



Н О В Ы Е

ISSN 1683-4518

# ОГНЕУПОРЫ

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ

- ▲ Огнеупоры в тепловых агрегатах
- ▲ Сырьевые материалы
- ▲ Научные исследования и разработки
- ▲ Качество и сертификация
- ▲ Изобретения

8

АВГУСТ 2016



**МАГНЕЗИТ**  
вместе создавать

6–7 АПРЕЛЯ  
2017 ГОДА

МОСКВА. НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСИТ»

ИНФОРМАЦИОННАЯ ПОДДЕРЖКА – ЖУРНАЛ  
«НОВЫЕ ОГНЕУПОРЫ»

# МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ОГНЕУПОРЩИКОВ И МЕТАЛЛУРГОВ

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

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

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

БЕЛЕНЬКИЙ А. М.	ЛЕБЕДЕВ Ю. Н.	ФИЛОНОВ М. Р.
БЕЛЯКОВ А. В.	ЛУКИН Е. С.	ФОМИЧЕВ М. С.
ВЕРЕЩАГИН В. И.	МОЖЖЕРИН В. А.	ШЕВЧИК А. П.
ВИСЛОГУЗОВА Э. А.	ОДЕГОВ С. Ю.	ШЕШУКОВ О. Ю.
ВОРОНИНА О. Б.	ПЕРЕПЕЛИЦЫН В. А.	ШУБИН В. И.
ГОРБАНЕНКО В. М.	ПИВИНСКИЙ Ю. Е.	ЮРКОВ А. В.
ГОРОХОВСКИЙ А. В.	ПЫРИКОВ А. Н.	
ГОРОХОВСКИЙ А. М.	СМИРНОВ Л. А.	ANEZIRIS CHRISTOS G. (ГЕРМАНИЯ)
ГРИШПУН Е. М.	СОКОВ В. Н.	GARTEN VICTORIA (ГЕРМАНИЯ)
ДАВЫДОВ С. Я.	СОКОЛОВ В. А.	MARTYNENKO VALERY (УКРАИНА)
ДОРОГАНОВ В. А.	СОСКОВЕЦ О. Н.	SEMCHENKO GALINA (УКРАИНА)
КАЛЕНДА А. В.	СТОЛИН А. М.	STONYS RIMVYDAS (ЛИТВА)
КРАСОВИЦКИЙ Ю. В.	СУВОРОВ С. А.	WOHRMEYER CHRISTOPH (ГЕРМАНИЯ)
КУЗНЕЦОВ Д. В.	СУЗДАЛЬЦЕВ Е. И.	
КУРУНОВ И. Ф.	ТАРАСОВСКИЙ В. П.	

Научные редакторы *Г. Г. Гаерик, А. Н. Синицына*  
Художник-дизайнер *Т. П. Кошкина*  
Компьютерная верстка *Т. П. Кошкиной*  
Корректор *Ю. И. Королёва*

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

Адрес редакции:  
119049, Москва, Ленинский проспект, д. 4 (п/я № 217)  
Тел.: (495) 955-01-83, (495) 955-01-82  
E-mail: [ogneupor@imet.ru](mailto:ogneupor@imet.ru), [ognemet@misis.ru](mailto:ognemet@misis.ru)



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

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

**Журнал включен в перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК России для публикации основных научных результатов диссертаций на соискание ученых степеней кандидата и доктора наук, в Реферативный журнал и Базы данных ВИНТИ РАН, в каталог российских электронных периодических изданий. Журнал входит также в систему РИНЦ, а его переводная версия (Refractories and Industrial Ceramics) — в 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 16.08.16. Формат 60x84 1/8.  
Бумага мелованная.  
Цифровая печать. Усл. печ. л. 9,00.  
Заказ

## ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

**Баранова Т. Ф., Валиахметов С. А., Гоголев Г. В., Шункина Н. И., Варфоломеев М. С., Щербакова Г. И., Вартанян Г. А.** Опыт использования бескремнеземного связующего АЛЮМОКС в технологии изготовления комбинированных керамических форм по выплавляемым моделям для литья жаропрочных сплавов направленной кристаллизацией.....3

## СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

**Кашчев И. Д., Земляной К. Г., Устьянцев В. М.** Влияние вида углерода на свойства неформованных огнеупорных материалов. Часть 1. Исследование структуры и свойств углеродсодержащих материалов.....10

## НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

**Перепелицын В. А., Капустин Ф. Л., Земляной К. Г., Остряков Л. В., Яковлева Л. П., Марясов И. Г., Михайловская Л. М.** Генезис трещин в огнеупорах.....23

**Бажин П. М., Столин А. М., Чижиков А. П., Алымов М. И., Кузнецов Д. В.** Структура, свойства и применение защитных металлокерамических покрытий, полученных электроискровым легированием и электродуговой наплавкой.....31

**Соков В. Н., Сокова С. Д., Соков В. В.** Бесклинкерное комплексное вяжущее из отходов огнеупоров и изделия на его основе.....37

**Слюсарь О. А., Дороганов В. А., Уваров В. М.** К вопросу о разжижении глинистых суспензий.....40

**Горшков Н. В., Гоффман В. Г., Хорюков А. С., Севрюгин А. В., Бурмистров И. Н., Гороховский А. В.** Высокотемпературная техническая керамика на основе сложных титанатов, имеющих структуру голландита.....43

**Фэн Д., Ло С., Цзан Ц., Се Ч., Хань П.** Влияние добавки  $Al_2O_3 + 4SiO_2$  на спекание и термостойкость керамики на основе MgO.....48

**Киико В. С., Вайспайр В. Я.** Технологические особенности получения и свойства керамических изделий из смеси низко- и высокообожженного порошков BeO.....55

**Кузин В. В., Фёдоров М. Ю.** Трансформация напряженного состояния поверхностного слоя нитридной керамики при изменении толщины TiC-покрытия. Вариант нагружения — сосредоточенная силовая нагрузка.....59

## КАЧЕСТВО И СЕРТИФИКАЦИЯ

**Кугушев В. И.** Экспресс-метод дефектоскопии ковшей средних размеров и тиглей больших размеров.....66

## ИЗОБРЕТЕНИЯ

Обзор патентов РФ на изобретения по огнеупорам.....70

**Abstracts**.....71

## REFRACTORIES IN THE HEAT UNITS

**Baranova T. F., Valiakhmetov S. A., Gogolev G. V., Shunkina N. I., Varfolomeev M. S., Shcherbakova G. I., Vartanyan G. A.** The experience of the silicon-free ALUMOKS binding using in the processing technique of the combined ceramic investment molds for the heat-resistant alloys directed crystallization casting.....3

## RAW MATERIALS

**Kashcheev I. D., Zemlyanoi K. G., Ustyantsev V. M.** The carbon action on the non-shaped refractory materials properties. Part I. The investigation of the carbon-containing materials structure and properties.....10

## SCIENTIFIC RESEARCH AND DEVELOPMENT

**Perepelitsyn V. A., Kapustin F. L., Zemlyanoi K. G., Ostryakov L. V., Yakovleva L. P., Maryasev I. G., Mikhailovskaya L. M.** The genesis of cracks in the refractories.....23

**Bazhin P. M., Stolin A. M., Chizhikov A. P., Alymov M. I., Kuznetsov D. V.** The structure and properties of the protective metal-ceramic coating derived by means of both electrospark doping and arc surfacing.....31

**Sokov V. N., Sokova S. D., Sokov V. V.** Clinkerless complex bonding agent made out of refractory wastes and the products on its base.....37

**Slyusar' O. A., Doroganov V. A., Uvarov V. M.** On the question of the clay suspension thinning.....40

**Gorshkov N. V., Goffman V. G., Khoryukov A. S., Sevryugin A. V., Burmistrov I. N., Gorokhovskii A. V.** High temperature industrial ceramics based on complex titanates with hollandite structure.....43

**Feng D., Luo X., Zhang G., Xie Zh., Han P.** Effect of  $Al_2O_3 + 4SiO_2$  additives on the sintering behavior and thermal shock resistance of MgO-based ceramics.....48

**Kiiko V. S., Vaispapis V. Ya.** The fabrication technological abilities and the properties of the ceramic products on base of the mixture of low- and high-fired BeO-powders.....55

**Kuzin V. V., Fedorov M. Yu.** The stress condition transformation in the nitride ceramics surface layer when the thickness of the TiC-coating changes....59

## QUALITY AND CERTIFICATION

**Kugushev V. I.** Rapid flow-detection method for the midsized ladles and for the large-sized crucibles.....66

## INVENTIONS

Review of patents of the Russian Federation for inventions in refractories.....70

**Abstracts**.....71

К. т. н. Т. Ф. Баранова<sup>1</sup> (✉), С. А. Валиахметов<sup>1</sup>, Г. В. Гоголев<sup>1</sup>,  
Н. И. Шункина<sup>1</sup>, к. т. н. М. С. Варфоломеев<sup>2</sup>, д. х. н. Г. И. Щербакова<sup>2</sup>,  
к. т. н. Г. А. Вартанян<sup>3</sup>

<sup>1</sup> АО «НПЦ газотурбостроения «Салют», Москва, Россия

<sup>2</sup> ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС», Москва, Россия

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

УДК 621.74.045

## ОПЫТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ БЕСКРЕМНЕЗЕМНОГО СВЯЗУЮЩЕГО АЛЮМОКС В ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КОМБИНИРОВАННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ФОРМ ПО ВЫПЛАВЛЯЕМЫМ МОДЕЛЯМ ДЛЯ ЛИТЬЯ ЖАРОПРОЧНЫХ СПЛАВОВ НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИЕЙ

Проведены испытания бескремнеземного связующего АЛЮМОКС в условиях литейного цеха АО «НПЦ газотурбостроения «Салют». Разработан способ изготовления комбинированных керамических форм по выплавляемым моделям для литья деталей ответственного назначения из жаропрочных сплавов направленной кристаллизацией. Применение таких форм позволяет получать отливки методом высокоградиентной направленной кристаллизации, отвечающие требованиям чертежа и техническим условиям на деталь. Защитный слой комбинированной формы на связующем АЛЮМОКС значительно уменьшает химическое взаимодействие рабочего слоя формы с компонентами жаропрочного сплава ЖС26-ВИ в процессе его заливки и охлаждения по сравнению со степенью взаимодействия серийной формы на связующем ЭТС-40.

**Ключевые слова:** бескремнеземное связующее АЛЮМОКС, комбинированная керамическая форма, жаропрочные сплавы, направленная кристаллизация.

**Н**овое поколение жаропрочных сплавов на никелевой основе выдвигает особые требования к технологии литья деталей с направленной кристаллизацией: нагрев оболочковых форм до 1700 °С, деформационную устойчивость и инертность к расплаву при высокой температуре и длительном контакте расплава с оболочковой формой [1, с. 462–474; 2]. В серийном производстве при литье деталей авиационных двигателей используются керамические формы, изготавливаемые методом послойного нанесения огнеупорного покрытия по общепринятой технологии: окунание – обсыпание – послойная сушка. Качество отлитых деталей зависит от качества форм, которое обеспечивается применяемыми для изготовления суспензии огнеупорными материалами: связующим и наполнителем. В настоящее время в литейных цехах применяют кремнеземистые связующие. Например, гидролизированный этилсиликат (ЭТС-40) российского производства [1–3], а также кремнезоли (связу-

ющие на водной основе) марки Ludox SK фирмы «Dupont», США, и марки Primcote Plus фирмы «Ransom Randolph», США [4].

При использовании этилсиликатных керамических форм для литья лопаток газотурбинных двигателей (ГТД) необходимо учитывать образование пригара на них и нестабильность геометрии отливок, что приводит к необходимости увеличивать припуск на отливки. Припуск впоследствии удаляют пескоструйной обработкой и слесарной зачисткой, в результате чего на поверхности монокристаллических лопаток образуется рекристаллизованный слой. Следует также отметить, что при использовании кремнеземистых форм в жаропрочный сплав попадает большое количество соединений кремния, которые препятствуют использованию оборотной шихты при изготовлении ответственных деталей и требуют проведения дорогостоящей процедуры рафинирования сплава, что значительно влияет на себестоимость литья.

Практика показала, что применение форм с указанными выше связующими целесообразно при литье жаропрочных сплавов в процессе изготовления деталей с равноосной структурой, например из сплава ЖС6У-ВИ с температурой заливки 1530 °С.



Т. Ф. Баранова  
E-mail: ogmet@salut.ru

В этих случаях температура подогрева литейных форм перед заливкой невысокая и составляет 950–1050 °С, прочность форм достаточная, их рабочая поверхность твердая и гладкая. Спекание материала форм обеспечивается образованием стеклофазы из кремнезема связующего и примесей из электрокорундового заполнителя и, соответственно, зависит от степени наполнения суспензии (соотношения жидкой и твердой фаз). Чем выше степень наполнения суспензии, тем тоньше пленка связующего вокруг частиц заполнителя, тем меньше величина усадки при сушке, обжиге и нагреве формы перед заливкой расплава. Вероятность растрескивания форм снижается.

При обжиге в материале форм может образоваться муллит вследствие реакции кремнезема связующего с  $Al_2O_3$  заполнителя, однако основная часть  $SiO_2$  находится в свободном виде (кварц, тридимит, кристобалит). При температуре обжига диффузия свободного кремнезема на поверхность рабочего слоя незначительна. В процессе литья при резком повышении температуры рабочей поверхности формы создаются условия термической диссоциации и сублимации оксидов кремния и примесей из материала формы [5]. При контакте формы с расплавленным металлом повышается химическая активность ее материала. При взаимодействии его с расплавом образуются неметаллические включения (пригар) на поверхности отливки, снимаемые в основном механической и пескоструйной обработкой.

При литье деталей из жаропрочных сплавов с равноосной структурой температура нагрева литейных форм под заливку ~1000 °С, температура заливаемого сплава ~1500 °С. На отливках образуется минимальное количество пригара, литейная форма легко отделяется от отливки. При литье деталей с направленной или монокристаллической структурой, например из сплава ЖС26-ВИ (температура заливки 1570 °С), литейная форма нагревается перед заливкой в вакуумной печи с графитовым нагревателем до 1650 °С, при этом создается неравномерное тепловое поле по высоте формы из-за необходимости выполнения условий технологии направленной кристаллизации. Дно формы нагрето до 1650 °С для обеспечения градиента температур на участке соприкосновения формы с жидкометаллическим охладителем на фронте кристаллизации (нагрев нижними нагревателями). Верх формы нагревается боковыми нагревателями до 1600 °С.

После заливки форма 30 мин остается в контакте с жидким металлом. В этом случае часть свободного кремнезема и стеклофазы диффундирует на рабочую поверхность формы, частично испаряется в процессе нагрева формы. Пористость рабочей поверхности увеличивается. На границе металл – форма происходит активное взаимодействие прежде всего легирующих элементов сплава с кремнеземом материала форм,

происходит проникновение расплава в поры формы и образование с  $Al_2O_3$  шпинельных соединений, а также соединений твердого раствора  $Al_2O_3$  с  $Cr_2O_3$  (на отливке образуется пригар).

Слой пригара и остатки материала формы на отливке имеют сиреневый цвет из-за присутствия в нем аналогов образовавшегося рубина. При этом толщина пригара (слоя взаимодействия) как на всей рабочей поверхности формы, так и на поверхности отливок различна. Наибольшая толщина наблюдается на участках формы (соответственно, затем и на отливках), которые располагаются ближе к нагревателю во время нагрева перед заливкой металла. Дополнительные технологические операции по удалению пригара влияют на точность геометрии литых деталей, вызывая колебания их размеров, что требует расхода дорогостоящих материалов на обдувку (электрокорунд) и абразивный инструмент.

В производстве точного литья лопаток направленной кристаллизацией предложены новые способы изготовления литейных форм по выплавляемым моделям. В патенте [6] описан способ получения бескремнеземного алюмоорганического связующего АЛЮМОКС для изготовления оболочковых форм, разработанного в ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС». Связующее АЛЮМОКС использовалось для приготовления керамических суспензий разного назначения [7–9]. АЛЮМОКС представляет собой спиртовой раствор модифицированных алкоксиалюмоксановых олигомеров общей формулой [10, 11]:



где  $k = 3 \div 12$ ;  $s + x + 2y + z = 3$ ;  $R = C_2H_5$ , изо- $C_3H_7$ , н- $C_4H_9$ ;  $R^* = C(CH_3) = CHC(O)CH_3$ ;  $C(CH_3) = CHC(O)OC_2H_5$ .

На основе разработанных керамических суспензий были изготовлены керамические монооксидные корундовые [12] и комбинированные формы [13] для точного сложнопрофильного литья химически активных сталей и сплавов на никелевой основе.

Формы, изготовленные по способу [13] с использованием связующего АЛЮМОКС для первых двух слоев, апробированы в АО «НПЦ газотурбостроения «Салют» при литье лопаток равноосной структуры из жаропрочного сплава ЖС6У-ВИ с температурой заливки  $(1530 \pm 10)$  °С. Формы перед заливкой нагревали примерно до  $(1050 \pm 20)$  °С. Установлено, что слой пригара на опытных отливках в 7 раз меньше (5 мкм), чем на отливках, изготовленных по серийной технологии (толщина слоя пригара 21,5 мкм). Следует отметить, что слой взаимодействия определен металлографическим способом после пескоструйной обработки отливок, поэтому общая толщина пригара в обоих случаях занижена.

В настоящей работе авторами приведены результаты экспериментальных исследований

технологии изготовления комбинированных форм с применением двух связующих для литья лопаток ГТД направленной кристаллизацией: бескремнеземное связующее АЛЮМОКС (ТУ 6-02-1-644-90) — жидкость светло-желтого цвета, массовая доля алюминия 5,9 % (в пересчете на  $Al_2O_3$  11 %) и кремнеземистое связующее — гидролизованый этилсиликат ЭТС-40 ( $SiO_2$  40 %, ГОСТ 26371). Другие используемые материалы соответствовали серийно применяемым при изготовлении оболочковых форм для литья лопаток направленной кристаллизации.

Были изготовлены комбинированные оболочки для литья рабочей лопатки турбины высокого давления (ТВД), металлических образцов для определения технических свойств сплава и параллельно оболочек керамических образцов-свидетелей размерами 120×40×5 мм (в соответствии с рекомендацией фирмы «VA Technology Ltd» [14]) для уточнения технических свойств материала форм. Оболочки формировали по технологии, включающей изготовление модели, послойное нанесение на модель огнеупорной суспензии на основе пылевидного электрокорунда, последующую обсыпку каждого слоя зернистым электрокорундом, сушку слоев, удаление модели и обжиг керамической формы.

Первые два слоя формы наносили с применением суспензии, содержащей, мас. %: связующего АЛЮМОКС 22,7, огнеупорного заполнителя (смеси микропорошков электрокорунда) 77,3.

Огнеупорный заполнитель состоял из смеси предварительно прокаленных микропорошков электрокорунда следующего состава: F-1000 : F-320 : F-280 = 25 : 40 : 35. Степень наполнения суспензии ж : тв = 1 : 3,55. Емкость с суспензией плотно закрывали полиэтиленовой термоусадочной пленкой и выдерживали в течение суток при 20 °С. После выстаивания суспензия перемешивалась в смесителе крыльчаткой с частотой 2800 об/мин в течение 1,5 ч для первого слоя и 40 мин для второго слоя. Вязкость суспензии корректировали добавлением связующего АЛЮМОКС.

Последующие шесть слоев наносили по серийной технологии с использованием суспензии из связующего на основе ЭТС-40 с активатором спекания АСД-4 и огнеупорным заполнителем при соотношении 21,2 : 6,5 : 72,3.

С учетом повышенных требований к оболочковым формам при литье отливок направленной кристаллизации при выборе условий сушки первых двух слоев суспензии исходили из того, что максимальную прочность оболочки можно достичь только тогда, когда каждый слой будет высушен полностью. Если предыдущие слои остаются высушенными не до конца, то прочность всей оболочки резко снижается. Количество воды, получаемой формой посредством сорбции, может не хватить для полного огеливания связующего, которое должно цементиро-

вать заполнитель и обсыпку в целом. Следует отметить, что гигроскопическая влажность всегда меньше максимальной влажности тела, которая достигается при непосредственном контакте тела с жидкостью (намокание) [15]. Поэтому для сушки суспензий с АЛЮМОКС может быть недостаточным количество паров в воздушной атмосфере сушила, которая насыщается парами воды из емкости с водой, расположенной в нижней части сушила под формами, как это использовалось в работе [13].

В этой связи было принято решение проводить сушку первых двух слоев суспензии на основе связующего АЛЮМОКС при 100 %-ной влажности. Последующую конвективную сушку проводили в условиях цеха при температуре около 25 °С в течение 2–3 ч путем обдувки воздухом каждого слоя. Обеспечение 100 %-ной влажности позволяет произвести полное огеливание суспензии, находящейся в порах как высушенных слоев, так и нанесенного слоя. Формы обдувать воздухом необходимо в течение 2–3 ч, что позволяет высушить их полностью: при сушке менее 2 ч невозможно полностью высушить форму, а сушка более 3 ч нецелесообразна.

Сушку каждого из последующих 6 слоев на суспензии с этилсиликатом проводили по серийной технологии в вакуумно-аммиачной камере. Последующая конвективная сушка проходила в условиях цеха при температуре около 25 °С. Модели из заготовок форм удаляли в бойлерклаве (оборудование для вытопки модельной массы при 180 °С) по серийной технологии.

Формы обжигали при 1200–1350 °С в течение 8–12 ч. При температуре ниже 1200 °С и времени прокаливания меньше 8 ч может наблюдаться осыпание рабочего (внутреннего) слоя. При температуре выше 1350 °С и времени прокаливания больше 12 ч появляются микротрещины вследствие усадки материала формы. При температуре обжига диффузия свободного кремнезема на поверхность рабочего слоя очень незначительна. После обжига форм и образцов визуально оценивали качество их внутренней рабочей поверхности. Поверхность была ровной и плотной, при трении ее рукой отсутствовало пыление и не наблюдалось смазывание слоя материала.

Были определены технические характеристики материала форм на образцах-свидетелях к формам, изготовленных предложенным и серийным способами изготовления оболочковых литейных форм: открытая пористость, предел прочности при статическом изгибе, теплопроводность (табл. 1, 2).

Из табл. 1 видно, что прочность материала форм, изготовленных по предложенной технологии, значительно выше (25–30 МПа), чем форм, изготовленных с применением сушки [13]. По этой технологии не создается увлажнение каждого слоя формы по всей ее толщине из-за ограниченной способности формы поглощать влагу

путем сорбции. При увлажнении формы парами воды достигается равновесное влагосодержание формы, которое в 12–30 раз меньше влагосодержания, достигаемого при непосредственном контакте тела с жидкостью. В результате процесс огеливания материала формы при ее сушке происходил не в полном объеме и стираемость рабочего слоя вручную была ярко выраженной.

Теплопроводность образцов исследовали по методике «Определение теплофизических свойств твердых неэлектропроводных неорганических материалов в воздушной среде методом «горячей проволоки» на кафедре химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д. И. Менделеева. Метод основан на закономер-

ностях прогрева неограниченной среды, внутри которой помещена тонкая нить, разогреваемая электрическим током постоянной мощности (ГОСТ 12170). Схематично образцы показаны на рис. 1. Для определения теплопроводности образцы изготавливали такими же, как для определения прочности, нарезая на них места для укладки нитей (см. рис. 1).

Эффективную теплопроводность определяли в интервале 200–1100 °С. В табл. 1 приведены значения теплопроводности материалов литейных форм серийного производства и форм, полученных в проводимой нами работе, в сравнении с данными [1].

Следует отметить, что теплопроводность материала серийных форм (8 слоев на связующем

**Таблица 1. Технологические свойства керамических оболочек литейных форм**

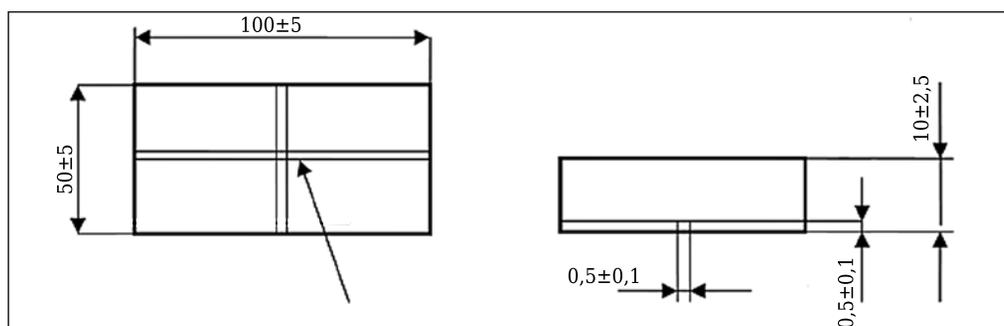
Технология	Связующее в суспензии	Температура обжига, °С	Открытая пористость, %	Предел прочности при изгибе, МПа	Теплопроводность, Вт/(м·К), при температуре, °С							
					200	300	600	650	1000	1100	1200	
Серийная: ВИАМ	ЭТС-40 в слоях 1, 2	1000	28–29	25–31	–	–	–	–	–	–	–	2,4–3,0
НПЦГ «Салют»	ЭТС-40+АСД-4* в слоях 3–8	1000	25	11–12	0,82	1,08	1,59	1,6	1,71	1,87		2,08
Технология, предлагаемая	АЛЮМОКС в слоях 1, 2	1200	26	20–25	0,48	0,58	0,88	0,95	1,52	1,82		2,15
НПЦГ «Салют»	ЭТС-40+АСД-4* в слоях 3–8	1350	27	22–27	0,52	0,62	0,95	1,02	1,6	1,85		2,2

\* Активатор спекания — порошок алюминия (ТУ 48-5-226–87).

**Таблица 2. Состав и свойства комбинированных керамических оболочковых форм**

Технология	Суспензия		Сушка при влажности W	Температура, °С			Пригар	
	связующее (в слоях)	заполнитель		обжига	нагрева форм	заливки металла*	глубина внедрения в отливку, мкм	состояние
Предлагаемая	АЛЮМОКС (1, 2) ЭТС-40 (3–8)	Электрокорунд Электрокорунд + АСД-4	W = 100 % (обливание водой) Вакуумно-аммиачная	1350	1640	1540 (ЖС26-ВИ)	10–20	Рыхлый
По патенту 2412019 [13]	АЛЮМОКС (1, 2) ЭТС-40 (3–8)	Электрокорунд Электрокорунд + АСД-4	W = 95 % (влажная атмосфера) Вакуумно-аммиачная	1350	1640	1540 (ЖС26-ВИ)	25–35	Плотный
	АЛЮМОКС (1, 2) ЭТС-40 (3–8)	Электрокорунд »	W = 95 % (влажная атмосфера) Вакуумно-аммиачная	1280	1000	1530 (ЖС6У-ВИ)	5–10	»
	Серийная	ЭТС-40 (1, 2) ЭТС-40 (3–8)	» Электрокорунд + АСД-4	То же » »	1000	1640	1540 (ЖС26-ВИ)	50–70

\* Указан в скобках.



**Рис. 1.** Образцы для испытания на теплопроводность. Стрелкой указаны места для укладки нитей

ЭТС-40) и теплопроводность материала комбинированных форм (2 слоя на АЛЮМОКС, 6 слоев на ЭТС-40) различаются незначительно вследствие наличия в образцах только двух слоев с алюмоорганическим связующим. Необходимо признать, что любое сравнение результатов, приведенных в табл. 2, с данными [1] условно, так как теплопроводность в указанных работах определяли по разным методикам, хотя полученные данные достаточно сопоставимы.

Плавку металла и заливку изготовленных форм проводили на плавильной установке УВНК-8П с использованием шихты сплава ЖС26-ВИ для лопаток с направленной кристаллизацией. Формы в печи для их подогрева (ППФ) нагревали в течение 60 мин до температуры  $1640 \pm 10$  °С, время выдержки при данной температуре не менее 15 мин. В одной плавке одновременно с отливками лопаток заливали металлические образцы для определения длительной и кратковременной прочности металла.

