Национальную программу Китая по высокотехнологичным научным исследованиям (программа 863) (грант № 2013AA030902).

Библиографический список

1. **Roungos, V.** Improved thermal shock performance of Al₂O₃-C refractories due to nanoscaled additives / *V. Roungos, C. G. Aneziris* // *Ceram. Inter.* — 2012. — Vol. 38, № 2. — P. 919–927.
2. **Zhu, B. Q.** Effect of ceramic bonding phases on the thermo-mechanical properties of Al₂O₃-C refractories / *B. Q. Zhu, Y. N. Zhu, X. C. Li, F. Zhao* // *Ceram. Inter.* — 2013. — Vol. 39, № 6. — P. 6069–6076.
3. **Wang, Q. H.** Strengthening mechanism of grapheme oxide nanosheets for Al₂O₃-C refractories / *Q. H. Wang, Y. W. Li, M. Luo* [et al.] // *Ceram. Inter.* — 2014. — Vol. 40, № 1. — P. 163–172.
4. **Gokce, A. S.** The effect of antioxidants on the oxidation behaviour of magnesia-carbon refractory bricks / *A. S. Gokce, C. Gurcan, S. Ozgen, S. Aydin* // *Ceram. Inter.* — 2014. — Vol. 34, № 2. — P. 323–330.
5. **Fan, H. B.** Microstructures and mechanical properties of Al₂O₃-C refractories with silicon additive using different carbon sources / *H. B. Fan, Y. W. Li, S. B. Sang* // *Mater. Sci. Eng. A.* — 2011. — Vol. 528, № 7/8. — P. 3177–3185.
6. **Li, L.** Formation of ZrB₂ in MgO-C composite materials using in-situ synthesis method / *L. Li, Y. R. Hong, J. L. Sun* [et al.] // *J. Iron Steel Res. Int.* — 2006. — Vol. 13, № 1. — P. 70–74.
7. **Ma, B. Y.** Synthesis of ZrO₂-SiC composite powder and effect of its addition on properties of Al₂O₃-C refractories / *B. Y. Ma, J. K. Yu* // *T. Nonferr. Metal. Soc.* — 2007. — Vol. 17, № 5. — P. 996–1000.
8. **Ma, B. Y.** Synthesis of Al₂O₃-SiC composite and its effect on the properties of low-carbon MgO-C refractories / *B. Y. Ma, Q. Zhu, Y. Sun* [et al.] // *J. Mater. Sci. Technol.* — 2010. — Vol. 26, № 8. — P. 715–720.
9. **Basu, S.** Nozzle clogging behaviour of Ti-bearing Al-killed ultra low carbon steel / *S. Basu, S. K. Choudhary, N. U. Girasen* // *ISI Int.* — 2004. — Vol. 44, № 10. — P. 1653–1660.
10. **Li, H. X.** Current situation and development of refractories for clean steel production / *H. X. Li* // 1st China International Refractory Production and Application Conference, Guangzhou, China. — 2011. — P. 193–200.
11. **Luo, M.** In situ formation of carbon nanotubes and ceramic whiskers in Al₂O₃-C refractories with addition of Ni-catalyzed phenolic resin / *M. Luo, Y. W. Li, S. B. Sang* [et al.] // *Mater. Sci. Eng. A.* — 2012. — Vol. 558. — P. 533–542.
12. **Zhong, X. C.** Refractory oxide-nonoxide composites / *X. C. Zhong* // *Amer. Ceram. Soc. Bull.* — 2007. — Vol. 86, № 9. — P. 62–66.
13. **Guo, R.** In situ formation of LaAl₁₁O₁₈ rodlike particles in ZTA ceramics and effect on the mechanical properties / *R. Guo, D. Guo, Y. Chen* [et al.] // *Ceram. Inter.* — 2002. — Vol. 28, № 7. — P. 699–704.
14. **Jin, X. H.** Microstructure and mechanical performances of ZTA/LaAl₁₁O₁₈ composite prepared by a heterogeneous precipitation method / *X. H. Jin, L. Gao* // *Mater. Sci. Eng. A.* — 2003. — Vol. 360, № 1/2. — P. 275–279.
15. **Tripathi, H. S.** Synthesis and densification behaviour of magnesium aluminate spinel: Effect of Dy₂O₃ / *H. S. Tripathi, S. Singla, A. Ghosh* // *Ceram. Inter.* — 2009. — Vol. 35, № 6. — P. 2541–2544.
16. **Palmero, P.** Creep behaviour of alumina/YAG composites prepared by different sintering routes / *P. Palmero, G. Fantozzi, F. Lomello* [et al.] // *Ceram. Inter.* — 2012. — Vol. 338, № 1. — P. 433–441.
17. **He, X. L.** Study of rare-earth oxide sintering additive systems for Spark Plasma Sintering AlN ceramics / *X. L. He, F. Ye, H. J. Zhang, L. M. Liu* // *Mater. Sci. Eng. A.* — 2010. — Vol. 527, № 20. — P. 5268–5272.
18. **Ma, B. Y.** Preparation and sintering properties of zirconia-mullite-corundum composites using fly ash and zircon / *B. Y. Ma, Y. Li, S. G. Cui, Y. C. Zhai* // *T. Nonferr. Metal. Soc.* — 2010. — Vol. 20, № 12. — P. 2331–2335.
19. **Ma, B. Y.** Phase composition of SiC-ZrO₂ composite materials synthesized from zircon doped with La₂O₃ / *B. Y. Ma, J. K. Yu* // *J. Rare Earth.* — 2009. — Vol. 27, № 5. — P. 806–810.
20. **Liang, Y. J.** Handbook of thermodynamic data in inorganic (in Chin.); 2nd ed. / *Y. J. Liang, Y. C. Che.* — Shenyang : Northeastern University Press, 1994.
21. **Chen, Z. Y.** Chemical Thermodynamics of Refractories (in Chin.); 1st ed. / *Z. Y. Chen.* — Beijing : Metallurgical Industry Press, 2005. ■

Получено 25.06.14

© Бейюэ Ма, Ин Ли, Цян Чжуг, Гоцян Лю, Дзинкунь Юй, 2015 г.

Пер. — **С. Н. Клявли** (ОАО «Комбинат «Магнезит»), 2014 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



第九届先进陶瓷国际研讨会
The Ninth International Conference on High-Performance Ceramics

9-я Международная конференция по высокотехнологичной керамике (CICC)
4–7 ноября 2015 г. г. Гуйлинь, Китай

www.ccs-cicc.com/CICC-9

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

ФГБОУ ВПО «Московский государственный строительный университет», Москва, Россия

УДК 666.974.2:666.762.11]-486.001.5

ТЕРМОСТОЙКИЙ КОРУНДОВЫЙ БЕТОН, АРМИРОВАННЫЙ ВОЛОКНАМИ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, СИНТЕЗИРУЕМЫМИ В МАТРИЦЕ ПРИ ОБЖИГЕ. Часть 5. Основы технологии армированного корундового бетона и изучение его физико-механических свойств*

Выявлено, что традиционные методы введения используемых дискретных волокон в бетонную композицию не подходят. Разработан специальный метод равномерного армирования бетонной смеси. Выявлено, что основными процессами формирования структуры армированного бетона являются дегидратация минералов цементного камня и синтез исходных волокон в корундовые. Процессы завершаются при 1500–1600 °С.

Ключевые слова: термостойкий корундовый бетон, армирование бетона, волокна, виброплощадка, дериватограмма.

Для получения композиционных материалов целесообразно использовать волокна небольшого размера, так как хаотичное расположение в матрице относительно коротких волокон позволяет сделать материал равномерно прочным по всему объему. Однако при выборе геометрии волокна необходимо иметь в виду, что отношение длины волокна к его диаметру должно составлять не менее 20 : 1, поскольку именно такая величина, как установлено [1], является оптимальной при армировании изделий. Следует также отметить, что длина волокон заметно влияет и на степень их агломерирования: чем они короче, тем меньше степень агломерации [1] и тем равномернее распределены волокна в системе.

При изготовлении исследуемого армированного корундового бетона необходимо было распределить по всему объему небольшую массу волокон (< 2 %). При этом эффект от армирования бетона будет достигнут лишь в том случае, если удастся исходное количество массы волокна максимально разделить на единичные фибры и равномерно распределить их в формовочной смеси, делая материал равнопрочным по всем направлениям. Однако равномерное распределение используемых волокон в бетоне является самым сложным этапом из-за их склонности сбиваться в комки, что, в свою очередь, нарушает однородность смеси.

* Части 1–4 статьи опубликованы в журнале «Новые огнеупоры» № 5–8 за 2014 г.

✉
В. Н. Соков
E-mail: sersok_07@mail.ru

Нами опробованы различные традиционные варианты армирования бетона [2], однако эффекта они не дали. Опытным путем установлено, что наиболее целесообразным является введение волокон в массу через вибросито с ячейками размерами 3,0–5,0 мм. Вибрация разрушает сегрегированные волокнистые комки в исходной массе и способствует равномерному армированию бетонной смеси. На качество перемешивания смеси влияют его продолжительность и очередность загрузки компонентов.

Бетонную композицию готовили в лопастном смесителе в следующей последовательности. При непрерывной работе мешалки подавали расчетное количество крупного и мелкого заполнителя и перемешивали их всухую в течение 1,5–2,0 мин, далее загружали цемент и перемешивание продолжалось еще 2,0–2,5 мин. Затем через вибросито в смеситель подавали армирующий компонент, а через 2 мин — воду затворения и перемешивание продолжалось еще 3 мин до получения однородной формовочной массы влажностью 25–28 %. Точно отдозированную смесь укладывали в форму и разравнивали скребком. Уплотнение образцов производили на низкочастотной виброплощадке с частотой колебаний 3000 об/мин и амплитудой 0,2–0,3 мм. Жесткое и достаточно надежное крепление формы к раме виброплощадки обязательно. Виброплощадка должна быть оборудована безынерционным пригрузом оптимальной величины.

Вибрационное структурообразование представляет собой сложный процесс, протекание которого в равной мере зависит как от состава смеси, так и от характера и интенсивности си-

Свойства армированного корундового бетона, обожженного при 1600 °С

Показатели	Значение показателей бетона	
	неармированного	армированного
Средняя кажущаяся плотность, кг/м ³	2600	2500
Открытая пористость, %	29,0	32,0
Предел прочности при изгибе, МПа	6,5	12,6
ТКЛР (20–1200 °С), 10 ⁻⁶ °С ⁻¹	8,6	8,5
Дополнительные усадка (-), рост (+), %	-0,40	+0,03

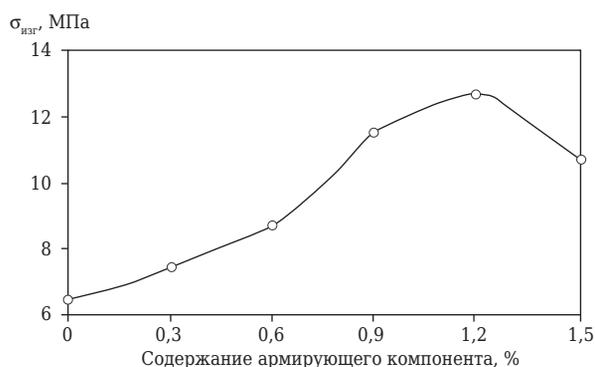


Рис. 1. Зависимость предела прочности при изгибе бетона от содержания в нем армирующего компонента

лового воздействия на нее, причем этот процесс предопределяет в конечном итоге структуру затвердевшего материала. До введения в работу пригруза включается вибратор и производится уплотнение смеси в течение 3–5 с. После этого вибратор выключается и образец нагружается до оптимального значения пригруза 0,003–0,005 МПа. Такой пригруз обеспечивает наибольший эффект уплотнения смеси. Вновь включается вибратор, причем вибрирование производится 2–3 мин до тех пор, пока осадка образца полностью не прекратится. Часть отформованных образцов после 3-ч выдержки при комнатной температуре с последующей тепловлажностной обработкой в пропарочной камере при 75 °С и сушке до постоянной массы разрезали алмазным диском и изучали срез под микроскопом. Выяснилось, что разработанная тактика армирования и приготовления бетонной смеси обеспечила равномерное

Библиографический список

1. Волокнистые композиционные материалы ; под ред. С. З. Боркштейна. — М. : Мир, 1967. — 280 с.
2. Айронмен, Р. А. Испытание бетона, армированного стекловолокном / Р. А. Айронмен // Строительные материалы за рубежом. — 1972. — № 6. — С. 2–4.
3. Бакунов, В. С. Практикум по технологии керамики и огнеупоров / В. С. Бакунов, В. Л. Балкевич,

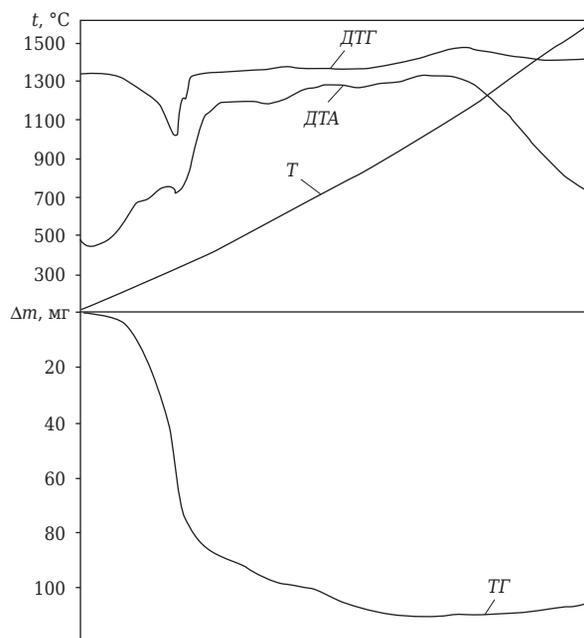


Рис. 2. Дериватограмма армированного корундового бетона

распределение волокон в композиции. Другую часть образцов исследовали на свойства [3] (см. таблицу и рис. 1).

Представление о процессах, происходящих при формировании структуры армированного корундового бетона в процессе обжига, можно увидеть по термогравиметрическим исследованиям, проведенным на дериватографе. Дериватограмма (рис. 2) показывает, что при 900 °С идут процессы, характерные для бетонов на высокоглиноземистом цементе. Эндотермический эффект на кривой ДТА соответствует потере массы, наблюдающейся при дегидратации минералов цементного камня. Процесс синтеза корундовых волокон и рост массы, происходящие при 1100 °С, слабо отражаются на кривых дериватограммы (см. рис. 2). При 1300 °С начинается спекание синтезированных волокон с матрицей бетона. Таким образом, основными процессами формирования структуры армированного бетона являются дегидратация минералов цементного камня и синтез волокон. Завершение процессов формирования структуры дисперсно армированного бетона происходит при 1500–1600 °С.

И. Я. Гузман [и др.] ; под ред. Д. Н. Полубояринова и Р. Я. Попильского. — М. : Стройиздат, 1972. — 352 с. ■

Получено 23.09.14

© В. Н. Соков, С. Д. Сокова, В. В. Соков, 2015 г.

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. Реферат и ключевые слова желательно представлять также в английском варианте. Библиографический список следует оформлять в соответствии с ГОСТ 7.1-2003. На труднодоступные источники просьба не ссылаться. Рисунки должны быть четкими, упрощенными и не загроможденными надписями. На графики желательно не наносить масштабную сетку (за исключением номограмм).
- В статье должны быть указаны ученая степень, адрес и телефон каждого автора. Все материалы статьи редакция просит предоставлять в электронном виде.
- Если статья отправлена по e-mail, допускается оформление изображений только в виде отдельных файлов формата TIF (цветные и тоновые — 300 dpi, штриховые — 600 dpi), JPEG, CDR, EPS. Изображения (за исключением диаграмм Excel), внедренные в файлы формата DOC, в качестве оригиналов не принимаются, как не обеспечивающие стандартного качества полиграфического исполнения.
- Представляя рукопись в редакцию, авторы передают издателю авторское право на публикацию ее в журнале. Авторы могут получить в формате PDF копию своей статьи, которая высылается первому автору или любому другому (по указанию авторов). Направление в редакцию работ, опубликованных или посланных для напечатания в редакции других журналов, не допускается.
- Статья, пришедшая в редакцию от зарубежных авторов, вначале отдается на рецензирование, редактируется, переводится на русский язык и публикуется в журнале «Новые огнеупоры». Затем статья отправляется на публикацию в журнал «Refractories and Industrial Ceramics» вместе с английской версией, присланной автором. Таким образом, конечный вариант статьи, опубликованный в журнале «Refractories and Industrial Ceramics», может немного отличаться от первоначального, присланного авторами. Статья, опубликованная в журнале «Новые огнеупоры», в формате PDF высылается авторам по e-mail.

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. Both the abstracts and key words should be also presented in English. Bibliographical list should be drawn up in accordance to the standard GOST 7.1-2003. Please don't make references to sources which are difficult of access. Figures should be distinct, simplified and not overloaded with inscriptions. It is desirable not to scribe a graticule on the diagrams (with the exceptions of nomograms).
- Scientific degree, address and telephone of every author should be given in the article. All the materials of the articles are required to be presented to the editorial board in electronic form.
- If the article is sent by e-mail it is required to draw up the images only in the form of separate files in TIF format (tone images — 300 dpi, stroke images — 600 dpi), JPEG, CDR, EPS. Images (with the exception of Excel diagrams), introduced into files of DOC format are not accepted as originals because they don't ensure the required standard polygraphic quality.
- Providing the article to the Editorial office the authors thereby convey the copyright of publication to the publisher. The authors get a copy of the article in PDF format. 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. The article published in the journal «Novye Ogneupory» forwarded also to the author by e-mail in PDF format.

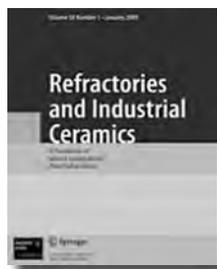
Технические требования к рекламе внутри журнала «Новые огнеупоры» (для каждой страницы)

- Формат документа до обреза 215 × 300 мм, после обреза: ширина 205 мм, высота 290 мм. Необходимая прибавка (на обрез) по 5 мм со всех сторон.
- Значимые элементы (текст или изображение) должны отстоять не менее чем на 7 мм от края документа (205 × 290 мм). Разрешение, необходимое для печати, 300 dpi, формат документа TIF, JPEG, EPS цветовой модель CMYK.

Technical requirements to advertising in the journal «New Refractories» (for every page)

- Format of a document to the edge 215 × 300 mm, after the edge: width 205 mm, height 290 mm. Necessary addition (for the edge) 5 mm on every side.
- Important elements (text or images) should be placed not less than 7 mm from the edge of document (205 × 290 mm). Resolution required for printing is 300 dpi, document format is TIF, JPEG, EPS color model CMYK.

ВНИМАНИЕ!



Просим в библиографическом списке статей, опубликованных в журнале «Новые огнеупоры», после русской версии дополнительно приводить библиографическое описание статьи в английской версии из журнала «**Refractories and Industrial Ceramics**» (информационно-издательский консорциум «Springer»), если она была в нем опубликована.

Содержание журнала «Refractories and Industrial Ceramics» с указанием авторов, названия статьи, года издания, номера выпуска, страниц, номера журнала публикуется в Интернете:

<http://link.springer.com/journal/11148>

Редакция

Д. х. н. В. Н. Гурин^{1, 2} (✉), д. н. Ю. Гринь², д. с. Костманн²,
К. Мейер², к. г.-м. н. Л. И. Деркаченко¹

¹ ФГБУН «Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе» РАН, Санкт-Петербург, Россия

² Институт Макса Планка химической физики твердых тел (Max-Planck Institut für Chemische Physik fester Stoffe), г. Дрезден, Германия

УДК 621.039.542.33:666.762.11-492.2

СПЕКАНИЕ И СИНТЕЗ В СПАРК-ПЛАЗМЕ ВЫСОКОПРОЧНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОРОШКА КОРУНДА

Спеканием в СПАРК-плазме получены высокотвердые вещества — субоксид бора, а также бороалюминат. Последний имеет стеклообразное состояние и еще недостаточно полно изучен. Он образуется при взаимодействии на границе раздела спрессованных и спекаемых порошка Al_2O_3 и покрытия, состоящего из смеси порошков В и B_2O_3 . Приведены данные о микротвердости и результаты химического анализа в различных участках спеченных образцов.

Ключевые слова: СПАРК-плазма, керамические покрытия, корундовая основа, прослойка бороалюмината, диффузная зона, боросодержащий слой.

ВВЕДЕНИЕ

Нанесением керамических покрытий на керамику в настоящее время занимается практически узкий круг исследователей [1], в то время как такие покрытия могут существенно улучшить механические и огнеупорные свойства различных керамических изделий. Поэтому изучение процессов их образования представляет существенный практический интерес.

В настоящей работе впервые нанесение таких покрытий проведено методом так называемой СПАРК-плазмы (SPS — Spark Plasma Sintering — искровое плазменное одновременное спекание порошков покрытия и корунда при пропускании пульсирующего электрического разряда через образец при высокой температуре под давлением).