Отливки, изготовленные в формах с использованием связующего АЛЮМОКС, были проверены всеми видами технологического контроля. Результаты исследований представлены в табл. 2 в сравнении с данными, полученными по серийной технологии, применяемой на предприятии АО «НПЦ газотурбостроения «Салют», и литературным данными. При температуре обжига 1350 °С диффузия свободного кремнезема из слоя 3 формы (содержащего  $\text{SiO}_2$ ) на поверхность рабочего слоя незначительна. В процессе нагрева форм перед заливкой до 1650 °С в составе материала рабочего слоя, кроме корундовой фазы (основы), имеются кремнезем и муллит.

В процессе литья вследствие реакции прежде всего  $\text{SiO}_2$  и его паров, а также частично  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с окисленными элементами жидкого сплава образуется рыхлый пригар на поверхности отлитых деталей, особенно в области пера лопаток. Визуальный анализ поверхности отливок исследовали в литом состоянии непосредственно после отливки керамики керамической формы. Анализ показал, что на отливках присутствует пригар светло-сиреневого цвета, внутренняя (рабочая) сторона форм имеет розовый цвет. Толщина пригара неравномерно распределена по поверхности отливок. На всю длину входной кромки отливки лопатки имеется плотный слой пригара, так как она ближе всего находится к нагревателям печи нагрева. На остальных поверхностях отливки пригар более рыхлый. Внутренняя сторона таких форм была окрашена в розово-сиреневый цвет (рис. 2).

Разницу в количестве пригара на отливках, полученных по предложенной и серийной технологиям и по технологии прототипа [13], трудно визуально оценить, но очевидно, что сцепление формы в двух последних случаях с образовавшимся пригаром более сильное, так как вручную его стереть с отливок практически невозможно.

Полученные отливки были проконтролированы согласно серийному технологическому процессу по рентгеноконтролю, контролю макроструктуры и контролю химического состава сплава. Отклонений не обнаружено. Металлические образцы соответствуют требованиям технических условий на кратковременную и длительную прочность. Качество материала лопаток оценено металлографическим и микрорентгеноспектральным анализами на электронном микроскопе.

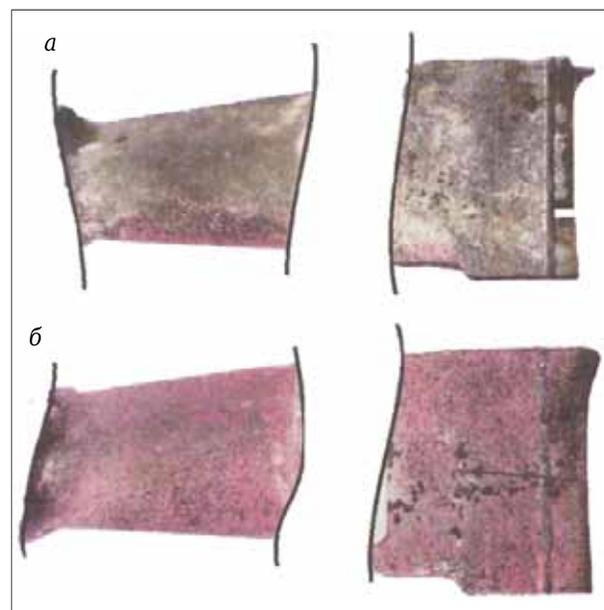
Исследовали отливки лопаток ТВД из сплава ЖС26-ВИ:

– отливки № 1 — экспериментальные, отлитые в форму на связующем АЛЮМОКС, температура обжига 1350 °С, нагрева перед заливкой 1640 °С;

– отливки № 2 — серийные, отлитые в форму на связующем ЭТС-40, температура обжига 1000 °С, нагрева перед заливкой 1640 °С.

Анализ микрошлифов показал, что взаимодействие формы с металлическим расплавом на границе металл – форма при получении отливок из сплава ЖС26-ВИ происходит с внедрением неметаллических включений, образуется пригар (табл. 3, рис. 3). Установлено, что химический состав поверхностных слоев лопаток и внедренных неметаллических включений одинаковый. Диффузионного взаимодействия литейных оболочек с материалом лопаток не выявлено. Внедренные неметаллические включения на обеих лопатках представляют собой оксид алюминия. Марка материала обеих лопаток ЖС26-ВИ соответствует требованиям ТУ на сплав.

Дополнительно следует отметить, что для удаления плотного пригара с поверхности серийных отливок из форм на связующем ЭТС-40 требу-



**Рис. 2.** Вид отливок после отливки керамики: *а* — экспериментальная отливка лопатки № 1; *б* — серийная отливка лопатки № 2; *а, б* — показаны две части одной лопатки, различающиеся степенью шероховатости после отливки

ется большой объем пескоструйной обработки детали. Отливки, полученные в алюмосиликатных формах, имеют на поверхности более рассеянный легко отделяемый пригар, для удаления которого

потребуется меньший объем пескоструйной обработки. Легкое удаление пригара свидетельствует о хорошем разупрочнении формы после заливки в процессе затвердевания сплава.

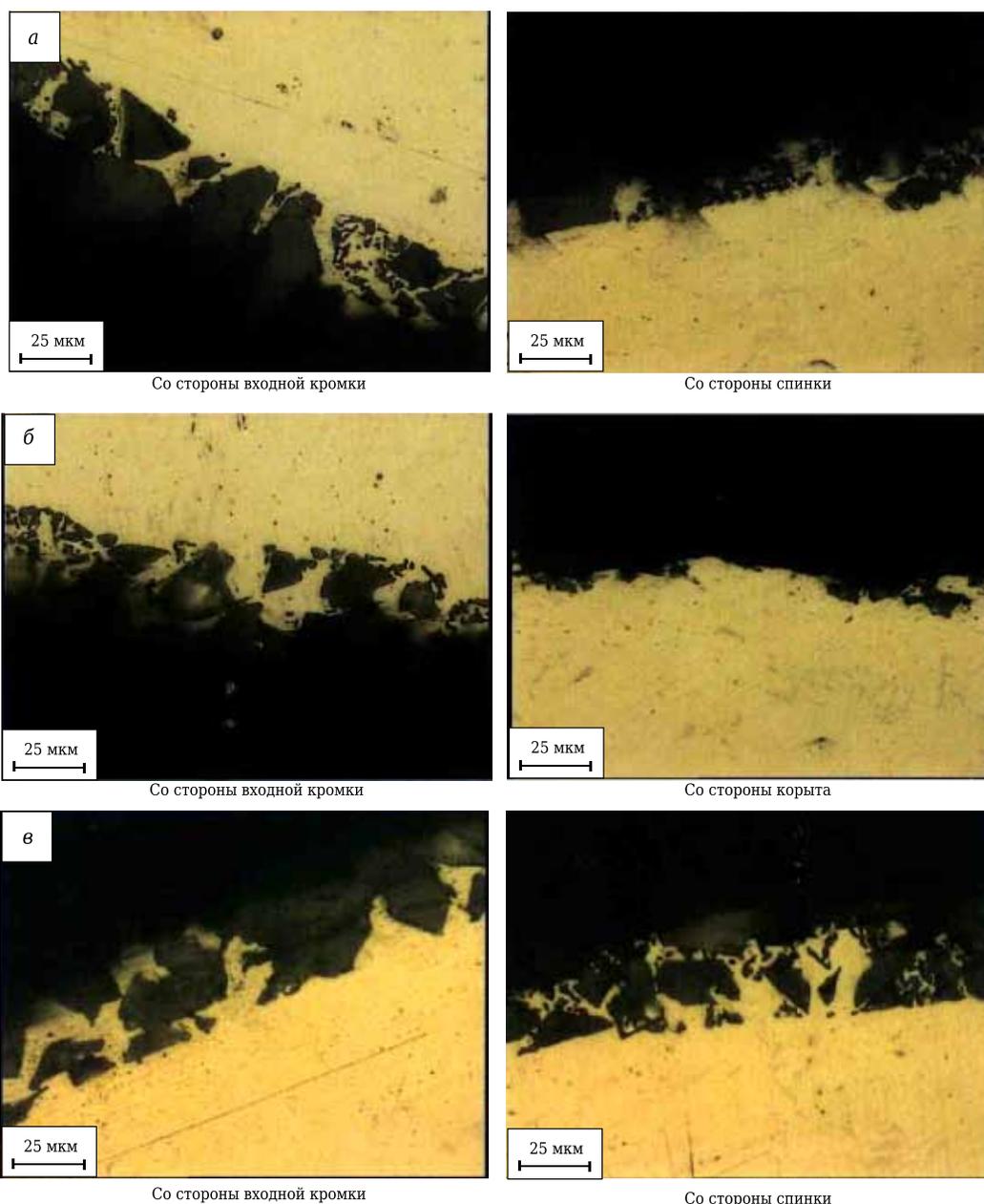
**Таблица 3. Глубина внедрения неметаллических включений в отливку на различных участках лопаток, мм**

Отливка лопатки	На входной кромке	На плоскостях корыта и спинки	Ближе к массивной части отливки
№ 1	≤0,03–0,05	0,01–0,025	0,01–0,025
№ 2	≤0,04–0,07	0,02–0,035	≤0,07

**Таблица 4. Шероховатость поверхности лопаток**

Место замера	Шероховатость лопаток, мкм	
	серийной	экспериментальной
Полка хвостовика	3,35	3,25
Профиль пера со стороны:		
спинки*	5,15	5,05
корыта	4,11	2,82

\* Находится наиболее близко к нагревателю печи.



**Рис. 3.** Состояние поверхности отливок лопаток: *a* — отливка № 1 из литейной формы на связующем АЛЮМОКС, у бандажной полки; *б* — отливка № 1 из литейной формы на связующем АЛЮМОКС, у полки замка; *в* — отливка № 2 из литейной формы на связующем ЭТС-40, у бандажной полки

Проведена оценка шероховатости поверхности лопаток после пескоструйной обработки. Шероховатость поверхности определяли на профилометре «Жомельтестер» (табл. 4). Шероховатость экспериментальной лопатки заметно ниже, чем у серийной. Особенно низкий показатель шероховатости по профилю пера лопатки со стороны корыта, которое перед заливкой нагревается в печи подогрева форм в меньшей степени из-за большей удаленности от нагревателя.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан способ изготовления комбинированных корундовых оболочковых форм по выплавляемым моделям для получения отливок из жаропрочных сплавов направленной кристаллизацией [16].

Определены основные технические характеристики материала форм: пористость 26–27 %, предел прочности при изгибе 27–30 МПа, теплопроводность в интервале температур 200–1200 °С 2,08–2,15 Вт/(м·К).

Установлено:

– применение указанных форм позволяет получить методом высокоградиентной направленной кристаллизации отливки, отвечающие

требованиям чертежа и техническим условиям на деталь;

– полное высушивание форм после нанесения суспензии обеспечивается только при 100 %-ной влажности;

– незначительный период времени обсыпаемости слоев суспензии АЛЮМОКС (15–17 с) по сравнению с временем, затрачиваемым при применении суспензии на основе ЭТС-40 (27–30 с), затрудняет изготовление форм для литья деталей сложной конфигурации;

– меньшее химическое взаимодействие рабочего слоя формы на связующем АЛЮМОКС с компонентами жаропрочного сплава в процессе заливки и охлаждения сплава ЖС26-ВИ, чем при использовании формы на ЭТС-40;

– большая часть пригара на экспериментальных лопатках достаточно легко стирается вручную в отличие от пригара на серийных лопатках; легкое удаление пригара свидетельствует о хорошем разупрочнении формы в процессе затвердевания отливки.

Можно ожидать, что за счет уменьшения толщины пригара уменьшится объем механической обработки для обеспечения чистоты и геометрической точности готовых деталей.

## Библиографический список

1. **Каблов Е. В.** Литые лопатки газотурбинных двигателей / Е. В. Каблов. — М. : МИСИС, 2001. — 632 с.
2. **Крылов, В. И.** Производство газотурбинных двигателей / В. И. Крылов, Ю. С. Елисеев, К. И. Зудин ; под ред. В. В. Крылова. — М. : Машиностроение / Машиностроение – Полет, 2002. — 376 с.
3. **Карасев, Б. Е.** Производство высокотемпературных литых лопаток авиационных ГТД / Б. Е. Карасев, В. В. Аппименский, А. К. Белявский [и др.] ; под ред. к. т. н. С. И. Яцыка. — М. : Машиностроение, 1995. — 256 с.
4. www.Ludox\* SK (Dupont), Ransoms Randolph.
5. **Стадничук, В. И.** Инконгруэнтное испарение оксидов керамической формы при высоких температурах и разряде / В. И. Стадничук, В. С. Бессмертный // Новые огнеупоры. — 2011. — № 7. — С. 19–21.
6. **Пат. 2276155 РФ, МПК С 07 F 5/06.** Способ получения полиалкоксиалюмоксанов, бескремнеземное связующее на их основе / Щербакова Г. И., Цирлин А. М., Стороженко П. А. [и др.]. — № 2004130613/04; заявл. 21.10.04; опубл. 10.05.06.
7. **Пат. 1838986 АЗ СССР МКИ<sup>6</sup> В 22 С 1/06, В 22 С 1/16.** Суспензия для изготовления керамических форм по выплавленным моделям / Корнеев Н. Н., Щербакова Г. И., Колесов В. С. [и др.]. — № 4792668/02; заявл. 15.02.90; опубл. 20.02.96.
8. **Пат. 2082535 РФ МКИ<sup>6</sup> В 22 С 1/06, В 22 С 1/16.** Суспензия для изготовления керамических форм по выплавляемым моделям / Корнеев Н. Н., Щербакова Г. И., Анташев В. Г. [и др.]. — № 95111527/02; заявл. 05.07.95; опубл. 27.06.97, Бюл. № 18.
9. **Пат. 2332278 РФ, В 22 С 1/20.** Суспензия для изготовления керамических форм по выплавляемым моделям / Каблов Е. Н., Демонис И. М., Деев В. В. [и др.].

— № 2006140212/02; заявл. 15.11.06; опубл. 27.08.08, Бюл. № 24.

10. **Стороженко, П. А.** Органоалкоксиалюмоксаны и бескремнеземное связующее на их основе / П. А. Стороженко, Г. И. Щербакова, А. М. Цирлин [и др.] // Неорганические материалы. — 2007. — Т. 43, № 3. — С. 373–382.

11. **Стороженко, П. А.** Алюминий- и кремнийорганические соединения — для современных нанокерамокомпозитов / П. А. Стороженко, Г. И. Щербакова, А. М. Цирлин [и др.] // Нанотехника. — 2008. — № 2 (14). — С. 25–33.

12. **Пат. 2411104 РФ.** Способ изготовления бескремнеземных керамических форм для точного литья металлов по выплавляемым моделям / Муркина А. С., Щербакова Г. И., Варфоломеев М. С. [и др.]. — № 2009136162/02; заявл. 30.09.09; опубл. 10.02.11, Бюл. № 4.

13. **Пат. 2412019 РФ.** Способ изготовления керамических оболочковых форм для литья металлов по выплавляемым моделям / Щербакова Г. И., Стороженко П. А., Муркина А. С. [и др.]. — № 2009136165/02; заявл. 30.09.09; опубл. 20.02.11, Бюл. № 5.

14. www.vatech.co.uk.

15. **Лыков, М. В.** Сушка в химической промышленности / М. В. Лыков. — М. : Химия, 1970. — 432 с.

16. **Пат. 2572118 РФ.** Способ изготовления комбинированных оболочковых форм по выплавляемым моделям для получения отливок из жаропрочных сплавов с направленной и монокристаллической структурами / Баранова Т. Ф., Валиахметов С. А., Шункина Н. И. [и др.]. — № 2014139957/02; заявл. 03.10.14; опубл. 27.12.15, Бюл. № 36. ■

Получено 19.05.16

© Т. Ф. Баранова, С. А. Валиахметов, Г. В. Гоголев, Н. И. Шункина, М. С. Варфоломеев, Г. И. Щербакова, Г. А. Вартамян, 2016 г.

Д. т. н. **И. Д. Кашцев**, к. т. н. **К. Г. Земляной** (✉), к. ф.-м. н. **В. М. Устьянцев**

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет», г. Екатеринбург,  
Россия

УДК 666.767; 666.974.6

## ВЛИЯНИЕ ВИДА УГЛЕРОДА НА СВОЙСТВА НЕФОРМОВАННЫХ ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ. Часть 1. Исследование структуры и свойств углеродсодержащих материалов

Исследованы микроструктура, фазовый состав и физико-химические свойства отечественных и импортных углеродистых материалов, применяемых в огнеупорных бетонах. Установлено, что графиты различного происхождения имеют разные морфологию поверхности, структуру кристаллической решетки и способность к смачиванию.

**Ключевые слова:** углерод, бетон, коррозионная стойкость, смачиваемость, структура.

### ВВЕДЕНИЕ

Углеродсодержащие неформованные огнеупоры используются в сталелитейной промышленности (футеровка главного желоба доменной печи и др.). Из-за растущего спроса на более энергоэффективные и экологически чистые материалы производители концентрируют свои усилия на создании конструкций из огнеупоров с улучшенными свойствами.

Преимущества введения углерода в огнеупорные материалы общеизвестно [1, 2]. Однако трудности, связанные с распределением этого вида сырья в водной среде, являются одним из основных барьеров для развития и дальнейшего использования углерода в неформованных огнеупорных материалах, и в частности в бетонах. Еще один фактор, сдерживающий применение углерода в неформованных огнеупорах, — низкая стойкость к окислению при температурах выше 600 °С [2, 3].

Графит (природный или синтетический), сажа, пек, кокс и полимерные смолы служат основными источниками введения углерода в неформованные огнеупоры. Эти материалы сильно различаются по свойствам [2]. Следовательно, изучение возможности введения графита в бетоны — перспективная задача [4, 5]. Были предложены возможные подходы к решению проблем, связанных со смачиваемостью углеродсодержащих материалов водой: использование поверхностно-активных веществ (ПАВ) и модификация графитовых поверхностей путем нане-

сения на них оксидных или неоксидных покрытий (химическим осаждением из газовой фазы [2, 5], применением высокоскоростного удара [6], с помощью золь-гель технологии [7–11] и др.), использование органических жид-костей, таких как фенольные смолы для MgO–C-огнеупоров [12, 13]. Однако оксидные зерна трудно диспергируются в органических средах, и для получения оптимальных реологических свойств требуются большие объемы смолы с низкой вязкостью, что связано с увеличением пористости и общей стоимости разработанных огнеупоров. Таким образом, несмотря на многочисленные исследования, водные системы, основанные на гидравлических вяжущих, по-прежнему считаются предпочтительными в большинстве составов углеродсодержащих неформованных огнеупоров [2].

Хотя аморфный углерод (сажа, кокс, пек) лучше диспергируется в воде, его сопротивление окислению меньше, что приводит к значительному снижению механической прочности и коррозионной стойкости огнеупора при высоких температурах [14, 15]. Возможно замедление реакций окисления углеродсодержащих компонентов добавками антиоксидантов: металлов и их сплавов (Al, Si, Mg, Al–Mg), карбидов (SiC, B<sub>4</sub>C, Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>), боратов (ZrB<sub>2</sub>, CaB<sub>2</sub>) и некоторых других соединений. Много работ посвящено оценке эффективности этих добавок и их взаимодействию с водой, кислородом, CO<sub>r</sub> и другими фазами [16–22], которые указывают на необходимость соблюдать осторожность при добавлении антиоксидантов в бетонные смеси [21, 22]. Поэтому выбор подходящих добавок — непростая задача, необходимо определение механизма их взаимодействия с остальными компонентами бетона в различных диапазонах температур [19, 20].



К. Г. Земляной  
E-mail: kir77766617@yandex.ru

Кроме того, в некоторых исследованиях отмечено, что добавление наноантиоксиданта или наноуглерода вызывает образование новых фаз с особой морфологией: «усы», гантелеобразные формы и др. Это позволит получать огнеупоры с улучшенными свойствами [23, 24].

Работ по исследованию сырьевых материалов для неформованных огнеупоров с использованием углеродсодержащих компонентов опубликовано достаточно много [25–45]. Источниками углерода в них являются графиты различных месторождений, физико-химические и технологические свойства которых изучены [30–35, 45]. Технический углерод, обладая высокой дисперсностью, в составах масс применяется в ограниченном количестве, несмотря на его высокую чистоту [34].

Углеродсодержащие компоненты, получаемые переработкой каменноугольной смолы и нефти, стараются использовать ограниченно из-за большого количества выделяющихся полициклических ароматических углеводородов [12, 24, 38, 39].

Различные синтетические термореактивные смолы и продукты коксования содержат меньше канцерогенных компонентов и при термообработке формируют различные структуры — от близких к аморфной до высокоупорядоченных графитированных структур. В качестве компонентов смол в основном применяют материалы серии Carbores [38], которые экологически более безопасны.

В предыдущем сообщении [46] исследованы некоторые графиты отечественного и зарубежного производства, применяемые при изготовлении углеродсодержащих формованных изделий. В настоящей работе ставилась задача дальнейшего исследования углеродсодержащих материалов различных производителей с целью определения целесообразности их использования в составе неформованных огнеупоров. Исследовали физико-химические свойства углеродистых материалов (зольный остаток, состав золы, размер и степень совершенства кристаллов по величине областей когерентного рассеяния (ОКР), способность к окислению), а также сравнивали свойства образцов низкоцементных корундокарбидкремневоуглеродистых бетонов, изготовленных по общепринятой технологии:

предел прочности при сжатии, открытую пористость, кажущуюся плотность, дополнительную линейную усадку после сушки при 110 °С и обжига при 1100 и 1550 °С.

Исследования были проведены на следующих материалах: графит -196 LFO; microcarbon TG MP 2; графит электродный ГЭ2 (ГОСТ 7478); технический углерод П324 (ГОСТ 7885); технический графит ГИИ-Б (ТУ 1916-109-071–2009); кокс нефтяной тонкомолотый КЗО (ГОСТ 22898). Подготовка образцов и методы исследования аналогичны приведенным в работе [46]. Зерновой состав и зольность исследованных графитов представлены в табл. 1.

По зерновому составу (в состоянии поставки) углеродсодержащие материалы условно можно разделить на две группы: крупнодисперсные (ГЭ2, ГИИ-Б, КЗО) и тонкодисперсные (-196 LFO, TG MP 2, П 324). Последние имеют 100 %-ный проход через сито 0,15 мм, в то время как у крупнодисперсных он составляет не более 54,8 % (см. табл. 1).

Зольность менее 1 % имеют технический углерод П 324 (0,2 %) и нефтяной кокс КЗО (0,6 %). Остальные материалы содержат золу в количестве от 3,5 (-196 LFO) до 7,6 % (TG MP 2 и ГИИ-Б). Повышенным содержанием золы характеризуются природные углеродсодержащие материалы.

## МИКРОСТРУКТУРА ИССЛЕДОВАННЫХ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ

### Графит -196 LFO

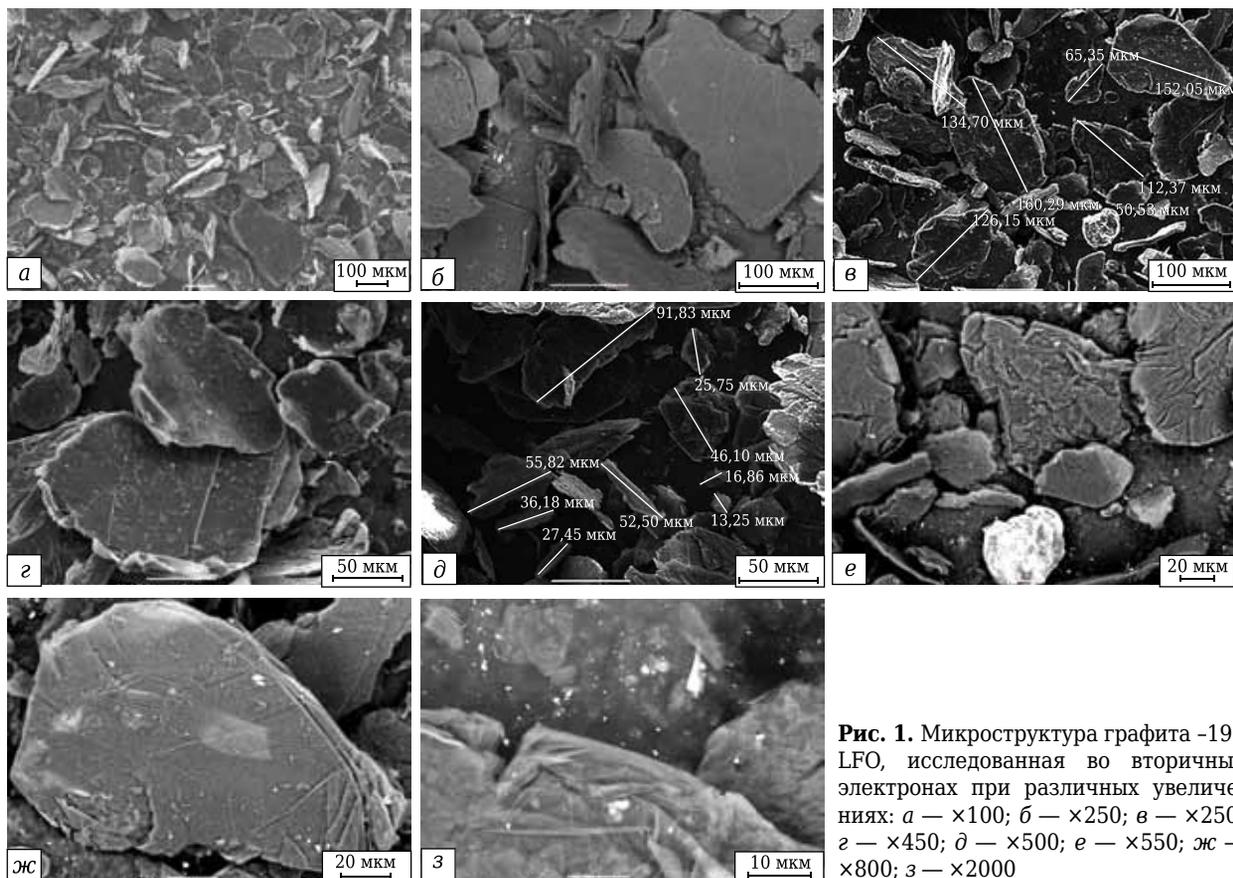
Микрофотографии графита -196 LFO представлены на рис. 1. Видно, что структура графита — чешуйчатая, с размером частиц 16–160 мкм (см. рис. 1, в, д). Чешуйки состоят из чистого углерода с вкраплениями фазы с высокой отражающей способностью (см. рис. 1, ж, з). Крупные примеси в виде отдельных частиц размерами, сравнимыми с размером частиц графита, расположены между чешуйками (см. рис. 1, в, е). Поверхность чешуек ровная, гладкая, хорошо закристаллизованная, обломанная и ступенчатая по краям (см. рис. 1, б, з).