ЭКСПЕРИМЕНТЫ

В работе использовали следующие препараты в виде порошков: Al_2O_3 , 99,99 % («Chempur GmbH», Karlsruhe); B_2O_3 , 99,98 % («Alfa Aesar GmbH & Co. KG», Karlsruhe); В 99 + %, < 1 мкм (ABCR GmbH & Co. KG, Karlsruhe); С, 99,9 + %, 100 мкм («Chempur», Karlsruhe). Исходные компоненты — порошок Al_2O_3 (основа) и покрытие (смесь порошков В и B_2O_3 , взятых из расчета получения субоксида B_6O) засыпали в специальные плотные графитовые цилиндры (высотой до 30 и диаметром 4 и 8 мм), покрытые внутри со всех

сторон графитовой тканью и закрытые также этой тканью сверху и снизу. Цилиндры помещали в установку СПАРК-плазма, создавали давление, пропускали электрический разряд, а затем происходило нагревание до 1400–1600 °С с выдержкой от 1 до 4 ч. Охлаждение проводили относительно медленно — от 3 до примерно 6 град/мин (длительность охлаждения до 600 °С после выдержки составляла 3–4 ч). Были исследованы различные варианты контактов спекаемого корунда с покрытием: вдоль длинной оси графитового цилиндра по плоскости, проходящей примерно посередине диаметра цилиндра (рис. 1, образцы 31 и 32), а также по всей поверхности спекаемого образца (образец 34). Кроме того, был получен образец из «чистого покрытия» — (В + B_2O_3) с примесью С (см. рис. 1, образец 33), что позволило выявить оптимальный состав наносимого покрытия (углерод препятствует образованию B_6O). У всех образцов исследовали химический состав различных участков на приборе CAMECA SX 100 WDX-методом и фазовый состав по рентгеновским спектрам, снятым в камере Гинье-Хэгга G670, была измерена также микротвердость на приборе ПМТ-3 с помощью пирамиды Виккерса.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Наиболее интересный и важный результат в этих экспериментах заключается в образовании сравнительно тонкого стекловидного слоя (рис. 2) между покрытием (В + B_2O_3) и корундовой основой (Al_2O_3). Этот слой, по данным рентгеноспектрального анализа, представляет собой бороалюминат состава $Al_{20}B_4O_{36}$ (Al_5BO_9). Бороалюминаты могут иметь различный состав [2, 3].



В. Н. Гурин

E-mail: vladimir.gurin@mail.ioffe.ru

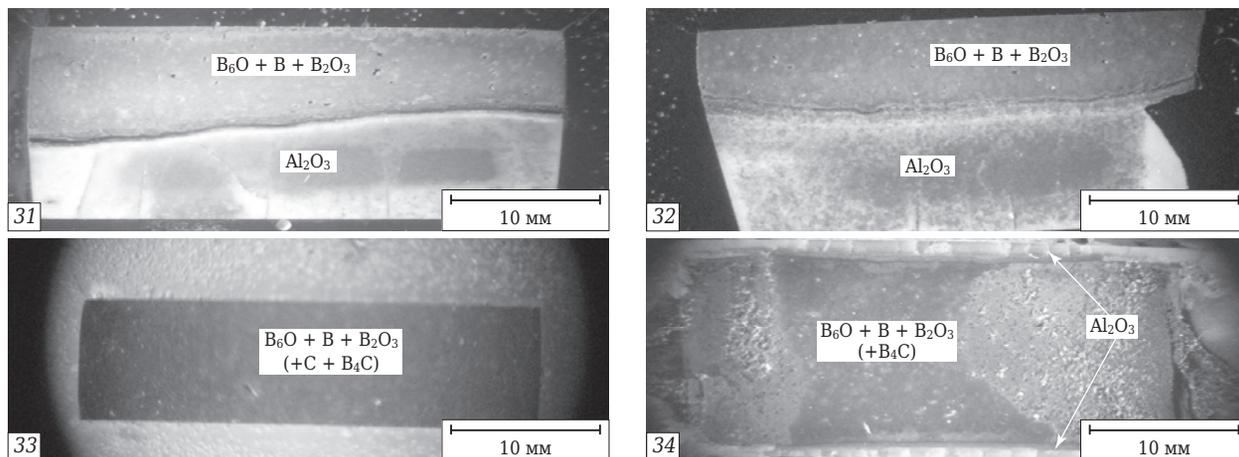


Рис. 1. Общий вид шлифов образцов, спеченных в СПАРК-плазме: 31, 32 — образцы, у которых вдоль высоты столбика одна исходная половина состояла из порошка Al_2O_3 (светлое), а другая (темная) — из смеси порошков ($\text{B} + \text{B}_2\text{O}_3$); 33 — образец, состоящий из продуктов взаимодействия исходной смеси порошков ($\text{B} + \text{C} + \text{B}_2\text{O}_3$), из B_6O (в основном), а также из B_4C и части непрореагировавших исходных компонентов; 34 — образец, состоящий внутри из продуктов взаимодействия смеси порошков ($\text{B} + \text{B}_2\text{O}_3$) и со всех сторон покрытый спеченным Al_2O_3 (светлая опоясывающая фаза — корундовая основа). Темные участки внутри светлой и темной фаз связаны с неравномерным распределением давления внутри образцов и таким же неравномерным исходным заполнением (вручную) тиглей, а также с замедлением диффузионных процессов в объеме образцов

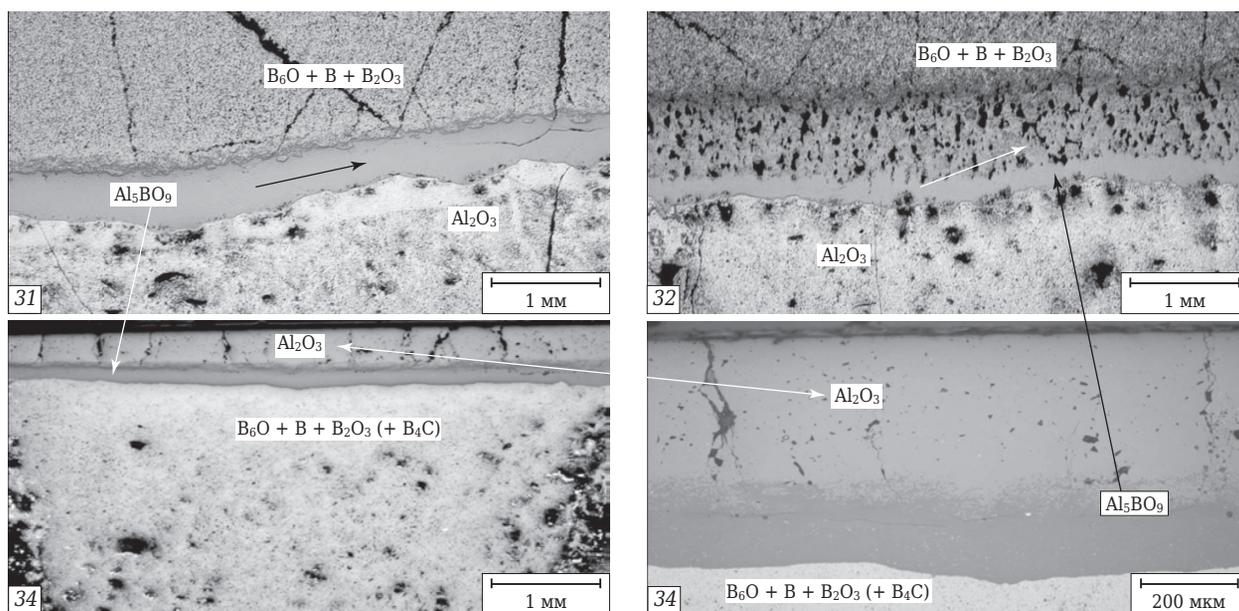


Рис. 2. Образование тонкой стеклообразной прослойки между покрытием и корундовой основой. Образцы 31 и 32 имеют продольный контакт покрытия с основой (светлые участки); в образце 34 такой контакт со сравнительно тонким слоем Al_2O_3 происходит по всей поверхности образца. Наличие такого контакта во всех этих образцах по данным рентгеноспектрального анализа (см. рис. 3) приводит к образованию сравнительно тонкой (0,2–0,6 мм) стеклообразной прослойки бороалюмината ($\text{Al}_{20}\text{B}_4\text{O}_{36}$, или Al_5BO_9)

Образование бороалюмината и субоксида бора (B_6O) показано на рентгеновских спектрах образца 34 (рис. 3, а). Субоксид бора содержится в основной массе образца, опоясанного со всех сторон тонким слоем бороалюмината, покрытого, в свою очередь, слоем Al_2O_3 (см. рис. 1, образец 34). В образце содержится также небольшое количество B_4C и B_2CO , что в определенной степени связано с диффузией углерода из обкладки — графитовой ткани, облегающей весь обра-

зец. Образование бороалюмината и субоксида бора происходит также в образцах 31 и 32 (рис. 3, б). Следует отметить, что практически во всех образцах наблюдаются неоднородность (см. рис. 1, более темные участки внутри образцов 31, 32 и 34) и некоторое содержание исходных компонентов (B , а также C , как специально добавленного — см. образец 33, так и диффундировавшего из обкладочной графитовой ткани в остальных образцах). Следует отметить, что поверхность

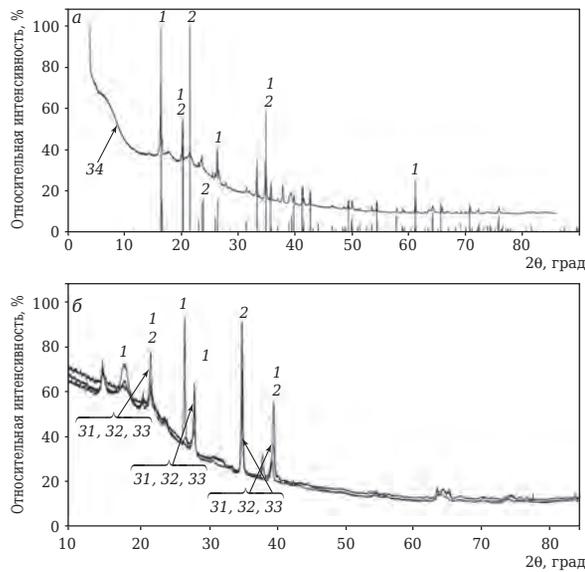


Рис. 3. Рентгеновские спектры образца 34 (а) и образцов 31, 32 и 33 (б). Наиболее интенсивные линии спектра относятся к бороалюминату (1) и субоксиду бора (2). В образце 33 наблюдается преимущественное образование субоксида бора. Размерность графиков незначительно различается

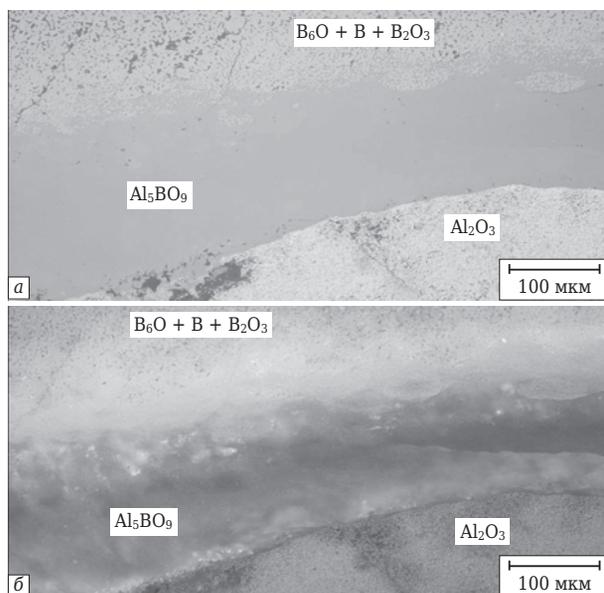


Рис. 4. Участок прослойки бороалюмината в образце 31, снятый в светлом поле (а) и в поляризованном свете (б). Видны неоднородность и ячеистая структура прослойки

всех образцов перед исследованием тщательно очищали от остатков графитовой ткани, плотно вплавившейся в поверхность.

Данные по микротвердости по Виккерсу (HV) показали значительный разброс, что связано с некоторой неоднородностью образцов. Тем не менее эти данные свидетельствуют о более высокой микротвердости тонкой прослойки бороалюмината, чем у окружающих фаз. В образце 31 соотношение микротвердости меж-

ду боросодержащим слоем, бороалюминатной прослойкой и корундовой основой составляет 17:23:21,5 ГПа (при нагрузке 50 г), в образце 32 это соотношение составляет 10:23:9,5 ГПа (при нагрузке 50 г), а в образце 34 оно существенно изменяется — 38:28:33:15:17 ГПа. Это можно объяснить другим режимом эксперимента — более высокой температурой и большой выдержкой. Ниже приведены средние значения микротвердости по результатам 10–12 измерений. Эти данные свидетельствуют о высокой прочности бороалюмината, что подтверждается также присутствием продольных трещин в его прослойке (см. рис. 2, образец 31, черная стрелка): чем более прочное соединение, тем большая вероятность образования трещин в образце при возникновении термических напряжений в процессе охлаждения.

Следует отметить, что в образце 34 со стороны корундовой основы наблюдается диффузная зона (см. рис. 2, показано стрелкой), расположенная перед прослойкой бороалюмината. Это может указывать на хорошее сцепление этой прослойки с корундовой основой. В то же время даже при большом увеличении видна четкая граница между боросодержащим слоем и бороалюминатной прослойкой. Такая же диффузная зона корундовой основы видна и в образце 32 (см. рис. 2, белая стрелка), в котором корундовые частицы еще не закончили процесс превращения в бороалюминат. По сравнению с образцом 31, полученным при 1600 °С (непродолжительная выдержка ~ 10 мин, далее выдержка до 1 ч при 1400 °С), образец 32 был получен при 1400 °С в течение 1 ч. Этим можно объяснить в нем незаконченность процессов образования прослойки бороалюмината (наличие диффузной зоны). Стеклообразное состояние бороалюмината имеет необычное строение. Это особенно хорошо видно на снимке, снятом в поляризованном свете (рис. 4, б). Видны овальные (ячеистые) образования, подобные застывшим потокам вязкой жидкости. Образцы 33 и 34 были получены при различных режимах (соответственно при 1400 °С, выдержка 1 ч и при 1600 °С, выдержка 4 ч).

Результаты пошагового химического анализа (step-by-step) на содержание элементов в некоторых участках бороалюминатной прослойки образцов 31 и 32 и «путь» анализа в образцах показаны на рис. 5 и 6. В обоих образцах путь анализа проходит через прослойку бороалюмината (Al_5BO_9), о чем свидетельствуют практически одинаковые соотношения между бором, кислородом и алюминием. На рис. 5 этот путь проходит через 2 частицы, в которых практически нет алюминия (образец 31). На графике в этих участках

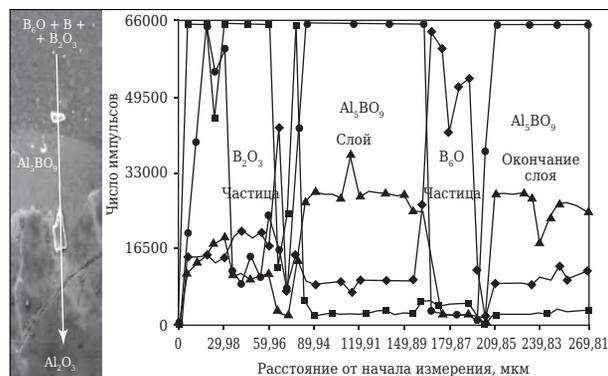


Рис. 5. Пошаговый химический анализ образца 31 (слева указан путь анализа от В-содержащего слоя через прослойку бороалюмината и через 2 частицы в сторону корундовой основы): ■ — содержание стандартного вещества MoV₄C; ◆ — содержание В; ▲ — О; ● — Al. После слоя покрытия (В₂O₃ + В + В₆O) на графике возникает соотношение В и О, соответствующее частице В₂O₃, и далее на расстоянии ~80 мкм наблюдается соотношение элементов В, О и Al, соответствующее составу бороалюминатной прослойки, которое заканчивается примерно при 156 мкм. Далее соотношение между В и О резко меняется, оно соответствует частице В₆O. Как видно, частицы, через которые проходит путь анализа, содержат В и почти не содержат Al

образца видно резкое изменение состава, на основе которого можно предположить, что это образование, содержащие бор и кислород (малая частица изометрической формы, предположительно В₂O₃, и вытянутая частица В₆O). Путь пошагового анализа образца 32 проходит через прослойку бороалюмината и простирается в область основы Al₂O₃, содержащей бор (см. рис. 6, видно резкое изменение содержания элементов). Таким образом, результаты пошагового химического анализа подтвердили состав контактных слоев в образцах и синтез бороалюмината. Эти данные, а также результаты измерения микротвердости образцов показывают возможность образования достаточно прочной прослойки бороалюмината между покрытием (состоящим из В₆O и содержащим также В₄C, В₂O₃ и В) и корундовой основой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из вышеизложенного вытекают два интересных и важных вывода:

Библиографический список

1. **Semler, C. E.** Review of Advances in Refractories / C. E. Semler // InterCeram Refractories Manual. — 2011. — Vol. 2. — P. 77–81 (Обзор разработок по огнеупорам // Новые огнеупоры. — 2013. — № 3. — С. 169–176).
 2. **Bruce, C.** Local structure of alkaline-earth borosilicate crystals and glasses: I. Crystal chemical concepts-structural Predictions and comparisons to known crystal structures / C. Bruce, R. Bunker, J. Kirkpatrick [et al.] // J. Amer. Ceram. Soc. — 1991. — Vol. 74, № 6. — P. 1425–1429.

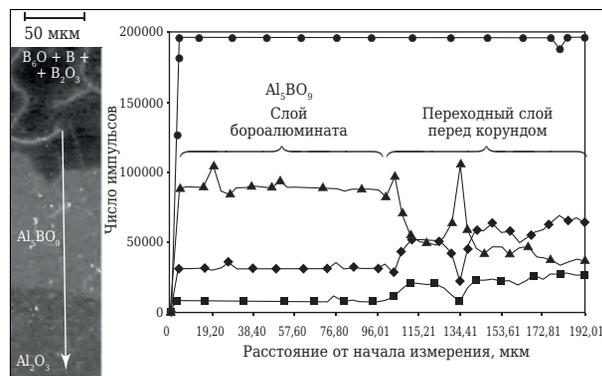


Рис. 6. Пошаговый химический анализ образца 32 (слева стрелкой указан путь анализа от В-содержащего слоя через прослойку бороалюмината к корундовой основе). Первая точка установления состава относится к слою покрытия (В₂O₃ + В + В₆O), поэтому в ней нет Al. Затем виден очень резкий скачок содержания В, О и Al, что соответствует составу прослойки бороалюмината Al₅ВO₉. Такой состав наблюдается по всей ширине этой прослойки (примерно до 100 мкм на кривой). Затем заметный скачок происходит при переходе в зону корундовой основы, где соотношение элементов приближается к составу последнего. Однако присутствие большого количества Al и заметное количество В и О свидетельствуют о более сложных процессах, происходящих на границе корундовой основы и прослойки бороалюмината (возможно, например, обеднение кислородом поверхностного слоя корундовой основы); обозначения такие же, как на рис. 5

1) в процессе СПАРК-спекания при 1400–1600 °С происходит образование тонкой (0,2–0,6 мм) прослойки бороалюмината Al₂₀В₄O₃₆ (Al₅ВO₉) на границе покрытия (из смеси исходных порошков В и В₂O₃) и корундовой основы (из порошка Al₂O₃);

2) прослойка бороалюмината является стеклообразной, беспористой, как бы «запирающей», фактически упрочняющей частью покрытия и сцепляется с боросодержащим слоем и корундовой основой.

Эти данные могут иметь практическое значение.

* * *

Авторы выражают благодарность У. Буркхардту и Ю. Веремчуку за помощь в работе.

Получено 24.10.14

© В. Н. Гурин, Ю. Гринь, С. Костманн, К. Мейер, Л. И. Деркаченко, 2015 г.

Д. т. н. С. С. Орданьян (✉), к. т. н. С. В. Вихман, к. т. н. Д. Д. Несмелов

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

УДК 666.762.852+661.685].001.5

О ПЕРСПЕКТИВЕ СОЗДАНИЯ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМАХ $\text{SiC}-\text{Me}^d\text{Si}_2$

Проанализированы результаты экспериментальных исследований фазовых равновесий в объеме тройных систем $\text{Si}-\text{C}-\text{Me}^d$, где Me^d — W, Ta, Mo, Nb, Hf, V. Обобщена информация о строении разрезов $\text{SiC}-\text{Me}^d\text{Si}_2$, отмечено, что все они являются квазибинарными и относятся к эвтектическому типу. Установлена корреляционная связь между температурой эвтектики в системах $\text{SiC}-\text{Me}^d\text{Si}_2$ и температурой плавления Me^dSi_2 , а также между концентрацией Me^dSi_2 в эвтектике и температурой плавления Me^dSi_2 . Предложены уравнения, описывающие данную корреляционную связь.

Ключевые слова: бескислородные тугоплавкие соединения, карбид кремния, дисилицид молибдена, дисилицид вольфрама, высокотемпературные материалы, керамика, эвтектика, квазибинарный разрез.

Бескислородные тугоплавкие соединения все шире применяются при разработке композиционных конструкционных материалов (керамик) для службы при высоких температурах. Реальные условия практического применения весьма разнообразны, но основным критическим фактором во многих случаях является присутствие воздушной среды, стимулирующей окисление материала. Известно, что такие бескислородные соединения, как SiC, MoSi₂, WSi₂, могут сопротивляться длительному окислению соответственно до 1400 и 1800 °С (и нашли применение при изготовлении нагревательных элементов). К собственно конструкционным материалам предъявляется комплекс требований — прочность при заданных условиях эксплуатации, в частности при циклическом нагреве до требуемых температур с заданной скоростью (и охлаждении), жаропрочность при заданных температуре и нагрузке, жаростойкость. Следовательно, материал должен быть создан с такими структурой, фазовым составом и размером фазовых составляющих, которые проявляли бы необходимый для надежной эксплуатации комплекс свойств.

Высокая прочность связана с минимизацией пористости керамики и уменьшением размера фазовых составляющих; эти параметры управляются применяемыми методами подготовки исходных веществ и методами консолидации ансамбля частиц (формование, спекание).

Ранее [1–6] при свободном спекании гетерофазных керамик из смесей равнодисперсных фаз (эвтектические системы TiC–TiB₂, ZrC–ZrB₂, TiN–AlN и др.) получены высокоплотные керамики, на концентрационной зависимости прочности которых фиксировалось максимальное значение предела прочности при изгибе $\sigma_{\text{изг}}$ в области эквиобъемных составов; это связывали с реализацией в гетерофазных спекаемых ансамблях «эффекта экранирования», суть которого сводится к затруднению массообмена между одноименными частицами и формированию гетерофазного поликристаллического объекта с более дисперсными фазовыми составляющими. Достижение такой структуры сопровождается ростом прочности хрупкой керамики (эффект Холла – Петча). Следовательно, высокопрочная керамика должна планироваться как гетерофазная, состоящая из совместимых компонентов, вносящих дополнительные искомые свойства в планируемый материал. Диспергирование структуры керамики также сопровождается ростом трещиностойкости и термостойкости.

Для оптимизации параметров спекания важна информация о диаграммах состояния, в которых реализуются используемые компоненты. Так, из анализа строения систем $\text{Si}-\text{C}-\text{Me}^d$ следует, что SiC совместим с дисилицидами Me^dSi_2 , т. е. разрезы $\text{SiC}-\text{Me}^d\text{Si}_2$ являются квазибинарными. Соответствующие политермические разрезы ниже 2760 °С (температура разложения SiC) описываются эвтектическими диаграммами состояния [7–9]. Проведенное авторами настоящей статьи эксперименталь-



С. С. Орданьян

E-mail: ceramic-department@yandex.ru

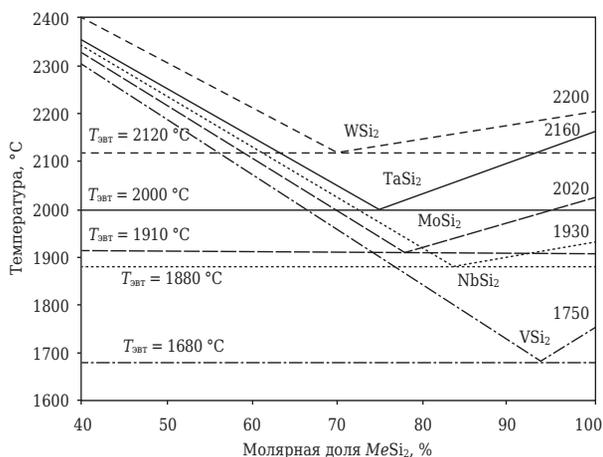


Рис. 1. Схема диаграммы состояния систем SiC–Me^dSi₂

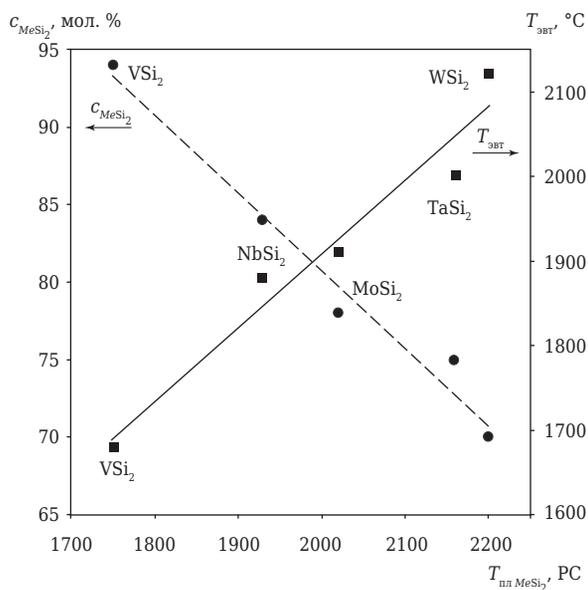


Рис. 2. Взаимосвязь температуры плавления MeSi₂ с температурой плавления эвтектики SiC–MeSi₂ и концентрацией MeSi₂ в эвтектике

ное изучение строения систем SiC–Me^dSi₂ подтвердило это положение (рис. 1).

Анализ этих квазибинарных систем позволил проиллюстрировать известную закономерность, заключающуюся в том, что по мере роста температуры плавления $T_{пл}$ компонентов в однотипном ряду систем температура плавления эвтектики $T_{эвт}$ повышается, а содержание вводимого компонента в эвтектике снижается. Поскольку все исследованные дисилициды являются менее тугоплавкими в сравнении с SiC, то состав эвтектик смещен к силицидам. В системе SiC–VSi₂ с наименее тугоплавким из исследованных дисилицидов VSi₂ ($T_{пл} = 1750$ °C) в эвтектике содержится 7–8 мол. % SiC (92–93 мол. % VSi₂), а $T_{эвт}$, равная (1680 ± 30) °C, приемлема для создания композиционной керами-

ки, способной служить в воздушной среде примерно при 1500 °C. С ростом $T_{пл}$ дисилицидов в ряду VSi₂ (1750 °C) → NbSi₂ (1930 °C) → MoSi₂ (2020 °C) → TaSi₂ (2160 °C) → WSi₂ (2200 °C) $T_{эвт}$ растет (1680, 1880, 1900, 2000, 2120 °C соответственно), а содержание дисилицидов уменьшается и в наиболее устойчивой в твердом состоянии системе SiC–WSi₂ концентрация WSi₂ составляет 30–32 мол. %. Такая закономерность позволяет установить корреляционную взаимосвязь $T_{эвт} = f(T_{пл})$ (рис. 2). Функция, аппроксимирующая корреляции между $T_{эвт}$ SiC–Me^dSi₂ и $T_{пл}$ Me^dSi₂, имеет вид $T_{эвт} = f(T_{пл})$ [°C], функция, аппроксимирующая корреляцию между концентрацией Me^dSi₂ в эвтектике и $T_{пл}$ Me^dSi₂, имеет вид $c_{Me^dSi_2} = f(T_{пл})$ [мол. %].

Высокие температуры плавления дисилицидов отражают особенности химической связи, проявляющей ковалентно-металлический характер, сопровождающийся электронной проводимостью этих фаз. Следовательно, между $T_{пл}$ (а также $T_{эвт}$, $c_{Me^dSi_2}$) и теплотой образования ΔH_f исследуемых фаз также может быть установлена корреляционная связь. Однако противоречивость литературных данных об энтальпии образования дисилицидов (см. ниже) не позволяет построить достоверную корреляцию:

Дисилицид	$-\Delta H_f^0$, кДж/моль
VSi ₂	150,62 [10], (133±2) [14], 121,0 [15]
HfSi ₂	225,94 [10], 167–209 [13]
NbSi ₂	125,52 [10], 149,7 [16], 168,0 [17], 131,46 [18]
MoSi ₂	118,83 [10], (137±4) [11], (143,7±6,3) [12]
TaSi ₂	117,15 [10], (120±20) [11], (138±7,5) [12]
WSi ₂	93,72 [10], (79±5) [11], (81,9±6) [12]

Факт проявления эвтектического характера исследуемых систем существенно упрощает технологию получения керамик с регулируемой структурой и свойствами, в частности электрофизическими. Так, при введении в шихту на основе SiC 10–20 об. % MoSi₂ удалось существенно повысить срок службы электронагревателей при 1400 °C и поднять их температуру эксплуатации до 1500 °C. Этот эффект следует связать с защитой поверхности частиц SiC вводимыми частицами Me^dSi₂. Более низкая окислительность SiC связана с реакцией выше 1400 °C между подложкой SiC и образующимся SiO₂, в то время как Me^dSi₂ совместим с образующейся стеклофазой до более высоких температур. Регулируя дисперсность и концентрацию обоих компонентов, можно в широких пределах изменять структурные параметры композиций, электрофизические, прочностные свойства, термо- и окислительность керамик.

Иными словами, представленная группа квазибинарных систем является физико-химическим базисом для разработки перспективных конструкционных керамик для службы при высоких температурах. Следует отметить, что с учетом совместимости SiC и Me^dSi_2 с тугоплавкими диборидами Me^dB_2 возможности

разработки конструкционной и функциональной новой керамики в квазитройных системах $SiC-Me^dSi_2-Me^dB_2$ (эвтектических) расширяются.

* * *

Работа выполнена в рамках Госзадания Минобрнауки РФ, шифр проекта 10.2525.2014/К.

Библиографический список

1. **Орданьян, С. С.** О закономерностях взаимодействия в системах $Me^{IV}VC-Me^{IV}VB_2$ / С. С. Орданьян // Неорганические материалы. — 1980. — Т. 16, № 8. — С. 1407–1411.
2. **Орданьян, С. С.** Особенности механических свойств спеченных композиций — моделей эвтектик «грубого конгломерата» / С. С. Орданьян // Физика прочности композиционных материалов. — Л.: ФТИ им. А. Ф. Иоффе, 1980. — С. 102–109.
3. **Орданьян, С. С.** Эвтектики в системах с участием тугоплавких соединений и их модели — спеченные композиции / С. С. Орданьян, В. И. Унрод // Новые огнеупоры. — 2005. — № 7. — С. 42–48.
- Ordanyan, S. S.** Eutectics and their models, sintered composites, in systems of refractory materials / S. S. Ordanyan, V. I. Unrod // Refractories and Industrial Ceramics. — 2005. — Vol. 46, № 4. — P. 276–281.
4. **Орданьян, С. С.** Особенности уплотнения при спекании двухфазных порошков $MeC-MeB_2$ / С. С. Орданьян, Е. К. Степаненко, И. В. Соколов, А. В. Васильев // Порошковая металлургия. — 1986. — № 6. — С. 24–27.
5. **Орданьян, С. С.** Физико-химический базис создания композиционных керамических материалов на основе тугоплавких соединений / С. С. Орданьян // Огнеупоры. — 1992. — № 9/10. — С. 10–14.
6. **Орданьян, С. С.** Об аномалии концентрационных зависимостей теплопроводности керамик в системах $TiN-AlN$, $ZrC-ZrB_2$ со структурой «эвтектик грубого конгломерата» / С. С. Орданьян, Ю. П. Заричняк, Е. С. Бальнова // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. — 2012. — № 2. — С. 33–37.
- Ordanyan, S. S.** Anomalous concentration dependences of thermal conductivity of ceramics in $TiN-AlN$ and $ZrC-ZrB_2$ systems with the structure of «eutectics of rough conglomerate» / S. S. Ordanyan, Y. P. Zarichnyak, E. S. Bal'nova // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. — 2014. — Vol. 55, № 1. — P. 92–96.
7. **Орданьян, С. С.** Строение разреза $SiC-MoSi_2$ в системе $Mo-Si-C$ / С. С. Орданьян, С. В. Вихман, С. А. Ларенцева, В. В. Смирнов // Огнеупоры и техническая керамика. — 2006. — № 11. — С. 2–4.
8. **Орданьян, С. С.** Взаимодействие в системе $SiC-WSi_2$ / С. С. Орданьян, Е. Н. Булина, С. В. Вихман,

- В. В. Смирнов // Огнеупоры и техническая керамика. — 2007. — № 2. — С. 3–5.
9. **Орданьян, С. С.** Взаимодействие в системе $SiC-Me^VSi_2$ / С. С. Орданьян, С. В. Вихман, Е. Н. Булина, В. В. Смирнов // Огнеупоры и техническая керамика. — 2008. — № 5. — С. 14–17.
10. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений; под ред. Т. Я. Косолаповой. — М.: Металлургия, 1986. — 928 с.
11. **Chandrasekharaiah, M. S.** The disilicides of tungsten, molybdenum, tantalum, titanium, cobalt, and nickel, and platinum monosilicide: a survey of their thermodynamic properties / M. S. Chandrasekharaiah, J. L. Margrave, P. A. G. O'hare // Journal of physical and chemical reference data. — 1993. — Vol. 22, № 6. — P. 1459–1468.
12. **Meschel, S. V.** Standard enthalpies of formation of some 5d transition metal silicides by high temperature direct synthesis calorimetry / S. V. Meschel, O. J. Kleppa // Journal of alloys and compounds. — 1998. — Vol. 280, № 1. — P. 231–239.
13. **Smith, J. F.** The structures of $ZrGe_2$, $HfSi_2$ and $HfGe_2$ / J. F. Smith, D. M. Bailey // Acta Crystallographica. — 1957. — Vol. 10, № 4. — P. 341, 342.
14. **O'Hare, P. A. G.** Thermodynamic properties of vanadium silicides. I. Standard molar enthalpy of formation ΔH_{fm}^0 of vanadium disilicide (VSi_2) at the temperature 298,15 K / P. A. G. O'Hare, K. Watling, G. A. Hope // The Journal of Chemical Thermodynamics. — 1999. — Vol. 31, № 11. — P. 1385–1395.
15. **Schlesinger, M. E.** Thermodynamics of solid transition-metal silicides / M. E. Schlesinger // Chemical Reviews. — 1990. — Vol. 90, № 4. — P. 607–628.
16. **Papadimitriou, I.** Ab initio study of the intermetallics in Nb–Si binary system / I. Papadimitriou [et al.] // Intermetallics. — 2014. — Vol. 54. — P. 125–132.
17. **Shao, G.** Thermodynamic assessment of the Nb–Si–Al system / Shao G. // Intermetallics. — 2004. — Vol. 12, № 6. — P. 655–664.
18. **Geng, T.** Thermodynamic assessment of the Nb–Si–Mo system / T. Geng [et al.] // Calphad. — 2010. — Vol. 34, № 3. — P. 363–376. ■

Получено 16.07.14

© С. С. Орданьян, С. В. Вихман, Д. Д. Несмелов, 2015 г.

ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЛИТИЙАЛЮМОСИЛИКАТНОГО СТЕКЛА В ИНТЕРВАЛЕ 825–875 °С

Приведены результаты исследований кристаллизации литийалюмосиликатного стекла в интервале 825–875 °С.

Ключевые слова: стеклокерамика, кристаллизация, литийалюмосиликатное стекло, рентгенофазовый анализ (РФА).

В настоящее время в ОНПП «Технология» используются керамические технологии получения изделий из стеклокерамики ОТМ-357 и ОТМ-357-О (основная фаза β -сподумен) [1–4]. В соответствии с этими технологиями изделия формируют из аморфного или из предварительно закристаллизованного литийалюмосиликатного стекла соответственно. Использование предварительно закристаллизованного литийалюмосиликатного стекла позволяет сократить длительность термообработки с 70 до 24–30 ч. Но так как предварительную кристаллизацию литийалюмосиликатного стекла проводят при 1170–1250 °С в течение 4–8 ч, это требует дополнительного использования высокотемпературных печей обжига и увеличивает время на обжиг одного изделия до 10 ч.

В статье [5] приведены результаты исследования возможности снижения температуры предварительной кристаллизации исходного литийалюмосиликатного стекла и его применения для изготовления изделий радиотехнического назначения. Кроме того, показана возможность использования для изготовления заготовок литийалюмосиликатного стекла, предварительно закристаллизованного при 850–900 °С, что обеспечивает снижение уровня температур термообработки стекла с 1180–1250 до 850–900 °С. В результате этого появляется возможность проводить термообработку не в высокотемпературных печах обжига, а в низкотемпературных (до 1000 °С) с сокращением длительности термообработки. Полученные результаты [5] свидетельствуют о необходимости более глубоких исследований в направле-

нии кристаллизации исходного стекла в интервале 850–900 °С.

Процессы кристаллизации литийалюмосиликатного стекла исследовали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-6 с помощью пакета программ PDWIN и на сканирующем электронном микроскопе EVO-40 XVP (СЭМ). Для определения керамических показателей (плотности, пористости, водопоглощения) были использованы стандартные методы, при-

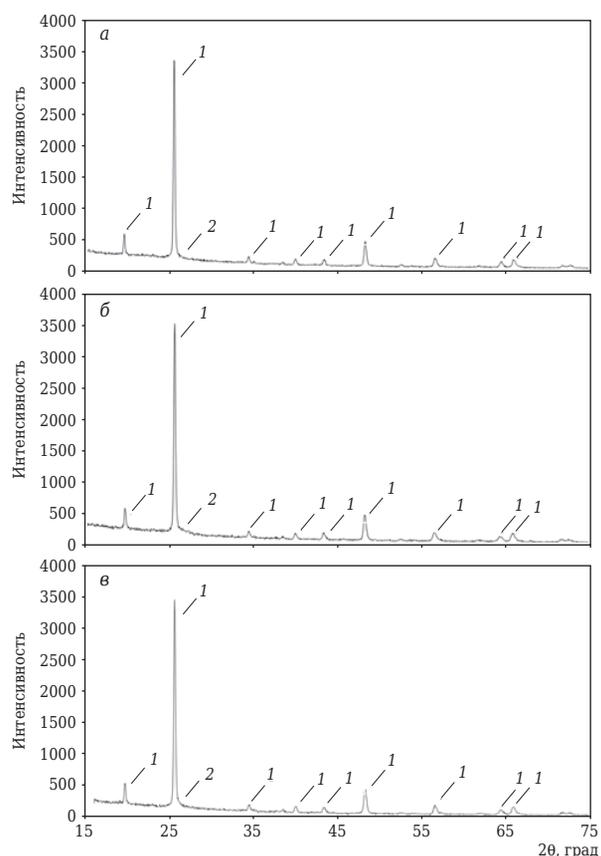


Рис. 1. Результаты РФА образцов, термообработанных при 825 (а), 850 (б) и 875 °С (в): 1 — твердый раствор β -эвкриптита; 2 — алюмотитанат



Е. И. Суздальцев

E-mail: mironova_kv@mail.ru

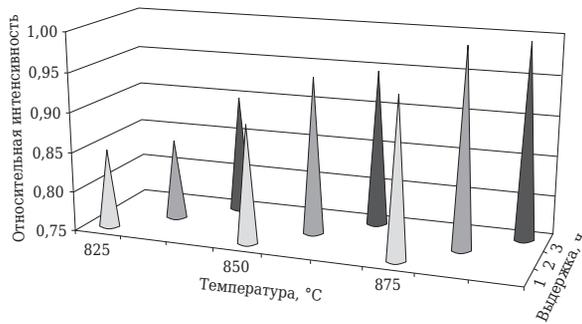


Рис. 2. Относительная интенсивность основных пиков твердого раствора β-эвкриптита образцов, термообработанных при 825, 850 и 875 °С с выдержкой при конечной температуре 1, 2 и 3 ч

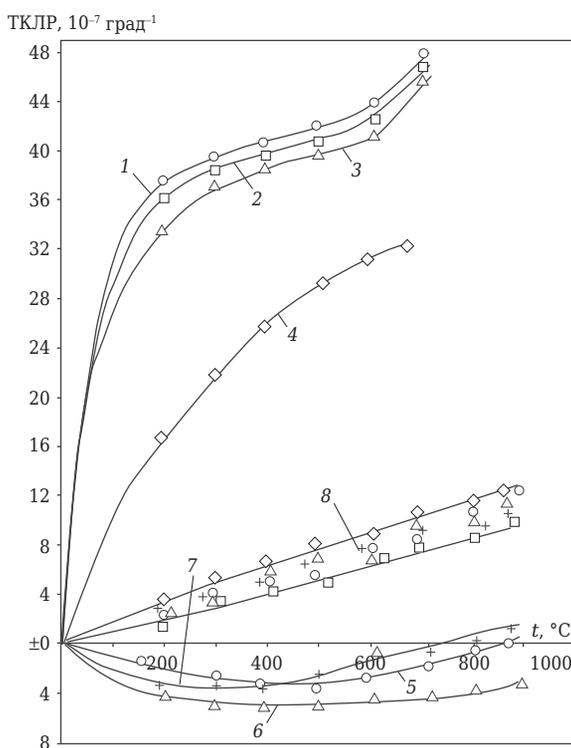


Рис. 3. Температурная зависимость ТКЛР образцов литийалюмосиликатного стекла, обожженных без выдержки при различных температурах: 1–7 — температура термообработки 600, 700, 800, 850, 900, 950 и 1000 °С соответственно; 8 — интервал 1150–1225 °С

боры и установки. В качестве образцов для рентгенофазового анализа (РФА), СЭМ и определения керамических показателей использовали заготовки, отформованные из аморфного литийалюмосиликатного стекла и термообработанные при 825, 850 и 875 °С с выдержкой при конечной температуре 1, 2 и 3 ч.

Результаты РФА образцов показали (рис. 1), что образцы, термообработанные при 825–875 °С, кристаллизуются в виде твердого раствора β-эвкриптита; во всех образцах присутствуют следы алюмотитаната. При сравнении

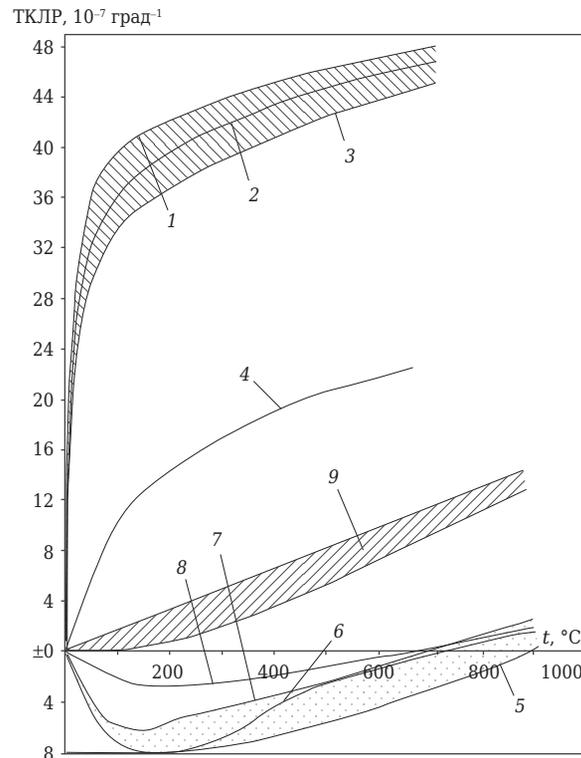


Рис. 4. Температурная зависимость ТКЛР образцов литийалюмосиликатного стекла, термообработанных при различных температурах с выдержкой по 2 ч: 1–8 — температура термообработки 700, 750, 775, 800, 850, 900, 950 и 1000 °С соответственно; 9 — интервал 1100–1200 °С

относительных интенсивностей основных пиков твердого раствора β-эвкриптита (отношение интенсивности основного пика твердого раствора β-эвкриптита к максимальной интенсивности основного пика твердого раствора β-эвкриптита) видно (рис. 2), что относительная интенсивность пика увеличивается при росте температуры термообработки с 825 до 850 °С, а затем, достигая значения $0,95 \pm 0,02$ при 850–875 °С, остается постоянной вне зависимости от выдержки 1, 2 или 3 ч. Таким образом, можно сделать вывод, что в образцах, термообработанных при 850 и 875 °С с выдержкой при конечной температуре 1, 2 и 3 ч, происходит окончательное формирование кристаллической структуры в виде твердого раствора β-эвкриптита.