Химический состав чешуек графита и примесей на его поверхности представлен на рис. 2 и в табл. 2. Видно, что образец состоит из чешуек

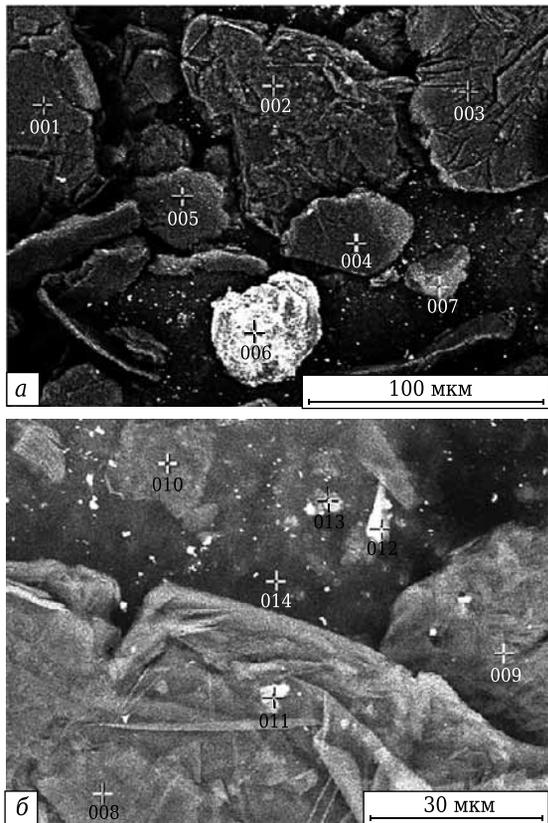
Таблица 1. Зерновой состав и зольность исследованных графитов

Углеродсодержащий материал	Содержание, мас. %, фракции*, мм					Зольность, %
	+0,4	+0,3	+0,25	+0,15	-0,15	
Графит -196 LFO	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0	3,5
Microcarbon TG MP 2	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0	7,6
Графит электродный ГЭ2	0,0	0,0	3,8	42,3	53,9	3,8
Технический углерод П324	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0	0,2
Технический графит ГИИ-Б	0,0	2,4	5,2	37,6	54,8	7,6
Кокс нефтяной тонкомолотый КЗО	1,7	3,3	6,9	44,1	44,0	0,6

\* Фракция +0,5 не содержится.



**Рис. 1.** Микроструктура графита -196 LFO, исследованная во вторичных электронах при различных увеличениях: а —  $\times 100$ ; б —  $\times 250$ ; в —  $\times 250$ ; г —  $\times 450$ ; д —  $\times 500$ ; е —  $\times 550$ ; ж —  $\times 800$ ; з —  $\times 2000$



**Рис. 2.** Точки анализа химического состава образца графита -196 LFO: а, б — см. табл. 2

**Таблица 2. Химический состав поверхности графита -196 LFO\*, мас. %**

Рис. 2, а		Рис. 2, б	
точка 001		точка 008	
элемент	содержание	элемент	содержание
С	99,0403	С	99,6000
О	0,9597	О	0,4000
точка 006		точка 012	
элемент	содержание	элемент	содержание
С	13,8172	С	23,2695
О	10,8937	О	27,3424
Mg	4,4551	Mg	10,3597
Al	11,1783	Al	7,6211
Si	25,2226	Si	12,7140
K	11,7621	Fe	18,6933
Fe	22,6710		

\* Предел детектирования при энергиях 5–20 кВ равен  $\sim 0,5$  ат. %, ошибка измерения концентрации  $\pm 2$  %.

относительно чистого углерода (см. рис. 1, ж, з), между которыми располагается небольшое количество примесей с высоким коэффициентом отражения (см. рис. 2, точки 006, 012), содержащих большое количество металлической фазы.

**Графит Microcarbon TG MP 2**

Микрофотографии графита Microcarbon TG MP 2 представлены на рис. 3. Видно, что структура графита — обломочная, оскольчатая, с размером частиц 0,62–2,20 мкм (см. рис. 3, е). Частицы состоят

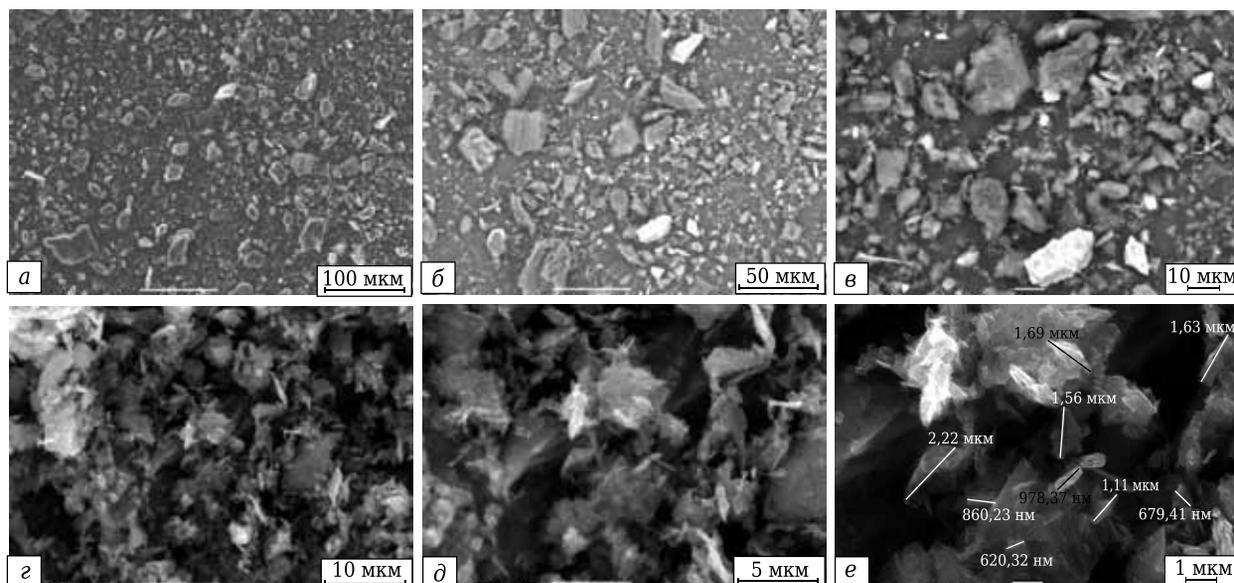


Рис. 3. Микроструктура графита Microcarbon TG MP 2, полученная во вторичных электронах при различных увеличениях: а —  $\times 250$ ; б —  $\times 500$ ; в —  $\times 1000$ ; г —  $\times 2500$ ; д —  $\times 5000$ ; е —  $\times 10000$

из чистого углерода; примеси в виде отдельных частиц, сравнимых по размеру с частицами графита, распределены между ними и не агломерированы (см. рис. 3, б, в). Поверхность частиц неровная, обломочная (см. рис. 3, в, д).

Химический состав частиц графита и примесей на его поверхности представлен на рис. 4 и в табл. 3. Видно, что образец графита Microcarbon TG MP 2 состоит из частиц чистого углерода (см. рис. 4, точки 002, 007) и частиц углерода с вкраплениями металлических фаз Si, Al, Fe (см. рис. 4, точки 001, 008 и др.), причем в отдельных частицах наблюдается различное содержание примесей. Имеются частицы с преимущественным содержанием алюминия, кремния и с большим количеством железа, магния, кремния. Кроме того, в материале присутствуют примеси металлических фаз, сравнимые по размерам с частицами углерода. Фазы самостоятельные и характеризуются разной локализацией — частицы кремния и алюминия приближаются по размеру к частицам углерода, железо, щелочные и щелочно-земельные атомы распределены равномерно по всей поверхности частиц.

Таблица 3. Химический состав поверхности графита Microcarbon TG MP 2\*, мас. %

Рисунок					
4, а		4, б		4, в	
точка 001		точка 007		точка 012	
элемент	содержание	элемент	содержание	элемент	содержание
C	82,1095	C	97,1390	C	44,8182
O	6,7498	O	2,8610	O	8,4230
Al	3,9110			Mg	12,4978
Si	7,2297			Al	3,1805
				Si	20,6417
				Fe	10,4387
точка 002		точка 008		точка 013	
элемент	содержание	элемент	содержание	элемент	содержание
C	97,6945	C	1,5913	C	79,4569
O	2,3056	O	32,6652	O	3,5706
		Al	1,6423	Al	5,1942
		Si	64,1011	Si	11,7783

\* Предел детектирования при энергиях 5–20 кВ равен  $\sim 0,5$  ат. %, ошибка измерения концентрации  $\pm 2$  %.

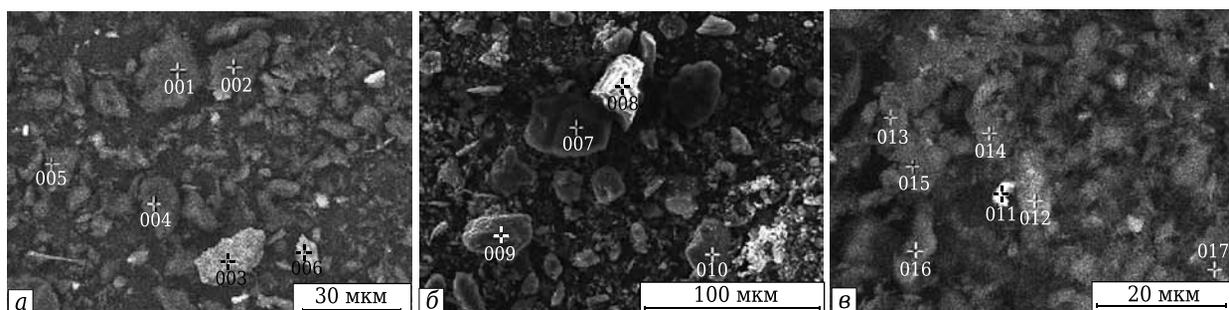
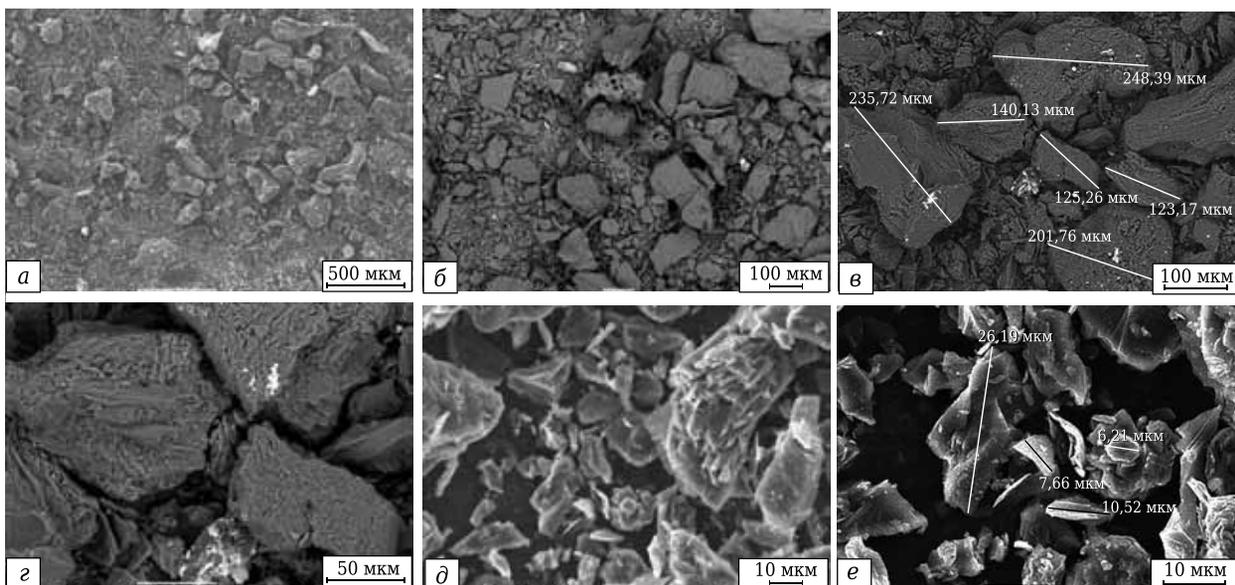


Рис. 4. Точки анализа химического состава образца графита Microcarbon TG MP 2: а-в — см. табл. 3

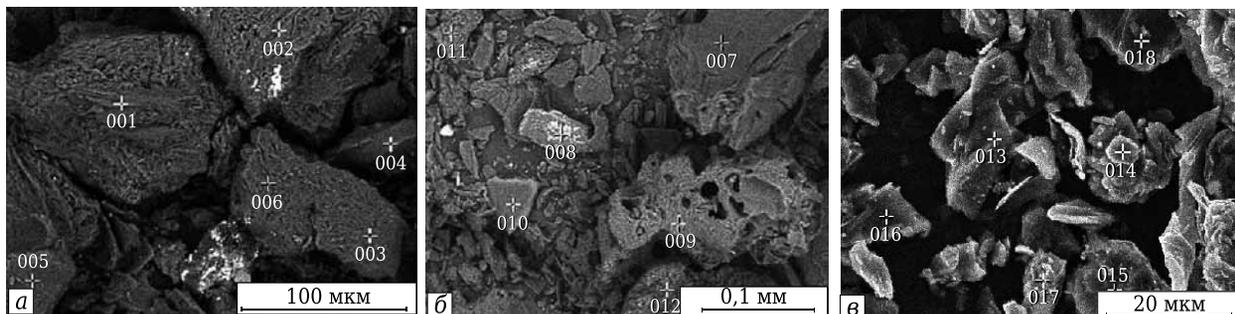
**Графит электродный ГЭ-2**

Микрофотографии графита электродного марки ГЭ-2 представлены на рис. 5. Структура графита обломочная, с размерами частиц 6–250 мкм (см. рис. 5, в, е). Частицы пористые, состоящие из мелких че-

шук графита неправильной формы. Тонкодисперсная часть (см. рис. 5, д, е) представлена обломочными частицами неправильной формы. Присутствуют примеси с повышенным коэффициентом отражения в виде отдельных частиц (см. рис. 5, а, б), а так-



**Рис. 5.** Микроструктура графита ГЭ-2, полученная во вторичных электронах при различных увеличениях: а — ×50; б — ×100; в — ×200; г — ×500; д — ×1000; е — ×2000



**Рис. 6.** Точки анализа химического состава образца графита ГЭ-2: а-в — см. табл. 4

**Таблица 4. Химический состав поверхности электродного графита ГЭ-2\*, мас. %**

Рисунок					
6, а		6, б		6, в	
точка 001		точка 007		точка 013	
элемент	содержание	элемент	содержание	элемент	содержание
C	94,5710	C	90,5547	C	94,1378
O	0,4344	O	0,1877	O	0,2331
S	4,9945	S	9,2577	S	5,6291
точка 002		точка 008		точка 014	
элемент	содержание	элемент	содержание	элемент	содержание
C	90,0321	C	5,6805	C	91,3431
O	0,2204	O	0,2092	S	8,6569
S	9,7475	Al	3,7889		
		Si	0,7393		
		P	24,6001		
		S	0,9644		
		K	2,7770		
		Ca	6,0189		
		Fe	55,2218		

\* Предел детектирования при энергиях 5–20 кВ равен ~0,5 ат. %, ошибка измерения концентрации ± 2 %.

же вкраплений в частицы графита (см. рис. 5, в, г). Химический состав чешуек графита и примесей на его поверхности представлен на рис. 6 и в табл. 4.

Видно, что образец электродного графита ГЭ-2 состоит из пористых синтетических частиц размерами 6–250 мкм, состоящих из чистого сернистого углерода (содержание серы от 4 до 6 ат. %). Примеси в виде отдельных частиц или вкраплений в частицы углерода представлены металлической фазой на основе железа. Встречаются отдельные частицы с повышенным содержанием серы (до 75 ат. %).

**Технический углерод марки П324**

Микрофотографии технического углерода марки П324 представлены на рис. 7. Материал состоит из аморфных частиц неправильной формы размерами 0,075–0,25 мкм (см. рис. 7, е). Присутствуют примеси в виде частиц размерами от 1 до 10 мкм (см. рис. 7, б) с высоким коэффициентом отражения. Химический состав чешуек графита и примесей на его поверхно-

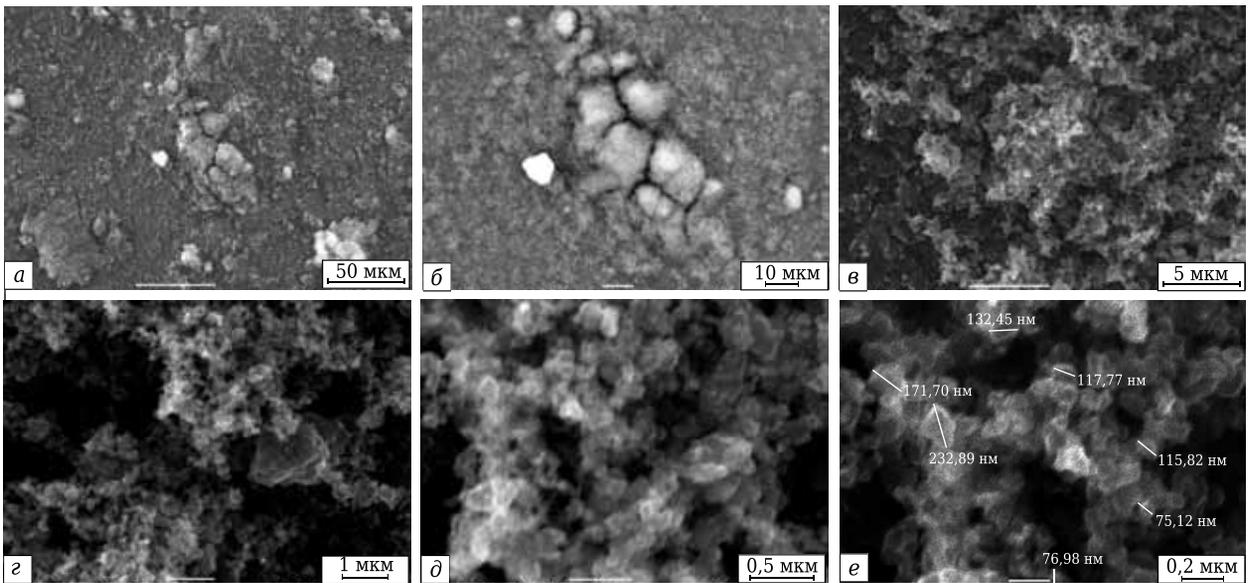


Рис. 7. Микроструктура технического углерода марки П324, полученная во вторичных электронах при различных увеличениях: а —  $\times 500$ ; б —  $\times 1000$ ; в —  $\times 5000$ ; г —  $\times 15000$ ; д —  $\times 40000$ ; е —  $\times 65000$

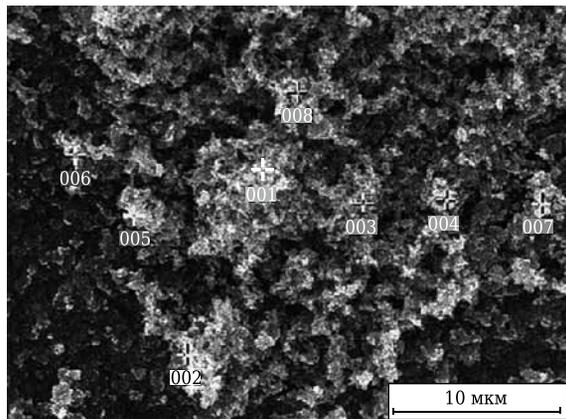


Рис. 8. Точки анализа химического состава образца технического углерода марки П324

Таблица 5. Химический состав поверхности технического углерода марки П324\*, мас. %

Рисунок 8			
точка 001		точка 006	
элемент	содержание	элемент	содержание
С	99,1070	С	98,3960
О	0,8930	О	1,6040

\* Предел детектирования при энергиях 5–20 кВ равен ~0,5 ат. %, ошибка измерения концентрации  $\pm 2\%$ .

сти представлен на рис. 8 и в табл. 5. Из представленных данных видно, что образец состоит из синтетического углерода с размерами частиц 0,075–0,25 мкм.

### Технический графит ГИИ-Б

Микрофотографии технического графита марки ГИИ-Б представлены на рис. 9. Материал — много-

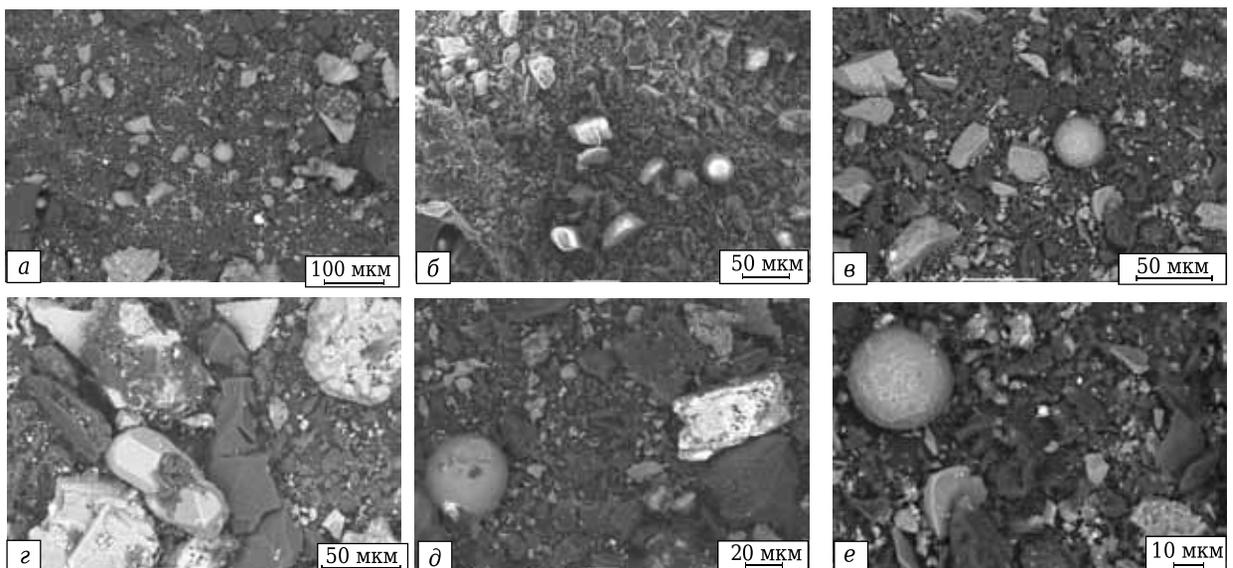


Рис. 9. Микроструктура технического графита марки ГИИ-Б, полученная во вторичных электронах при различных увеличениях: а —  $\times 200$ ; б —  $\times 300$ ; в —  $\times 500$ ; г —  $\times 600$ ; е —  $\times 1000$

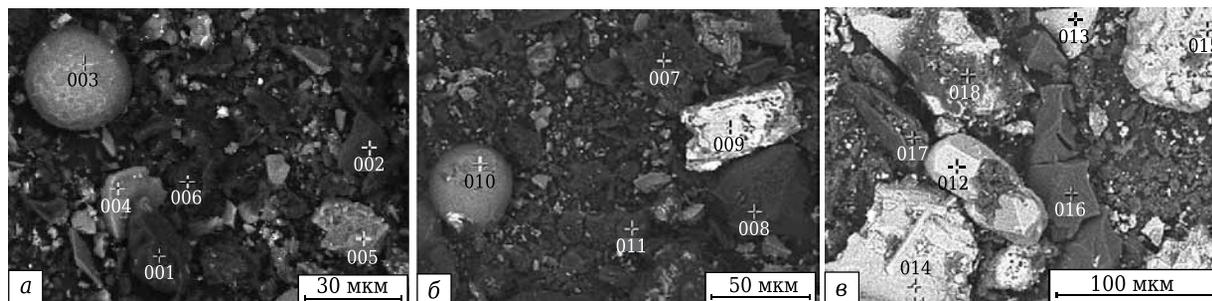


Рис. 10. Точки анализа химического состава образца технического графита марки ГИИ-Б: а-в — см. табл. 6

фазный, состоит из обломочных и оскольчатых частиц углерода, более светлых частиц правильной шарообразной и ограненной формы и неправиль-

Таблица 6. Химический состав поверхности технического графита марки ГИИ-Б\*, мас. %

Рисунок					
10, а		10, б		10, в	
точка 001		точка 007		точка 012	
элемент	содержание	элемент	содержание	элемент	содержание
C	76,4575	C	99,5130	C	1,0325
O	7,8710	O	0,4870	O	19,6529
Na	0,3549			Al	1,8387
Al	1,2175			Si	77,4759
Si	11,4342				
S	0,3846				
K	1,6330				
Ca	0,6473				
точка 002		точка 008		точка 013	
элемент	содержание	элемент	содержание	элемент	содержание
C	93,5506	C	96,1568	C	5,4976
O	1,4309	O	1,9872	O	10,3654
Al	2,5972	Si	1,8560	Al	1,6571
Si	2,4214			Si	82,4799

\* Предел детектирования при энергиях 5–20 кВ равен ~0,5 ат. %, ошибка измерения концентрации ± 2 %.

ной обломочной, а также из отдельных частиц с высоким коэффициентом отражения. Материал — полидисперсный с размерами частиц от нескольких единиц до 200 мкм. Химический состав чешуек частиц материала представлен на рис. 10 и в табл. 6.

Образец состоит из частиц чистого углерода (см. рис. 10, точка 007), частиц углерода с небольшим количеством металлических примесей (см. рис. 10, точки 002, 008), полиметаллической фазы на основе кремния или карбида кремния (см. рис. 10, точки 003, 005 и др.) и частиц металлической фазы на основе железа (см. рис. 10, точки 012, 013). При этом распределение углерода хорошо коррелирует с распределением серы, а все остальные элементы коррелируют друг с другом.

### Кокс нефтяной тонкомолотый КЗО

На рис. 11 представлены микрофотографии тонкомолотого нефтяного кокса марки КЗО. Видно, что материал однофазный, состоит из обломочных и оскольчатых частиц углерода, в качестве примесей присутствуют отдельные частицы с высоким коэффициентом отражения. Материал полидисперсный с размерами частиц от нескольких

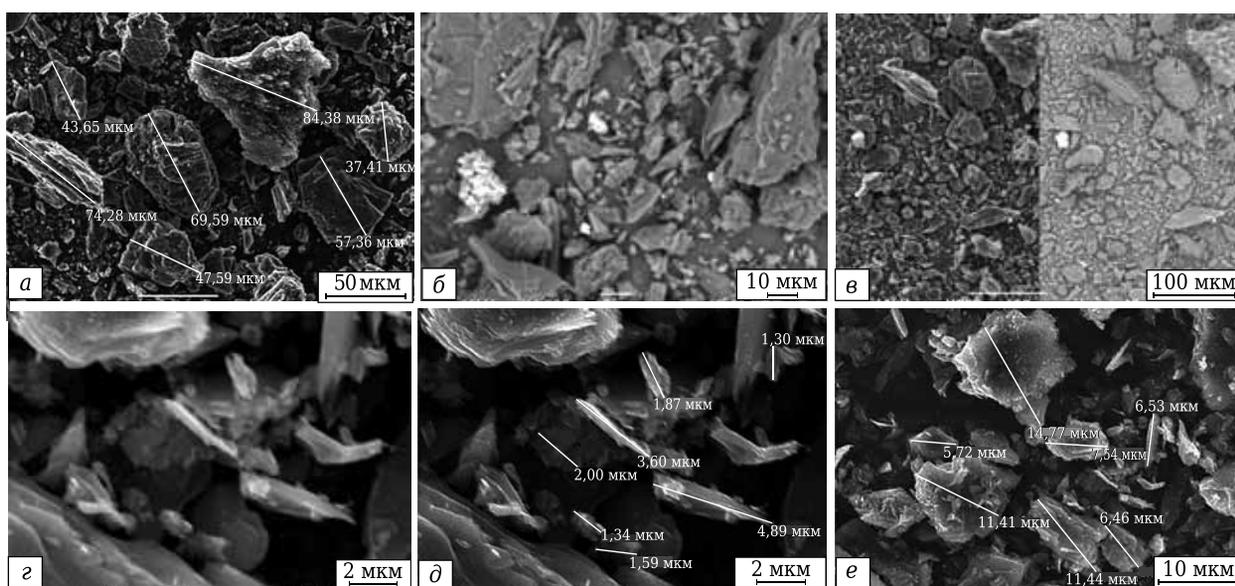


Рис. 11. Микроструктура тонкомолотого нефтяного кокса марки КЗО, полученная во вторичных (а, б, г-е) и в отраженных (в) электронах при различных увеличениях: а — ×500; б — ×1000; в — ×250; г — ×8000; д — ×8000; е — ×2500

единиц до 80 мкм. Химический состав чешуек частиц материала представлен на рис. 12 и в табл. 7.