В работе [5] по результатам дилатометрического анализа (рис. 3, 4) было установлено, что образцы литийалюмосиликатного стекла, кристаллизующиеся при 850–1000 °С, имеют близкие к нулю значения ТКЛР, что подтверждает формирование именно твердых растворов β-эвкриптита в образцах (по результатам РФА) и дает возможность быстро нагревать и охлаждать образцы при термообработке.

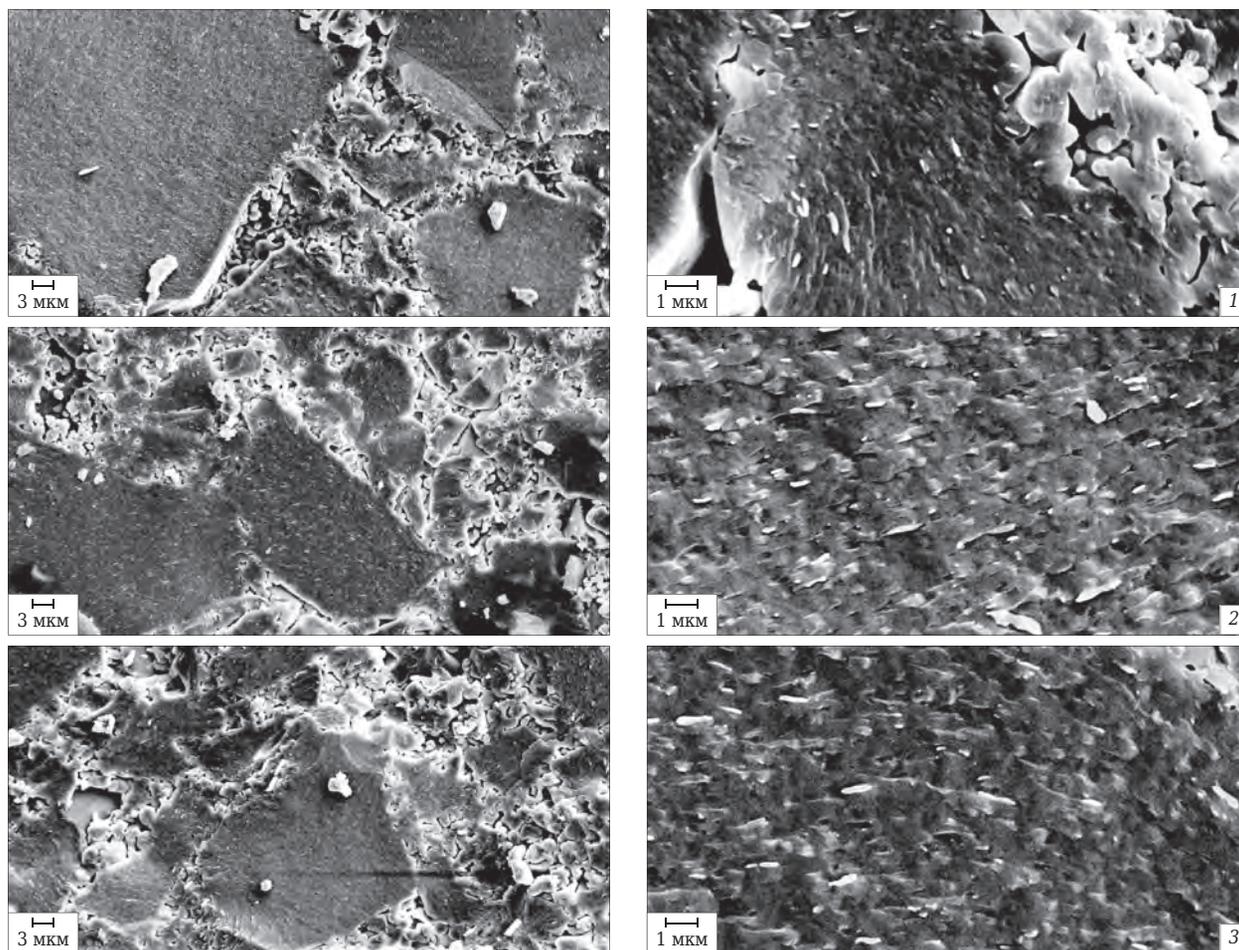


Рис. 5. Микроструктура образцов, термообработанных при 825 (1), 850 (2) и 875 °С (3): слева — $\times 2000$; справа — $\times 10000$

Результаты исследования микроструктуры образцов показали (рис. 5), что все образцы имеют сравнительную микроструктуру, которая представляет собой сочетание зерен обломочной морфологии размерами примерно от 2,5 до 10 и от 10 до 110 мкм, которые равномерно распределены между собой. На поверхности зерен всех образцов присутствуют тонкозернистые агрегаты, свидетельствующие о наличии кристаллизации.

Определение плотности, пористости и водопоглощения образцов, термообработанных при 825, 850 и 875 °С с выдержкой при конечной температуре 1, 2 и 3 ч, показало (рис. 6), что плотность образцов увеличивается при росте температуры с 825 до 850 °С, а затем, достигая значения $(2,305 \pm 0,002) \text{ г/см}^3$ при 850–875 °С, остается постоянной. Плотность образцов существенно не зависит от выдержки. Пористость и водопоглощение образцов, термообработанных при 825, 850 и 875 °С с выдержкой при конечной температуре 1, 2 и 3 ч, постоянны и составляют $(8,5 \pm 0,5)$ и $(3,6 \pm 0,3) \%$ соответственно.

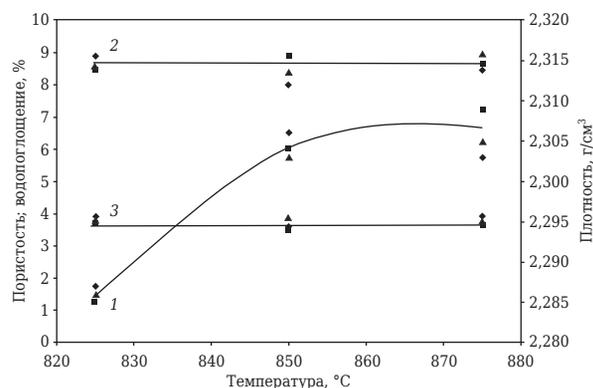


Рис. 6. Плотность (1), пористость (2) и водопоглощение (3) образцов, термообработанных при 825, 850 и 875 °С с выдержкой при конечной температуре 1 (■), 2 (▲) и 3 ч (◆)

Таким образом, исследование кристаллизации литийалюмосиликатного стекла в интервале 825–875 °С показало, что образцы в этом интервале кристаллизуются в виде твердого раствора β -эвкрипта. Окончательное формирование кристаллической структуры в виде твердого раствора β -эвкрипта происходит

при 850–875 °С при выдержке 1, 2 и 3 ч. Поэтому оптимальным режимом предварительной кристаллизации литийалюмосиликатного стекла для окончательного формирования кристаллической структуры в виде твердого раствора β-эвкриптита и энергосбережения является термообработка при 850 °С с выдержкой при конечной температуре 2 ч. Для получения изделий из предварительно закристаллизованного при 850 °С в течение 2 ч литийалюмосиликатного стекла необходимо про-

вести окончательный обжиг заготовок, чтобы обеспечить их спекание до нулевой пористости и необходимый уровень физико-технических свойств.

Таким образом, необходимы более глубокие исследования в направлении спекания и формирования физико-технических свойств в образцах из предварительно закристаллизованного литийалюмосиликатного стекла при 850 °С в течение 2 ч в интервале высоких температур.

Библиографический список

1. **Пивинский, Ю. Е.** Кварцевая керамика и огнеупоры: справочное издание. В 2 т. Т. 2. Материалы, их свойства и области применения / Ю. Е. Пивинский, Е. И. Суздальцев; под ред. Ю. Е. Пивинского. — М.: Теплоэнергетик, 2008. — 464 с.
2. **Суздальцев, Е. И.** Реотехнологические свойства водных суспензий на основе закристаллизованного литийалюмосиликатного стекла / Е. И. Суздальцев, Т. И. Рожкова, Т. В. Зайчук // Огнеупоры и техническая керамика. — 2003. — № 11. — С. 2–7.
3. **Суздальцев, Е. И.** Использование отходов при производстве стеклокерамики литийалюмосиликатного состава / Е. И. Суздальцев, Т. В. Зайчук, Т. И. Рожкова // Огнеупоры и техническая керамика. — 2003. — № 6. — С. 12–17.
4. **Суздальцев, Е. И.** Стеклокерамика с регулируемой ε на основе закристаллизованного литийалюмосиликатного стекла / Е. И. Суздальцев, Т. И.

Рожкова, Т. В. Зайчук // Огнеупоры и техническая керамика. — 2004. — № 2. — С. 16–19.

5. **Суздальцев, Е. И.** Исследование возможности снижения температуры предварительной кристаллизации литийалюмосиликатного стекла и его использования для изготовления изделий радиотехнического назначения / Е. И. Суздальцев, Д. В. Харитонов, А. С. Ермолаев // Новые огнеупоры. — 2013. — № 6. — С. 49–53.

Suzdal'tsev, E. I. Study of the possibility of reducing preliminary crystallization temperature of lithium aluminosilicate glass and its use for preparing components for radio engineering purposes / E. I. Suzdal'tsev, D. V. Kharitonov, A. S. Ermolaev // Refractories and Industrial Ceramics. — 2013. — Vol. 54, № 3. — P. 238–242. ■

Получено 07.11.14

© Е. И. Суздальцев, А. С. Ермолаев, 2015 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



IFEX 2015

11th INTERNATIONAL EXHIBITION ON FOUNDRY
TECHNOLOGY, EQUIPMENT, SUPPLIES AND SERVICES

February 27-March 1, 2015
India Expo Centre and Mart, Greater Noida, India



IFEX 2015 – 11-я Международная выставка оборудования и технологий для литейной промышленности

27 февраля – 1 марта 2015 г. г. Нойда, Индия

Тематические разделы:

- Сырье
- Термообработка и сушка
- Литейные заводы полного цикла
- Измерение, тестирование, контроль процесса и инструменты
- Плавильные печи и аксессуары
- Транспортировка материалов
- Литейные изделия
- Контроль защиты окружающей среды
- Литейное оборудование
- Дополнительное оборудование и др.
- Формы и изготовление литейных стержней

www.profiexpo.ru/ifex-india/27-02-2015.html

Т. В. Сафронова^{1, 2} (✉), В. И. Путляев^{1, 2}, Я. Ю. Филиппов², Д. С. Ларионов²,
П. В. Евдокимов², А. Е. Аверина¹, Е. С. Климашина^{1, 2}, В. К. Иванов^{2, 3}

¹ Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

² Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, факультет наук о материалах, Москва, Россия

³ ФГБУН «Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН», Москва, Россия

УДК 666.3-127:637.635.66

ПОРИСТАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ПИРОФОСФАТА КАЛЬЦИЯ

Пористая керамика, фазовый состав которой представлен в основном β-пирофосфатом кальция β-Ca₂P₂O₇, получена из порошковых смесей, содержащих синтетический γ-пирофосфат кальция γ-Ca₂P₂O₇ и измельченный 1-водный дигидрофосфат натрия в количестве от 2,5 до 40 мас. %. Спекание керамики протекает по механизму жидкофазного спекания благодаря формированию расплава в системе Na₂O–CaO–P₂O₅. Микроструктура керамики после обжига в интервале 800–1000 °С позволяет рассматривать полифосфат натрия не только в качестве компонента, способствующего протеканию спекания по жидкофазному механизму, но и в качестве неорганического порообразователя.

Ключевые слова: пористая керамика, пирофосфат кальция, дигидрофосфат натрия, полифосфат натрия, неорганический порообразователь.

ВВЕДЕНИЕ

Регенеративные методы лечения костных дефектов предполагают использование пористых резорбируемых биосовместимых и биоактивных неорганических материалов. Фазовый состав таких материалов должен быть представлен биосовместимыми неорганическими компонентами с преобладанием биodeградируемой (резорбируемой) фазы [1]. Фосфаты кальция с соотношением Ca/P < 1,5 являются резорбируемыми, т. е. способны растворяться, будучи имплантированными в организм человека. Резорбируемые керамические материалы на основе фосфатов кальция в соответствии с известными фазовыми диаграммами могут содержать фазы трикальцийфосфата Ca₃(PO₄)₂, пирофосфата кальция Ca₂P₂O₇ (ПФК) и полифосфата кальция Ca(PO₃)₂.

Пористые неорганические материалы применяют для изготовления костных имплантатов, а именно для лечения непротяженных костных дефектов, не испытывающих механических нагрузок. Для эффективного прорастания кости в имплантат последний должен иметь связанную систему пор размерами не

менее 100 мкм. Прочность материала должна быть достаточной для проведения врачом необходимых манипуляций как на стадии подготовки имплантата, так и во время операции. Такой пористый материал, присутствуя в месте костного дефекта, создает условия сначала для формирования композита искусственный неорганический материал — органический компонент, а затем композита регенерированный карбонат гидроксиапатит — органический компонент.

Для получения пористых материалов используют различные методы [2, 3]. Пористые керамические материалы на основе фосфатов кальция для медицины получают методом дублирования полимерной [4, 5] или неорганической [6] матрицы. В качестве пористой полимерной матрицы применяют преимущественно сетчато-ячеистый пенополиуретан. Пористые материалы на основе фосфатов кальция получают также с применением в качестве выгорающих или удаляемых при нагревании сфер из органического материала [4]: полистиринового латекса, полиметилметакрилата, парафина, полиэтилена и др. К удаляемым порообразующим добавкам следует отнести также камфен [7] или воду [8]. Для получения пористых материалов на основе фосфатов кальция используют также формование из вспененного шликера [9].

Особую группу среди методов получения пористых неорганических материалов занима-

✉
Т. В. Сафронова
E-mail: t3470641@yandex.ru

Таблица 1. Состав порошковых смесей на основе синтетического γ -ПФК и молотого дигидрофосфата натрия

Номер смеси	Обозначение смеси	Количество порошка γ -ПФК, мас. %	Количество NaPO_3 , введенного через $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, мас. %
0	ПФК	100	0
1	ПФК-Na 2,5	97,5	2,5
2	ПФК-Na5	95	5
3	ПФК-Na7,5	92,5	7,5
4	ПФК-Na10	90	10
5	ПФК-Na20	80	20
6	ПФК-Na30	70	30
7	ПФК-Na40	60	40

ют методы с использованием неорганических порообразователей. К ним относят карбонаты, которые обычно добавляют в количестве 1–5 %. Карбонаты способны проявлять свойства неорганических порообразователей в системах, в состав которых входят компоненты, формирующие расплав при нагревании [10]. В качестве неорганического порообразователя при получении материалов для костных имплантатов использовали карбонат кальция, карбонат натрия, гидрокарбонат натрия, дигидрофосфат аммония, карбонат калия (из ацетата калия) [11, 12].

Известно [13], что полифосфаты щелочных металлов характеризуются относительно низкой температурой плавления и высоким давлением паров при нагревании. Это позволило предположить, что полифосфат натрия может быть использован в качестве компонента комплексного технологического действия. С одной стороны, присутствие полифосфата натрия может способствовать снижению температуры обжига материала на основе фосфатов кальция и протеканию спекания по жидкофазному механизму, с другой — полифосфат натрия может быть рассмотрен как неорганический порообразователь при получении материалов на основе фосфатов кальция для костных имплантатов. Допустимость использования фосфата натрия для материалов медицинского назначения подтверждается многочисленными публикациями [14–16] об использовании кристаллических, аморфных, композиционных материалов в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$, содержащих фазы смешанных фосфатов натрия, кальция или стеклофазы.

Цель настоящей работы — исследование процессов, протекающих при получении керамики, фазовый состав которой представлен преимущественно пиррофосфатом кальция, на основе порошковых смесей, содержащих синтетический порошок пиррофосфата кальция и измельченного дигидрофосфата натрия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Состав порошковых смесей для получения керамики представлен в табл. 1. Содержание дигидрофосфата натрия в пересчете на полифосфат натрия варьировали в интервале 2,5–40 мас. %. Порошок ПФК изготавливали термической конверсией порошка брушита, полученного методом химического осаждения из 1 М водных растворов нитрата кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и гидрофосфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Для синтеза брушита использовали реакцию $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_4\text{NO}_3$.

При взаимодействии нитрата кальция и гидрофосфата аммония без дополнительного регулирования уровня pH в системе устанавливается уровень pH, равный 4–5. Суспензию брушита $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в маточном растворе, представляющем собой раствор нитрата аммония в воде, фильтровали на бумажном фильтре в водоструйном вакуумном насосе. После сушки продукт синтеза, представляющий собой смесь брушита и нитрата аммония, дезагрегировали в ацетоне при соотношении жидкость : порошок : мелющие тела = 1 : 1 : 5. Термическую конверсию проводили при 600 °С в течение 15 мин, используя быстрое внесение в разогретую печь. Полученный порошок пиррофосфата кальция дезагрегировали в ацетоне при соотношении жидкость : порошок : мелющие тела = 1 : 1 : 5.

Приобретенный у фирмы «Labteh» (www.labteh.com) 2-водный дигидрофосфат натрия измельчали в течение 1 ч в ацетоне при соотношении жидкость : порошок : мелющие тела = 1 : 1 : 5. По данным рентгенофазового анализа (РФА) при измельчении происходила частичная дегидратация соли до 1-водного дигидрофосфата натрия. Порошковую смесь для получения керамики готовили 5-кратным пересыпанием через сито с размером ячеек 200 мкм компонентов порошка пиррофосфата кальция и

порошка 1-водного гидрофосфата натрия. Образцы в виде дисков диаметром 8 мм и массой 0,2 г прессовали без введения дополнительно временного технологического связующего.

Насыпная плотность порошковых смесей составляла 0,5–0,6 г/см³, плотность прессовок 1,2–2,1 г/см³. Сформованные образцы обжигали при различных температурах в интервале 400–1100 °С в муфельной печи при скорости нагрева 5 °С/мин и выдержке 2 ч. До и после обжига измеряли массу и геометрические размеры образцов. Относительную плотность образцов керамики после обжига рассчитывали относительно рентгенографической плотности пирофосфата кальция. Фазовый состав материала после синтеза и после обжига при заданной температуре оценивали по результатам РФА. Термический анализ порошковых смесей и исходных компонентов проводили с использованием термоанализатора «STA 409 PLuxx» (фирма «Netzsch», Германия). Скорость нагрева 10 °С/мин, интервал температур 20–1000 °С.

Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре «Rigaku D/Max-2500» с вращающимся анодом, Япония. Съемку проводили в режиме на отражение (геометрия Брэгга–Брентано) с использованием Cu K_{α} -излучения ($\lambda = 1,54183 \text{ \AA}$) в интервале $2\theta = 2 \div 60$ град, шаг 0,02 град, скорость регистрации спектров 5 град/мин. В качестве внутреннего стандарта использовали порошок кремния. Фазовый анализ проводили с помощью программы WinXPow при использовании базы данных ICDD PDF-2. Микроструктуру образцов исследовали на растровом электронном микроскопе с автоэмиссионным источником LEO SUPRA 50VP (фирма «Carl Zeiss», Германия) при ускоряющем напряжении электронной пушки 1–5 кВ. Изображения получали во вторичных электронах с использованием детекторов типов SE2 и InLens.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В материалах на основе ПФК и дигидрофосфата натрия при его содержании, соответствующем содержанию полифосфата натрия менее 40 мас. % в исходной системе, после обжига выше 700 °С по данным РФА полифосфат не обнаружен (табл. 2, рис. 1). Однако данные РФА образцов на основе порошковой смеси ПФК-Na40 после обжига при $2\theta < 15$ град указывают на присутствие участка, в большей степени отражающего аморфную структуру вещества.

Микроструктура керамики на основе порошковой смеси ПФК-Na40 после обжига при 800 °С свидетельствует о присутствии застывшего расплава, равномерно покрывающего зерна ПФК (рис. 2, а). После обжига при 900 °С структура керамики становится пористой вследствие удаления газообразного продукта из материала при его формировании. Полученные данные позволяют рассматривать дигидрофосфат натрия, преобразующийся в полифосфат натрия при нагревании, в качестве порообразующего агента неорганической природы (рис. 2, б).