Из представленных данных видно, что образец состоит из частиц сернистого, частично окисленного углерода (рис. 12, точки 001, 002), в качестве примесей присутствуют частицы полиметаллической фазы на основе алюминия и железа (рис. 12, точка 011) и частицы криолита (рис. 12, точка 010). При этом распределение углерода хорошо коррелирует с распределением серы и железа, щелочные катионы — с фтором.

### ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ПАРАМЕТРЫ СТРУКТУРЫ ИССЛЕДУЕМЫХ ГРАФИТОВ

Результаты фазового анализа исследованных графитов представлены на рис. 13 и в табл. 8. Размер областей когерентного рассеяния (размер идеального кристалла вещества) оценивали по самой интенсивной линии кристаллического графита  $d = 0,335$  нм.

Полученные данные показывают, что графит -196 LFO — природный, мелкочешуйчатый материал с частицами размерами 16–160 мкм, в котором присутствуют крупные примеси в виде отдельных частиц с размерами кристаллов 45,0–50,0 нм, расположенных между чешуйками. Поверхность чешуек ровная, гладкая, хорошо закристаллизованная, обломанная и ступенчатая по краям.

Графит Microcarbon TG MP 2 представлен обломочными зернами с размерами частиц 0,62–2,20 мкм; частицы состоят из кристаллов графита размером около 5,0 нм с примесями железа и щелочных катионов на поверхности. Второй вид примесей представлен отдельными включениями частично восстановленного алюмосиликатного состава, сравнимыми по размеру с частицами графита, примеси распределены между частицами графита.

Графит электродный ГЭ-2 в отличие от первых двух относится к группе крупнозернистых и представлен обломочными дроблеными пористыми частицами неправильной формы размерами 6–250 мкм, монокристаллами графита размерами до 16 нм, состоит из сернистого углерода, содержание серы от 4 до 6 ат. %. Имеются примеси в виде отдельных частиц или вкраплений металлической фазы на основе железа. Встречаются отдельные частицы с повышенным содержанием серы до 75 ат. % и фосфора до 24 ат. %, образующих при окислении золу.

Технический углерод представлен аморфными углеродными частицами неправильной формы размерами 0,075–0,25 мкм. Технический графит марки ГИИ-Б — техногенный многофазный крупнозернистый материал, состоящий из обломочных частиц сернистого углерода, более светлых частиц правильной шарообразной, ограненной шарообразной и неправильной обломочной

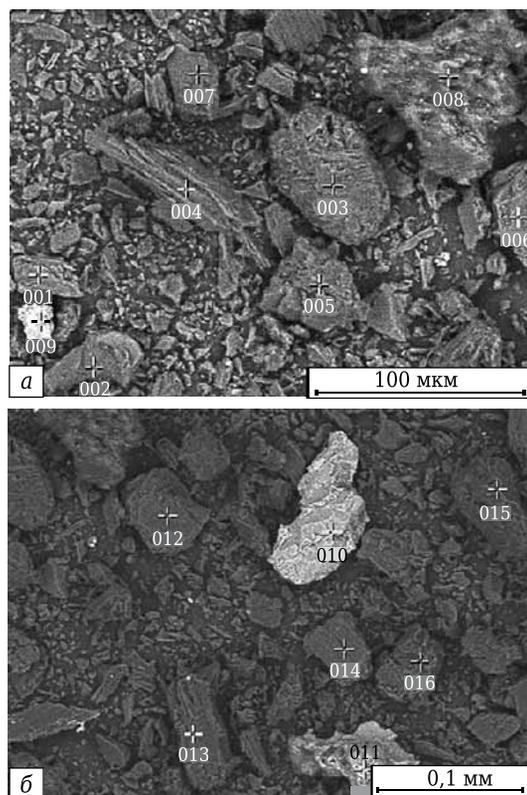


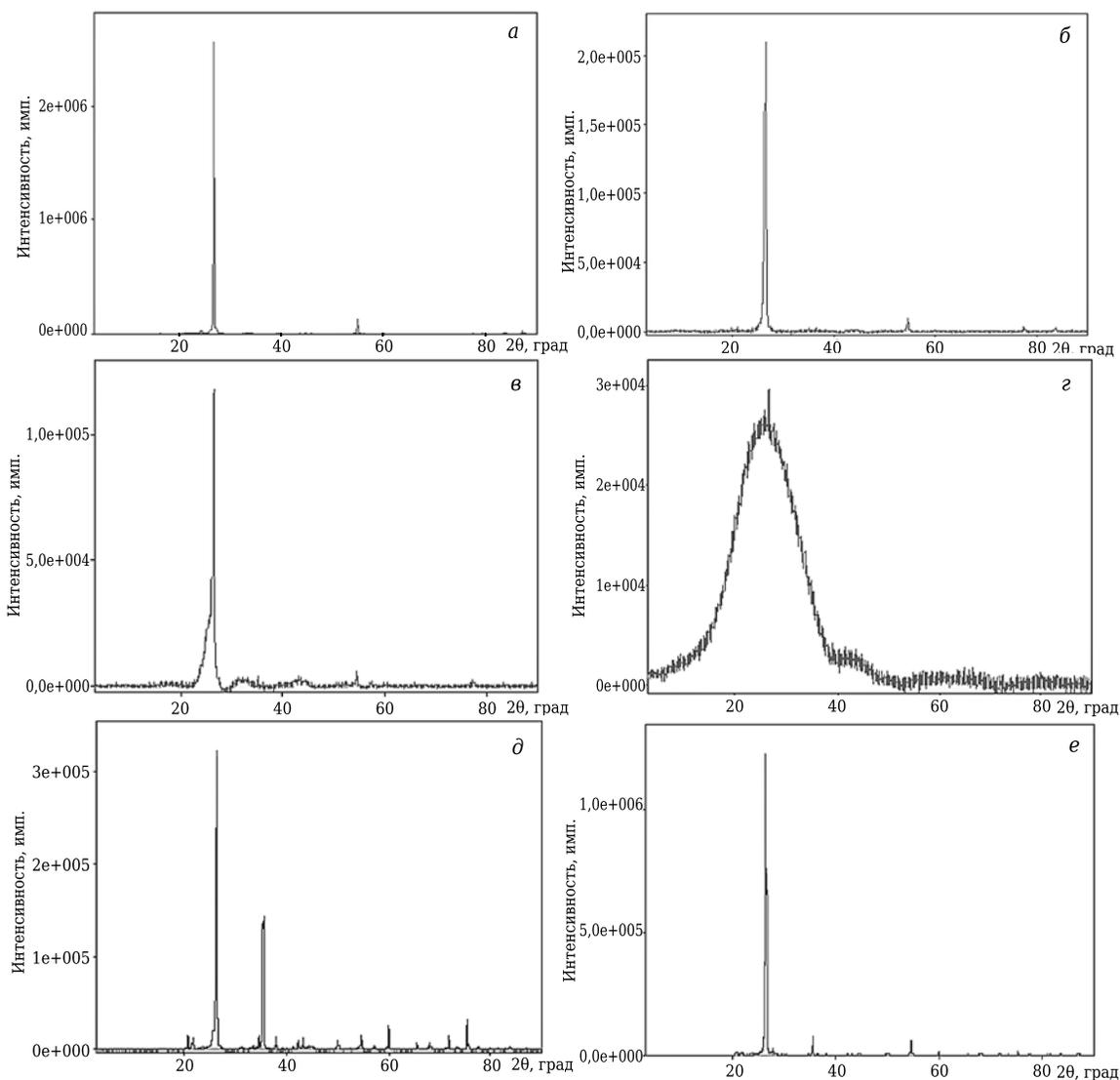
Рис. 12. Точки анализа химического состава образца технического графита марки ГИИ-Б: а, б — см. табл. 7

Таблица 7. Химический состав поверхности технического графита марки ГИИ-Б\*, мас. %

Рис. 12, а		Рис. 12, б	
точка 001		точка 010	
элемент	содержание	элемент	содержание
C	19,3795	C	1,5766
O	1,1440	F	68,6205
Al	2,0495	Na	13,2396
S	77,4270	Al	12,7429
		Ca	3,8204
точка 002		точка 011	
элемент	содержание	элемент	содержание
C	86,7684	C	5,9094
O	0,9209	O	22,7218
S	12,3107	F	4,7696
		Na	3,0258
		Al	56,1853
		Si	5,6910
		K	1,6970

\* Предел детектирования при энергиях 5–20 кВ равен ~0,5 ат. %, ошибка измерения концентрации ±2 %.

формы, состоящих из сернистого углерода с небольшим количеством металлических примесей, а также отдельных частиц полиметаллической фазы на основе кремния, железа и карбида кремния. Все примеси в процессе окисления графита образуют золу, содержание которой достигает 7,6 % (см. табл. 1). Материал полидисперсный из частиц размерами от нескольких единиц до 200 мкм с кристаллами графита до 33 нм.



**Рис. 13.** Рентгенограммы углеродных материалов: графита: *а* — -196 LFO; *б* — Microcarbon TG MP 2; *в* — электродного ГЭ2; *г* — технического углерода ПЗ24; *д* — технического графита ГИИ-Б; *е* — нефтяного кокса КЗО

**Таблица 8. Результаты определения параметров кристаллической решетки исследуемых углеродистых материалов**

Материал	2θ, град	<i>d</i> , нм	FWHM*, град	<i>hkl</i>	Размер ОКР, нм	Фаза
-196 LFO	26,5791	0,33478	0,178	0;0;2	47,9	Graphite-2H
	54,7093	0,167639	0,157	0;0;4		
Microcarbon TG MP 2	26,503	0,33604	1,700	0;0;2	4,9	»
	54,614	0,16791	0,290	0;0;4		
ГЭ2	26,556	0,33629	0,519	0;0;2	16,4	»
	54,6575	0,16946	0,269	0;0;4		
ПЗ24	-	-	-	-	-	Аморфный углерод
ГИИ-Б	26,5198	0,33583	0,2583	0;0;2	33,0	Graphite-2H
	54,633	0,167856	0,141	0;0;4		
КЗО	26,540	0,33558	0,154	0;0;2	55,2	»
	54,719	0,167612	0,179	0;0;4		

\* Стандартная полная ширина на половине высоты.

Тонкомолотый нефтяной кокс КЗО является «крупнозернистым», состоит из обломочных частиц сернистого, частично окисленного угле-

рода с размером частиц до 80 мкм, в качестве примесей присутствуют частицы полиметаллической фазы на основе алюминия и железа и частицы криолита. Размер кристаллов графита в материале достигает 55 нм.

Таким образом, следует отметить:

- применяемые в настоящее время в огнеупорной промышленности техногенные тонкодисперсные продукты — электродный графит, технический графит, нефтяной кокс — содержат значительное количество серы, а в отдельных случаях и фосфора, которые являются крайне вредными примесями при использовании изготовленных на их основе огнеупоров в черной металлургии;

- частично окисленная поверхность и заметное содержание примесей определяют лио-

фильный характер исследуемых материалов, за исключением технического углерода, что позволяет использовать их в водных системах;

– исследуемые материалы, за исключением технического углерода, содержат кристаллический графит, что должно положительно влиять на их стойкость к окислению;

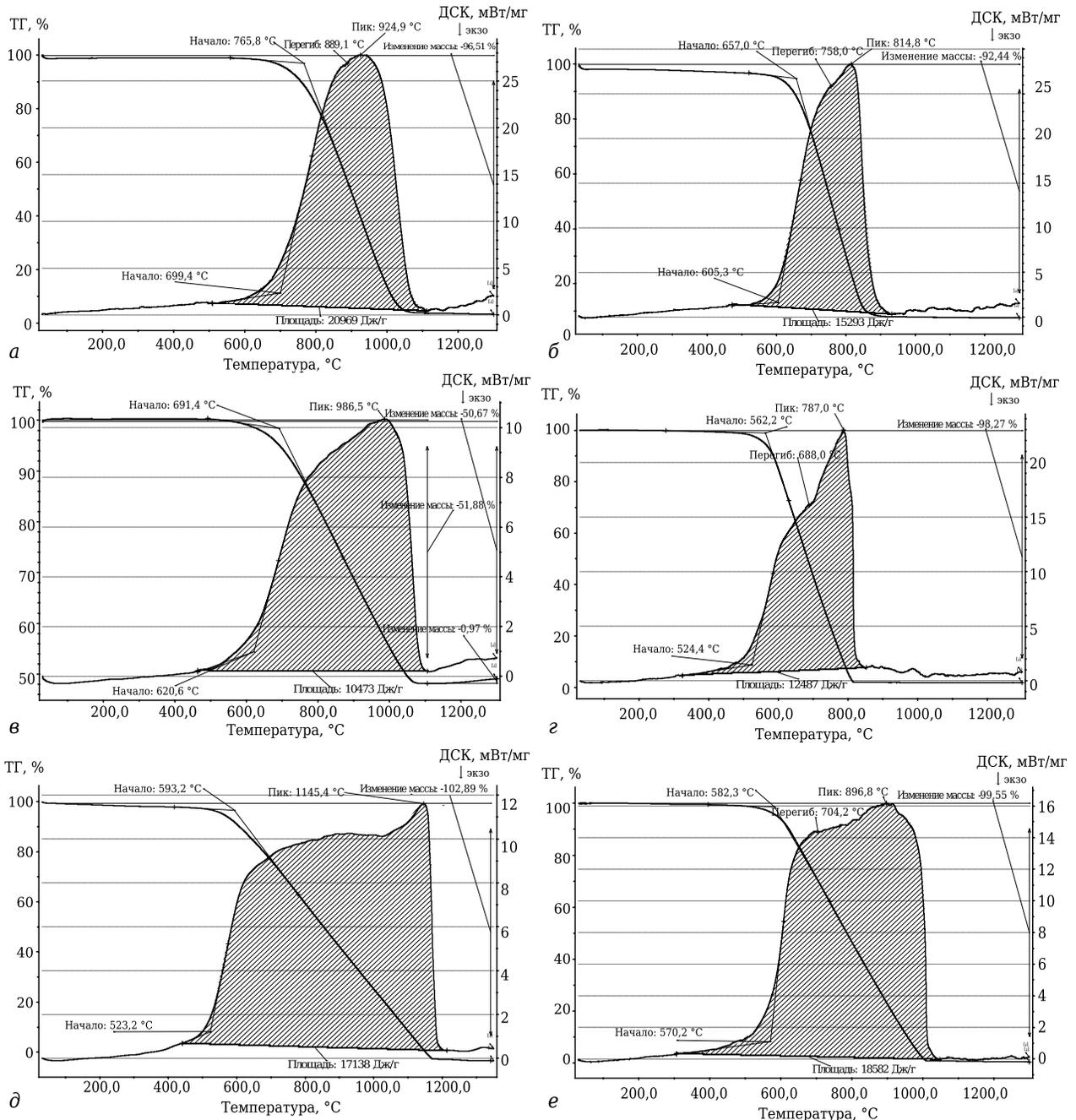
– графит -196 LFO (см. рис. 13, табл. 8) имеет самую совершенную структуру из исследованных материалов; Microcarbon TG MP 2 — материал хорошо закристаллизованный, но размер кристаллов в нем весьма мал и с учетом наличия

примесей его стойкость может быть ниже, чем у природных материалов;

– технические графиты, несмотря на довольно совершенную структуру кристаллов графита (см. табл. 8), характеризуются пористой структурой зерен, что ухудшает их стойкость.

### СТОЙКОСТЬ К ОКИСЛЕНИЮ ИССЛЕДУЕМЫХ УГЛЕРОДОВ

Полный вид кривых дериватографического анализа для исследуемых материалов при скорости нагрева 5 °С/мин показан на рис. 14, результаты определений — в табл. 9.



**Рис. 14.** Результаты ДСК-анализа графита при скорости нагрева 5 °С/мин: 1 — кривая потери массы (ТГ); 2 — кривая тепловых эффектов (ДСК) для графита -196 LFO (а), Microcarbon TG MP 2 (б), ГЭ2 (в), ПЗ24 (г), ГИИ-Б (д) и КЗО (е); заштрихованная область — окисление углерода, соответствующее энергии, выделяющейся/поглощающейся в процессе реакции

**Таблица 9. Результаты ДСК-анализа исследуемых образцов**

Материал	Потеря массы, %	Температура, °С			Суммарный тепловой эффект, Дж/г	Скорость потери массы*, %/мин
		начала потерь массы	начала теплового эффекта	максимума теплового эффекта		
-196 LFO	96,51	765,8	699,4	924,9	20969	7,0
Microcarbon TG MP 2	92,44	657,0	605,3	814,8	15293	8,7
ГЭ2	96,88	620,5	691,4	986,5	10473	2,7
П324	99,77	562,2	524,4	787,0	12487	7,9
ГИИ-Б	91,88	593,2	523,2	1145,3	17138	3,4
КЗО	99,45	570,2	582,3	896,8	18582	4,8

\* В установившемся режиме.

Из исследуемых материалов наилучшую стойкость к окислению имеет графит -196 LFO (характеризуется наиболее высокой температурой начала окисления и средней скоростью потери массы). Техногенные материалы, несмотря на крупнокристаллический характер графита, начинают окисляться при более низких температурах. Меньшая скорость окисления этих материалов определяется большим количеством примесей (серы, металлических фаз).

Результаты исследования окисления графитов (см. табл. 9) согласуются с данными рентгеноструктурных анализов. Более совершенная структура, как правило, является более стабильной и устойчивой к химическому воздействию. Так, размер ОКР для графита -196 LFO составляет 47,9 нм. Следовательно, его поверхность окисления (в процентном отношении) относительно меньше, чем общая. Графит окисляется с торцов чешуек, т. е. площадь торцов чешуек в этом графите меньше, чем у других исследованных материалов.

Размер ОКР нефтяного молотого кокса КЗО хотя и имеет большее значение, чем у графита -196 LFO, но пористая структура зерен и присутствие в нем примесей, вероятно, блокируют поверхность углеродистых чешуек от воздействия кислорода, тем самым повышая значение этого параметра. С другой стороны, дисперсность (а следовательно, и удельная поверхность) нефтяного кокса значительно ниже, что в итоге предопределило скорость его окисления 4,8 %/мин, в то время как высокодисперсный (-0,15 мм) графит -196 LFO окисляется со скоростью 7,0 %/мин. Окисляемость графитов -196 LFO и Microcarbon TG MP 2, имеющих равную дисперсность, примерно одинакова и составляет 7,0 и 8,7 %/мин, несмотря на большое различие в величинах первичных кристаллов графита (ОКР), которые составляют 47,9 и 4,9 нм соответственно.

Совершенство структуры графита -196 LFO предопределило наивысшую температуру начала его окисления по сравнению с другими исследованными материалами (см. табл. 3), и этот показатель, по-видимому, наиболее значим для оценки качества графитов и прогноза их стойкости.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены исследования углеродных материалов, применяемых при производстве неформованных огнеупоров: графита марки -196 LFO, графита Microcarbon TG MP 2, электродного графита марки ГЭ2, технического углерода марки П324, технического графита марки ГИИ-Б и нефтяного тонкомолотого кокса марки КЗО.

По дисперсному составу исследованные углеродные материалы можно условно разделить на две группы: мелкодисперсные с преобладающим размером частиц < 0,15 мм и крупнодисперсные с преобладающим размером частиц > 0,15 мм, свойства которых различаются. К мелкодисперсным относятся графит марки -196 LFO, Microcarbon TG MP 2, углерод П324. Скорость окисления (см. табл. 9) мелкодисперсных природных материалов составляет 7,0–8,7 %/мин, крупнодисперсных (крупнозернистых) материалов 2,7–4,8 %/мин.

Структура исследованных углеродных материалов также различается. Так, у природного графита -196 LFO наблюдается первичная ОКР размером 47,9 нм, что свидетельствует о совершенстве его структуры. Наименьшую величину ОКР имеет углеродный материал Microcarbon TG MP 2, она равна 4,9 нм, что близко к значению, характерному для аморфного углерода. Значения ОКР хорошо согласуются с показателями скорости окисления углерода, что может служить надежным оценочным физическим параметром углеродных материалов.

## Библиографический список

1. **Planchon, J. P.** Development of new generation high performance solutions for steel ladle refractory lining / *J. P. Planchon, J. Lee* // Proceedings of 47th International Colloquium on Refractories, Aachen, Germany, 2004. — P. 162–166.
2. **Zhang, S.** Carbon containing castables: current status and future prospects / *S. Zhang, W. E. Lee* // British Ceramic Transactions. — 2002. — Vol. 1, № 101. — P. 1–8.
3. **Ewais, E. M. M.** Carbon based refractories / *E. M. M. Ewais* // *J. Ceram. Soc. Japan*. — 2004. — № 112. — P. 517–532.

4. **Zhou, N.** Elaboration of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based graphite containing castables / *N. Zhou* // Thesis. Montreal University. — 2000. — P. 1–207.
5. **Zhou, N.** Different approaches to incorporating natural flake graphite into Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC-C castables / *N. Zhou, M. Rigaud* // *China's Refract.* — 1998. — Vol. 4, № 7. — P. 3–10.
6. **Sakamoto, S.** Graphite containing unshaped refractories / *S. Sakamoto, Y. Ono* // *Taikabutsu Overseas.* — 1994. — № 14. — P. 47–51.
7. **Liu, X.** Low-temperature preparation of titanium carbide coatings on graphite flakes from molten salts / *X. Liu, S. Zhang* // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 2008. — Vol. 2, № 91. — P. 667–670.
8. **Zhang, S.** Improving the water-wettability and oxidation resistance of graphite using Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> sol-gel coatings / *S. Zhang, W. E. Lee* // *J. Europ. Ceram. Soc.* — 2003. — № 23. — P. 1215–1221.
9. **Saberi, A.** Development of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel coating on graphite surface to improve its water-wettability and oxidation resistance / *A. Saberi, F. Golestani-Fard, H. Sarpoolaky* [et al.] // *Ceram. Intern.* — 2009. — № 35. — P. 457–461.
10. **Ansar, S. A.** Development of mullite and spinel coating on graphite for improved water-wettability and oxidation resistance / *S. A. Ansar, S. Bhattacharya, S. Dutta* [et al.] // *Ceram. Intern.* — 2010. — № 36. — P. 1837–1844.
11. **Ye, J.** Molten salts and characterization of SiC coated carbon black particles for refractory castable applications / *J. Ye, S. Zhang, W. E. Lee* // *J. Europ. Ceram. Soc.* — 2013. — № 33. — P. 2023–2029.
12. **Bittencourt, C. S.** Thermosetting resins and the production of carbon containing refractories: theoretical basis and insights for future developments / *C. S. Bittencourt, V. C. Pandolfelli* // *Ceramica.* — 2013. — Vol. 349, № 59. — P. 1–26.
13. **Pagliosa, C.** R2U — Ready to use castables / *C. Pagliosa, V. C. Pandolfelli* // *Amer. Ceram. Soc. Bull.* — 2008. — № 87. — P. 22–25.
14. **Campos, K. S.** The influence of B<sub>4</sub>C and MgB<sub>2</sub> additions on the behavior of MgO-C bricks / *K. S. Campos, G. F. B. Lenz and Silva, E. H. M. Nunes, W. L. Vasconcelos* // *Ceram. Intern.* — 2012. — № 38. — P. 5661–5667.
15. **Luz, A. P.** Thermo-mechanical-chemical characterization of high-carbon-containing refractory castables / *A. P. Luz, F. A. O. Valenzuela, V. G. Domiciano* [et al.] // *J. Tech. Assoc. Refr. (Japan).* — 2009. — № 29. — P. 3–7.
16. **Yamaguchi, A.** Effect of refractory oxides on the oxidation of graphite and amorphous carbon / *A. Yamaguchi, S. Zhang, J. Yu* // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 1996. — № 79. — P. 2509–2511.
17. **Luz, A. P.** Antioxidants performance in carbon containing refractories / *A. P. Luz, V. C. Pandolfelli* // *Ceramica.* — 2007. — № 53. — P. 334–344.
18. **Luz, A. P.** Thermo-mechanical properties and post-mortem evaluation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-SiC-C refractory castables / *A. P. Luz, V. G. Domiciano, M. A. M. Brito, V. C. Pandolfelli* // *J. Tech. Assoc. Refr. (Japan).* — 2009. — № 29. — P. 83–86.
19. **Luz, A. P.** Improved oxidation resistance of high-carbon-containing castables (HCCCs) via antioxidant blend / *A. P. Luz, F. A. O. Valenzuela, V. G. Domiciano* [et al.] // *Amer. Ceram. Soc. Bull.* — 2009. — № 88. — P. 40–46.
20. **Rigaud, M.** New additives in carbon-bonded refractories. Ceramic: charting the future / *M. Rigaud* // *Techna Sri.* — 1995. — P. 399–420.
21. **Domiciano, V. G.** Corrosion resistance of metal powders for high-carbon-containing refractory castables with different binders / *V. G. Domiciano, V. C. Pandolfelli* // *Refractories Applications and News.* — 2008. — Vol. 5, № 13. — P. 10–16.
22. **Studart, A. R.** Reaction of aluminum powder with water in cement-containing refractory castables / *A. R. Studart, M. D. M. Innocentini, I. R. Oliveira, V. C. Pandolfelli* // *J. Europ. Ceram. Soc.* — 2005. — № 25. — P. 3135–3143.
23. **Arasu, V. C.** Effect of nano-titania addition on the properties of magnesia carbon system / *V. C. Arasu, S. Das, S. Adak, A. K. Chattopadhyay* // *Proceedings UNITECR'11.* Kyoto, Japan, 2011. — P. 1–4.
24. **Aneziris, C. G.** Functional refractory material design for advanced thermal shock performance due to titania additions / *C. G. Aneziris, U. Klippel, W. Scharfl* [et al.] // *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* — 2007. — № 4. — P. 481–489.
25. **Shand, M. A.** The chemistry and technology of magnesia / *M. A. Shand* // *Wiley-Inter-science.* — New Jersey : John Wiley & Sons, Inc., 2006. — P. 1–30.
26. **Kopanda, J. E.** Production processes, properties, and applications for calcium aluminate cements / *J. E. Kopanda, G. MacZura* // *Alumina Chemicals, Science and Technology : handbook,* 1990. — P. 171–183.
27. **Pierson, H. O.** Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes: properties, processing and applications / *H. O. Pierson* // *Noyes Publications, Park Ridge,* 1993. — 417 p.
28. **Lee, W. E.** Castable refractory concretes / *W. E. Lee, W. Vieira, S. Zhang* [et al.] // *Intern. Materials Reviews.* — 2001. — Vol. 3, № 46. — P. 145–167.
29. **Authier-Martin, M.** The mineralogy of bauxite for producing smelter-grade alumina / *M. Authier-Martin, G. Forte, S. Ostap, J. See* // *J. Mineralogy.* — 2001. — P. 36–40.
30. **Abderrazak, H.** Silicon carbide: synthesis and properties [Электронный ресурс] / *H. Abderrazak, E. S. B. H. Hmida*; ed. Rosario Gerhardt // Chapter 16, Properties and applications of silicon carbide. — 2011. — P. 362–388. Режим доступа : <http://www.intechopen.com/books/properties-and-applications-of-silicon-carbide/silicon-carbide-synthesis-and-properties>.
31. **Krivokorytov, E. V.** High-carbon binders in refractories and corrosion-resistant ceramics technology: a review / *E. V. Krivokorytov, A. G. Gur'ev, B. I. Polyak* // *Glass and Ceramics.* — 1998. — № 55. — P. 144–147.
32. **Juri, G.** High purity graphite powders for high performance [Электронный ресурс] / *G. Juri, H. A. Wilhelm, J. L'Heureux.* — TIMCAL Ltd. Режим доступа : [http://www.timcal.com/scopi/group/timcal/timcal.nsf/pagesref/MCOA-7S6H6L/\\$File/High\\_purity\\_graphite\\_powders\\_for\\_high\\_performance.pdf](http://www.timcal.com/scopi/group/timcal/timcal.nsf/pagesref/MCOA-7S6H6L/$File/High_purity_graphite_powders_for_high_performance.pdf). Accessed in October 2013.
33. Carbon compounds [Электронный ресурс]. Режим доступа : <http://chemistry.tutorvista.com/organic-chemistry/carbon-compounds.html>. Accessed in October 2013.
34. **Landy, R. A.** Magnesia refractories / *R. A. Landy* // Chapter 5. Refractories handbook. — CRC Press, 2004. — P. 109–150.
35. **Crossley, P.** Graphite high-tech supply sharpens up / *P. Crossley* // *Industrial Minerals.* — 2000. — P. 31–47.

36. **Bruno, A.** Synthetic graphite is purer but the future belongs to natural graphite [Электронный ресурс]. Graphite & Graphene Intel. Режим доступа : <http://investorintel.com/graphite-graphene-intel/synthetic-graphite-is-purer-but-the-future-belongs-to-natural-graphite/>. Accessed in October 2013.

37. **Bag, M.** Development of environmently friendly new generation MgO–C brick using nano carbon : dissertation / M. Bag. — Rourkela. : National Institute of Technology Rourkela, 2011. — 73 p.

38. **Krivokorytov, E. V.** High-carbon binders in refractory's and corrosion-resistant ceramics technology: a review / E. V. Krivokorytov, A. G. Gur'ev, B. I. Polyak // Glass and Ceramics. — 1998. — № 55. — P. 144–147.

39. **Bittencourt, C. S.** Carbon containing refractories: properties, characteristics and variables in their composition / C. S. Bittencourt, V. C. Pandolfelli // Ceramica. — 2013. — Vol. 349, № 59. — P. 84–114.

40. **Aneziris, C. G.** Microstructure evaluation of MgO–C refractories with TiO<sub>2</sub>- and Al-additions / C. G. Aneziris, J. Hubalkova, R. Barabas // J. Europ. Ceram. Soc. — 2007. — № 27. — P. 73–78.

41. **Aneziris, C. G.** Flexibility of MgO–C refractories due to bending tests / C. G. Aneziris, D. Borzov, M. Hampel, J. Ulbricht // Proceedings of 47th International Colloquium on Refractories, Aachen, Germany, 2004. — P. 51–54.

42. **Chanda, M.** Industrial polymers, specialty polymers and their applications / M. Chanda, S. K. Roy // CRC Press. — 2008. — P. 87–96.

43. Рентгенография в физическом металловедении / под ред. Ю. А. Багаряцкого. — М. : Науч.-техн. изд-во лит-ры по черн. и цв. металлургии, 1961. — 368 с.

44. **Бугеев, А. М.** Металлургия стали / А. М. Бугеев, В. М. Бугеев. — М. : МГТУ, 2000. — 544 с.

45. **Вислогужева, Э. А.** Анализ влияния качества периклазоуглеродистых огнеупоров на свойства футеровки конвертеров / Э. А. Вислогужева, И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной // Новые огнеупоры. — 2013. — № 3. — С. 129–133.

**Visloguzova, E. A.** Analysis of the effect of periclase-carbon refractory quality on converter lining life / E. A. Visloguzova, I. D. Kashcheev, K. G. Zemlyanoi // Refractories and Industrial Ceramics. — 2013. — Vol. 54, № 2. — P. 83–87.

46. **Кащеев, И. Д.** Исследование структуры и свойств графитов для производства огнеупоров. Часть 1. Физико-химические исследования графитов различных месторождений / И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной, В. М. Устьянцев, С. А. Поморцев // Новые огнеупоры. — 2015. — № 11. — С. 8–15.

**Kashcheev, I. D.** Study of the structure and properties of graphites for refractory production. Part 1. Physicochemical study of graphites from different deposits / I. D. Kashcheev, K. G. Zemlyanoi, V. M. Ust'yantsev, S. A. Pomortsev // Refractories and Industrial Ceramics. — 2016. — Vol. 56, № 6. — P. 577–582. ■

Получено 06.05.16

© И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной,  
В. М. Устьянцев, 2016 г.

Министерство образования и науки Украины  
Национальный технический университет  
«Харьковский политехнический институт»  
ПАО «УкрНИИОгнеупоров имени А. С. Бережного»



Международная научно-практическая конференция

**«Пятые научные чтения имени  
академика НАНУ А. С. Бережного  
«Физико-химические проблемы  
в технологии тугоплавких  
и неметаллических материалов»**

к 90-летию кафедры технологии керамики,  
огнеупоров, стекла и эмалей»

11–14 октября 2016 г.

г. Харьков, Украина



**Тематика конференции:**

Секция 1. Керамические материалы и огнеупоры: от теории к практике

Секция 2. Химия и технология вяжущих и композиционных материалов

Секция 3. Физико-химические основы технологии конструкционных, в том числе наноструктурных материалов

Секция 4. Стеклоэмали и стеклокомпозиционные материалы и покрытия.

**Контактная информация:**

**Федоренко Елена Юрьевна** fedorenko\_e@ukr.net  
+380507130335, +380632970313

**Саввова Оксана Викторовна** savvova\_oksana@ukr.net  
+380502010444

**Корогодская Алла Николаевна** korogodskaya@yandex.ru  
+380662296068

**Воронов Геннадий Константинович** voronov1976@ukr.net  
+380661449973

Д. г.-м. н. **В. А. Перепелицын**<sup>1</sup> (✉), д. т. н. **Ф. Л. Капустин**<sup>1</sup>,  
к. т. н. **К. Г. Земляной**<sup>1</sup>, **Л. В. Остряков**<sup>2</sup>, к. г.-м. н. **Л. П. Яковлева**<sup>2</sup>,  
**И. Г. Маряев**<sup>3</sup>, **Л. М. Михайловская**<sup>3</sup>

<sup>1</sup> ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет», г. Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> ОАО «Первоуральский динасовый завод», г. Первоуральск, Россия

<sup>3</sup> ОАО «Группа «Магnezит», г. Сатка Челябинской обл., Россия

УДК 666.76.019

## ГЕНЕЗИС ТРЕЩИН В ОГНЕУПОРАХ

Приведена генетическая классификация трещин по происхождению на всех стадиях производства и применения огнеупоров. Микротрещины в огнеупорах зарождаются как от внешних воздействий, так и от внутренних термических, механических, физических и химических напряжений первого и второго рода. Внешние и внутренние энергетические генераторы напряжений создают более 20 генетических типов микро- и макротрещин.

**Ключевые слова:** генезис, огнеупоры, трещины «холодные», трещины «горячие», давление, напряжение.

**П**оры и трещины являются практически постоянными элементами строения всех огнеупорных материалов, изделий и футеровок тепловых агрегатов. Они могут оказывать как положительное, так и отрицательное влияние на различные свойства огнеупорной продукции. Однако в большинстве случаев чрезмерное развитие микро- и особенно макротрещиноватости крайне негативно влияет на износоустойчивость формованных огнеупоров, поэтому такие изделия являются браком.

Между содержанием терминов «пора» и «трещина» имеется много общего, но есть и существенные различия. С геометрической точки зрения пора — не заполненная твердым веществом часть внутреннего объема материала, имеющая три измерения: длину, ширину и высоту (поры произвольной формы) или один размер (поры кубовидной, сфероидальной, изометричной формы).

Поры и трещины возникают на многих стадиях эволюции минерального вещества как при геологических процессах в природе (метаморфизм, тектонические явления и др.), так и при изготовлении и службе огнеупоров, абразивов, керамики, стекла, петругических и других разновидностей технического камня. При этом для образования трещины обязательным условием обычно являются механические напряжения — энергетические воздействия высокой интенсивности различного происхождения. В отличие от трещин поры, как правило, получают в отсутствие внешних и внутренних механических напряжений.

В составе всех современных формованных огнеупоров (кроме эломов<sup>\*1</sup>), в том числе безобжиговых на органических связующих, явно преобладает минеральное вещество. Как известно, почти все природные минералы и аналогичные им по свойствам искусственные неорганические соединения имеют повышенную хрупкость — свойство, обратное ударной вязкости. Именно хрупкость и незначительная пластичность определяют интенсивность трещинообразования в минеральной продукции как при нормальной, так и при повышенной температуре.

Несмотря на резко различные условия образования пор и трещин между ними есть промежуточные морфологические образования, так называемые поры-трещины [1]. Поры-трещины — переходная геометрическая форма от трехмерной открытой поры к двумерной трещине. Следует отметить, что при определении открытой пористости стандартным методом в суммарное значение этого свойства входят как сами открытые поры, так и поры-трещины, а также открытые микротрещины. Фактически открытая пористость — это суммарный объем открытых пор и всех видов открытых трещин. Как показала многолетняя практика, в огнеупорах магнезиального состава на долю микротрещин в показателе открытой пористости приходится не менее 1/4 их суммарного объема. В изделиях другого вещественного состава относительное развитие трещиноватости колеблется в широких пределах в зависимости от различных технологических параметров производства и условий службы огнеупоров в тепловых агрегатах.

В настоящее время нет стандартизированного количественного метода определения пол-

<sup>\*1</sup> Эломы — эластичные композиционные огнеупорные материалы, изготавливаемые из пластичной органической массы с минеральным наполнителем.

✉  
В. А. Перепелицын  
E-mail: pva-vostio@bk.ru

ной трещиноватости природного и технического камня, кроме фиксации крупноразмерных трещин в ответственных изделиях, например в изделиях для МНЛЗ, рентгеновским методом. Качественное и полуколичественное определение трещин осуществляется микроскопией. Трещины и поры, являющиеся главными и постоянными элементами структуры традиционных огнеупоров, оказывают значительное влияние на большинство их структурно- и особочувствительных свойств [2], особенно на термомеханические свойства, расплавоустойчивость и др.

Несмотря на актуальность проблемы взаимосвязи трещин различного типа со свойствами огнеупоров, этому вопросу в отечественной и зарубежной литературе не уделено достаточного внимания [3–7]. Наибольшее число публикаций посвящено образованию трещин термического происхождения, возникающих при резких колебаниях температуры [1, 3, 5–7]. Системных исследований трещин в техническом камне, в том числе и в огнеупорах, не проводилось. Нами на основании многолетнего опыта с использованием литературных источников по смежным научным дисциплинам сделана первая попытка систематизации трещин в огнеупорах по происхождению (генезису).

### ГЕНЕЗИС ТРЕЩИН В ПРИРОДНОМ КАМНЕ

Прежде всего рассмотрим происхождение трещин в природном минеральном веществе — ближайшем аналоге искусственного (технического) камня. Макро- и микротрещины в минералах и горных породах уже более 200 лет являются объектом изучения минералогов, петрографов, кристаллографов и других специалистов. Геологами установлен полигенный генезис разномастных трещин в земной коре — от глобальных до микроскопических. В природе макро- и микротрещины образуются в широком интервале значений интенсивных термодинамических параметров: температуры, давления и концентрации активных компонентов (соответственно параметры  $T, P, C$ ).

В природе трещины формируются почти во всех геологических и геохимических процессах при положительных и отрицательных температурах (пирогенез и криогенез) в условиях воздействия весьма высокого изостатического и одностороннего давления без участия химически активных реагентов и при их активном участии. В природном минеральном веществе различают три генетических типа трещин:

- механические (катаклиз, брекчирование, милонитизация, дезинтеграция и др.), формирующиеся преимущественно в результате внешних механических напряжений (динамический метаморфизм);

- термические — хрупкая деформация вследствие внешнего термического воздействия (контактный метаморфизм, растрескивание эффузивных пород, криогенез и др.);

- структурные, обусловленные в основном внутренними напряжениями вследствие многочисленных фазово-структурных превращений при метасоматозе, термическом метаморфизме и других процессах.

Как известно, более 95 % всех минералов относятся к числу весьма хрупких материалов, имеющих при нормальной температуре высокий предел упругости, практически полное отсутствие пластичности и разрушение без заметного изменения геометрической формы непосредственно за превышением предела упругости. Хрупкая деформация минералов сохраняется до повышенных температур (0,3–0,5 температуры плавления). При более высокой температуре возрастает роль пластической деформации, но хрупкость сохраняется.

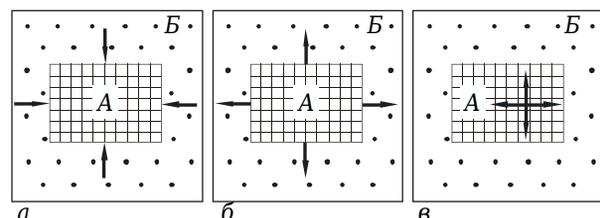
Наиболее глубокий теоретический анализ генезиса трещин в горных породах и минералах обобщен в монографиях Н. П. Юшкина [8] и Д. П. Григорьева [9]. Н. П. Юшкин справедливо считает, что генезис трещин необходимо определять путем анализа генезиса напряжений, т. е. природы сил их вызывающих.

Анализируя напряженное состояние на уровне минерального индивида (кристалл, зерно), Н. П. Юшкин выявил три источника энергии, создающих поля напряжений в минералах (рис. 1):

- внешние силы, источник которых находится не только вне индивида, но обычно и вне агрегата; они передаются на минеральный индивид через окружающую среду, приводя его в напряженное состояние;

- силы, источником которых является сам минеральный индивид; эти силы вызывают напряжение в окружающей минерал среде;

- внутриминеральные силы, возникающие в каких-либо точках внутри индивида и создающие напряжение в отдельных его частях; под их действием напряженным может оказаться весь индивид и даже часть окружающей его среды [8].



**Рис. 1.** Три типа сил, создающих поля механических напряжений в минеральных индивидах (по Н. П. Юшкину): а — внешние силы; б — силы минерального индивида; в — внутренние силы; А — минеральный индивид; Б — внешняя среда

Следовательно, трещины зарождаются и растут в минерале при воздействии как внешних силовых нагрузок, так и внутренних механических и других напряжений, превышающих предел прочности минерального вещества. Трещины являются конечной стадией деформаций минерала — хрупкого разрушения.

**ГЕНЕЗИС ТРЕЩИН В ОГНЕУПОРАХ**

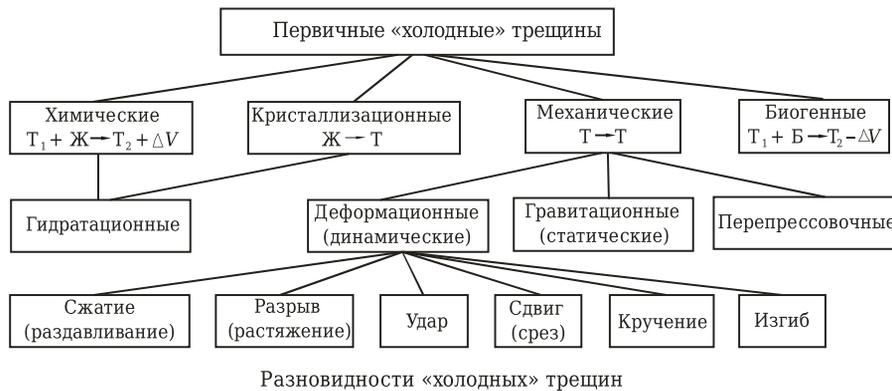
Поры, трещины и переходные формы — поры-трещины самых разнообразных происхождения и геометрических форм — широко распространены во многих разновидностях природного и технического камня. Первые попытки классификации трещин были сделаны ранее [1, 3, 6, 10]. Однако в данных монографиях и статьях основное внимание уделено трещинам, возникающим в условиях резких изменений температуры вследствие термических напряжений («горячие» трещины), сведения о других «горячих» и «холодных» трещинах отсутствуют.

Классификацию дефектов строения огнеупоров можно разработать на основании различных базовых критериев: геометрических (форма и размер), функциональных (влияние на термомеханические и теплофизические свойства), генетических (происхождение, условия и механизм образования). При этом наибольший научный и практический интерес представляет генетическая классификация, т. е. систематизация дефектов по происхождению в различных условиях производства и применения огнеупоров.

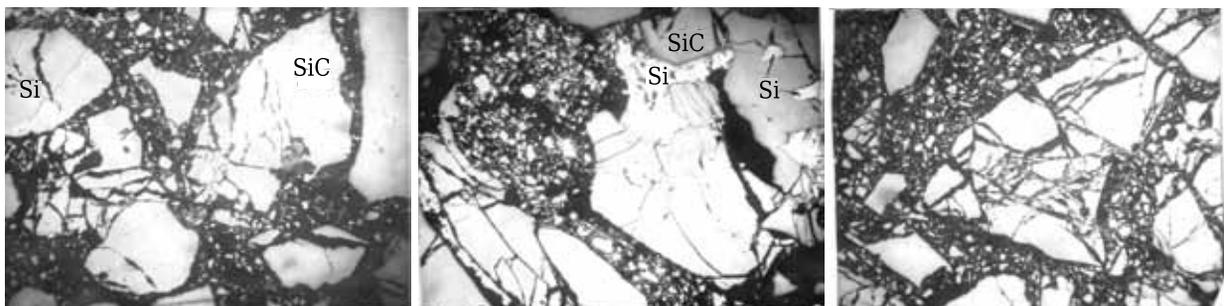
Основой предлагаемого варианта генезиса трещин в огнеупорных и керамических материалах являются механические, термические и химические внешние и внутренние напряжения, а также различные массообъемные превращения в широком интервале значений интенсивных термодинамических параметров ( $P, T, C$ ), создающие макро- и микротрещиноватость. В связи с резко различным поведением минерального вещества в широком температурном интервале [11] авторы сочли целесообразным разделить типы трещинообразования на низкотемпературные («холодные») и высокотемпературные («горячие»), традиционно последовательно реализующиеся на различных стадиях подготовки минерального сырья и технологии производства безобжиговой и обжигаемой огнеупорной продукции. Генетические типы «холодных» ( $T \leq 100 \text{ }^\circ\text{C}$ ) и «горячих» ( $T > 100 \text{ }^\circ\text{C}$ ) трещин, как и ранее пор [1], формирующихся в процессе изготовления огнеупоров, названы первичными, или технологическими (рис. 2–4).

**НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ТРЕЩИНЫ**

Низкотемпературные первичные (технологические) трещины относятся к четырем генетическим группам: механические, химические, кристаллизационные и биогенные (см. рис. 2). Механические трещины, в свою очередь, по характеру внешнего энергетического воздей-



**Рис. 2.** Генетическая классификация технологических (первичных) «холодных» трещин: Т — твердое; Ж — жидкость; Б — бактерии; ΔV — изменение объема



**Рис. 3.** Механические трещины хрупкого разрушения в карбиде кремния после прессования

ствия подразделяются на двумерные дефекты структуры от динамических нагрузок — сжатия, растяжения, удара, сдвига, кручения (см. рис. 2–4), статического давления (например, масса вышележащих рядов садки) и перепрессовочные. Последние возникают при формовании сырца изделий путем одностороннего прессования вследствие запрессовки воздуха и упругого расширения после снятия давления. Ориентированы перепрессовочные трещины в виде параллельных плоскостей, расположенных перпендикулярно направлению давления прессования.

При нормальной температуре в огнеупорах происходят различные химические реакции, сопровождающиеся положительным изменением объема новообразований. Например, гидратация периклаза MgO при 20 °С с образованием брусита Mg(OH)<sub>2</sub> протекает с увеличением объема на 13,3 см<sup>3</sup>/моль. При этом возникает давление примерно до 2000 МПа (20 кбар). Аналогичная реакция гидратации извести CaO с образованием портландита Ca(OH)<sub>2</sub> в нормальных условиях идет с увеличением объема ΔV = 16,3 см<sup>3</sup>/моль и развивает давление примерно до 3300 МПа (33 кбар) [12]. Сведения о давлении продуктов кристаллизации при некоторых химических реакциях в огнеупорах в замкнутом пространстве приведены в таблице. Видно, что оно почти на 2–3 порядка превышает предел прочности при сжатии соответствующих видов огнеупорных изделий. При этом неизбежно формирование трещин.

При кристаллизации в свободном пространстве из растворов при нормальной температуре растущий кристалл развивает кристаллизационное давление. Величина кристаллизационных сил F вычисляется по формуле Хаимова – Малькова:

$$F = k \frac{T \ln C/C_0}{V},$$

где k — постоянная Больцмана; T — температура; V — удельный объем; C/C<sub>0</sub> — пересыщение [8].

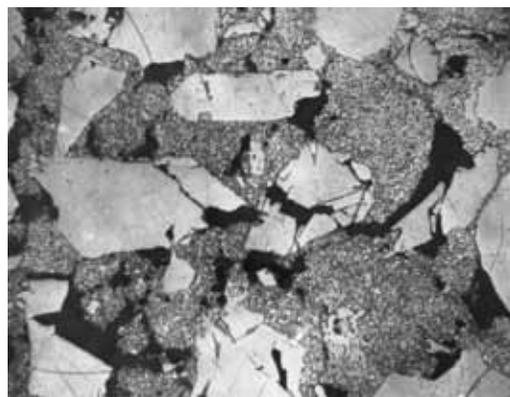


Рис. 4. Образование трещин и трещин-пор в периклазовом изделии (97,1 % MgO) после формования на гидравлическом прессе (давление прессования 160 МПа): белое — периклаз; темное — трещины и поры. Свет отраженный. ×16

При наличии поверхностно-активных веществ (ПАВ) в растворе установлено явление понижения механической прочности твердых тел под влиянием абсорбции ПАВ из окружающей среды (эффект Ребиндера).

В последние годы выявлено образование в строительных материалах биокоррозионных трещин [13]. Биокоррозия обусловлена активным химическим воздействием некоторых бактерий, интенсивно размножающихся в сульфатных, фосфатных, карбонатных и других растворах. Подобные растворы применяют при производстве безобжиговых огнеупоров, что не исключает возможность протекания в них биохимических процессов и образования специфических биокоррозионных трещин.

### ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ТРЕЩИНЫ

Эти трещины можно разделить на две подгруппы по условиям формирования: 1) с участием воды, гидратов, карбонатов, кислот, солей и ор-

#### Давление кристаллизации при образовании новых минералов (по данным Jürgen Pötschke [12])

Минерал	Реакция	Увеличение объема*, см <sup>3</sup> /моль	Температура, °С	Давление кристаллизации, 10 <sup>3</sup> ат
Графит	2CO = CO <sub>2</sub> + C	5	500	62
Брусит	MgO + H <sub>2</sub> O = Mg(OH) <sub>2</sub>	13,3	RT (20)	20
Портландит	CaO + H <sub>2</sub> O = Ca(OH) <sub>2</sub>	16,3	RT (20)	33
Шпинель	MgO + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	6,8	1400	51
Муллит	2SiO <sub>2</sub> + 3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = Si <sub>2</sub> Al <sub>6</sub> O <sub>13</sub>	11,7	1400	113
Нефелин	2SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Na <sub>2</sub> O = Na <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	9,2	1400	485
Калиофилит	2SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + K <sub>2</sub> O = K <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	64,1	1400	61
β-глинозем	Na <sub>2</sub> O + 9Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = Na <sub>2</sub> Al <sub>18</sub> O <sub>28</sub>	38,4	1400	47
Бадделеит	ZrO <sub>2</sub> (куб) = ZrO <sub>2</sub> (мон)	1,9	1100	29
Кристаллит	SiC + 3H <sub>2</sub> O = SiO <sub>2</sub> + 3H <sub>2</sub> + CO	13,2	1100	170
Двухкальциевый силикат	β-2CaO·SiO <sub>2</sub> = γ-Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	6,25	620	51

\* Молярный объем (молярная масса/плотность), см<sup>3</sup>/моль: C = 5, MgO = 11,2, Mg(OH)<sub>2</sub> = 24,5, CaO = 16,7, Ca(OH)<sub>2</sub> = 33,0, Na<sub>2</sub>O = 27,3, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 25,7, SiO<sub>2</sub>(кварц) = 23,1, SiO<sub>2</sub>(кристаллит) = 25,7, K<sub>2</sub>O = 40,5, Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub> = 108,4, K<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub> = 176,5, 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub> = 135, MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 43,7, Na<sub>2</sub>O·9Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 297, ZrO<sub>2</sub>(мон) = 21,7, ZrO<sub>2</sub>(куб) = 19,8, SiC = 12,5, 2CaO·SiO<sub>2</sub> = 52.

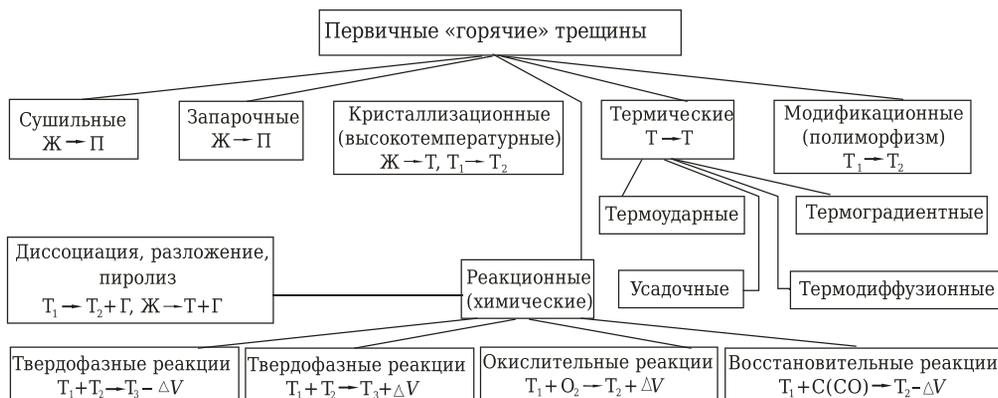
ганических веществ в жидком и парообразном состоянии (температура ниже 1000 °С) и 2) бесфлюидные (в «сухой» среде). К первой группе относятся трещины, образующиеся при сушке вследствие испарения физической влаги и частично пиролиза органики (рис. 5). Иногда появляются запарочные трещины, обусловленные конденсацией влаги внутри сырца огнеупора. При быстром нагреве происходит интенсивное испарение воды. Получающийся пар создает высокое давление, которое иногда разрывает изделие.

Бесфлюидные («сухие») трещины формируются в основном в более высокотемпературных условиях (1000 °С – точка плавления). В эту подгруппу вошли четыре источника внутренних напряжений, генерирующих трещины: 1) высокотемпературные кристаллизационные (например, при затвердевании плавнелитых корундовых изделий [14, 15]; 2) термические первого рода [3] (в условиях стационарного и перемен-

ного температурных режимов); 3) реакционные, обусловленные химическими превращениями с положительным и отрицательным изменением объема ( $\pm\Delta V$ ); 4) модификационные (вследствие внутренних напряжений, развиваемых при полиморфных превращениях минералов в твердом состоянии). Все высокотемпературные первичные трещины второй генетической подгруппы, обусловленные напряжениями второго рода [3], являются наиболее частой причиной технологического брака обжигаемых огнеупорных изделий [16, 17].