Микроструктура керамики на основе порошковой смеси ПФК-Na2,5 после обжига при 800 °С свидетельствует о протекании при 800 °С стадии припекания. В полной мере можно говорить о наследовании структурой образца на этой стадии структуры порошка предшественника основной фазы ПФК (рис. 3, а). В образце преобладают частицы округлой формы размерами 100–200 нм, а также призматические кристаллы размерами 300–400 нм. Небольшое количество полифосфата натрия (2,5 %), введенного через дигидрофосфат натрия, при 900 °С (рис. 3, б) проявляет себя, скорее, как спекающая добавка, способствующая уплотнению. Межзеренная пористость в данном случае может свидетельствовать о том, что

Таблица 2. Фазовый состав образцов керамики на основе порошковой смеси, полученной из γ -ПФК и дигидрофосфата натрия пересыпанием, после обжига при различных температурах

Температура, °С	Фазы, обнаруженные после обжига	
	состава 0 (ПФК)	составов 1–7 (ПФК-Na), содержащих 2,5–40 % NaPO_3
400		
500	$\gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	$\gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7, (\text{NaPO}_3)_n$
600		
700	$\gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7, \beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	
800		
900		$\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$
1000	$\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	
1100		

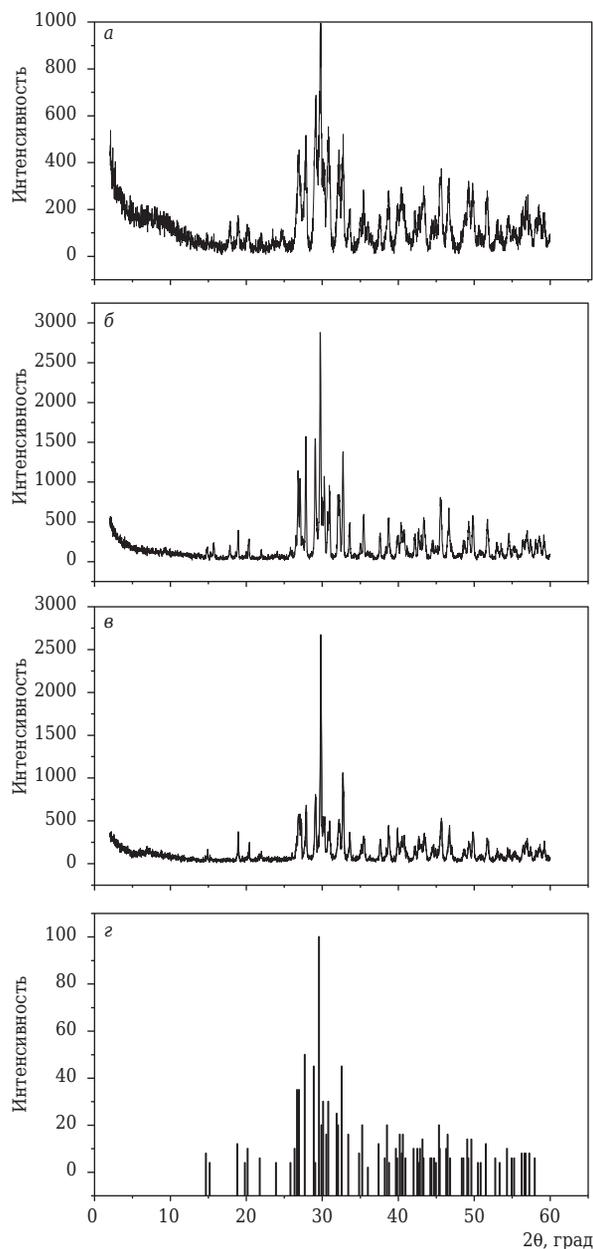


Рис. 1. Данные РФА образцов керамики на основе порошковой смеси ПФК-Na40, состоящей из ПФК и 40 % полифосфата натрия, введенного в виде дигидрофосфата натрия: *а* — 800; *б* — 900; *в* — 1000 °С; *г* — данные для карточки 9-346, соответствующей пиррофосфату кальция β -Ca₂P₂O₇

режим тестового обжига с линейным нагревом (5 °С/мин) и выдержкой 2 ч при конечной температуре не является оптимальным. Микроструктуру можно рассматривать как однородную. Размер зерен 2–3 мкм.

При 1000 °С структура керамики катастрофически деградирует (рис. 3, *в*); видны перекристаллизация зерен через жидкую фазу при высокой температуре, утрата однородности микроструктуры. Крупные хорошо ограниченные призматические кристаллы размером до 3 мкм

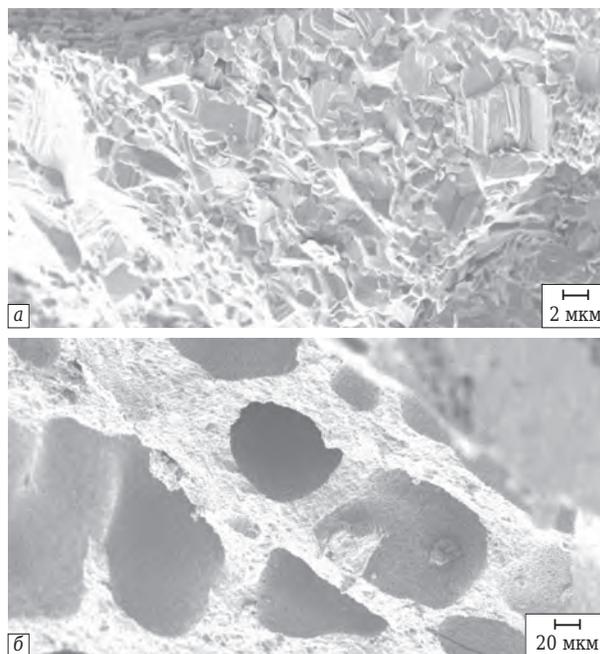


Рис. 2. Микроструктура керамики ПФК-Na40 после обжига при 900 °С. Фазовый состав керамики по данным РФА представлен β -ПФК

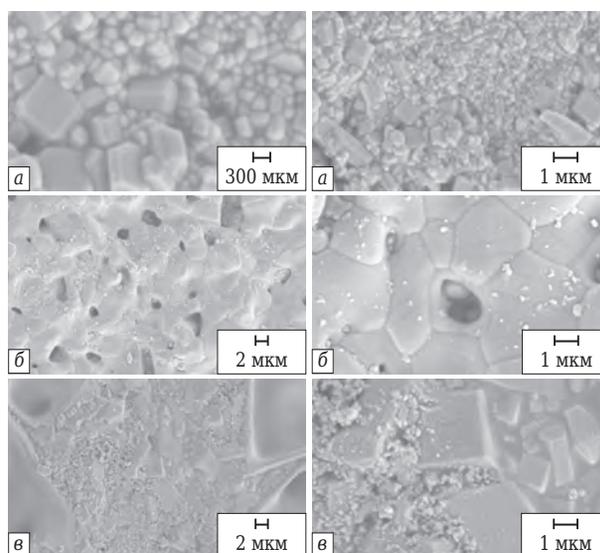


Рис. 3. Микроструктура керамики ПФК-Na2,5 после обжига при 800 (*а*), 900 (*б*) и 1000 °С (*в*). Фазовый состав керамики по данным РФА представлен β -ПФК

сосредоточены с очень мелкими частицами. У образцов потеря массы при обжиге коррелирует с содержанием дигидрофосфата натрия и возрастает с увеличением его содержания. Потеря массы образцов, содержащих 40 % дигидрофосфата натрия, в интервале 800–1000 °С не превышает 25 %. Максимальная относительная плотность образцов, содержащих дигидрофосфат натрия, наблюдается после обжига в интервале 700–800 °С и составляет 75–85 %, минимальная — после обжига при 1000 °С и

составляет 26–55 %. Наименьшая плотность характерна для образцов, содержащих 40 % дигидрофосфата натрия. Предел прочности при изгибе материалов на основе порошковых смесей ПФК — дигидрофосфат натрия (табл. 1) составляет 5–25 МПа. Температуры, при которых достигается максимум плотности и прочности, хорошо согласуются с температурой плавления полифосфата натрия ($T_{пл NaPO_3} = 627^\circ C$). Таким образом, полифосфаты натрия в виде расплава могут проникать в пространство между зернами, способствуя перегруппировке частиц пирофосфата натрия, спеканию и получению биосовместимых плотных материалов.

Керамика на основе синтетического ПФК, не содержащая добавок, после обжига при $1100^\circ C$ имеет усадку порядка 16–20 %, относительную плотность 80 % и предел прочности при изгибе 30–35 МПа. Следует отметить, что дальнейшее повышение температуры обжига ПФК не увеличивает плотность из-за фазового перехода $\beta-Ca_2P_2O_7 \rightarrow \alpha-Ca_2P_2O_7$, который наблюдается при $1140-1180^\circ C$. Поэтому применение дигидрофосфата натрия, преобразующегося в полифосфат натрия при нагревании, представляется технологически целесообразным с точки зрения снижения температуры обжига при получении материалов на основе пирофосфата кальция как плотных при использовании малых количеств добавки (до 2,5 %), так и пористых при использовании значительных количеств.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что при получении керамических материалов на основе пирофосфа-

та кальция введенный в порошковую систему в виде дигидрофосфата натрия полифосфат натрия может быть использован и как спекающая добавка, и как пороген неорганической природы. Для создания резорбируемых неорганических пористых основ конструкций тканевой инженерии на основе пирофосфата кальция, предназначенных для устранения дефектов костной ткани, можно использовать добавку как очень малого количества полифосфата натрия (2,5–5 %), так и значительного количества полифосфата натрия (30–40 %). При введении 30–40 % полифосфата натрия он будет выступать в роли порогена, при введении 2,5–5,0 % полифосфата натрия он будет выполнять роль добавки, способствующей протеканию спекания по жидкофазному механизму. Получение пористых материалов на основе порошковых смесей пирофосфата кальция и дигидрофосфата натрия при содержании малых количеств полифосфата натрия возможно с использованием одного из известных способов создания пористой структуры, таких как метод реплики, метод выгорающих или удаляемых добавок.

* * *

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 13-08-01056, 12-08-33125 мол а вед, 14-08-31699, 12-03-01025, 12-08-00681), а также при поддержке программы фундаментальных исследований ОХНМ РАН «Создание новых металлических, керамических, стекло-, полимерных и композиционных материалов». Работа выполнена с использованием оборудования, приобретенного за счет средств «Программы развития Московского университета».

Библиографический список

1. **Путляев, В. И.** Новое поколение кальций-фосфатных биоматериалов: роль фазового и химического состава / В. И. Путляев, Т. В. Сафронова // Стекло и керамика. — 2005. — № 3. — С. 30–33.
2. **Studart, A. R.** Processing routes to macroporous ceramics: a review / A. R. Studart, U. T. Gonzenbach, E. Tevroot, L. J. Gauskler // J. Amer. Ceram. Soc. — 2006. — Vol. 89, № 6. — P. 1771–1789.
3. **Беляков, А. В.** Пористые материалы на основе фосфатов кальция / А. В. Беляков, Е. С. Лукин, Т. В. Сафронова [и др.] // Стекло и керамика. — 2008. — № 10. — С. 17–19.
4. **Ramay, H. R.** Preparation of porous hydroxyapatite scaffolds by combination of the gel-casting and polymer sponge methods / H. R. Ramay, M. Q. Zhang // Biomaterials. — 2003. — Vol. 24, № 19. — P. 3293–3302.
5. **Сафина, Н. М.** Керамика на основе фосфатов кальция с пониженной температурой спекания, содержащая резорбируемую фазу / Н. М. Сафина, Т. В. Сафронова, Е. С. Лукин // Стекло и керамика. — 2007. — № 7. — С. 19–24.
6. **Pat. 4861733 US.** Calcium phosphate bone substitute materials / White E. W. 29.08.1989.
7. **Yoon, B.-H.** Generation of large pore channels for bone tissue engineering using camphene-based freeze casting / B.-H. Yoon, Y.-H. Koh, C.-S. Park, H.-E. Kim // J. Amer. Ceram. Soc. — 2007. — Vol. 90, № 6. — P. 1744–1752.
8. **Deville, S.** Freezing as a path to build complex composites / S. Deville, E. Saiz, R. K. Nalla, A. P. Tomsia // Science. — 2006. — Vol. 311. — P. 515–518.
9. **Gonzenbach, U. T.** Ultrastable particle-stabilized foams / U. T. Gonzenbach, A. R. Studart, E. Tevroot, L.

J. Gauskler // Angew. Chem. Ed. — 2006. — Vol. 45. — P. 1–5.

10. **Демидович, Б. К.** Пеностекло / Б. К. Демидович. — Минск : Наука и техника, 1975. — 240 с.

11. **Пат. 2053737 РФ.** Биоактивный микропористый материал для костной хирургии и способ его изготовления / Белецкий Б. И., Власова Е. Б. 10.02.1996.

12. **Пат. 2392007 РФ.** Способ получения пористого материала на основе фосфата кальция / Сафронова Т. В., Корнейчук С. А., Путляев В. И., Третьяков Ю. Д. 20.06.2010.

13. **Казенас, Е. К.** Термодинамика испарения двойных оксидов / Е. К. Казенас. — М. : Наука, 2004. — 551 с.

14. **Bitara, M.** Soluble phosphate glasses: in vitro studies using human cells of hard and soft tissue origin /

M. Bitara, V. Salihb, V. Muderaa [et al.] // Biomaterials. — 2004. — Vol. 25, № 12. — P. 2283–2292.

15. **Ramselaar, M. M. A.** Biodegradation of four calcium phosphate ceramics; in vivo rates and tissue interactions / M. M. A. Ramselaar, F. C. M. Driessens, W. Kalk [et al.] // Journal of Materials Science: Materials in Medicine. — 1991. — Vol. 2, № 2. — P. 63–70.

16. **Евдокимов, П. В.** Двойные фосфаты $Ca_{(3-x)}M_{2x}(PO_4)_2$ ($M = Na, K$) как основа макропористой биокерамики со специальной архитектурой : автореф. к. х. н. специальность 02.00.21 — химия твердого тела. 2015 г. ■

Получено 08.09.14

© Т. В. Сафронова, В. И. Путляев,

Я. Ю. Филиппов, Д. С. Ларионов, П. В. Евдокимов,

А. Е. Аверина, Е. С. Климашина, В. К. Иванов,

2015 г.

Д. Т. Н. **С. Н. Григорьев¹**, Д. Т. Н. **В. В. Кузин¹** (✉), К. Т. Н. **С. Ю. Фёдоров¹**,
К. Т. Н. **К. В. Вепринцев²**, Н. Р. **Портной¹**, К. Т. Н. **И. И. Сазанов¹**

¹ ФГБОУ ВПО «Московский государственный технологический университет «Станкин», Москва, Россия

² ООО «Завод технической керамики», Москва, Россия

УДК 621.924.93:666.3

МОДЕЛЬ ФОРМИРОВАНИЯ ПРОФИЛЯ РЕЗА ПРИ ГИДРОАБРАЗИВНОЙ ОБРАБОТКЕ ВЫСОКОПЛОТНОЙ КЕРАМИКИ

Изучены технологические особенности гидроабразивного резания высокоплотной керамики. Приведена разработанная модель керамической заготовки при гидроабразивной обработке, позволяющая описать профиль реза, оценить влияние технологических режимов гидроабразивной обработки на его геометрические характеристики и отметить достаточно высокую точность резания.

Ключевые слова: высокоплотная керамика, гидроабразивная обработка, геометрические характеристики профиля реза.

ВВЕДЕНИЕ

Высокая эффективность гидроабразивного резания труднообрабатываемых материалов доказана результатами его промышленного применения [1, 2]. Интенсивное удаление припуска с заготовки в условиях практического отсутствия силовых и термических нагрузок на обрабатываемые поверхности происходит в результате многочисленных актов микрорезания, осуществляемых абразивными частицами, которые подаются в зону резания жидкостью,

имеющей сверхвысокую скорость [3]. Использование гидроабразивной струи, обладающей специфическими инструментальными свойствами, обеспечивает высокие характеристики точности и качества поверхности. Это позволяет изготавливать заготовки с минимальными припусками на финишные операции и определяет перспективность гидроабразивной технологии для резания заготовок из высокоплотной керамики. Однако стохастичность разрушающего действия гидроабразивной струи усложняет профиль реза на керамических заготовках, затрудняет прогнозирование его геометрических характеристик и, соответственно, не позволяет эффективно назначать припуск для последующей обработки [4]. Поэтому выявление взаимосвязи технологических режимов

✉
В. В. Кузин
E-mail: kuzena@post.ru

гидроабразивной обработки с геометрическими характеристиками профиля реза приобретает особую актуальность.

Цель работы — построить модель реза, образующегося при гидроабразивной обработке высокоплотной керамики, и исследовать влияние технологических режимов этого процесса на геометрические характеристики профиля реза.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Экспериментальные исследования проводили с использованием 3-координатной установки гидроабразивного резания модели «MicroWATERJET F4». Принципиальная схема обработки на этой установке показана на рис. 1, слева. Жидкость под высоким давлением поступает в форсунку 1 режущей головки и смешивается с абразивом. Гидроабразивная струя малого диаметра, выходящая из фокусирующего сопла 2, перемещается вдоль керамической заготовки, закрепленной на рабочем столе установки, и осуществляет ее резание. Общий вид гидроабразивной установки «MicroWATERJET F4» показан на рис. 1, справа. Режущая головка и насосная станция модели 40.30 BHTD ECOTRON создают гидроабразивную струю сверхвысокого давления (до 400 МПа) диаметром 0,8 мм.

В качестве заготовок использовали спеченные пластины размерами 100 × 25 × 2,2 мм из оксидной керамики (HRA 93–94, $\sigma_{изг} = 420$ МПа). Заготовки закрепляли в приспособлении на рабочем столе установки, который во время рабочего цикла погружали в ванну с жидкостью. Диапазон изменения режима гидроабразивного резания приведен ниже:

Расстояние от торца фокусирующего сопла до поверхности заготовки L , мм 0,5–4,0
 Скорость подачи гидроабразивной головки s , мм/мин 3,05–14,60

Давление гидроабразивной струи P , МПа 285–385
 Расход абразива Q , г/мин 60–100

Длина реза 15 мм. Процессом резания управляли с использованием промышленного ПК со встроенной картой CNC. В качестве абразивного материала применяли гранатовый песок «Р-Гарнет» фракции 80 меш. Каждый эксперимент дублировали 3 раза. Для измерения геометрических характеристик профиля реза использовали инструментальный микроскоп ИМЦЛ 200 × 75А с цифровым отсчетным устройством УЦО 209С и прибор «MicroCAD premium».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Процесс образования реза на керамической заготовке состоит из комплекса взаимосвязанных явлений, в которых участвуют жидкости, абразивные частицы и твердое тело, имеющие сложные траектории относительного перемещения. Гидроабразивная струя, контактирующая с керамической заготовкой в процессе обработки, создает три новые поверхности (торцевую и две боковые), совокупность которых формирует рез, постоянно изменяющий форму. Уникальный рельеф каждой поверхности отражает особенности перемещения гидроабразивной среды относительно этой поверхности.

Основная работа по снятию припуска с заготовки происходит в устье (торцевой части) реза, которое формируется в результате актов микрорезания и микроразрушения керамики, протекающих под действием высокочастотной ударной нагрузки со стороны абразивных частиц и кавитирующего потока. Рельеф устья реза значительно зависит от времени протекания и технологических параметров процесса гидроабразивной обработки. Выделены 3 этапа



Рис. 1. Схема процесса гидроабразивного резания (слева) и общий вид технологической установки (справа)

в его формировании. Типичный рельеф устья реза, образовавшийся на начальном этапе гидроабразивной обработки керамической заготовки, показан на рис. 2, а. Отличительные признаки этого рельефа — незначительная ширина прорезанного участка и значительные округления пересекающихся поверхностей. Дальнейшее развитие рельефа устья реза определяется взаимодействием гидроабразивной струи с уже сформированным участком поверхности. Рельеф устья реза, сформированный на втором этапе (установившийся этап обработки), характеризуется образованием основных элементов устья реза, имеющих форму воронки, состоящей из верхнего конуса и нижнего цилиндра (рис. 2, б). При дальнейшей обработке размеры этих элементов устья реза остаются постоянными несмотря на их постоянное перемещение. Трансформация формы и размеров устья реза происходит при изменении условий взаимодействия гидроабразивной струи с поверхностью керамической заготовки (переходный этап обработки). В качестве примера на рис. 2, в показан общий вид реза после остановки перемещения гидроабразивной головки на время $\tau = 10$ с без прекращения подачи гидроабразивной струи. Видно, что в результате изменения режима заметно увеличился диаметр верхнего конуса устья реза.

Устье реза, сформированное гидроабразивной струей, в свою очередь, начинает влиять на ее скоростное поле и свойства. При движении жидкости в полузамкнутом пространстве возникают интенсивные контактные явления на границе жидкость – керамика, вихревые и волновые процессы, оказывающие тормозящее воздействие на струю. Наибольшее замедление скорости струи происходит в ее периферийных объемах, из которых водно-абразивная масса перемещается по направлению к центру струи и замедляет скорость ее ядра. Изменение энергетических параметров гидроабразивной струи по глубине реза предопределяет образование

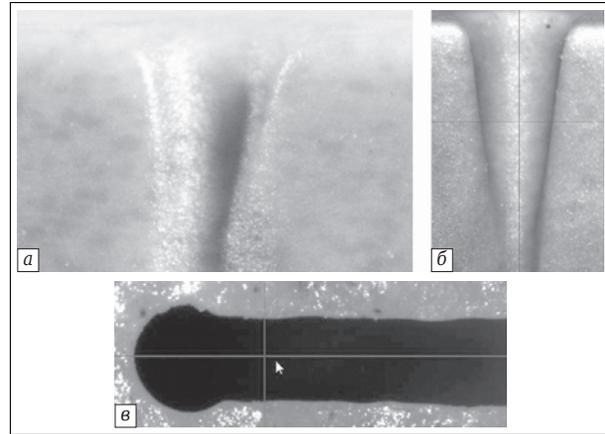


Рис. 2. Микрофотографии устья реза на начальном (а), установившемся (б) и переходном (в) этапах обработки

двух боковых поверхностей сложного рельефа, создающих профиль реза. Геометрические характеристики этого профиля в конечном итоге определяют точность гидроабразивного резания керамической заготовки.