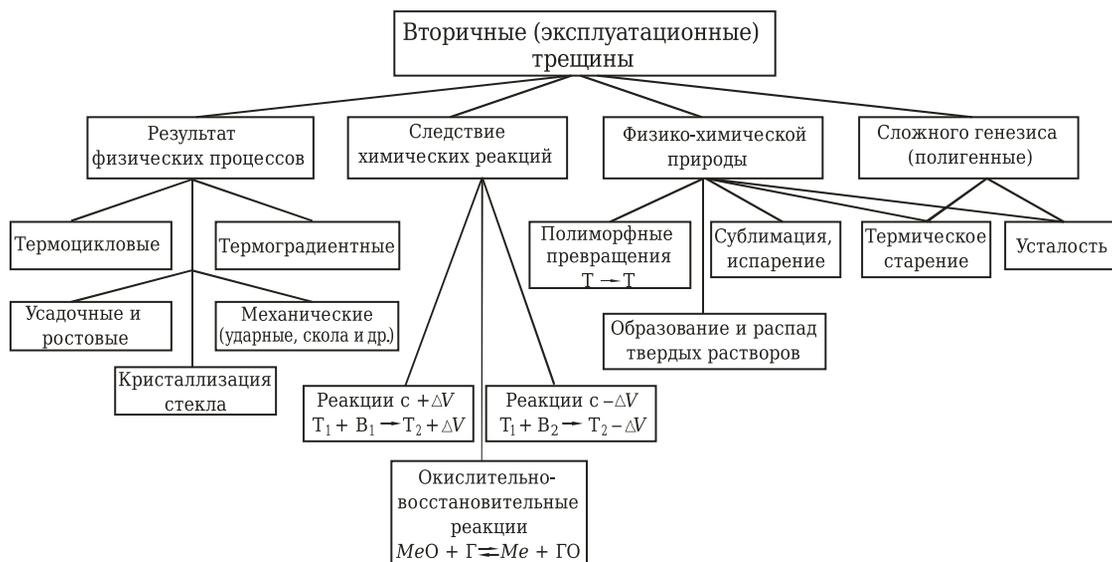
**ВТОРИЧНЫЕ (ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ) ТРЕЩИНЫ**

Вариант генетической классификации вторичных трещин показан на рис. 6. Как известно, служба огнеупоров и керамики в современных высокотемпературных тепловых агрегатах осуществляется в широком диапазоне интенсивных



Генерирующие источники напряжений, формирующих микро- и макротрещины

**Рис. 5.** Генетическая классификация технологических (первичных) «горячих» трещин



**Рис. 6.** Генетические типы вторичных (эксплуатационных) трещин: В — вещество; Г — газ

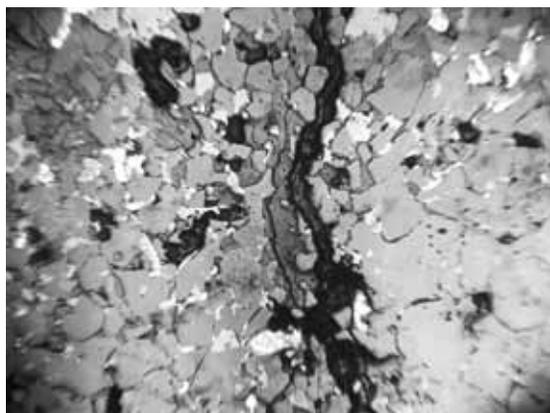


Рис. 7. Термическая микротрещина в периклазохроми-  
те после службы. Свет отраженный.  $\times 180$

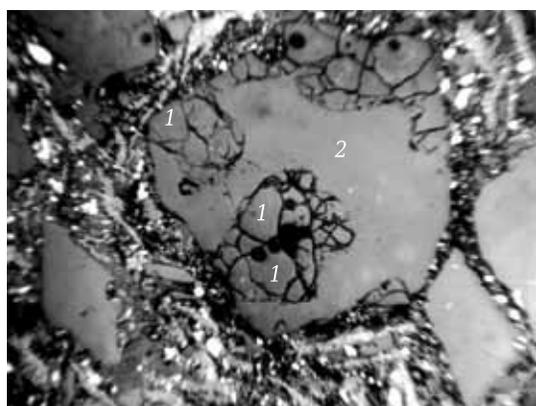


Рис. 8. Микроструктура частичной раскристаллизации  
кремнеземистого стекла с образованием характерных  
оконтуривающих микротрещин вокруг индивидов кри-  
стобалита в оксидоуглеродистом изделии после службы:  
1 — кристобалит; 2 — кремнеземистое стекло. Свет от-  
раженный.  $\times 54$

термодинамических параметров ( $P$ ,  $T$ ,  $C$ ). В свя-  
зи с условиями эксплуатации генезис трещин в  
тугоплавких неметаллических материалах име-  
ет более широкий спектр в сравнении с техноло-  
гическими трещинами и порами. Вместе с тем  
вследствие экстенсивного (временного) фактора  
дальнейшее развитие имеют аналогичные тех-  
нологические дефекты структуры высокотемпе-  
ратурного происхождения.

В результате анализа и систематизации обшир-  
ного объема информации о фазово-структурных  
превращениях, происходящих при службе огнеупо-  
ров и керамики в различных эксплуатационных  
средах, нами установлены 4 главные группы про-  
цессов трещинообразования. В зависимости от  
физико-химической природы выделены трещины:  
1) образующиеся в результате физических про-  
цессов; 2) вследствие химических превращений  
[3, 10]; 3) трещины физико-химической природы,  
4) сложного генезиса (полигенные).

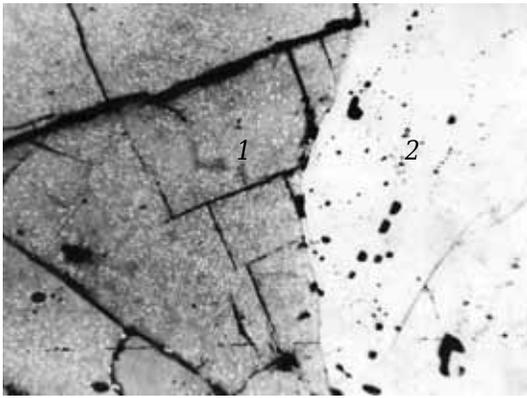
Первая группа включает, в свою очередь,  
пять характерных генетических типов: термо-

циклические — результат многократного нагре-  
ва и охлаждения (рис. 7), термоградиентные  
(вследствие напряжений между рабочей зоной  
и менее нагретыми слоями огнеупора, часто с  
различными ТКЛР), усадочные (различная до-  
полнительная усадка или дополнительный рост  
заполнителя и матрицы), механические (разру-  
шение воздействием ударных, сжимающих, ска-  
львающих и других нагрузок) и кристаллиза-  
ционные (типичный пример — диверсификация  
кварцевого стекла при температуре выше  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ )  
[18]) (рис. 8).

Вторичные высокотемпературные хими-  
ческие реакции, протекающие в огнеупорах  
при службе, носят в основном массообменный  
характер с внешней средой в отличие от вну-  
тренних превращений при технологической  
термообработке изделий. Массообменные хи-  
мические реакции относятся преимущественно  
к трем главным типам: с положительным ( $+\Delta V$ )  
и отрицательным ( $-\Delta V$ ) изменениями объема,  
окислительно-восстановительные ( $\pm\Delta V$ ).

Все химические реакции, сопровождающие-  
ся положительным изменением объема, вызы-  
вают в огнеупорах термические напряжения  
второго рода [3, 10]. В качестве примера таких  
массообменных реакций можно привести обра-  
зование нефелина и калиофилита  $\text{KAlSiO}_4$  при  
службе шамота в футеровке доменной печи.  
Синтез этих щелочных алюмосиликатов проис-  
ходит с увеличением объема на 20 и 9,2 % соот-  
ветственно [19], что создает давление кристал-  
лизации 48500 и 6100 МПа соответственно [12].  
Реакции с отрицательным изменением объема  
приводят к образованию усадочных трещин.  
Такие реакции особенно характерны для со-  
временных оксидоуглеродистых огнеупоров при  
службе в сталеплавильном производстве.

К трещинам физико-химической природы  
отнесены двумерные дефекты структуры, воз-  
никающие вследствие внутренних напряжений  
при полиморфных превращениях минералов  
(как с положительным, так и с отрицательным  
изменением объема), при образовании и рас-  
паде твердых растворов, а также протекания  
процессов сублимации и испарения вещества  
огнеупора, особенно в восстановительной сре-  
де. Наиболее высокие внутренние напряжения  
возникают при полиморфных превращениях  
фаз. Например, при переходе ларнита  $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$   
в шеннонит  $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  при охлаждении до  $620\text{ }^{\circ}\text{C}$   
развивается давление до 5100 МПа [12], что,  
безусловно, приводит к образованию трещин  
или полному разрушению изделий. В результа-  
те массообмена с внешней средой в огнеупорах  
кроме химических реакций часто происходит  
образование твердых растворов, особенно высо-  
кой концентрации в поверхностных частях кри-  
сталлов. В минералах в связи с неравномерным  
вхождением в них изоморфных примесей соз-



**Рис. 9.** Микротрещины, параллельные плоскостям спайности периклаза в периклазохромитовом изделии с прямой связью периклаз – хромит после службы в футеровке вакууматора: 1 — периклаз с выделениями вторичного шпинелида в результате распада твердого раствора при охлаждении; 2 — хромит; темные линии — микротрещины. Свет отраженный.  $\times 125$

даются структурные несоответствия в разных частях кристаллов с неодинаковыми параметрами элементарной ячейки кристаллической решетки. Это явление получило название гетерометрия [8]. Несоответствие кристаллической решетки на границе участков кристалла с изоморфной примесью различной концентрации приводит к возникновению внутренних напряжений и образованию микротрещин (рис. 9).

В условиях службы в высокотемпературных восстановительных средах в наиболее нагретых участках рабочих зон изделий происходит избирательное испарение и сублимация компонентов с высокой упругостью паров, например  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  из хромшпинелида,  $\text{R}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  и др. В результате длительного и интенсивного протекания этих процессов в кладке высокотемпературной (до 1910 °С) туннельной печи комбината «Магнезит» сформировались открытые сублимационные поры-трещины, ориентированные параллельно изотермам в периклазохромитовых изделиях [20].

Наиболее сложный и менее изученный генезис имеют полигенные трещины, формирование которых обусловлено сочетанием нескольких источников напряжений: механических, химических, термических и структурных (т. е. первого и второго рода). К числу полигенных трещин относятся, в частности, трещины, возникающие вследствие термического старения и усталости огнеупоров, особенно при службе в бесшлаковых средах [21].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В фундаментальной монографии «Введение в керамику» У. Д. Кингери констатировал «...нужно знать, каким образом в материале могут зародиться микротрещины. Это, к сожалению,

трудный вопрос, поскольку таких причин может быть очень много» [4]. Однако ответ на данный вопрос автор не дает.

По нашему мнению, как и в природном минеральном веществе (горные породы и минералы), микротрещины в огнеупорах зарождаются от внешних воздействий, а также от внутренних термических, механических, физических и химических напряжений (первого и второго рода [3]). Перечисленные внешние и внутренние энергетические генераторы напряжений при производстве и применении огнеупоров создают более 20 генетических типов микро- и макротрещин.

Условно все двумерные дефекты строения огнеупоров разделены на первичные (технологические) и вторичные (эксплуатационные), формирующиеся соответственно при изготовлении и службе футеровок. В зависимости от температурных условий технологические трещины разделены на «холодные» ( $T \leq 100$  °С) и «горячие» ( $T > 100$  °С).

В связи с резко различными комплексами физико-химических свойств огнеупоров в большинстве из них химические низкотемпературные напряжения (например, вследствие гидратации в магнезиальных составах) и создаваемые ими трещины отсутствуют.

Наиболее опасны при производстве и службе огнеупоров термические напряжения первого и второго рода, создающие внутренние напряжения, на 2–3 порядка превышающие реальную прочность изделий.

Информация о генезисе трещин необходима при разработке профилактических мероприятий для предотвращения технологического брака и повышения износоустойчивости огнеупоров в службе.

## Библиографический список

1. **Марясев, И. Г.** Поры: их классификация и роль в реальных структурах огнеупорных материалов / И. Г. Марясев, Л. М. Михайловская, Л. Д. Бочаров [и др.] // Новые огнеупоры. — 2011. — № 6. — С. 99–109.
2. **Maryasev, I. G.** Pores: their classification and role in actual refractory material structures / I. G. Maryasev, L. M. Mikhailovskaya, L. D. Bocharov [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2011. — Vol. 52, № 3. — P. 202–211.
3. **Перепелицын, В. А.** Классификация свойств огнеупоров / В. А. Перепелицын, Е. Е. Гришеников // Новые огнеупоры. — 2004. — № 6. — С. 25–27.
4. **Perepelitsyn, V. A.** A classification of refractories: Properties / V. A. Perepelitsyn, E. E. Grishenkov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2004. — Vol. 45, № 5. — P. 324–326.
5. **Стрелов, К. К.** Структура и свойства огнеупоров / К. К. Стрелов. — М.: Металлургия, 1982. — 208 с.
6. **Кингери, У. Д.** Введение в керамику / У. Д. Кингери; под ред. П. П. Будникова и Д. Н. Полубояринова; пер. с англ. — М.: Стройздат, 1964. — 456 с.

5. **Коломейцев, В. В.** Термостойкость высокотемпературных материалов / В. В. Коломейцев, С. А. Суворов, Е. Ф. Коломейцева // Новые огнеупоры. — 2004. — № 6. — С. 28–34.

**Kolomeitsev, V. V.** Thermal stability of high-temperature materials. Part 1 / V. V. Kolomeitsev, S. A. Suvorov, E. F. Kolomeitseva // Refractories and Industrial Ceramics. — 2004. — Vol. 45, № 5. — P. 327–332.

6. **Наценко, А. И.** Термостойкость хрупких материалов / А. И. Наценко // Теоретические и технологические исследования в области огнеупоров. — М. : Металлургия, 1971. — С. 189–208.

7. **Даукнис, В.** Исследование термической стойкости огнеупорной керамики / В. Даукнис, К. Казакавичус, Г. Пранчкявичус [и др.]. — Вильнюс : Минтис, 1971. — 151 с.

8. **Юшкин, Н. П.** Механические свойства минералов / Н. П. Юшкин. — Л. : Наука, 1971. — 284 с.

9. **Григорьев, Д. П.** Онтогенез минералов / Д. П. Григорьев. — Львов : Изд-во Львовского гос. ун-та, 1961. — 284 с.

10. **Перепелицын, В. А.** Основы технической минералогии и петрографии / В. А. Перепелицын. — М. : Недра, 1987. — 255 с.

11. **Перепелицын, В. А.** Общие закономерности высокотемпературных превращений минерального вещества / В. А. Перепелицын // Новые огнеупоры. — 2012. — № 3. — С. 149–152.

**Perepelitsyn, V. A.** General features of mineral substance high-temperature conversion / V. A. Perepelitsyn // Refractories and Industrial Ceramics. — 2012. — Vol. 53, № 2. — P. 104–107.

12. Огнеупорные материалы. Структура, свойства, испытания : справочник / ред. Г. Рочка, Х. Витнау ; пер. с нем. — М. : Интернет Инжиниринг, 2010. — 392 с.

13. **Свергузова, С. В.** Исследование процесса биокоррозии строительных материалов методом математического планирования эксперимента / С. В. Свергузова, Е. Н. Гончарова, Ю. В. Буракова // Строительные материалы. — 2001. — № 1. — С. 34, 35.

14. **Попов, О. Н.** Производство и применение плавнелитых огнеупоров / О. Н. Попов, П. Т. Рыбалкин, В. А. Соколов, С. Д. Иванов. — М. : Metallurgia, 1985. — 256 с.

15. **Рахманов, В. А.** Причины растрескивания плавнелитых корундовых изделий / В. А. Рахманов, А. Г. Маранц, Д. Н. Полубояринов, И. Г. Дудеров // Огнеупоры. — 1974. — № 7. — С. 40–45.

16. **Бочаров, Л. Д.** Генетическая классификация брака магниезиальных изделий / Л. Д. Бочаров, В. М. Бибаев, В. А. Перепелицын // Огнеупоры. — 1992. — № 4. — С. 20–23.

17. **Бочаров, Л. Д.** Классификация несоответствий продукции ОАО «Комбинат «Магнезит» / Л. Д. Бочаров, И. Г. Марясев, А. Г. Лузин, В. Г. Алфеева. — Челябинск : Изд-во ОАО «Комбинат «Магнезит», 2003. — 320 с.

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

19. **Бережной, А. С.** Многокомпонентные щелочные оксидные системы / А. С. Бережной. — Киев : Наукова думка, 1988. — 200 с.

20. **Перепелицын, В. А.** Износоустойчивость футеровки высокотемпературных туннельных печей / В. А. Перепелицын, Л. Д. Бочаров, И. Г. Марясев // Новые огнеупоры. — 2009. — № 2. — С. 23–36.

**Perepelitsyn, V. A.** Lining wear resistance in high-temperature tunnel furnaces / V. A. Perepelitsyn, L. D. Bocharov, I. G. Maryasev // Refractories and Industrial Ceramics. — 2009. — Vol. 50, № 1. — P. 31–42.

21. **Перепелицын, В. А.** Высокотемпературное старение основных огнеупоров в бесшлаковых средах / В. А. Перепелицын, К. В. Симонов, Л. Д. Бочаров // Конф. «Реальная структура неорганических жаростойких и жаропрочных материалов» : тез. докл. — Первоуральск, 1979. — С. 167. ■

Получено 22.01.16

© В. А. Перепелицын, Ф. Л. Капустин, К. Г. Земляной, Л. В. Остряков, Л. П. Яковлева, И. Г. Марясев, Л. М. Михайловская, 2016 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

**TECNARGILLA 2016**  
 25° Salone internazionale delle tecnologie e delle forniture per l'industria ceramica e del laterizio  
 Il futuro della ceramica  
 26-30 сентября 2016 г.  
 г. Римини, Италия  
 tecnargilla.it

К. т. н. **П. М. Бажин**<sup>1,2</sup>(✉), д. ф.-м. н. **А. М. Столин**<sup>1,2</sup>, **А. П. Чижиков**<sup>1,2</sup>,  
д. т. н. **М. И. Алымов**<sup>1</sup>, к. т. н. **Д. В. Кузнецов**<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ФГБУН «Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН», Черноголовка, Россия

<sup>2</sup> Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

УДК 666.798.2.004.12

## СТРУКТУРА, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ЗАЩИТНЫХ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОИСКРОВОМ ЛЕГИРОВАНИЕМ И ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ НАПЛАВКОЙ

Представлены результаты исследования и применения полученных методом СВС-экструзии металлокерамических электродных материалов, интерметаллидов, материалов на основе МАХ-фазы и керамических материалов с наноразмерной структурой для нанесения защитных покрытий методом электроискрового легирования и электродуговой наплавки на металлические подложки. Проведены исследования микроструктуры и свойств формирующихся легированных и наплавленных слоев, характера взаимодействия материала подложки с СВС-электродами, выполнены сравнительные трибологические испытания упрочненных покрытий. Приведены некоторые результаты промышленных испытаний обработанных деталей.

**Ключевые слова:** самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), электрод, металлокерамика, электроискровое легирование, электродуговая наплавка, защитное покрытие, СВС-экструзия.

### ВВЕДЕНИЕ

**Ш**ирокое распространение для защиты деталей и восстановления их после износа получили методы электроискрового легирования (ЭИЛ) и электродуговой наплавки (ЭП) [1–5]. Для получения электродных материалов по этим технологиям используют традиционные приемы порошковой металлургии: прессование и вакуумное спекание или горячее прессование. Технологии включают большое число операций, многие из которых сложны, энергоемки и длительны по времени. Пластифицирующие вещества после выполнения своих технологических функций полностью не удаляются при спекании и влияют на физико-механические свойства электродных материалов и, как следствие, на работу и долговечность инструмента и деталей машин.

Принципиально новый подход к организации технологического процесса получения электродов для ЭИЛ и ЭП открывается в связи с применением метода СВС-экструзии [5]. Метод сочетает процесс горения экзотермической смеси исходных компонентов и сдвиговое деформирование горячих продуктов синтеза. Такой способ обеспечивает синтез материала и получение изделия в одной установке и соединяет достоинства

как экструзии (возможность получения изделий нужного профиля с минимальной последующей обработкой), так и СВС-технологий (экономичность, простота оборудования, малая продолжительность процесса, отсутствие необходимости высоких усилий при деформировании, нет энергозатрат на внешний нагрев заготовки). Изготовление электродов СВС-экструзией существенно упрощается, синтез материала и формование заготовок происходят за несколько секунд (вместо часов) в одном технологическом цикле. Подбирая соответствующим образом компоненты твердой основы, связующего и легирующих добавок, изменяя технологические параметры процесса СВС-экструзии, можно получать электродные композиционные и керамические материалы с требуемым набором свойств.

Главными требованиями к электродам являются высокая однородность состава по длине и сечению электрода, равномерная и мелкозернистая структура. Ранее были подробно изучены состав, свойства (плотность, твердость, удельное электросопротивление и др.), размер зерен электродов и интервалы их изменения при фиксированных параметрах [6–8]. Полученные данные позволяют сделать вывод, что процесс СВС-экструзии хорошо воспроизводим, а состав, микроструктура и свойства электродов достаточно стабильны как по длине, так и по сечению электродов.

В данной работе обобщены результаты использования электродных материалов, полученных методом СВС-экструзии из твердосплавных



П. М. Бажин  
E-mail: olimp@ism.ac.ru

металлокерамических материалов, неорганических материалов на основе МАХ-фазы и керамических оксидных материалов с наноразмерной структурой, для нанесения защитных покрытий методом ЭИЛ и ЭП на металлические подложки. Изучены микроструктуры формирующихся легированных слоев и характер взаимодействия материала подложки с СВС-электродами, проведены сравнительные трибологические испытания упрочненных покрытий и промышленные испытания обработанных деталей.

**ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДЫ НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ**

На сегодняшний день методом СВС-экструзии получено более 50 электродных материалов различных составов и функционального назначения [6]. Защитные покрытия, полученные с применением этих электродов, многофункциональны: повышают износостойкость, коррозионную стойкость, жаростойкость и жаропрочность обрабатываемых деталей [8, 9].

Наиболее распространенными и изученными объектами СВС-экструзии являются синтетические твердые инструментальные материалы (СТИМ), содержащие износостойкую составляющую (TiC, TaC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, TiB, TiB<sub>2</sub> и др.) и металлическую связку (Co, Ni, Fe, Ti и др.), которая улучшает физико-механические свойства материалов, а при достаточно высоких температурах (1500–3000 К) играет роль смазки, что обуславливает пластичность синтезируемого материала во время экструзии. Для СВС-электродов марки СТИМ характерна матричная структура: хрупкие износостойкие частицы (рис. 1, темные зерна) округлого или дендритного вида, расположенные в металлической матрице (см. рис. 1, светлое пространство). Некоторые характеристики полученных СВС-электродных материалов марки СТИМ приведены в табл. 1.

Нанесение покрытий методом ЭИЛ полученными СВС-электродами проводили на установке SE-5.01, характеризующейся частотой 47–63 Гц, емкостью конденсаторной батареи 5–315 мкФ, выходным напряжением 5–110 В, частотой колебаний электромагнитного вибратора 160±10 Гц. Установка в зависимости от режимов обработки, материалов электрода и обрабатываемого изделия обеспечивает нанесение покрытий тол-

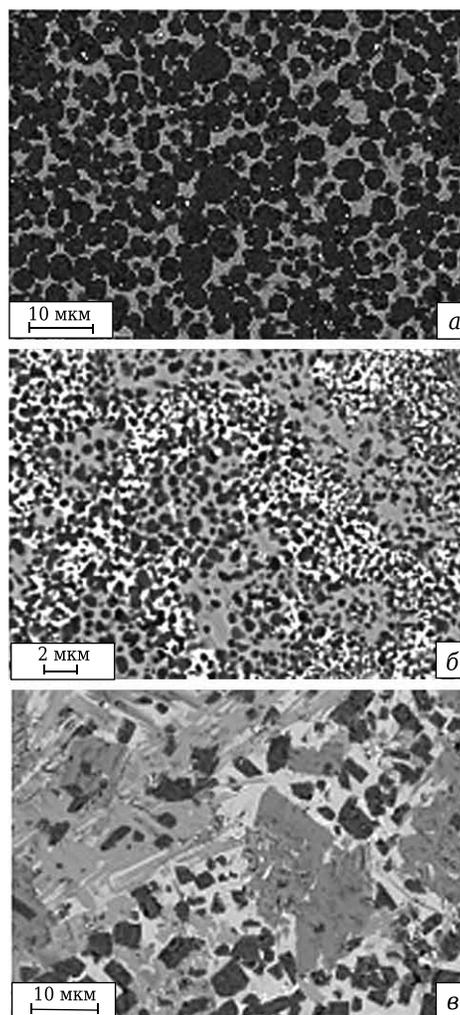


Рис. 1. Микроструктура СВС-электродов: а — СТИМ-2/30; б — СТИМ-3/10Н; в — СТИМ-4

щиной до 0,2 мм. В качестве модельной металлической подложки была выбрана сталь 45. Для проведения сравнительных трибологических лабораторных испытаний покрытий, полученных СВС-электродами, были использованы покрытия, нанесенные твердосплавными электродами марки ТК.

Электродуговую наплавку проводили на установке УДГ-251-1 в защитной атмосфере аргона при токах 60 и 80 А СВС-электродами диаметром 5 мм на подложку из Ст. 3. Наплавляли один слой при одном проходе. При токе 80 А скорость наплавки была примерно в 2 раза больше,

Таблица 1. Характеристики СВС-электродов марки СТИМ

Марка сплава	Износостойкая составляющая	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Средний размер зерна, мкм	Микротвердость HRA
СТИМ-2/20Н	TiC	5,56	5–6	80,5
СТИМ-2/30	TiC	5,80	3–3,5	79
СТИМ-3/10Н	TiC–Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	5,37	3–4	92
СТИМ-3/20Ст	TiC–Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	5,60	2–4	90
СТИМ-4	TiB <sub>2</sub>	4,20	1–2	86
СТИМ-6Н	TiC– TiB <sub>2</sub>	3,67	0,04–1,5	>95

чем при токе 60 А. Морфология поверхности наплавленных слоев практически одинаковая: трещин, пор, кратеров, нагаров замечено не было.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При исследовании микроструктуры поверхностей, легированных СВС-электродами методом ЭИЛ, было выявлено, что упрочненный слой имеет сложное строение и состоит по меньшей мере из двух зон — термического влияния на границе с подложкой и собственно покрытия, представляющего собой сплав анода и катода, материалов электрода и подложки [1, 3]. Размеры структурных износостойких составляющих на поверхности покрытия соответствуют их размерам в исходных электродах (рис. 2, а). По мере приближения к подложке размер зерен уменьшается и достигает 20–100 нм (рис. 2, б). Это можно объяснить различными скоростями теплоотвода. Подложка охлаждается интенсивнее, следовательно, интенсивнее охлаждаются структурные составляющие

покрытия. В результате зерна не успевают вырасти до крупных размеров. На поверхности под действием постоянных разрядов теплоотвод снижается, поэтому температура расплава выше и зерна вырастают до более крупных размеров (1–2 мкм). На поверхности наблюдаются также отколовшиеся с поверхности электрода зерна исходных размеров. Твердосплавные зерна равномерно расположены в металлической матрице по всему объему переходной зоны покрытие – подложка, что обуславливает увеличение адгезии материала электрода с основой.

Наличие переходного слоя, в котором видны включения материала покрытия в структуру основного материала, свидетельствует о том, что процесс ЭИЛ сопровождается не только перемешиванием компонентов электрода и металлической подложки, но и диффузионным взаимодействием их в пограничном слое. Происходит проникновение частиц материала электрода в стальную подложку на глубину 15–20 мкм (рис. 3, а, в, г). Одновременно идет обратный процесс переноса железа в материал покрытия (рис. 3, б). Таким образом, взаимная диффузия компонентов покрытия и стальной подложки обеспечивает адгезионную прочность их связи, что положительным образом влияет на работу обработанной детали или инструмента в экстремальных условиях абразивного изнашивания.

Было измерено распределение микротвердости от поверхности ле-

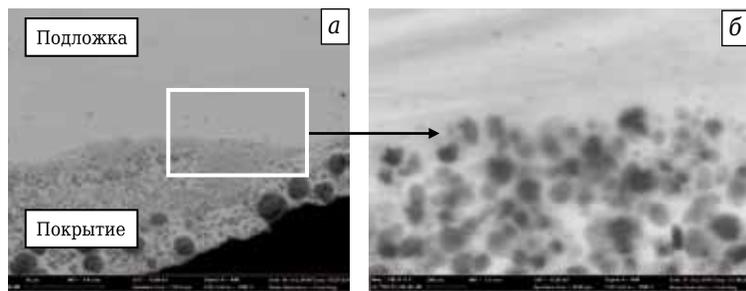


Рис. 2. Микроструктура на границе покрытие – подложка

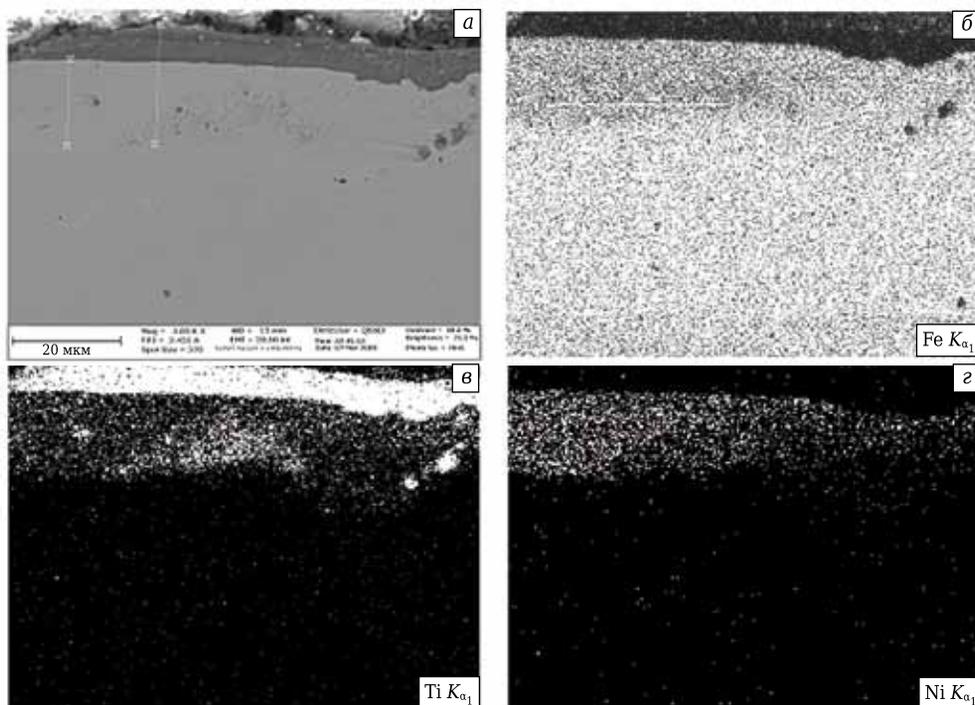


Рис. 3. Микроструктура покрытия СТИМ-2/30 на стали 45 (а) и распределение элементов в покрытии: б — Fe; в — Ti; г — Ni

гированного слоя к сердцевине подложки при нагрузке 50 г. На рис. 4 представлен образец со следами индентора и показана зависимость микротвердости по высоте от легированного слоя к подложке. На поверхности подложки образуется слой, микротвердость которого достигает 1200 HV. Микротвердость от поверхности легированного слоя к сердцевине подложки уменьшается, что указывает на наличие переходного слоя и образование на поверхности подложки состава, примерно идентичного материалу обрабатываемого электрода. Таким образом, обеспечивается корреляция физико-механических свойств электродного материала и покрытия. В результате микротвердость поверхности металлической основы увеличивается в 4,0–4,5 раза [10].

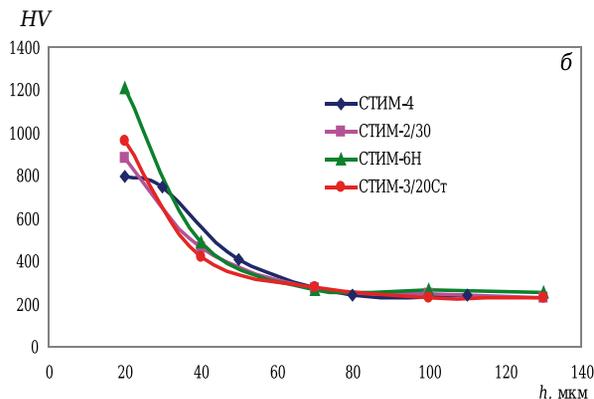
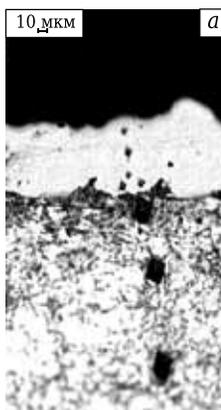


Рис. 4. Образец (а) с покрытием из СВС-электродов (видны следы индентора) и микротвердость легированных слоев по высоте  $h$  (б)

При ЭП микроструктура наплавленного на поверхности подложки слоя существенно отличается от микроструктуры исходного электрода. Округлые зерна карбида титана после наплавки и кристаллизации становятся вытянутыми столбчатыми дендритными зернами с максимальными размерами до 50 мкм (рис. 5), направленными в сторону отвода теплоты, что свидетельствует о высокой скорости охлаждения. В этом случае появляется возможность получения ориентированных структур, обладающих, как правило, улучшенными свойствами.

На рис. 6 показана микротвердость наплавленного слоя, измеренная по высоте наплавки при нагрузке 50 г. На поверхности наплавленный слой имеет микротвердость 650–700 кг/мм<sup>2</sup>\*. При попадании индентора в зерна карбида титана значения микротвердости достигают 1020 кг/мм<sup>2</sup>. По мере углубления микротвердость уменьшается и достигает 125–130 кг/мм<sup>2</sup>. Микротвердость матрицы FeCo 450–470 кг/мм<sup>2</sup>. Измеренная макротвердость поверхности HRC 56–58.

Поверхностный легированный слой, подвергающийся в процессе эксплуатации изнашиванию, определяет в итоге ресурс и работоспособность всего изделия, поэтому было проведено исследование кинетики износа упрочненных образцов. Для сравнительных анализов методом ЭИЛ наносили покрытия СВС-электродами и промышленными электродами марки Т15К6. Износостойкость нанесенных покрытий определяли на универсальной испытательной машине трения «Einhell SB 701» при частоте 1000 об/мин гравиметрическим методом. В качестве подложки использовали образцы

\* 1 кг/мм<sup>2</sup> = 10 МПа.

диаметром 45 мм из стали 45. Эксперименты проводили без использования СОЖ.

На рис. 7 представлена зависимость износа покрытий от времени испытания. Более интенсивный

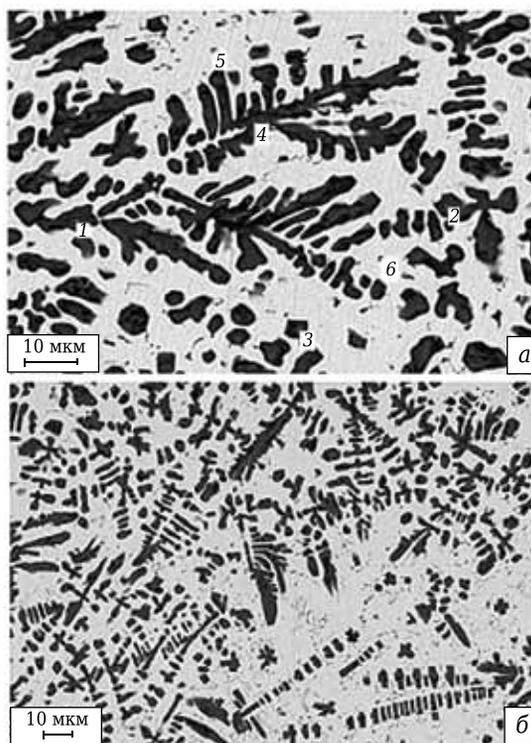


Рис. 5. Микроструктура верхнего наплавленного слоя

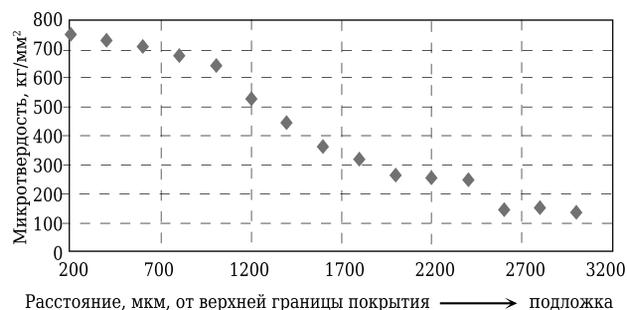


Рис. 6. Микротвердость наплавленного слоя

износ имеют образцы, легированные электродами на основе карбида вольфрама Т15К6. Наименьшим износом обладают покрытия, легированные электродами марки СТИМ-2/30, их показатели износа превосходят износ промышленных аналогов в 3,5 раза. Трибологические исследования показали снижение коэффициента трения в паре покрытие – сталь. Для покрытий из СВС-электродов марки СТИМ-6Н коэффициент трения уменьшился на 25 % по сравнению с этим показателем при использовании электродов Т15К6.

Окончательную оценку работоспособности защитных покрытий дают испытания обработанных деталей и инструмента в реальных технологических условиях. Такие испытания показали увеличение ресурса работы инструмента, обработанного СВС-электродами, по сравнению с инструментом, используемым на производстве, в 10 раз (табл. 2).

В качестве примера практического использования СВС-электродов СТИМ-2/30 была проведена наплавка участков щековой дробилки в зоне действия максимальных нагрузок. Наплавку и испытания проводили на Никольском заводе ферросплавов. В результате испытаний установлено, что скорость износа наплавленного слоя в 1,7–2,0 раза ниже, чем скорость износа футеровки из стали 40Х. За период испытаний в дробилке было переработано 5800 т горячего марганцевого агломерата.

В последнее время особый интерес проявляется к электродным материалам на основе интерметаллидов и МАХ-фаз. Использование таких соединений в качестве связующего в электродных материалах обусловлено двумя причинами. Во-первых, интерметаллиды и МАХ-фазы обладают такими ценными свойствами, как жаропрочность, жаростойкость, химическая стойкость и другие, которые переносятся на покрытия. Во-вторых, при синтезе интерметаллидов и МАХ-фаз в режиме горения выделяется достаточное количество тепла для получения материалов с большим содержанием связующего (до 100 %), что при использовании инертного связующего невозможно (в этом случае количество связующего <50 %). Таким образом, введение такого рода связующего в твердый сплав позволяет варьировать его состав в самом широком диапазоне (от 0 до 100 % связующего). Соответственно, будут изменяться свойства получаемых материалов — максимальные твердость и

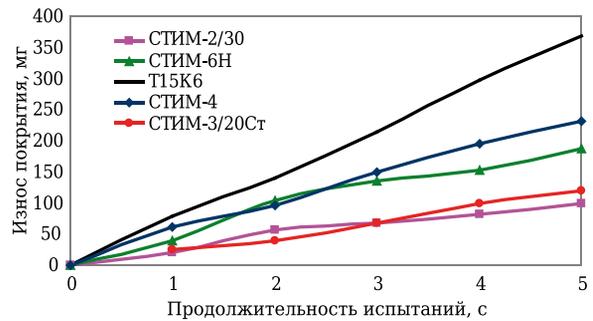


Рис. 7. Зависимость износа покрытий, легированных различными электродами, от продолжительности испытаний

износостойкость составов с малым содержанием связующего и приближение к показателям свойств чистого интерметаллида при большом его содержании в материале. Нами были получены чистые интерметаллидные соединения на основе Ni–Al [7] и материалы на основе МАХ-фазы системы Ti–Al–C [11], изучены их свойства и определены перспективы применения в авиадвигателестроении. Лабораторные исследования на жаростойкость в окислительной атмосфере воздуха при 850 °С в сравнении с промышленным аналогом ЭП 741НП показали, что покрытия на основе интерметаллидов Ni–Al и материалов на основе МАХ-фазы системы Ti–Al–C характеризуются приростом массы образца, что указывает на образование оксидной пленки на поверхности покрытия, предотвращающей выгорание материала. Полученные защитные покрытия обладают жаростойкостью  $0,54 \cdot 10^{-3}$  г/см<sup>2</sup> в течение 100 ч и имеют значение одного порядка с авиационным сплавом ЭП 741НП.

Для деталей, работающих в агрессивных средах, разработаны электроды на основе ТаС-ТiС-Х18Н9Т с различным количественным составом твердого раствора (Та, Ti)С. Проведены исследования процесса ЭИЛ полученными СВС-электродами для определения оптимальных режимов упрочнения, а также изучены свойства самих электродов и нанесенных ими покрытий на нержавеющей сталь 12Х18НТ и титановый сплав ВТ1. Было установлено, что после кипячения в азотной (74,37 %-ной) и серной (96,48 %-ной) кислотах в течение 24 ч доля нерастворенного остатка составляла не менее 89 % [6,7].

В работе [12] представлен метод СВС-экструзии для получения электродов с нанораз-

Таблица 2. Производственные испытания инструмента, обработанного СВС-электродами

Обработанный инструмент	Материал электрода	Материал инструмента	Обрабатываемый материал	Повышение стойкости, раз
Игла для волок	СТИМ-2/30	У8, У10	ВКЗМ	2–3
Сверло спиральное	СТИМ-2/30	Р6М5	24Ш	1,5–2
Фреза дисковая	СТИМ-2/30	Р6М5	У8, ХВГ	3–4
Опорный нож	СТИМ-2/30	6ХВ2С	ВКЗМ	8–10
Долбежный резец	СТИМ-3/20Ст	Р18	Сталь 45	8–10
Нож свеклоуборочного комбайна	СТИМ-2/30	45ХН	Почва	2–4

мерной структурой из композитной керамики, содержащей износостойкую составляющую и оксиды (без металлического связующего) из исходных порошков микронного размера. Обычно в процессах СВС для получения композитной наноструктурной керамики используют исходные ультрадисперсные порошки, применяют последующую химическую или механическую обработку до получения субмикронной структуры [13], а также разбавление шихты низкоплавким разбавителем и длительную механическую обработку [14]. При использовании метода СВС-экструзии образование наноразмерных составляющих происходит вследствие сочетания процесса горения экзотермической смеси исходных компонентов со сдвиговым пластическим деформированием. Такое сочетание вносит ряд совершенно новых особенностей в процесс структурообразования

материалов. Защитные покрытия, полученные из этих электродных материалов, увеличивают износостойкость обработанных деталей в 10 раз, а также снижают коэффициент трения в паре покрытие – сталь на 25 %.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования выявили перспективность использования металлокерамических СВС-электродных материалов и нанесенных с их помощью покрытий для успешного применения методов электроискрового легирования и электродуговой наплавки на различных предприятиях огнеупорной промышленности для повышения износостойкости режущего и штампового инструмента из углеродистых, легированных, быстрорежущих сталей, работающих в экстремальных условиях и при повышенных температурах.

## Библиографический список

1. **Иванов, В. И.** Электроискровые технологии в АПК / В. И. Иванов // Сельский механизатор. — 2015. — № 4. — С. 36, 37.
2. **Мосина, Т. В.** Электроискровое легирование композиционного материала систем TiN–AlN и TiN–AlN–(Ni–Cr) как метод нанесения износостойких покрытий / Т. В. Мосина // Новые огнеупоры. — 2013. — № 9. — С. 61–64.  
*Mosina, T. V.* Electric-spark alloying of composite material of the systems TiN–AlN and TiN–AlN–(Ni–Cr) as a method for applying wear-resistant coatings / T. V. Mosina // Refractories and industrial ceramics. — 2014. — Vol. 54, № 5. — P. 384–387.
3. **Konoval, V. P.** Formation of electric-spark coatings from composite materials based on titanium-chromium carbide and diboride / V. P. Konoval, O. P. Umans'kyi, A. D. Panasyuk [et al.] // J. Superhard Materials. — Vol. 31, № 4. — P. 274–280.
4. **Li, Ke.** Arc characteristics of submerged arc welding with stainless steel wire / Ke Li, Zhisheng Wu, Cui-rong Liu [et al.] // Inter. J. Metallurgy and Materials. — 2014. — Vol. 21, № 8. — P. 772–778.
5. **Kudryashov, A. E.** Use of electric spark alloying technology and promising nanostructured electrode materials for improving the life of punching equipment / A. E. Kudryashov, E. A. Levashov, L. B. Aksenov, V. M. Petrov // Metallurgist. — 2010. — Vol. 54, № 7/8. — P. 514–522.
6. **Столин, А. М.** Получение изделий многофункционального назначения из композитных и керамических материалов в режиме горения и высокотемпературного деформирования (СВС-экструзия) / А. М. Столин, П. М. Бажин // Теоретические основы химической технологии. — 2014. — Т. 48, № 6. — С. 1–13.  
*Stolin, A. M.* Manufacture of multipurpose composite and ceramic materials in the combustion regime and high-temperature deformation (SHS Extrusion) / A. M. Stolin, P. M. Bazhin // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. — 2014. — Vol. 48, № 6. — P. 751–763.
7. **Stolin, A. M.** SHS extrusion: an overview / A. M. Stolin, P. M. Bazhin // Inter. J. Self-Propagating High-

Temperature Synthesis. — 2014. — Vol. 23, № 2. — P. 65–73.

8. **Пантелеенко, Ф. И.** Создание композиционных покрытий на основе карбида титана электроискровым легированием / Ф. И. Пантелеенко, В. В. Саранцев, А. М. Столин [и др.] // Электронная обработка металлов. — 2011. — № 4. — С. 106–115.

*Panteleenko, F. I.* Formation of composite coatings based on titanium carbide via electrospark alloying / F. I. Panteleenko, V. V. Sarantsev, A. M. Stolin [et al.] // Surf. Eng. Appl. Electrochem. — 2011. — Vol. 47, № 4. — P. 328.

9. **Бажин, П. М.** Получение методом СВС-экструзии электродов для электроискрового легирования. Свойства и перспективы применения / П. М. Бажин, А. М. Столин // Тр. ГОСНИТИ. — 2010. — Т. 106. — С. 125–127.
10. **Столин, А. М.** Новые износ- и коррозионностойкие электродные материалы для электроискрового легирования, полученные методом СВС-экструзии / А. М. Столин, А. Г. Мержанов // Техника машиностроения. — 2003. — № 1. — С. 15–29.
11. **Бажин, П. М.** СВС-экструзия материалов на основе МАХ-фазы Ti–Al–C / П. М. Бажин, А. М. Столин // ДАН. — 2011. — Т. 439, № 5. — С. 630–632.
12. **Столин, А. М.** Получение наноструктурных композиционных керамических материалов и изделий в условиях сочетания процессов горения и высокотемпературного деформирования (СВС-экструзия) / А. М. Столин, П. М. Бажин, М. И. Алымов // Российские нанотехнологии. — 2014. — Т. 9, № 9/10. — С. 1–13.
13. **Боровинская, И. П.** СВС ультра- и нанодисперсных порошков карбида титана и карбида вольфрама / И. П. Боровинская, Т. И. Игнатьева, В. И. Вершинников [и др.] // Порошковая металлургия. — 2008. — № 9/10. — С. 3–12.
14. **Мержанов, А. Г.** Процессы горения и синтез материалов / А. Г. Мержанов ; под ред. В. Т. Телеры, А. В. Хачояна. — Черногловка : ИСМАН, 1998. — 512 с. ■

Получено 29.02.16

© П. М. Бажин, А. М. Столин, А. П. Чижиков, М. И. Алымов, Д. В. Кузнецов, 2016 г.

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

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

УДК 666.762.2:666.7

## БЕСКЛИНКЕРНОЕ КОМПЛЕКСНОЕ ВЯЖУЩЕЕ ИЗ ОТХОДОВ ОГНЕУПОРОВ И ИЗДЕЛИЯ НА ЕГО ОСНОВЕ\*

Выявлена зависимость карбонизации камня КИГШ-связующего от состава вяжущего и параметров тепловой обработки. В результате существенно меняется характер цементирующих новообразований камня, что отражается на его эксплуатационной стойкости. Для получения стойкого к карбонизации материала реализован четырехфакторный эксперимент и определены сочетания составляющих вяжущего и параметры тепловой обработки. Исследованы различные соотношения вяжущих с мелким заполнителем, состав вяжущего и температура изотермического прогрева, а также влияние технологических факторов на прочность и деформативные свойства бетона. Отмечается, что на прочность при сжатии мелкозернистого бетона в сухом и водонасыщенном состоянии наибольшее влияние оказывают температура пропаривания и количество заполнителя.

**Ключевые слова:** углекислый газ, эксплуатационная стойкость, карбонизация, цементирующие новообразования, закристаллизованность, деструктивные изменения, карбонизатор, деформативные свойства бетона, водонасыщение, водопоглощение, коэффициент размягчения, адгезия, модуль крупности заполнителя, стекловидные частицы, морозостойкость.

### ЧАСТЬ 5. ИЗУЧЕНИЕ КАРБОНИЗАЦИОННОЙ СТОЙКОСТИ КОМПЛЕКСНОГО ВЯЖУЩЕГО

При эксплуатации строительные изделия подвергаются воздействию углекислого газа воздуха. В результате этого может существенно меняться характер цементирующих новообразований силикатного камня, что отражается на его эксплуатационной стойкости. В зависимости от концентрации углекислого газа, фазового состава новообразований, закристаллизованности и влажности материала карбонизация протекает с различной степенью интенсивности и сопровождается изменением прочности материала.

Силикатные материалы с желеобразными цементирующими веществами, новообразования которых характеризуются большой удельной поверхностью и высокой химической активностью, более интенсивно, чем кристаллические, взаимодействуют с углекислым газом. Силикатный камень на основе КИГШ-вяжущего, как показали наши исследования, имеет субмикроструктурную структуру с высокоразвитой удельной поверхностью цементирующих веществ. Поэтому его кар-

бонизация может проходить с большой скоростью, вызывая деструктивные изменения.

Можно предположить, что при определенном сочетании технологических факторов и параметров обработки разработанный материал будет стойким к воздействию углекислого газа. Для проверки этого предположения был запланирован и реализован четырехфакторный эксперимент. В качестве варьируемых технологических факторов приняты: содержание кека, шлиф-порошков, извести, гипса и температура пропаривания.

Для проведения исследований для каждой серии испытаний формовали по три образца-балочки размерами 4×4×16 см. Образцы карбонизировали в течение 400 ч при давлении углекислого газа в карбонизаторе 0,01 МПа, влажности 60–75 %, концентрации газа 95 %. После карбонизации образцы выдерживали в естественных условиях для выравнивания влажности, затем определяли усадку, пределы прочности при сжатии и изгибе, степень карбонизации. Последний показатель представляет собой процентное отношение закарбонизованной площади поперечного сечения ко всей площади образца. Закарбонизованную часть определяли по отсутствию малиновой окраски на поверхности свежеотколотого сечения образца при обработке фенолфталеином.

Анализируя полученные данные, можно отметить, что наиболее существенное влияние на свойства КИГШ-вяжущего после карбонизации оказывает изменение содержания в вяжущем негашеной извести. При его уменьшении с 20 до 10 % наблюдается резкое падение пределов прочности при сжатии и изгибе и увеличение усадочных деформаций.

\* Окончание. Части 1, 2 опубликованы в журнале «Новые огнеупоры» № 4 за 2016 г., часть 3 — в № 5 за 2016 г., часть 4 — в № 6 за 2016 г.



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

Повышение содержания извести до 30 % приводит к росту предела прочности при сжатии и снижению усадки. Так, после карбонизации предел прочности при сжатии  $\sigma_{сж}$  КИГШ-вяжущего по сравнению с  $\sigma_{сж}$  некарбонизованных образцов увеличился в 1,3–2,0 раза, усадка образцов с 30 % извести в зависимости от температуры пропаривания составила 0,61 мм/м. С повышением содержания негашеной извести сверх 20 % предел прочности при изгибе увеличивается. Однако в сравнении с  $\sigma_{изг}$  образцов, не прошедших карбонизацию, он значительно ниже.

Такой характер изменения свойств КИГШ-вяжущего в результате карбонизации объясняется следующим образом. Падение прочности в образцах с содержанием извести менее 20 % и особенно при 10 % обусловлено тем, что после пропаривания вся известь связана в новообразованиях, а так как ее указанное количество явно недостаточно для полного связывания кека и шлифпорошков, то формируется неплотный силикатный камень. Поэтому степень карбонизации образцов в этих сериях испытаний достигает максимальных значений. Так, в вяжущем с 10 % извести степень карбонизации 82 %, а с 20 % составляет 66–68 %.

По мере увеличения содержания негашеной извести все большая часть кека и шлифпорошков связывается в новообразования, поэтому камень получается более плотным. Карбонизации в первую очередь подвергается свободный СаО, а затем новообразования. При этом поверхностный слой образцов еще больше уплотняется. Это резко снижает степень и скорость карбонизации. Поскольку при карбонизации гидросиликатов выделяется гель кремнекислоты, склеивающей кристаллики карбонатов в монолит, то, естественно, растет и  $\sigma_{сж}$  КИГШ-камня. Однако наряду с этим в материале возникают большие напряжения, которые, повышая предел прочности при сжатии, снижают предел прочности при изгибе.

Анализируя влияние на свойства карбонизованных образцов других факторов, можно отметить, что влияние температуры изотермического прогрева менее значительно, хотя надо отметить, что наиболее сильное падение предела прочности при сжатии в случае малых добавок извести наблюдается в образцах, пропаренных при 90 °С. Не столь сильный рост при содержании в вяжущем 30 % извести.

Что касается влияния двуводного гипса на свойства образцов после карбонизации, то установлено, что наибольшая прочность в сериях с оптимальным соотношением между известью и гипсом.

Выполненные исследования показали, что в зависимости от состава вяжущего и параметров обработки карбонизация по-разному влияет на свойства КИГШ-вяжущего. Для получения стойкого к карбонизации материала необходимо, чтобы содержание извести в вяжущем было не менее 30 %, температура пропаривания была выше 90 °С, а оптимальное содержание гипса должно приниматься с учетом содержания негашеной извести.

## ЧАСТЬ 6. МЕЛКОЗЕРНИСТЫЙ БЕТОН НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСНОГО ВЯЖУЩЕГО

Для получения бетона с различными свойствами исследовали соотношение вяжущее : заполнитель от 1:1 до 1:3. Состав вяжущего, %: кек 50, шлифпорошки 15, известь 30, гипс 5. Температуру изотермического прогрева изменяли от 80 до 100 °С.

Уровни варьирования независимых переменных и матрица планирования экспериментов аналогичны исследованиям силикатного камня (см. часть 3 статьи).

### Влияние технологических факторов на прочностные и деформативные свойства бетона

Проведены исследования следующих свойств бетона: пределов прочности при сжатии и изгибе, усадки при высушивании образцов после пропаривания и после водонасыщения, водопоглощения, коэффициента размягчения, морозостойкости. Показатели свойств мелкозернистого бетона, полученные в результате исследований, представлены на рис. 1 и 2.

При изучении мелкозернистого бетона соотношение между вяжущим и заполнителем с модулем крупности  $M = 0,8 \div 1,2$  варьировали от 1:1 до 1:3. В качестве заполнителя использовали частицы диаметром 0,63–2,5 мм от помола гипсовых форм. Режим пропаривания 2 + 8 + естественное охлаждение, температуру пропаривания изменяли от 80 до 100 °С.

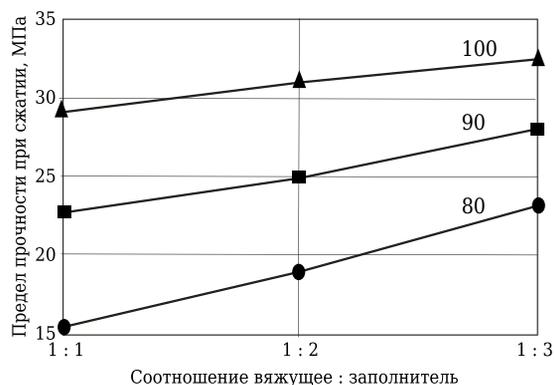
Установлено, что при использовании составов с оптимальным содержанием компонентов в вяжущем и соотношением вяжущее : заполнитель 1:2 получается наиболее прочный бетон.

Анализируя полученные результаты и сравнивая их с данными исследования КИГШ-вяжущего, можно отметить, что на прочность при сжатии мелкозернистого бетона в сухом и водонасыщенном состоянии наибольшее влияние оказывают температура пропаривания и количество заполнителя. При повышении температуры пропаривания с 80 до 100 °С предел прочности водонасыщенных образцов в некоторых сериях испытаний повысился почти в 9 раз и достиг 25 МПа. После высушивания при 105 °С  $\sigma_{сж}$  увеличился до 30 МПа. Наибольший прирост прочности наблюдается в бетоне с заполнителем, характеризующимся  $M = 1,2$  (рис. 1).