Несмотря на достаточно высокий уровень стохастичности процесса взаимодействия гидроабразивной струи с керамической заготовкой, были выделены 3 типичных профиля реза (рис. 3). Характерным признаком каждого профиля реза, определяющим его геометрическую конфигурацию, является совокупность линий, соединяющих верхнюю и нижнюю (опорную) поверхности керамической заготовки. Видно (см. рис. 3, а), что профиль реза № 1 по разработанной классификации имеет вид обратной трапеции (длина нижнего основания меньше длины верхнего). Боковые стороны этой трапеции сформированы линиями, имеющими, как правило, некоторое искривление в нижней части. Профиль реза № 2 (см. рис. 3, б) образован двумя геометрическими фигурами: обратной трапецией в верхней части реза и прямоугольником в нижней. Граница между этими фигурами имеет плавный переход. Профиль реза № 3 (см. рис. 3, в) имеет наиболее сложный вид

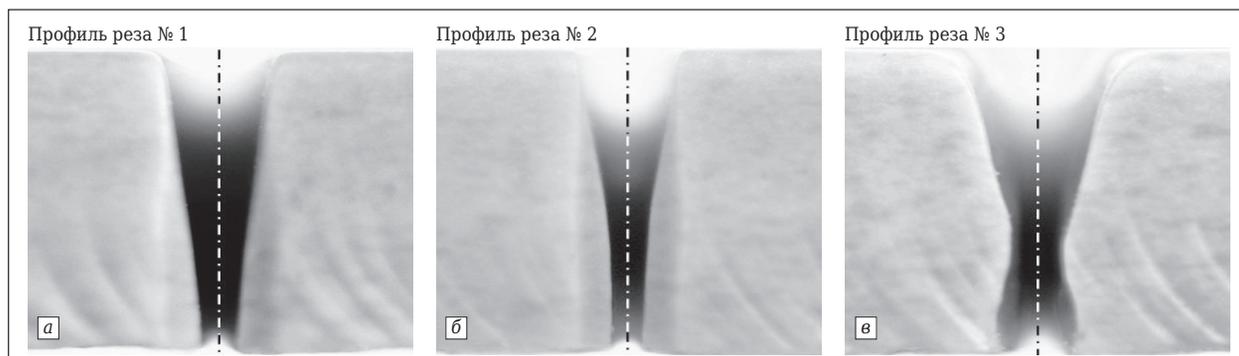


Рис. 3. Классификация профилей реза № 1–3 (а–в)

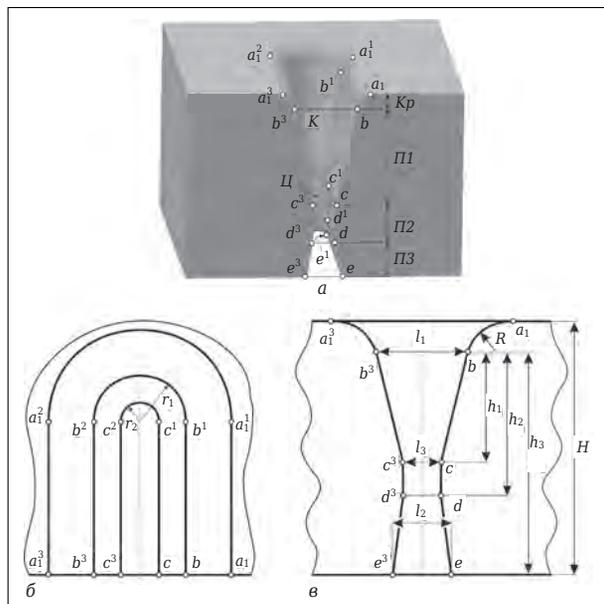


Рис. 4. Геометрическая модель реза (а) и геометрические характеристики устья (б) и профиля реза (в)

и образован тремя геометрическими фигурами: обратной трапецией в верхней части, прямоугольником в средней части и прямой трапецией в нижней. Граница между этими фигурами, так же как и в предыдущем случае, имеет плавный переход. Общим признаком этих типичных профилей реза является присутствие на входной части реза криволинейного участка.

С использованием экспериментальных результатов построили 3D-модель керамической заготовки при гидроабразивном резании (рис. 4, а). Геометрия устья и профиля реза в этой модели заданы следующей совокупностью поверхностей. Входная криволинейная поверхность Kp от точки a_1 (a_1^1, a_1^2, a_1^3) до точки b (b^1, b^2, b^3) образуется на пересечении торцевой поверхности заготовки с внешней наклонной поверхностью профиля реза. Форма этой поверхности не имеет существенных различий в устье реза и на его профиле. Рельеф устья реза формируют две поверхности: коническая $K - b^1, b^2, c^2, c^1$ и цилиндрическая $Ц - c^1, c^2, e^2, e^1$. Профиль реза формируют: две наклонные поверхности $П1 - b, b^1, c^1, c$ и b^3, b^2, c^2, c^3 , две вертикальные поверхности $П2 - c, c^1, d^1, d$ и c^3, c^2, d^2, d^3 , две наклонные поверхности $П3 - d, d^1, e^1, e$ и d^3, d^2, e^2, e^3 . Рельеф устья реза описан следующими геометрическими характеристиками: наибольший r_1 и наименьший r_2 радиусы конической поверхности K ; радиус r_2 цилиндрической поверхности $Ц$. Для описания рельефа профиля реза использовали следующие геометрические характеристики: расстояния l_1, l_2 и l_3 между характеристическими точками на противоположных поверхностях

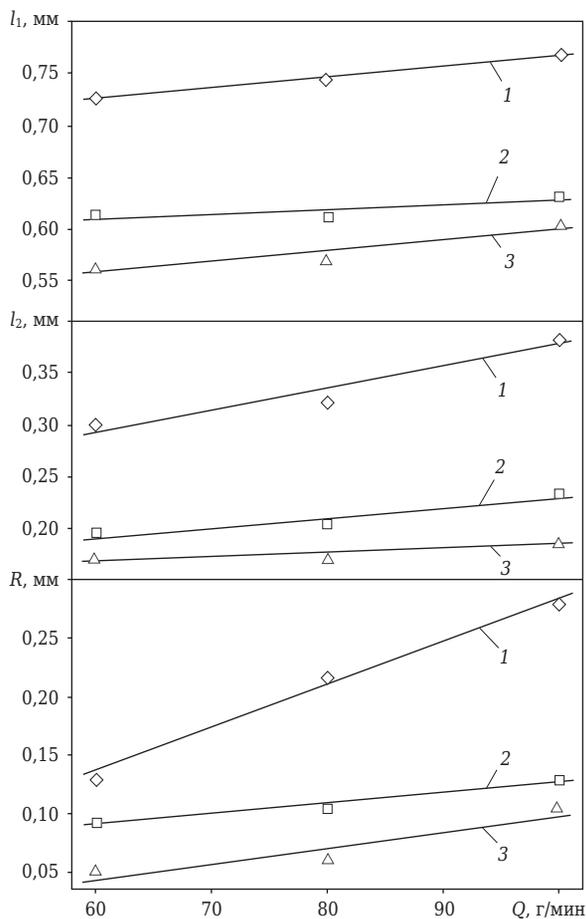


Рис. 5. Влияние расхода абразивного материала Q на геометрические характеристики профиля реза в заготовке из оксидной керамики при гидроабразивной обработке с $P = 335$ МПа, $L = 2$ мм: 1 — $s = 3,05$ мм/мин; 2 — $s = 7,32$ мм/мин; 3 — $s = 14,60$ мм/мин

реза $b - b^3, e - e^3$ и $c - c^3$ соответственно; расстояние h_1 между базовыми линиями $b - b^1$ ($b^3 - b^2$) и конечными линиями $c - c^1$ и ($c^3 - c^2$) наклонной поверхности $П1$; расстояние h_2 между базовыми линиями $b - b^1$ ($b^3 - b^2$) и конечными линиями $d - d^1$ ($d^3 - d^2$) вертикальной поверхности $П2$; расстояние h_3 между базовыми линиями $b - b^1$ ($b^3 - b^2$) и конечными линиями $e - e^1$ и $e^3 - e^2$ наклонной поверхности $П3$. Радиус R использовали для описания криволинейной поверхности Kp как на устье, так и на профиле реза.

Разработанная геометрическая модель и ее геометрические характеристики адекватно описывают устье и любой профиль реза (см. рис. 3) при гидроабразивной обработке керамики. Например, для формализации профиля реза № 1 достаточно использовать расстояния l_1, l_2 и h_1, h_2 , профиля реза № 2 — расстояния l_1, l_2, h_1 и h_2 , профиля реза № 3 — расстояния l_1, l_2, l_3, h_1, h_2 и h_3 . Установлено, что наиболее существенно влияет на вид формирующегося профи-

ля реза расстояние L от сопла до керамической заготовки. При обработке с $L = 0,5$ мм профиль реза № 1 формируется только при низкой скорости подачи ($s = 3,05$ мм/мин); значения P и Q абразива практически не влияют на вид профиля реза в этом случае. При обработке с повышенными скоростями подачи ($s = 7,32 \div 14,60$ мм/мин) формируется профиль реза № 2. Формирование профиля реза № 3 было зафиксировано только в одном дублирующем эксперименте (из трех проведенных) — при обработке с $s = 14,60$ мм/мин, $P = 285$ МПа и $Q = 60$ г/мин.

При обработке с $L = 2$ мм профиль реза № 1 формируется при $s = 3,05 \div 7,32$ мм/мин, причем значения P и Q абразива не влияют на рельеф профиля реза. Зафиксировано также образование профиля реза № 1 при обработке с $s = 14,6$ мм/мин, $Q = 100$ г/мин и $P = 385$ МПа. Профиль реза № 2 формируется при обработке с $s = 14,60$ мм/мин и $Q = 80 \div 100$ г/мин, а давление не влияет на рельеф профиля реза. Профиль реза № 3 формируется при обработке с высокой скоростью подачи ($s = 14,60$ мм/мин) и малым расходом абразива (60 и 80 г/мин); при этом давление не влияет на рельеф профиля реза. При обработке с $L = 4$ мм профиль реза № 1 формируется при $s = 3,05 \div 7,32$ мм/мин, причем значения Q и P не влияют на его рельеф. Увеличение скорости подачи до $s = 14,60$ мм/мин приводит к резкому снижению эффективности процесса гидроабразивного резания керамики, что проявляется в неспособности к разделению ее на части.

На рис. 5–7 показаны данные, характеризующие влияние разных технологических параметров гидроабразивной обработки на геометрические характеристики наиболее часто формирующихся профилей реза № 1 и 2. Последовательно проанализируем каждую экспериментальную зависимость и определим условия формирования каждого профиля.

Влияние расхода абразива Q на геометрические характеристики профиля реза № 1 в заготовке из оксидной керамики при гидроабразивной обработке с $P = 335$ МПа, $L = 2$ мм и разной s показано на рис. 5. Видно, что профиль реза с наибольшими значениями l_1 , l_2 и R формируется при обработке с $s = 3,05$ мм/мин. Увеличение скорости подачи приводит к уменьшению всех геометрических характеристик профиля реза. Наиболее заметное изменение этих характеристик зафиксировано при обработке с $Q = 100$ г/мин. Повышение расхода абразива с 60 до 100 г/мин и скорости подачи с 3,05 до 14,60 мм/мин приводит к увеличению l_1 , l_2 и R . Например, повышение Q с 60 до 100 г/мин увеличивает l_1 с 0,73 до 0,77 мм, с 0,61 до

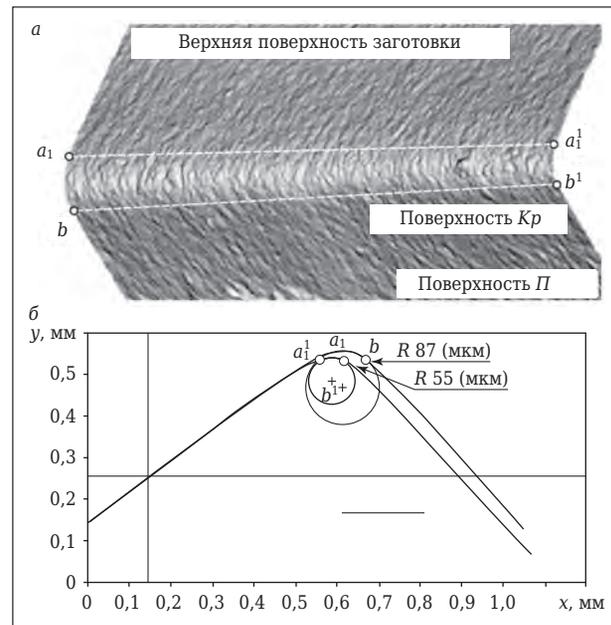


Рис. 6. 3D-изображение верхней части профиля реза (а) и характер изменения радиуса R округления криволинейной поверхности Kr вдоль профиля реза (б)

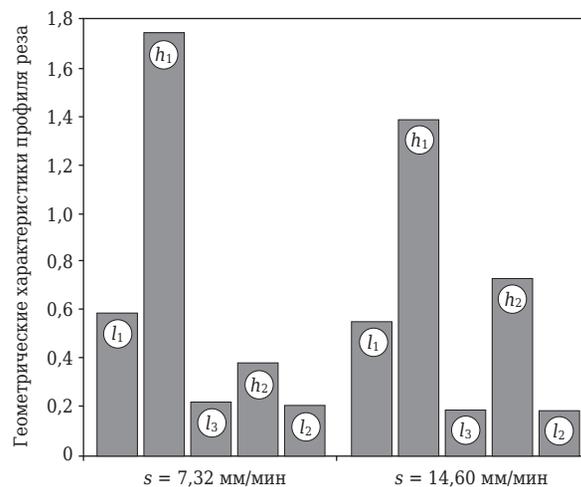


Рис. 7. Влияние скорости перемещения режущей головки на геометрические характеристики профиля реза № 2 в заготовке из оксидной керамики при гидроабразивной обработке с $P = 335$ МПа, $L = 0,5$ мм и $Q = 80$ г/мин

0,63 мм и с 0,56 до 0,61 мм при s , равной 3,05, 7,32 и 14,60 мм/мин соответственно. Повышение Q с 60 до 100 г/мин приводит к увеличению l_2 с 0,30 до 0,38 мм, с 0,19 до 0,23 мм и с 0,17 до 0,19 мм при s , равной 3,05, 7,32 и 14,60 мм/мин соответственно. Повышение Q с 60 до 100 г/мин увеличивает R с 0,13 до 0,28 мм, с 0,10 до 0,13 мм и с 0,05 до 0,11 мм при s , равной 3,05, 7,32 и 14,60 мм/мин соответственно.

Анализ выявленных взаимосвязей показал, что с высокой точностью они описываются линейной функцией. Этот факт существен-

но упрощает дальнейший выбор оптимальных значений технологических режимов гидроабразивного резания заготовок из высокоплотной керамики и назначения припусков для финишной обработки заготовок. Следует отметить, что значение радиуса R округления криволинейной поверхности Kp изменяется вдоль профиля реза (см. рис. 6). Видно, что поверхность с наибольшим радиусом R формируется на участке a_1-b , с увеличением расстояния в направлении участка $a_1^1-b^1$ значение R уменьшается. Это вполне объяснимо с позиций времени воздействия гидроабразивной струи на керамический образец: на начальный участок профиля реза это действие осуществляется практически в течение всего времени обработки, а на более удаленный участок — только часть этого времени.

Влияние скорости подачи гидроабразивной головки на геометрические характеристики профиля реза № 2 в заготовке из оксидной керамики при $P = 335$ МПа, $L = 0,5$ мм и $Q = 80$ г/мин показано на рис. 7. Видно, что при увеличении скорости подачи гидроабразивной головки уменьшаются значения l_1 , h_1 , l_2 и l_3 , но увеличивается h_2 с 0,37 до 0,72 мм. При этом значения R практически не изменяются. Установлено, что при увеличении s с 7,32 до 14,60 мм/мин в наибольшей степени уменьшаются l_1 (с 0,58 до 0,55 мм) и h_1 (с 1,74 до 1,38 мм). Характер выявленных зависимостей связали с объемом абразива, контактирующего с керамической заготовкой в определенный интервал времени. При увеличении этого объема повышаются значения всех геометрических характеристик профиля реза.

Анализ экспериментальных результатов позволяет утверждать, что гидроабразивное резание высокоплотной оксидной керамики обеспечивает достаточно высокую точность. Окончательно оценить перспективность приме-

нения операции гидроабразивного резания при изготовлении керамических изделий представляется возможным после анализа состояния и дефектности сформированных поверхностей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполненных исследований установлено, что при резании высокоплотной оксидной керамики формируется уникальный рельеф каждой поверхности, который отражает особенности перемещения гидроабразивной среды относительно этой поверхности. Рельеф поверхностей формируется в результате актов микрорезания и микроразрушения керамики, протекающих под действием высокочастотной ударной нагрузки со стороны абразивных частиц и кавитирующего потока. Разработанная модель керамической заготовки при гидроабразивной обработке позволила описать рельеф реза, оценить влияние технологических режимов этого процесса на его геометрические характеристики и отметить достаточно высокую точность резания. Определена роль расстояния от торца фокусирующего сопла до поверхности заготовки, скорости подачи гидроабразивной головки, давления гидроабразивной струи и расхода абразива на геометрические характеристики профиля реза. Полученные результаты указали на необходимость оптимизации технологических параметров гидроабразивного резания деталей из высокоплотной керамики.

* * *

Статья подготовлена при поддержке Минобрнауки России при выполнении научно-исследовательской работы в рамках государственного задания.

(Продолжение следует)

Библиографический список

1. **Бреннер, В. А.** Гидроструйные технологии в промышленности. Гидроабразивное резание / В. А. Бреннер, А. Б. Жабин, А. Е. Пушкарёв, М. М. Щеголевский. — М.: Изд. Московского государственного горного университета, 2003. — 279 с.
2. **Полянский, С. Н.** Технология и оборудование гидроабразивной резки / С. Н. Полянский, А. С. Нестеров // Вестник машиностроения. — 2004. — № 5. — С. 43–46.
3. **Тихомиров, Р. А.** Схемы микроразрушения материалов в зоне резания при их гидрообработке / Р. А. Тихомиров, Е. Н. Петухов, Д. В. Кравченко // Производственные технологии: матер. Междунар. науч.-техн. конф. ВлГУ. Владимир, 2000. — С. 68.

4. **Старков, В. К.** Повышение эксплуатационных характеристик изделий из керамических материалов методами механической и термической обработки / В. К. Старков, В. В. Кузин, В. Ф. Попов [и др.]. — М.: ВНИИТЭМР. Машиностроительные производства. Сер. Прогрессивные технологические процессы в машиностроении: обзорная информ. — 1989. — Вып. 4. — 62 с. ■

Получено 27.11.14

© С. Н. Григорьев, В. В. Кузин, С. Ю. Фёдоров,
К. В. Вепринцев, Н. Р. Портной, И. И. Сазанов,
2015 г.

Д. т. н. Б. Б. Зобнин, О. А. Горбенко (✉), С. А. Сорокин

ФГБОУ ВПО «Уральский государственный горный университет», г. Екатеринбург, Россия

УДК 004.14:621.763].004.822

ПРОЕКТИРОВАНИЕ ОНТОЛОГИИ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ТЕХНОГЕННЫХ ПЫЛЕЙ В НАНОКОМПОЗИТЫ

Рассмотрен онтологический подход к компьютерному моделированию технологии преобразования различных исходных материалов в композиционные наноматериалы. Такой подход позволяет избежать противоречий при определении типа иерархии классов, а также определить базовый словарь (тезаурус) для описания объектов предметной области.

Ключевые слова: компьютерное моделирование наноматериалов, интеграция информационных ресурсов, онтология, взаимодействие программных агентов.

Актуальность работы и основные проблемы

Цель работы — развитие онтологического подхода при компьютерном моделировании материалов и структур с заданными свойствами. При этом обеспечивается единое стандартизированное представление данных для всех приложений. Такое представление позволяет точно извлекать необходимую информацию и без проблем осуществлять ее интеграцию, поскольку бизнес-процессы и различные источники данных могут быть связаны друг с другом с помощью общей метамодели.

Одна из основных задач, стоящих перед разработчиками наноконструктивов, — получить программное обеспечение, которое позволит создавать реальные структурные модели материалов и сплавов для изучения их физических свойств. Разработка позволит исследовать свойства материалов в виртуальной среде еще до того, как они будут получены на практике. Она значительно упростит научные исследования в области материаловедения, а также найдет свое применение в реальном секторе экономики. Например, к техногенной пыли относится глиноземная пыль печей кальциниции гидроксида алюминия, которую можно использовать для получения композиционных наноматериалов конструкционного, инструментального и триботехнического назначения, а также в производстве вяжущих, цементов и огнеупорной продукции.

Большой интерес представляет возможность использования наноматериалов в составе композиционных материалов. Существует

ряд подходов к улучшению комплекса свойств и оптимизации состава композиционного материала, технологии его переработки и др. Использование высокодисперсных материалов в композициях теоретически обосновано, поскольку, обладая высоким энергетическим потенциалом и огромной удельной поверхностью, они способны изменять уровень взаимодействия на межфазной границе полимер – наполнитель, что дает весьма эффективный результат по регулированию комплекса свойств композиций. Основным препятствием использования высокодисперсных наносодержащих материалов как компонентов композиций является самопроизвольное стремление наноструктуры агрегироваться, выходя за границы наноразмерности, уже на этапе синтеза. Это снижает эффект действия добавки и их основных преимуществ перед традиционными и требует поиска эффективных путей предотвращения агрегации и агломерации наноматериалов, а также необходимости крайне сложного диспергирования их в полимерных композициях. Требуется разработать методические основы когнитивного моделирования порового пространства (моделирование структуры порового пространства дает возможность получить одновременно данные по распределению пор и связывающих их каналов).

В настоящее время накоплено достаточно много теоретических данных, аналитических зависимостей, характерных особенностей, полученных при изготовлении наноматериалов. Тем не менее очевидно, что всех этих знаний недостаточно для быстрого и эффективного реагирования на постоянно растущие запросы реального производства. Зачастую либо не существует методик анализа зависимостей параметров готовых изделий от технологических особенностей их изготовления и отклонений



О. А. Горбенко

E-mail: gorbenko.it@gmail.com

от устоявшегося технологического процесса, либо они не дают результата, соответствующего действительности. Из-за этого приходится при изготовлении нанокomпозитов под конкретные требования заказчика либо опираться на аналитические зависимости, либо изготавливать опытные партии. Однако изготовление опытных партий приводит к существенному увеличению срока поставки готовых изделий, и в ряде случаев это оказывается невозможным. Использование каких-либо аналитических зависимостей при решении этого вопроса может приводить к неожиданным результатам. При налаживании гибкого производства, адаптированного под конкретные требования заказчика, эти факторы должны быть полностью исключены.

Как известно, высокие целевые свойства нанокomпозитов достигаются путем формирования определенных структур из нанопорошков. Разработка и реализация таких способов являются собственно предметом технологических исследований в порошковых нанотехнологиях. В цепочке технологий синтез нанопорошков – формование – спекание конечный продукт, материал, оказывается весьма чувствителен ко всем этапам своей предыстории, начиная с параметра качества нанопорошков. Таким образом, высокие целевые свойства достигаются путем формирования определенных структур материалов из нанопорошков.

Свойства композиционных материалов определяются в значительной степени природой и дисперсностью наполнителя, формой частиц, их концентрацией, характером упаковки. В таких системах существенную роль играют коллоидно-химические характеристики межфазной поверхности, процессы взаимодействия частиц наполнителя друг с другом и с дисперсионной средой. Направленное регулирование коллоидно-химических свойств наполненных систем позволяет получать композиционные материалы с заданным комплексом эксплуатационных параметров. Сведения в сети Интернет по этому вопросу хаотично распределены по каталогам и электронным архивам, что затрудняет их поиск и использование.

Задача интеграции информационных ресурсов при компьютерном моделировании наноматериалов

Решение проблем интеграции информационных ресурсов осложнено большим многообразием используемых технологий и типов информационных ресурсов. В библиотечной среде применяются форматы семейства MARC, для описания образовательных ресурсов получил распространение стандарт

LearningObjectMetadatastandard (LOM). Большую популярность в последнее время приобретает стандарт DublinCore [1], претендующий на универсальную систему метаданных и ориентированный в основном на Интернет-пространство.

Долгое время не существовало подходящих решений для внедрения семантики в HTML-документы^{*1}. Хотя для описания метаданных в HTML-страницах в стандарте языка определен элемент meta, но его возможности не позволяют полноценно внедрить семантику в HTML-документ. Лишь в последнее время поисковые системы (например, Yandex и Google) заявили о начале поддержки использования в разметке HTML-страниц структурированной информации: микроформатов и стандарта RDF. Структура данных RDF-хранилища является структурой с иерархическими связями, поскольку в RDF-хранилище не только содержатся данные, но и формально описаны всевозможные отношения между данными и понятиями. Для построения поисковых запросов к RDF-данным комитетом W3C Консорциумом Всемирной паутины^{*2} предложен язык SPARQL. Извлеченные из различных информационных ресурсов RDF-данные не являются полностью пригодными для помещения их в RDF-репозиторий, поскольку они не всегда могут удовлетворять необходимым условиям синтаксической и семантической интероперабельности. Следует отдавать отчет в том, что в процессе приведения более сложного набора данных в более простой DublinCore будет неизбежно происходить потеря некоторых полезных, хотя и специфичных для данного стандарта, данных. Очевидно, что какой-либо единый стандарт метаданных не может удовлетворить все потребности и решить все возникающие задачи.

Главная идея, на которой основан процесс интеграции разнородных данных, заключается в приведении форматов метаданных информационных ресурсов к единому стандарту на базе DublinCore. Одним из наиболее перспективных подходов к повышению эффективности поиска и использования информации является построение онтологии предметной области, способствующей интеграции разнородных информационных ресурсов на концептуальном уровне. Под онтологией понимается структура в виде графа или сети, состоящая из набора концеп-

^{*1} HTML — Hyper Text Markup Language, язык разметки гипертекста. Стандартный язык описания страниц для использования во Всемирной сети.

^{*2} WorldWideWebConsortium, или W3C, — организация, разрабатывающая и внедряющая технологические стандарты для Всемирной паутины.

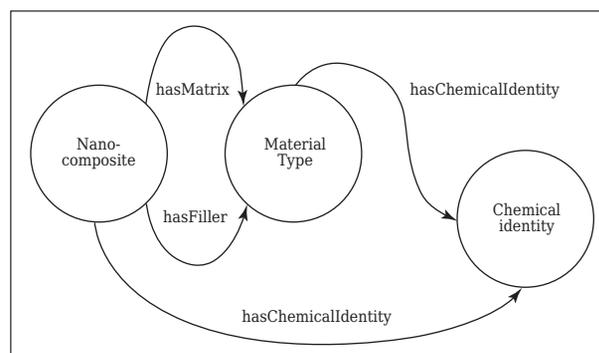
тов (классов), набора бинарных связей между концептами и набора экземпляров классов — записей, соответствующих классам или отношениям. Благодаря онтологии пользователь будет получать ресурсы, семантически релевантные запросам.

Использование онтологий, несмотря на довольно большие затраты на их составление, дает целый ряд преимуществ, таких как, например, структурированность и ясность в организации контента и интероперабельность^{*3}. Визуализация онтологии позволяет посетителю Web-ресурса видеть связь между различными материалами на нем и облегчает навигацию по portalу. Использование онтологии верхнего уровня в качестве основы для онтологии предметной области позволяет избежать противоречий при определении типа иерархии классов, а также определить базовый словарь (тезаурус) для описания объектов предметной области.

Для моделирования преобразования технологических пылей в нанокомпозиты предлагается модель представления знаний, являющаяся расширением существующей в когнитивном моделировании модели в виде знакового орграфа и основывающаяся на концептуальной модели представления знаний в виде поля знаний, используемой в инженерии знаний для создания интеллектуальных систем [2]. Поле знаний определяется тройкой (X, Y, M) , где X — входные данные задач, решаемых интеллектуальной системой; Y — выходные данные — результат решения задач; M — операциональная модель, на основании которой происходит преобразование X в Y . Операциональная модель $M = (K_d, K_f)$ включает понятийную систему K_d , отражающую понятийную структуру ситуации, и функциональную систему K_f , моделирующую законы и закономерности проблемной области, определяющие динамику развития ситуации.

При создании онтологии в области наноконпозиционных материалов в качестве языка представления выбран OWL (WebOntologyLanguage). Онтология OWL — это последовательность аксиом, фактов и ссылок на другие онтологии. В OWL отдельно выделяются три типа аксиом: задание эквивалентного класса, задание класса и задание класса с непересекающимися экстенционалами. Бинарное отношение предстает в виде свойства (см. рисунок). OWL рекомендован консорциумом Всемирной паутины для разработки онтологий, имеет строгий XML-синтаксис, а следовательно

^{*3} Интероперабельность — это способность системы взаимодействовать с другими системами без каких-либо ограничений доступа и реализации.



Задание бинарных отношений

но, способность определять настраиваемые схемы разметки. С использованием методологии METHONTOLOGY выполнена интеграция онтологии наноконпозитов в онтологию верхнего уровня с интеграцией онтологий: Периодическая Таблица (PeriodicTable) на языке OWL и онтология ChemAxiomPolyClass, описывающих основные классы полимерных материалов [3]. После того, как завершена концептуализация — создан тезаурус и заданы бинарные отношения — выполняется формализация с использованием редактора Protégé OWL, разработанного в Стэнфордском университете для построения онтологий и баз знаний. Непротиворечивость онтологии проверяется с использованием ризонера Pellet.

Для описания и изучения динамики функционирования технологического комплекса синтез нанопорошков - формование - спекание используется многоагентное моделирование [4]. Преимуществом многоагентного моделирования является возможность естественного описания сложных систем в терминах поведения компонент и их взаимодействий. Агентно-ориентированный подход позволяет подняться на новый уровень концептуализации и интеллектуализации современных информационно-коммуникационных систем. Для решения задач управления развитием сложных природных и технологических комплексов предложено использовать совместную обработку результатов натурных и вычислительных экспериментов. Наибольший вклад в получение синергетического эффекта вносят информационные процессы, реализующие межэлементные и межсистемные связи. Для оптимизации информационных процессов необходим комплекс универсальных моделей информационной инфраструктуры системы.

Информационные системы предоставляют пользователям качественно новые информационные услуги: прозрачный компетентный доступ к территориально распределенным ин-

формационным ресурсам; новые возможности в поиске, анализе, сортировке и группировке информации; новые возможности в распространении и обмене информационными ресурсами; компактные и удобные формы хранения информационных ресурсов [5].

В результате совместной обработки удастся обнаружить внутреннюю структуру исследуемого объекта и выявить его локальные свойства (фрактальные функции Вейерштрасса, мультифрактальные вероятностные меры канторовских рядов, сходство энергетического каскадного процесса со структурой мультифрактальных неоднородных канторовских рядов); определить признаки стационарного режима работы объекта; организовать накопление информации о нештатных и экстремальных ситуациях методами имитацион-

ного моделирования; использовать модели обработки информации, основанные на конкурирующих вычислительных технологиях, включающих как традиционные методы, так и нечеткую логику и искусственные нейронные сети (ИНС).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена мультиагентная технология информационной поддержки технологии преобразования различных исходных материалов в композиционные наноматериалы. В рамках этой технологии осуществляются интеграция и автоматизированная децентрализованная обработка распределенных информационных ресурсов на базе взаимодействия программных агентов, имеющих гибридную архитектуру.

Библиографический список

1. **ГОСТ Р 7.0.10–2010 (ИСО 15836:2003)**. Национальный стандарт Российской Федерации. Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Набор элементов метаданных «Дублинское ядро».

2. **Зобнин, Б. Б.** Проектирование подсистемы когнитивного моделирования / Б. Б. Зобнин, С. В. Ендияров // Актуальные проблемы современной науки, техники, образования : сб. науч. тр. конф. Т. 2. — Магнитогорск : МГТУ, 2011. — С. 14–16.

3. **Карпова, И.** Разработка онтологий в области наноконпозиционных материалов / И. Карпова, Е. Поряева, Г. Казаков, Э. Кольцова // Информационные ресурсы России. — 2012. — № 2. — С. 5–9.

4. **Зобнин, Б. Б.** Мультиагентные системы. Управление сложными технологическими комплексами / Б. Б. Зобнин, А. В. Вожегов. — [Б. М.] : Lambert Academic Publishing, 2014. — 148 с.

5. **Zobnin, B.** Expert system for sintering process control based on the information about solid-fuel flow composition / B. Zobnin, S. Yendiyarov, S. Petrushenko // Proceedings of Word Academy of Science, Engineering and Technology, France. — 2012. — Issue 68. — P. 861–868 (SCOPUS). ■

Получено 06.11.2014
© Б. Б. Зобнин, О. А. Горбенко, С. А. Сорокин,
2015 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

10th EUROPEAN CONFERENCE

ON INDUSTRIAL FURNACES & BOILERS

GAIA (PORTO) – HOTEL HOLIDAY INN PORTO GAIA – PORTUGAL – 7-10 APRIL 2015






10-я Европейская конференция по промышленным печам и бойлерам

7–10 апреля 2015 г. г. Вила-Нова-ди-Гая, Португалия

ОБЗОР ПАТЕНТОВ РФ НА ИЗОБРЕТЕНИЯ ПО ОГНЕУПОРАМ



СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОППАНТА (ВАРИАНТЫ) И СПОСОБ ГИДРАВЛИЧЕСКОГО РАЗРЫВА ПЛАСТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОЛУЧЕННОГО ПРОППАНТА (ВАРИАНТЫ)

Першикова Е. М., Усова З. Ю., Найдюкова С. А.

Патент RU 2507178
МПК C04B35/10, E21B43/267

1. Керамический проппант включает множество спеченных сферических гранул, изготавливается из сырьевой смеси, содержащей первый компонент, выбранный из оксида алюминия, источника оксида алюминия, второй компонент, являющийся источником бора, и третий компонент, выбранный из группы, состоящей из волластонитов, силикатов магния, оливинов, диоксида кремния, карбидов кремния, нитридов кремния, а также соединений кальция, калия, натрия, бария, магния, железа, цинка, лития, аммония в виде оксидов, хлоридов, нитридов, нитритов, карбидов, карбонатов, гидрокарбонатов, фторидов, флюоритов, сульфатов, фосфатов; а также доломитов, оксидов титана, карбидов кальция и их смесей. При этом массовое отношение оксид алюминия : оксид бора в проппанте в сухом состоянии приблизительно от 98 : 30 до 70 : 2, кажущаяся плотность проппанта 0,2–2,2 г/см³.

2. Керамический проппант по п. 1 отличается тем, что первый компонент выбран из группы: бокситы, каолиниты, глины, глиноземы, гидроксиды алюминия, алюмосодержащие металлургические шлаки, слюды, алюмосодержащие частицы отработанного катализатора для крекинга углеводородов, алюмосиликаты, хлориды алюминия, нитриды алюминия, сульфаты алюминия, фториды алюминия, йодиды алюминия, бромиды алюминия, бораты алюминия, алюмоборосиликаты, зольная пыль и их смеси.

3. Керамический проппант по п. 1 отличается тем, что второй компонент выбран из группы: борные кислоты, оксиды бора, гидратированные тетрабораты, безводные тетрабораты, нитриды бора, карбиды бора, колеманиты, бораты алюминия, бораты цинка, бораты кальция, бораты магния и их смеси.

4. Керамический проппант по п. 1 или 2 содержит один или несколько типов волокон, выбранных из органических волокон, неорганических волокон, волокон, полученных при переработке шлаков.

5. Керамический проппант по п. 1 или 2 дополнительно содержит покрытие из смолы.

6. Керамический проппант по п. 5 отличается тем, что смола выбрана из эпоксидной и фенолоформальдегидной смолы.

7. Керамический проппант по п. 6 отличается тем, что эпоксидная смола является изопропилидиндифенол-эпихлоргидридом.

8. Керамический проппант по п. 6 или 7 отличается тем, что смола нанесена в виде двух слоев и смола для наносимых слоев может быть одинаковой или различной.

9. Способ получения керамического проппанта по любому из пп. 1–8 включает стадии: смешивания одного или более материалов, выбранных из первого, второго и третьего компонентов, добавления от 5 до 25 мас. % воды в сырьевую смесь, перемешивания до образования гранул и последующего обжига гранул при 1300–1600 °С.

10. Способ по п. 9 отличается тем, что по меньшей мере один компонент в сырьевой смеси подвергается предварительному обжигу для частичной дегидратации материала.

11. Способ по п. 10 отличается тем, что перед предварительным обжигом по меньшей мере один компонент сырьевой смеси подвергается измельчению, способствующему дегидратации.

12. Способ по п. 9 или 10 отличается тем, что сырьевая смесь компонентов содержит связующий и диспергирующий агенты (один или более).

13. Способ по п. 9 или 10 отличается тем, что после перемешивания и образования гранул в смеситель с гранулами при продолжающемся вращении смеси добавляют полирующий агент, имеющий тот же состав, что и сырьевая смесь компонентов для получения гранул.

14. Способ по п. 9 или 10 отличается тем, что перед смешиванием и после предварительного обжига, если последний потребуется, по меньшей мере один компонент сырьевой смеси подвергается измельчению, так что по меньшей мере 90 мас. % этого компонента представлено частицами размером менее 44 мкм.

15. Способ гидравлического разрыва пласта включает закачивание жидкости в пласт при скорости и давлении, достаточных для разрыва пласта, причем жидкость содержит

проппант, имеющий состав, указанный в одном из п. 1–8.

Технический результат изобретения — снижение плотности проппанта и повышение его стойкости к разрушению.

Бюллетень «Изобретения. Полезные модели». — 2014. — № 5.*

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КВАРЦЕВОЙ КЕРАМИКИ С ПОВЫШЕННОЙ ИЗЛУЧАТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТЬЮ

Суздальцев Е. И., Харитонов Д. В., Русин М. Ю., Анашкина А. А., Миронова Е. В., Горелова Е. В.

Патент RU 2509068
МПК C04B35/14

Изобретение относится к производству керамических изделий радиотехнического назначения, работающих в условиях воздействия высокотемпературных газовых потоков. Технический результат изобретения — снижение водопоглощения и повышение прочности и коэффициента черноты изделий.

Способ получения кварцевой керамики с повышенной излучательной способностью включает приготовление водного шликера кварцевого стекла, введение в шликер добавки оксида хрома в количестве 0,5–2,0 %, формование заготовок методом водного шликерного литья в гипсовые формы, сушку заготовок и их обжиг при 1100–1300 °С. Способ отличается тем, что после обжига заготовки пропитывают метилфенилспиросилоксаном с последующей полимеризацией.

«Бюллетень». — 2014. — № 7.

ОГНЕУПОРНАЯ ПЛАСТИЧНАЯ МАССА

Кононова Т. Н., Гришпун Е. М., Гороховский А. М., Карпец Л. А.

Патент RU 2507179
МПК C04B35/18, C04B35/66

Изобретение относится к огнеупорной промышленности, а именно к огнеупорным пластичным массам, предназначенным для уплотнения зазора между футеровкой сталеразливочного ковша и обортовкой кожуха ковша и в стыках огнеупорной кладки тепловых агрегатов, ремонта и восстановления разрушенных участков огнеупорной кладки. Масса

* В дальнейшем приводится сокращенное название «Бюллетень».

обладает пониженной открытой пористостью, малой усадкой при эксплуатации и устойчивостью к воздействию низких температур.

Огнеупорная пластичная масса, содержащая алюмосиликатный наполнитель, огнеупорную глину, ПАВ и пластификатор, отличается тем, что дополнительно содержит смесь терморезактивной и термопластичной фенольных смол и этиленгликоля в следующем соотношении, мас. %: фенольная терморезактивная смола 49–53, фенольная термопластичная смола 30–33, этиленгликоль 17–21. Алюмосиликатный наполнитель имеет следующий фракционный состав, мас. %: фракции < 3,0 мм 43–48, фракции < 0,1 мм 52–57, при следующем соотношении компонентов, мас. %: смесь фенольных смол и этиленгликоля 8,0–10,0, ПАВ 0,7–1,5, пластификатор 2,0–4,0, огнеупорная глина 8,0–10,0, алюмосиликатный наполнитель — остальное.

«Бюллетень». — 2014. — № 5.

КЕРАМИЧЕСКАЯ КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЛЕГКОВЕСНОГО КИРПИЧА

Абдрахимова Е. С., Рошупкина И. Ю., Колпаков А. В., Абдрахимов В. З.

Патент RU 2508269
МПК C04B33/135

Изобретение относится к промышленности керамических материалов, преимущественно к составам масс для получения легковесного кирпича. Технический результат изобретения — повышение морозостойкости и снижение теплопроводности изделий. Сущность изобретения — получение из отходов производств сырья легковесного кирпича и повышение его качества.

Керамическая композиция для изготовления легковесного кирпича, включающая золошлаковый материал, отличается тем, что дополнительно содержит межсланцевую глину следующего состава, мас. %: SiO₂ 41,3, Al₂O₃ 14,4, Fe₂O 36,8, CaO 9,2, MgO 2,5, R₂O 4,1; Δ_{тпрк} 20,2. Состав композиции, мас. %: межсланцевая глина 50–70, золошлаковый материал 30–50.

«Бюллетень». — 2014. — № 6.

Обзор подготовлен редакцией журнала «Новые огнеупоры»

УДК 666.1/89.061.4

20-я международная

МЕТАЛЛ ЭКСПО

промышленная выставка

2014

В Москве 11-14 ноября 2014 г. состоялась 20-я юбилейная международная промышленная выставка «Металл-Экспо'2014», участие в которой приняли свыше 650 компаний из 35 стран мира. Экспозиции посетили около 30 тыс. потребителей черных и цветных металлов из стройиндустрии, машиностроения, топливно-энергетического комплекса, транспортных и логистических компаний, металлотрейдеров, научных работников, студентов технических вузов.

ТЕМАТИКА ВЫСТАВКИ

— Черные металлы: производство продукции черной

— Цветные металлы: производство продукции цветной металлургии (сырье, вторичные металлы, полуфабрикаты, прокат, профили)

— Продукция высоких переделов: лист с покрытием, гнутые профили, металлоконструкции и др.

— Металлургмаш: оборудование и технологии для металлургической и горнодобывающей промышленности

— Сбор и переработка ломов черных и цветных металлов. Транспорт и логистика

— Складские комплексы и сервисные металлоцентры в металлургии и металлоторговле

— Оборудование и технологии для сервисных металлоцентров

— Листо- и сортообработка: резка, профилирование, гибка, сварка

— Сварочные материалы, оборудование и технологии

— **Огнеупоры, техническая керамика для металлургии и литейного производства**

— СМИ, IT-технологии, интернет-коммерция, автоматизация производственных и биз-

нес-процессов для металлургии и металлопереработки

— Фундаментальные и прикладные научные разработки в области черной и цветной металлургии и нанотехнологий

— Экология в металлургии, охрана труда и техника безопасности

— Финансы, инвестиции, страхование, лизинг

В 2014 г. масштабный выставочно-конгрессный форум собрал ведущие металлургические компании, трубные и метизные заводы, предприятия по обработке цветных металлов, производителей алюминиевого проката и сплавов, строителей, машиностроителей, нефтяников, газовиков, представителей других отраслей промышленности. На «Металл-Экспо'2014» было представлено все многообразие продукции черной и цветной металлургии, современного оборудования и технологий. 20 специализированных салонов по основным сегментам черной и цветной металлургии были усилены выставкой металлопродукции и металлоконструкций для строительной отрасли «МеталлСтройФорум'2014», демонстрацией оборудования и технологий для металлургии и металлообработки





«МеталлургМаш'2014» и экспозицией транспортных и логистических услуг для предприятий ГК «МеталлТрансЛогистик'2014».

Число иностранных участников в 2014 г. выросло до 320, увеличилось количество экспонентов из таких стран, как Индия, Турция, Испания, Италия и Казахстан. Лидировали по количеству компаний-участников Германия (62), Китай (60), Италия (55), Украина (18) и Финляндия (14). На площадке «Металл-Экспо'2014» работали национальные стенды Испании, Финляндии, Германии, Китая, Казахстана. Иностранные участники «Металл-Экспо'2014» высоко оценивают потенциал российского рынка, считают его растущим и одним из наиболее перспективных в мире. «Российский рынок — один из важнейших для нас. Мы здесь присутствовали, присутствуем сейчас и будем присутствовать как можно больше», — заявил на «Металл-Экспо'2014» Эмануэле Брусини,

исполнительный вице-президент итальянской компании «Danieli», одного из ведущих строителей металлургических заводов в мире. В обозримом будущем российская металлургическая отрасль, по его мнению, будет устойчиво развиваться и повышать качество продукции, что создает высокий спрос на машиностроительную продукцию. Несмотря на санкции, были широко представлены европейские компании, среди которых выделялись ведущие металлургические и машиностроительные концерны: «SMS Group», «Danieli», «GMH-Holding», «ThyssenKrupp Mannex», «Olimpia80», «Voestalpine» и др. Уже не первый год присутствовал на «Металл-Экспо» и крупнейший мировой производитель стали «ArcelorMittal». На выставке прошла презентация объединения SSAB и «Ruukki». В этом году оргкомитет «Металл-Экспо» учредил специальные награды для зарубежных компаний, которые за последние годы внес-



ли большой вклад в развитие научно-технического и экономического сотрудничества с предприятиями и организациями Российской Федерации.

За 20 лет «Металл-Экспо» стала одной из площадок выработки консолидированной позиции металлургической отрасли. Обширная конгрессная часть выставки состояла из более 50 различных мероприятий в формате производитель – дилер и производитель – потребитель. Минпромторг России провел совещание координационного совета по развитию металлургического комплекса, участие в котором приняли руководители металлургических компаний, отраслевых объединений и институтов. Также прошло заседание рабочей группы по реализации Межотраслевой программы работ по освоению новых видов и улучшению качества металлопродукции для автомобилестроения на период до 2015 г. Многие компании приняли участие в таких мероприятиях осенней Недели металлов, как «Российский рынок металлов», «Цинк — защита от коррозии», «Металлургия и грузоперевозки», «Современные технологии в области производства и обработки цветных металлов» и во многих других семинарах, круглых столах и презентациях по всем сегментам металлургического бизнеса.

В этом году решением оргкомитета «Металл-Экспо» главным событием 2014 г. в металлургии России были признаны три проекта:

— ввод в эксплуатацию электрометаллургического завода «Северсталь» – Сортовой завод Балаково (Северсталь);

— осуществление первого этапа проекта «Прокатный комплекс» по производству алюминиевого листового проката (Каменск-Уральский металлургический завод);

— реализация инвестиционного проекта «Комплекс непрерывного стана FQM» на Северском трубном заводе (ТМК).

Свою продукцию на выставке «Металл-Экспо 2014» представили предприятия, занимающиеся производством огнеупорного сырья, огнеупорных, теплоизоляционных, волокнистых изделий, связующих, а также разработкой оборудования для огнеупорной отрасли. Среди них: ООО «Поликор», Богдановичское ОАО «Огнеупоры», ТОО «Завод Казогнеупор», ОАО «Сухоложский огнеупорный завод», ООО «Морган Термал Керамикс Сухой Лог», ООО «Изомат», ООО РТПК, ООО «Волокнистые огнеупоры», ООО «Промат», ЗАО «Вулкан-ТМ», «Айрих Густав Машиненфабрик», ООО РХИ.

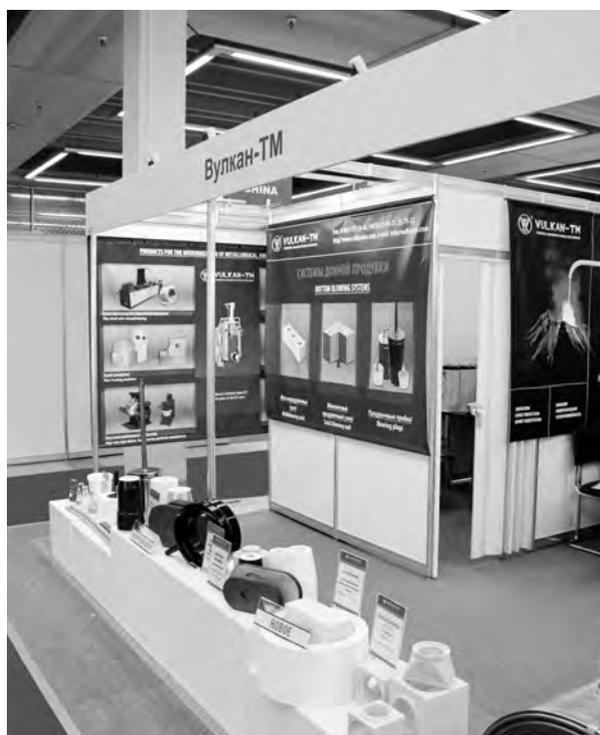
• **Богдановичское ОАО «Огнеупоры»** представило на стенде основные виды формованных изделий, выпускаемых предприятием: шамотные ША, ШБ, ШАК, ШАГ; огнеупорные и высокоогнеупорные для вращающихся печей ШЦУ, МКРЦ, МЛЦ, муллитокремнеземистые МКРВЦ, МКРВБ-60; для сифонной разливки стали ШС-28, ШС-32, ШСПС; для стопорной разливки стали ШСП-32, ШСП-34, ШСП-35,





МКРСР, ШСТ-32, ШСТ-35; муллитокорундовые на основе бокситов МКБК-75, МКБКС-75, МКБСТ-75, МКБГТ-75; алюмосиликатные для футеровки сталеразливочных ковшей ШКУ-32, ШКУ-37, МКРКУ-45, ШКУ-39, ШКУ-42, МКРКП-45, МКРКУ-60; шамотные для кладки доменных печей ШПД-39, ШПД-41, ШПД-43, для чугуновозных ковшей ШЧУ-30, ШЧУ-37, ШЧА-40, ШЧА-50; алюмосиликатные для агрегатов по производству кокса ШК-28, ШК-35, ШК-37, ШК-39, ШК-41; муллитокремнеземистые для нефтехимической промышленности МКРНП, фасонные ИФМК; огнеупорные и высокоогнеупорные для кладки воздухонагревателей и воздухопроводов горячего дутья доменных печей ШВ-28, ШВ-37, ШВ-42, ШВ1-37, МКВ-72; корундовые и высокоглиноземистые МЛС-62, МЛСТ-62, МКСТ-80, для шиберных затворов сталеразливочных ковшей

МКС-72, МКРГ-45, МКРС-45, МКС-90, МКСК-90, МКС-80, МКСК-80; корундоуглеродистые стопоры-моноблоки КУСМ, стаканы-дозаторы КУСД-80, в том числе с приводом аргона для промежуточных ковшей КГ-75/85А. Были представлены также неформованные огнеупоры. Богдановичское ОАО «Огнеупоры» является единственным представителем фирмы «VELCO GmbH» в России. Фирма, специализирующаяся на поставке эксклюзивного оборудования, на выставке представила инновационные торкрет-установки для ремонта огнеупорной футеровки, а также свою новую разработку — систему GUMMIX®, позволяющую улучшать процесс увлажнения торкрет-смеси, что препятствует проникновению пыли и отскоку раствора. GUMMIX® — это более дешевая альтернатива таким дорогостоящим технологиям, как, например, шоткретинг.





• **ТОО «Завод Казогнеупор»** — единственное в Казахстане предприятие, которое выпускает широкий диапазон огнеупорной продукции на основе собственного корунда и шамота. На выставке были представлены муллитокорундовые изделия на фосфатной связке по СТ ТОО 41088917-08–2008, муллитокремнеземистые, муллитовые, муллитокорундовые и корундовые по ГОСТ 24704–94, а также целый ряд неформованных огнеупоров.

• **ОАО «Поликор»** представило: корундовые и корундоцирконовые тигли для плавки жаропрочных металлов; огнеупоры для строительства реакторов синтеза технического углерода; муллитокорундовые и корундовые изделия для кладки тепловых агрегатов; вакуум-плотную корундовую керамику ВК-100-2 для изолирующих элементов электронных при-

боров, ионизационных камер и т. д., для крепления нагревательных элементов с температурой службы до 1750 °С.

• **ООО «Морган Термал Керамикс Сухой Лог»** представило на стенде новую продукцию — огнеупорную бетонную легковесную смесь БОССЛ-130 по СТО 05802307-3-006–2014. Ее состав: Al_2O_3 35 %, SiO_2 53 %, CaO 9 %, Fe_2O_3 3 %. Предел прочности при сжатии бетона на 7-е сутки 10 МПа, массовая доля влаги 2 %, кажущаяся плотность при 105 °С $\leq 1,44$ г/см³, при 1000 °С $\leq 1,3$ г/см³, огнеупорность 1650 °С, количество воды затворения (20 ± 5) %.

• **ООО «Изомат»** представило на стенде: Insulfrax Blok — продукт, полученный из комбинации минерального волокна и волокна Insulfrax со специально подобранными свя-





зующими; одеяло Isofrac — новое волокно с уникальным запатентованным силикатно-магниевым составом; Silplate — новую систему изоляционных структурных плит, изготовленных из огнеупорных керамических волокон Fiberfrac®; пеноизоляцию Foamfrac — монолитную систему, разработанную компанией «Unifrac». Температура применения Unsulfrac Blok 1230 °С, область применения — нефтеперерабатывающая промышленность, металлургия, энергетика, производство керамики. Температура применения одеяла Isofrac 1260 °С, область применения — высокотемпературные печи и футеровки, внутренняя обшивка дверей и заслонок в высокотемпературном оборудовании. Температура применения Silplate 1108–1308 °С, область применения — сталеразливочные и чугуновозные ковши, миксеровозы, желоба доменных печей, футеровка промежуточных ковшей, электродуговые печи. Температура применения пеноизоляции Foamfrac 1740–1760 °С, область применения — футеровка печей, газоходов, дымовых труб, ремонт печных огнеупоров, теплоизоляция вагонеток туннельных печей, стен котельных труб.

Целый ряд предприятий и компаний награждены золотыми и серебряными медалями выставки «Металл-Экспо'2014» за разработку и внедрение в эксплуатацию оборудования и технологий, отвечающих современному техни-



ческому уровню, за освоение новых видов продукции. Кадровое обеспечение и потенциал становятся все важнее, поэтому выставка «Металл-Экспо'2014» способствовала привлечению молодежи в реальный сектор промышленности, организовав слет студентов и аспирантов профильных вузов «Будущее закладывается сегодня», в ходе которого молодым ученым были присуждены денежные гранты. Были подведены итоги конкурсов на лучшие решения применения стали и алюминия в строительстве, на лучшую видеопродукцию «Metal-Vision'2014», на лучший сайт в индустрии и на лучшее корпоративное СМИ. Таким образом, выставка «Металл-Экспо'2014» дала возможность привлечь новый научно-промышленный потенциал в российскую промышленность. В связи с 20-летним юбилеем за многолетнее сотрудничество и вклад в развитие выставки было вручено более 300 медалей руководителям и ведущим специалистам из разных компаний.

В этом году в связи с юбилейным годом проведения выставки, а также в связи с непростой международной обстановкой, в том числе антироссийскими санкциями, оргкомитет выставки учредил специальные награды для зарубежных компаний, которые за последние годы внесли большой вклад в развитие научно-технического и экономического сотрудничества с предприятиями и организациями Российской Федерации. На церемонии закрытия выставки золотыми и серебряными медалями были награждены порядка 50 зарубежных компаний.

Кроме того, на церемонии закрытия выставки «Металл-Экспо'2014» были отмечены компании, чьи стенды и организация работы на них особенно выделялись среди других участников выставки. Они были награждены кубками, изготовленными специально для этого события мастерами знаменитого Каслинского завода.

Получено 10.12.14
© Т. П. Кошкина, 2015 г.

ABSTRACTS

UDC 666.762.1.002.68

Ceramic material's phase composition investigation on base of aluminum-containing wastes of nonferrous, chemical and petrochemical industry

Abdrakhimov V. Z., Abdrakhimova E. S. // *New Refractories*. — 2015. — No 1. — P. 3–9.

The using of aluminum-containing wastes with more than 50 % of Al_2O_3 in the ceramic mixes gives rise to both $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and mullite formation which improve physical, mechanical, and chemical properties of the refractory products. When using the alumina-containing wastes with less than 30 % of Al_2O_3 the mullite development is provided, but without $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ formation. The cristobalite which affects adversely the physical and chemical properties of composite ceramic products doesn't form when using the alumina-containing wastes with elevated alkali contents ($R_2\text{O} > 11\%$). Ill. 3. Ref. 22. Tab. 1.

Key words: ceramic materials, alumina-containing wastes, phase composition, diffraction pattern, corundum, mullite, cristobalite, diopside, monticellite, anorthite, chrome oxide, quartz, liquid phase.

UDC 666.76.017:620.22

The forming of aluminum-oxide ceramics precursors by means of alumina alloy D16 chemical dispersion

Badaev F. Z., Tarasovskii V. P., Novoselov R. A., Khairi A. Kh., Reznichenko A. V. // *New Refractories*. — 2015. — No 1. — P. 10–13.

The highly dispersed aluminum hydroxide powder was obtained by chemical interaction of aluminum alloy D16 with sodium hydroxide water solution. The X-Ray phase analysis determined that the obtained powder consisted of three aluminum hydroxide modifications: gibbsite, boehmite and bayerite. Laser diffraction method indicated that the particles of aluminum hydroxide suspension had the wide bimodal distribution over the size of 0,4–190 micron. The obtained powder is the precursor for alumina ceramics production. Ill. 4. Ref. 4.

Key words: aluminum-oxide ceramics, alumina alloys, aluminum hydroxide, aluminum oxide, sodium hydroxide water solution.

UDC 666.76.022.68:666.364

Application of refractory scrap for flux production

Konovalova O. A., Zagorodnov V. Yu., Karimov S. M., Amelin A. V., Koverzin A. M. // *New Refractories*. — 2015. — No 1. — P. 14–16.

The fabrication technique for flux production is developed with the using of refractory scrap. After the preliminary grinding of both the refractory scrap and magnesium filler the pressed compacts were formed according to the medium-dry vibration molding technique. The binder was the mixture of magnesia and silicate hydraulic binders. The compacted flux was tested in course of converter operation at the metallurgical site of the Incorporated West Siberian Metallurgical Complex «EVRAZ ZSMK». The positive test certificates were obtained. Ref. 3. Tab. 2.

Key words: refractory scrap, flux, filler, binder, vibration compacting technique, compact.

UDC 666.762.2:666.3.022.66

Investigations on the materials creation on base of HCBS and fused quartz. Part II. Quartz casting pit refractories

Pivinskii Yu. E. // *New Refractories*. — 2015. — No 1. — P. 17–23.

The comparative study is given in the article for the production and application practice of both JSC «Dinur» quartz continuous casting machines refractories and the similar corundum-graphite refractories manufactured in Russian Federation at imported equipment according to foreign technologies. In spite of numerous expectations the real 45-years continuous development of quartz refractory application technology showed their high viability. The high technical and economic efficiency of their production and application has been achieved owing to both the HCBS and ceramic concrete technology implications together with the usage of unparalleled rotational molding method, firstly widely put into effect in the large industrial scale. Ill. 4. Ref. 16.

Key words: fused quartz, quartz casting pit refractories, continuous casting machine, corundum-graphite refractories, rotational molding, HCBS, ceramic concretes.

UDC 666.762.11+666.762.5+666.762.852+666.762.81]001.5 Preparation and properties of low-carbon $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiC-C}$ composite refractories containing $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ ceramic phase

Ma Beiyue, Li Ying, Zhu Qiang, Liu Guoqiang, Yu Jingkun // *New Refractories*. — 2015. — No 1. — P. 24–31.

Low-carbon alumina-zirconia-silicon carbide-carbon composite refractories $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiC-C}$ (AZSC refractories) which contain lanthanum hexaaluminate ($\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$) ceramic phase were prepared by the in-situ reaction sintering process. Effects of raw materials ratio, sintering temperature and La_2O_3 addition on the phase composition, microstructure, shrinkage ratio, apparent porosity, bulk density and cold crushing strength of the AZSC refractories were investigated. The AZSC refractories with good properties could be prepared at 1723 and 1773 K for 3h. During the sintering process, $t\text{-ZrO}_2$, $c\text{-ZrO}_2$ and $\beta\text{-SiC}$ formed due to an in-situ reaction between ZrSiO_4 and C. La_2O_3 reacted with Al_2O_3 to produce $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$, which was platelike and formed on the Al_2O_3 matrix. The enhancement of properties were attributed to the formations of $t\text{-ZrO}_2$, $c\text{-ZrO}_2$, $\beta\text{-SiC}$ and $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ in the AZSC refractories. Ill. 7. Ref. 21. Tab. 2.

Key words: composite refractories, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiC-C}$, AZSC refractories, La_2O_3 , reaction sintering, ceramic phase $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$.

UDC 666.974.2:666.762.11]-486.001.5

The heat-resistant corundum concrete reinforced by aluminum oxide fibers synthesized in the matrix while burning. Part V. Basic technology for corundum concrete reinforcing and its physical and mechanical properties studying

Sokov V. N., Sokova S. D., Sokov V. V. // *New Refractories*. — 2015. — No 1. — P. 32, 33.

It was found out that the conventional methods were not suitable for the introducing of existing discontinuous fibers

into the concrete composition. The new special method to uniformly reinforce the concrete mixture was developed. It was established that the main processes taking place in course of reinforced concrete structure formation are the cement rock constituent's dehydration and the synthesis of the initial fibers into the corundum ones. The processes terminate at 1500–1600 °C. Ill. 2. Ref. 3. Tab. 1.

Key words: heat-resistant corundum concrete, concrete reinforcing, fiber, vibratory plate, thermo-gram.

UDC 621.039.542.33:666.762.11-492.2

Spark-plasma sintering of high-strength compounds on the corundum powder surface

Gurin V. N., Grin' Yu., Kostmann S., Meyer K., Derkachenko L. I. // *New Refractories*. — 2015. — No 1. — P. 35–38.

By means of spark-plasma sintering the high-strength substances boron suboxide and boroaluminate were obtained. The boroaluminate is a glassy substance which is not studied sufficiently. This substance forms as a result of the reaction between compacted sintered Al_2O_3 powder and the coating consisting of B and B_2O_3 powder mixtures. The data are given on both the micro-hardness and chemical analysis taken at different points of agglomerated samples. Ill. 6. Ref. 3.

Key words: spark-plasma sintering, ceramic coatings, corundum base, intermediate boroaluminate layer, diffusion zone, boron-contained layer.

UDC 666.762.852+661.685].001.5

The outlook on the creation of materials in the SiC– Me^d Si₂ system

Ordan'yan S. S., Vikhman S. V., Nesmelov D. D. // *New Refractories*. — 2015. — No 1. — P. 39–41.

The results of the phase equilibrium's experimental studies are considered in the article for the Si–C– Me^d ternary system where Me^d was substituted by W, Ta, Mo, Nb, Hf, or V. The information on the SiC– Me^d Si₂ section structure was generalized, it was noticed that all sections were quasi-binary and eutectic. The correlation was established both between eutectic temperature in SiC– Me^d Si₂ systems and Me^d Si₂ melting temperature, and between Me^d Si₂ content in the eutectic and Me^d Si₂ melting temperature. The equations are offered which describe this correlation. Ill. 2. Ref. 18.

Key words: oxygen-free hard-melting compounds, silicon carbide, molybdenum disilicide, tungsten disilicide, high-temperature materials, ceramics, eutectic, quasi-binary section.

UDC 666.266.6.001.5

The investigation of lithium-aluminum-silica glass crystallization within 825–875 °C

Suzdal'tsev E. I., Ermolaev A. S. // *New Refractories*. — 2015. — No 1. — P. 42–45.

The investigating results for lithium-aluminum-silica glass crystallization within 825–875 °C are given in the article. Ill. 6. Ref. 5.

Key words: glass ceramics, crystallization, lithium-aluminum-silica glass, X-Ray diffraction analysis.

UDC 666.3-127:637.635.66

Porous ceramics on base of calcium pyrophosphate

Safronova T. V., Putlyaev V. I., Philippov Ya. Yu., Larionov D. S., Evdokimov P. V., Averina A. E., Klimashina E. S., Ivanov V. K. // *New Refractories*. — 2015. — No 1. — P. 46–51.

The porous ceramics which phase composition includes mostly calcium β -pyrophosphate β - $Ca_2P_2O_7$ was obtained out of powder mixtures contained synthetic calcium α -pyrophosphate α - $Ca_2P_2O_7$ and from 2,5 to 40 mass percent of ground 1-aqueous sodium dihydrogen-phosphate. The ceramics agglomerates according to the liquid-phase sintering mechanism owing to the melt forming in the Na_2O – CaO – P_2O_5 system. The ceramics microstructure after the burning within 800–1000 °C permits to consider sodium polyphosphate not only as a component promoting the liquid-phase sintering process, but also as inorganic pore-former agent. Ill. 3. Ref. 16. Tab. 2.

Key words: porous ceramics, calcium pyrophosphate, sodium dihydrogen-phosphate, sodium polyphosphate, inorganic pore-former agent.

UDC 621.924.93:666.3

The model of crown profile forming in course of high-density ceramics hydro-abrasive machining

Grigoriev S. N., Kuzin V. V., Fedorov S. Yu., Vepintsev K. V., Portnoi N. R., Sazanov I. I. // *New Refractories*. — 2015. — No 1. — P. 51–56.

The operational characteristics of high-density ceramics hydro-abrasive machining are investigated in the article. The ceramic workpiece model for hydro-abrasive treatment was developed which allowed to describe the crown profile and to estimate the influence of hydro-abrasive operational conditions on its geometrical characteristics. As a result the sufficiently high cutting accuracy was obtained. Ill. 7. Ref. 4.

Key words: high-dense ceramics, hydro-abrasive treatment, cutting profile geometrical characteristics.

UDC 004.14:621.763].004.822

Ontological approach to the transformation of the technology-related dust into the nanocomposites

Zobnin B. B., Gorbenco O. A., Sorokin S. A. // *New Refractories*. — 2015. — No 1. — P. 57–60.

The ontological approach to the computer simulating of the technology for the transformation of the various initial materials into the composite nanomaterials is regarded in the article. This approach allows to avoid contradictions when both defining the class hierarchy type and fixing the basic dictionary thesaurus for describing the object domain. Ill. 1. Ref. 5.

Key words: nanomaterials computer simulating, data resources integration, ontology, software agent's interaction.

МОСКВА, ВДНХ, ПАВИЛЬОНЫ 69, 75

10-13 **НОЯБРЯ** 2015



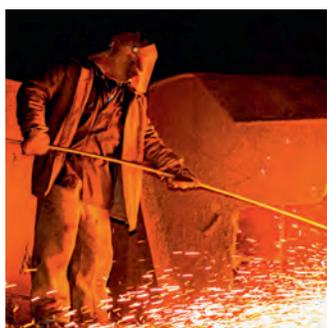
МЕТАЛЛ ЭКСПО'2015





21-я

Международная
промышленная
выставка



«Металл-Экспо'2015» – это диалог между производителями и потребителями металлургической продукции и эффективный канал продвижения современных технологий в металлургическую промышленность

ОРГКОМИТЕТ ВЫСТАВКИ:
тел./факс +7 (495) 734-99-66

WWW.METAL-EXPO.RU



Металлопродукция и металлоконструкции
для строительной отрасли
МеталлСтройФорум'2015



Оборудование и технологии
для металлургии и металлообработки
МеталлургМаш'2015



Транспортные и логистические
услуги для предприятий ГК
МеталлТрансЛогистик'2015



Генеральный информационный партнер:
специализированный журнал «МЕТАЛЛОСНАБЖЕНИЕ и СБЫТ»