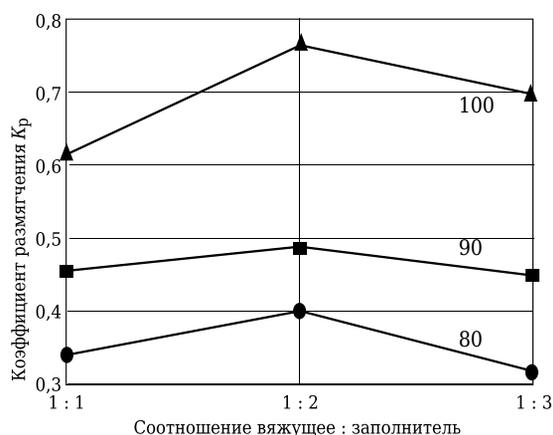
В сравнении с силикатным камнем в мелкозернистом бетоне наблюдается большое различие между пределами прочности при сжатии высушенных и водонасыщенных образцов. По нашему мнению, это связано, во-первых, с малым количеством вяжущего в бетоне, а во-вторых, с повышенной адгезией между заполнителем и вяжущим в случае водонасыщения.

Предел прочности при изгибе мелкозернистого бетона меньше, чем у КИГШ-камня. Однако если в последнем после высушивания этот показатель

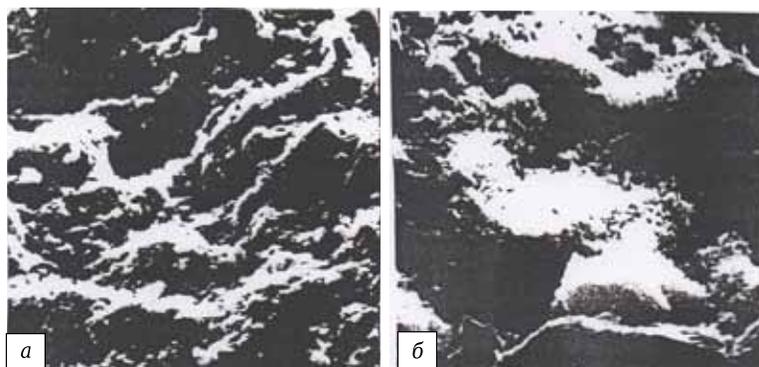
уменьшился во всех составах, то в бетоне с разным количеством заполнителя произошло изменение на разную величину. При увеличении количества заполнителя предел прочности при изгибе уменьшался, при снижении — увеличивался. Предел прочности при изгибе водонасыщенных образцов в зависимости от состава бетона и параметров обработки изменялся от 0,5 до 6,5 МПа.



**Рис. 1.** Влияние соотношения вяжущее : заполнитель на предел прочности при сжатии мелкозернистого бетона (модуль крупности заполнителя  $M = 1,2$ ). Температура пропаривания, °C, указана на кривых



**Рис. 2.** Влияние соотношения вяжущее : заполнитель на коэффициент размягчения мелкозернистого бетона (модуль крупности заполнителя  $M = 1,2$ ). Температура пропаривания указана на кривых



**Рис. 3.** Структура мелкозернистого бетона на КИГШ-вяжущем: а —  $\times 660$ ; б —  $\times 3000$ . Соотношение вяжущее : заполнитель 1 : 2

Такой характер изменения предела прочности при изгибе после высушивания связан с интенсивным протеканием процессов формирования гидратных соединений, вызывающих в материале большие напряжения. Введение меньшего количества заполнителя способствует частичному снятию напряжения, что положительно влияет на прочность при изгибе.

Анализируя влияние технологических факторов на предел прочности при изгибе мелкозернистого бетона, можно отметить, что наиболее значительно на этот показатель влияет изменение модуля крупности заполнителя в бетоне. Увеличение  $M$  с 0,8 до 1,2 при водонасыщении образцов способствует повышению их прочности, при высушивании — снижению. Для получения наибольшей прочности при изгибе необходимо, чтобы модуль крупности был не менее 1,0.

Повышение температуры пропаривания с 80 до 100 °C положительно влияет на  $\sigma_{изг}$ . Структура мелкозернистого бетона на КИГШ-вяжущем после 8 ч изотермической выдержки показана на рис. 3. Четко просматриваются стекловидные частички шлифпорошка, кека, а также кристаллы гидратных новообразований. Использовано КИГШ-вяжущее, содержащее, %: негашеной извести 30, гипса 5, шлифпорошков 15, кека 50.

Усадка мелкозернистого бетона в 1,5–2,0 раза меньше, чем у силикатного камня. Водопоглощение бетона в зависимости от состава вяжущего и температуры обработки 8,5–13,0 %.

Различный характер влияния заполнителя на усадку мелкозернистого бетона связан с его сильным набуханием в процессе водонасыщения. Это происходит из-за перехода свободного двуводрата и ангидрита в двуводный сульфат кальция. При небольшом количестве заполнителя такого набухания не наблюдается. В связи с этим для бетона, эксплуатируемого во влажных условиях, соотношение вяжущее : заполнитель не должно превышать 1:2.

Установлено, что стабилизация усадочных деформаций бетона наступает через 520 сут. Усадка материала к этому времени в зависимости от технологических факторов составляет 0,27–1,40 мм/м.

Выявлено, что при использовании вяжущего различного состава можно получить мелкозернистый бетон с пределом прочности при сжатии 35 МПа, при изгибе — до 6,5 МПа и морозостойкостью 35 циклов, характеризующих способность материала в насыщенном водой состоянии выдерживать многократное попеременное замораживание и оттаивание без признаков разрушения. ■

Получено 03.03.16

© В. Н. Соков, С. Д. Сокова,  
В. В. Соков, 2016 г.

К. т. н. **О. А. Слюсарь**, к. т. н. **В. А. Дороганов** (✉), к. т. н. **В. М. Уваров**

ФГБОУ ВПО «Белгородский государственный технологический университет им. В. Г. Шухова», г. Белгород, Россия

УДК 691.434:666.3-183.2

## К ВОПРОСУ О РАЗЖИЖЕНИИ ГЛИНИСТЫХ СУСПЕНЗИЙ

Показано изменение реологических параметров огнеупорной глины в зависимости от концентрации различных добавок. Рассмотрены процессы адсорбции лигносульфоната технического на частицах глины в составе комплексных добавок. Установлено, что величина максимальной адсорбции лигносульфоната, вводимого в комплексе, больше, чем при введении чистого лигносульфоната. Показана эффективность применения комплекса, содержащего лигносульфонат в качестве разжижающей добавки, для огнеупорной глины.

**Ключевые слова:** глина, адсорбция, добавки, подвижность.

При производстве огнеупорных изделий, керамики, бетонов широко используются водные суспензии глины, каолинов и др. Для снижения влажности, улучшения реологических свойств суспензий применяют различные добавки [1–8]. В частности, при производстве огнеупоров нередко используют лигносульфонаты, способные повышать пластичность формовочной массы, плотность и прочность готовых изделий [9]. Однако применение этих добавок не обеспечивает значительного разжижения суспензий глины и каолинов, необходимого при производстве изделий по литейной технологии. Кроме того, как показывает практика, для разжижения керамических масс целесообразнее применять комплекс различных добавок [10–12]. Несмотря на все их многообразие, по-прежнему существует потребность в более эффективных и недорогих добавках, способных обеспечивать максимальную подвижность при минимальной влажности суспензий.

Цель настоящей работы — исследование влияния различных комплексных добавок, содержащих соду, лигносульфонат технический (ЛСТ) и триполифосфат натрия (ТПФ), на реологические и адсорбционные свойства огнеупорной глины. Триполифосфат натрия и сода являются типичными разжижителями для керамических шликеров, лигносульфонаты вводят в керамические массы при пластическом формовании, что позволяет повысить пластичность сырьевой массы и прочность готовых изделий [9].

Добавки вводили в глинистые суспензии, содержащие 82 % сухого вещества. С помощью прибора «Реотест-2» получали реологические

кривые для суспензий с различными добавками и по ним определяли реологические параметры — пластическую вязкость  $\eta_{пл}$  и предельное динамическое напряжение сдвига  $\tau_0$ . Результаты исследований приведены в таблице.

Разжижающая способность ТПФ, ЛСТ и соды, применяемых в качестве индивидуальных добавок, значительно ниже, чем в случае использования комплексов, что подтверждает результаты ранее проведенных исследований [10–12]. Кроме того, применение лигносульфоната в комплексе с триполифосфатом натрия (в соотношении 1 : 4) позволяет сократить расход такого дорогостоящего электролита, как триполифосфат. Наиболее эффективно введение комплекса в количестве 0,15 %. При этом  $\tau_0$  снижается до 30 Па,  $\eta_{пл}$  — до 0,07 Па·с. Применение только ТПФ без ЛСТ в количестве 0,15 % позволяет снизить значение  $\tau_0$  до 60 Па, при этом  $\eta_{пл} = 0,10$  Па·с. Введение только ЛСТ в количестве 0,15 % снижает  $\tau_0$  до 410 Па,  $\eta_{пл}$  — до 0,64 Па·с. Комплексные добавки, содержащие соду и ЛСТ (в соотношении 4 : 1), не столь эффективны, поскольку при введении 0,15 % этого комплекса  $\tau_0$  снижается лишь до 380 Па,  $\eta_{пл}$  — до 0,47 Па·с. Однако и в этом случае можно наблюдать преимущество комплексной добавки перед индивидуальными.

Адсорбцию ЛСТ на частицах глины изучали по изменению концентрации исследуемых веществ после установления адсорбционного равновесия. Концентрацию определяли фотометрическим методом с помощью УФ-спектрометра СФ-46. Готовили растворы с известной концентрацией адсорбата, в каждый раствор помещали навеску адсорбента и на встряхивающей площадке перемешивали в течение 30 мин. Адсорбцию триполифосфата натрия и соды спектрофотометрически определить не удалось, поскольку они в данной системе не имеют отдельных областей поглощения, поэтому дальнейшие рассуждения носят косвенный характер.



В. А. Дороганов  
E-mail: dva\_vadjik1975@mail.ru

**Влияние добавок на реологические параметры глинистой суспензии**

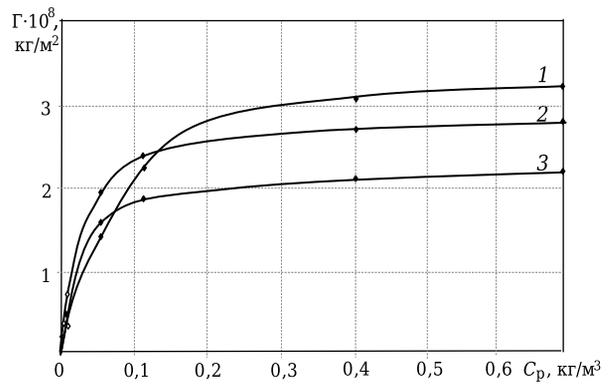
Содержание добавки, %			Реологические параметры суспензии	
ТПФ	ЛСТ	сода	$\tau_0$ , Па	$\eta_{пл}$ , Па·с
–	–	–	825	0,90
0,04	0,01	–	388	0,60
0,08	0,02	–	186	0,28
0,12	0,03	–	30	0,07
0,16	0,04	–	25	0,07
–	0,05	–	585	0,80
–	0,10	–	460	0,68
–	0,15	–	410	0,64
–	0,20	–	400	0,62
0,05	–	–	370	0,52
0,10	–	–	205	0,34
0,15	–	–	60	0,10
0,20	–	–	43	0,12
–	0,01	0,04	506	0,67
–	0,02	0,08	440	0,49
–	0,03	0,12	380	0,47
–	0,04	0,16	354	0,38
–	–	0,05	600	0,67
–	–	0,10	520	0,58
–	–	0,15	503	0,60
–	–	0,20	510	0,62

Изотермы адсорбции лигносульфоната в виде комплексных и индивидуальной добавок представлены на рисунке.

Исходя из данных, представленных на рисунке, можно сделать вывод, что адсорбция ЛСТ в исследуемой области концентраций имеет мономолекулярный характер. При введении комплексной добавки насыщение монослоя происходит при меньших концентрациях лигносульфоната, величина максимальной адсорбции значительно ниже, чем для чистого лигносульфоната. Вероятно, это объясняется тем, что часть адсорбционных центров на поверхности частицы дисперсной фазы занимают молекулы триполифосфата натрия или соды. В то же время величина максимальной адсорбции лигносульфоната, вводимого в комплексе, значительно больше, чем можно было ожидать, учитывая, что в составе комплексной добавки его в 5 раз меньше, чем при введении чистого ЛСТ. Это свидетельствует о том, что адсорбция лигносульфоната в комплексе имеет более сложный характер. Вероят-

**Библиографический список**

1. **Слюсарь, А. А.** Регулирование реологических свойств цементных смесей и бетонов добавками на основе оксифенолфурфуrolных олигомеров / А. А. Слюсарь, Н. А. Шаповалов, В. А. Полуэктова // Строительные материалы. — 2008. — № 7. — С. 42–43.
2. **Слюсарь, О. А.** Поверхностные свойства глин, модифицированных СВЧ-излучением / О. А. Слюсарь, Н. А. Шаповалов // Огнеупоры и техническая керамика. — 2015. — № 3. — С. 27–30.
3. **Слюсарь, А. А.** Коллоидно-химические аспекты пластификации минеральных суспензий оксифенолфурфуrolными олигомерами / А. А. Слюсарь, В. А.



Изотермы адсорбции лигносульфоната на частицах огнеупорной глины: 1 — ЛСТ; 2 — ЛСТ + сода; 3 — ЛСТ + ТПФ;  $\Gamma$  — величина адсорбции;  $C_p$  — равновесная концентрация адсорбирующегося вещества в растворе

но, молекулы электролитов влияют друг на друга при формировании адсорбционного слоя.

Сопоставляя реологические и адсорбционные данные, можно заключить, что адсорбция лигносульфоната приводит к уменьшению взаимодействия между частицами глины и, как следствие, к уменьшению предельного динамического напряжения сдвига. Снижение пластической вязкости, вероятно, связано с уменьшением размеров агрегатов частиц и ослаблением трения между ними.

Таким образом, на основании полученных данных можно сделать вывод, что сочетание лигносульфоната с триполифосфатом натрия позволяет получить довольно эффективную разжижающую добавку для огнеупорной глины, а следовательно, и для керамических шликеров, компонентом которых она является. Применение данного комплекса позволит снизить влажность керамической массы, что, в свою очередь, приведет к сокращению брака при сушке и повышению качества готовых изделий. Кроме того, поскольку лигносульфонат является побочным продуктом целлюлозно-бумажного производства, его использование в производстве позволит частично решить проблемы загрязнения окружающей среды и утилизации отходов.

Полуэктова, В. Д. Мухачева // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. — 2008. — № 2. — С. 66–69.

4. **Шаповалов, Н. А.** Регулирование агрегативной устойчивости и реологических свойств дисперсий  $\text{CaCO}_3$  добавкой на основе отходов производства пирокатехина / Н. А. Шаповалов, В. А. Полуэктова, В. М. Малиновкер [и др.] // Фундаментальные исследования. — 2015. — № 2–5. — С. 948–952.
5. **Шаповалов, Н. А.** Наномодификатор для цементных смесей и бетона / Н. А. Шаповалов, В. А. Полуэктова // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. — 2015. — № 5. — С. 72–76.

6. **Poluektova, V. A.** Influence of superplasticizer CB-FF on cement brick composition / V. A. Poluektova, N. A. Shapovalov, V. M. Malinovker // S World J. — 2015. — Vol. 10, № 1 (8). — P. 170–174.

7. **Косухин, М. М.** Повышение долговечности железобетона водоотводящих коллекторов / М. М. Косухин, В. А. Полуэктова, Л. В. Апалькова [и др.] // Фундаментальные исследования. — 2013. — № 8–4. — С. 838–840.

8. **Слюсарь, А. А.** Механизм пластификации минеральных суспензий оксифенолфурфурольными олигомерами / А. А. Слюсарь, В. А. Полуэктова // Строительные материалы. — 2009. — № 2. — С. 17–19.

9. **Дейнеко, И. П.** Утилизация лигнинов: достижения, проблемы и перспективы / И. П. Дейнеко // Химия растительного сырья. — 2012. — № 1. — С. 5–20.

10. **Shapovalov, N. A.** Additive for kaolin suspensions on the basis of production wastes / N. A. Shapovalov, O. A.

*Slyusar, E. Y. Skuryatina* // Int. J. Applied Eng. Research. — 2015. — Vol. 10, № 5. — P. 12341–12352.

11. **Слюсарь, О. А.** Модифицирующие комплексные добавки для каолиновых суспензий / О. А. Слюсарь, Н. М. Здоренко // Перспективные материалы. — 2014. — № 1. — С. 44–48.

12. **Слюсарь, О. А.** Влияние добавок на структурообразование дисперсной системы / О. А. Слюсарь, Р. Н. Ястребинский, Н. И. Черкашина [и др.] // Новые огнеупоры. — 2014. — № 12. — С. 32–34.

**Sljusar', O. A.** Effect of additives on dispersed system structure formation / O. A. Sljusar', R. N. Jastrebinskij, N. I. Cherkashina [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 55, № 6. — P. 562–564. ■

Получено 15.03.16

© О. А. Слюсарь, В. А. Дороганов, В. М. Уваров, 2016 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



**Ростех**  
РГ Химкомпозит

XXI международная научно-техническая конференция:  
**«Конструкции и технологии получения изделий  
из неметаллических материалов»**

5–7 октября 2016 г.

г. Обнинск



**Уважаемые коллеги!**

Приглашаем вас принять участие в XXI международной научно-технической конференции, которую проводит ОНПП «Технология» им. А. Г. Ромашина.

Адрес: г. Обнинск, ул. Курчатова, д. 21, помещение НОУ ДПО «ЦИПК».

**Основные тематические направления:**

1. Полимерные композиционные материалы и конструкции
2. Керамика со специальными свойствами
3. Стекло и оптические покрытия
4. Ремонт конструкций из полимерных композиционных материалов
5. Управление инновационными процессами

*Тезисы докладов будут опубликованы в сборнике трудов конференции.*

**Технические секретари:**

- Тел. (484)399-67-55 – Климакова Любовь Анатольевна (секция 1)
- Тел. (484)399-68-87 – Куликова Галина Ивановна (секция 2)
- Тел. (484)399-67-12 – Каплунова Алла Михайловна (секция 3)
- Тел. (484)399-67-89 – Соколова Александра Владиславовна (секция 4)
- Тел. (484)399-65-63 – Петракова Екатерина Сергеевна (секция 5)

Регистрационный взнос участника конференции 3000 руб., для учащихся школ и вузов участие бесплатное.

Для участия в конференции необходимо до 15 июня 2016 г. направить в адрес оргкомитета заявку на участие в конференции и тезисы докладов.

Подробная информация размещена на сайте [www.technology.ru](http://www.technology.ru)

К. т. н. **Н. В. Горшков**<sup>1</sup>, д. х. н. **В. Г. Гоффман**<sup>1</sup>, **А. С. Хорюков**<sup>1</sup>,  
**А. В. Севрюгин**<sup>1</sup>, **И. Н. Бурмистров**<sup>1,2</sup> (✉), д. х. н. **А. В. Гороховский**<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный технический университет имени Ю. А. Гагарина», г. Саратов, Россия

<sup>2</sup> Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

УДК 666.7+546.3

## ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕХНИЧЕСКАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ СЛОЖНЫХ ТИТАНАТОВ, ИМЕЮЩИХ СТРУКТУРУ ГОЛЛАНДИТА

Изучены особенности процесса спекания керамических материалов, полученных методом полусухого прессования при использовании в качестве порошка-прекурсора полититаната калия, модифицированного соединениями кобальта и прошедшего предварительную термическую обработку при 700 °С. Исследован фазовый состав, термомеханические и электрофизические свойства образцов керамики, синтезированных при 700, 950 и 1100 °С. Проанализированы механизм процессов, протекающих при спекании исследованной керамики при различных температурах, и его влияние на свойства полученной керамики. Показано, что при 700 °С оптимальными свойствами обладают образцы керамики, спеченной при температуре не выше 750 °С. Рассматривается возможность использования керамики полученного типа в составе термоэлектрических и термоэлектрохимических устройств, предназначенных для аккумуляции энергии рассеянного тепла печного оборудования металлургических производств.

**Ключевые слова:** титанаты калия, кристаллизация, голландиты, керамика, электрофизические свойства.

### ВВЕДЕНИЕ

**В** последние годы наблюдается повышенный интерес к синтетическим керамическим порошкам, являющимся прекурсорами для синтеза различных видов технической керамики как конструкционного, так и функционального назначения [1]. Полититанаты калия (ПТК) [2, 3], синтезируемые в гидроксидно-солевых расплавах, представляют собой идеальный материал-прекурсор, который в силу слоистого характера своей структуры может быть легко модифицирован любыми соединениями, придающими ему высокие функциональные свойства, регулируемые в широком диапазоне. В частности, частицы ПТК обладают высоким коэффициентом отражения излучения в ближнем ИК-диапазоне, что важно для огнеупорных материалов и теплоотражающих покрытий. Введение в состав ПТК переходных металлов, в частности кобальта, позволяет регулировать электрофизические свойства синтезированной на его основе керамики, используемой в качестве высокотемпературного твердого электролита в электрохимических анализаторах содержания кислорода [4, 5].

Очевидно, что поиск новых составов керамических прекурсоров на основе модифицированных полититанатов калия — актуальная задача, связанная с необходимостью оптимизации комплекса эксплуатационных свойств конечного продукта, включая прочность, теплофизические и электрофизические свойства. В связи с этим целью данной работы являлось исследование комплекса свойств керамических материалов, полученных на основе полититаната калия, модифицированного соединениями кобальта в различных условиях, при проведении испытаний в условиях повышенных температур. Исследование позволит определить оптимальные режимы синтеза электрокерамики, предназначенной для использования в условиях повышенных температур в составе термоэлектрических и термоэлектрохимических элементов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

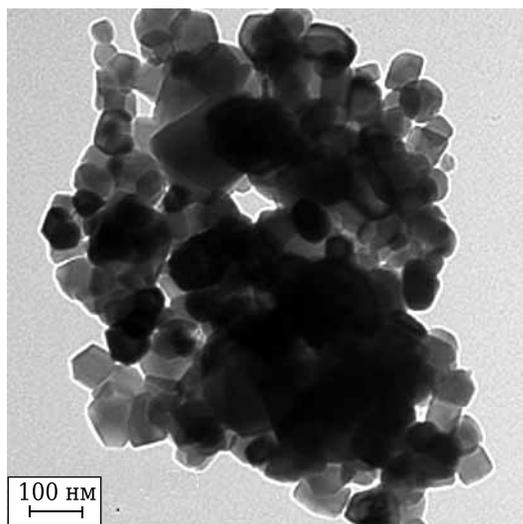
Для исследования был выбран ПТК, изготовленный опытным производством ООО «Нанокompозит» (г. Саратов) при обработке порошка диоксида титана в расплаве смеси гидроксида калия и нитрата калия [2]. ПТК являлся базовым сырьевым материалом. Это аморфный нанопорошок со средним размером частиц 480 нм, имеющий следующий химический состав, мас. % (в пересчете на оксиды): K<sub>2</sub>O 18,0, TiO<sub>2</sub> 80,8, SiO<sub>2</sub> 1,2.



И. Н. Бурмистров  
E-mail: glas100@yandex.ru

Модифицирование исходного порошка ПТК проводили в соответствии с методикой работ [4, 6], исходный порошок полититаната калия диспергировали в водном растворе, содержащем сульфат кобальта, при рН, соответствующем значению изоэлектрической точки раствора ( $pH_0 = 6,0$ ), для предотвращения высживания частиц гидроксида кобальта. Такие условия синтеза, согласно работе [6], обеспечивают получение гетероструктурного нанопорошка, состоящего из чешуйчатых частиц ПТК, декорированных наночастицами оксидно-гидроксидного комплекса соединений кобальта и частично интеркалированных ионами кобальта. Модифицирование проводили при интенсивном перемешивании полученной суспензии с помощью магнитной мешалки в течение времени, достаточного для получения допированного ПТК, содержащего не менее 5 мас. % переходного металла. Опытным путем установлено, что необходимое время составляет 4 ч. После модификации полученную суспензию промывали водой, фильтровали и просушивали в сушильном шкафу при 60 °С в течение 4 ч. ПТК, модифицированный в водном растворе сульфата кобальта, характеризовался рентгеноаморфной структурой и следующим химическим составом, мас. %: CoO 6,6, TiO<sub>2</sub> 85,7, K<sub>2</sub>O 6,6, SiO<sub>2</sub> 1,1.

Ранее было показано [4], что термическая обработка при температурах выше 700 °С порошка ПТК, модифицированного в водных растворах солей кобальта, приводит к формированию многофазной системы, представленной частицами титаната калия-кобальта, имеющего структуру голландита  $KTi_{8-x}Co_xO_{16,5}$ , титаната кобальта  $CoTiO_3$  со структурой перовскита и  $TiO_2$  [4]. При этом было обнаружено, что компактированные порошки после обжига при 750–900 °С имеют



**Рис. 1.** Электронная фотография порошка-прекурсора, полученного при обжиге при 700 °С с выдержкой 2 ч полититаната калия, модифицированного в водном растворе сульфата кобальта

высокую диэлектрическую проницаемость в широком частотном диапазоне. Подобные порошки, использованные в данной работе в качестве прекурсоров для изготовления керамики, получали при обжиге при 700 °С с выдержкой 2 ч полититаната калия, модифицированного в растворе сульфата кобальта. Электронная фотография частиц порошка-прекурсора, полученная с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM 1400, представлена на рис. 1.

Керамические заготовки формировали методом полусухого прессования на основе увлажненных (13 % H<sub>2</sub>O) порошков-прекурсоров. Одноосевое прессование проводили в разборных цилиндрических пресс-формах диаметром 8 мм из нержавеющей стали на гидравлическом прессе под давлением 250 МПа. Полученные образцы толщиной (2,0±0,1) мм просушивали при 250 °С в течение 6 ч в муфельной электропечи СНОЛ-1,5а и нагревали до температуры спекания (750, 900 или 1050 °С) со скоростью 20 К/мин. Спекание проводили в изотермических условиях в течение 2 ч, после чего электропечь выключали для естественного охлаждения образцов до 250 °С в течение 4–5 ч в зависимости от температуры спекания.

Исследование структурных превращений, происходящих в процессе спекания керамики ПТК, проводили на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA, структуру полученных керамических изделий исследовали с помощью электронного сканирующего микроскопа «ASPEX Explorer», оснащенного устройством для локального рентгеновского микроанализа «EDAX Pegasus».

Предел прочности при сжатии синтезированных керамических материалов определяли в соответствии со стандартом ASTM C773-88 с использованием гидравлического прессы «Controls M 65-L1301», термостойкость — по числу циклов нагрев – охлаждение (700 – вода 20 °С), при котором не происходило разрушение образца. При определении термостойкости образцы керамики вводили в вертикальную трубчатую электрическую печь, нагревали до 700 °С и сбрасывали в воду при комнатной температуре. Условия испытаний на стойкость к тепловому удару были выбраны исходя из условий потенциального применения технической керамики данного вида в составе высокотемпературных термоэлектрических и термоэлектрохимических элементов, предназначенных для использования в печах металлургических и керамических производств при температурах до 700 °С с необходимостью их периодической замены для использования в качестве источника накопленной электрической энергии. Плотность и термомеханические характеристики синтезированной технической керамики представлены в таблице.

Электрофизические свойства, включая проводимость  $\sigma$ , тангенс угла диэлектрических

**Механические свойства синтезированной керамики**

Показатели	Температура спекания, °С		
	700	950	1100
Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>	2,97±0,09	3,09±0,12	3,12±0,11
Предел прочности при сжатии, МПа	195	234	167
Термостойкость (700 – вода 20 °С), теплосмены	>30	>30	21

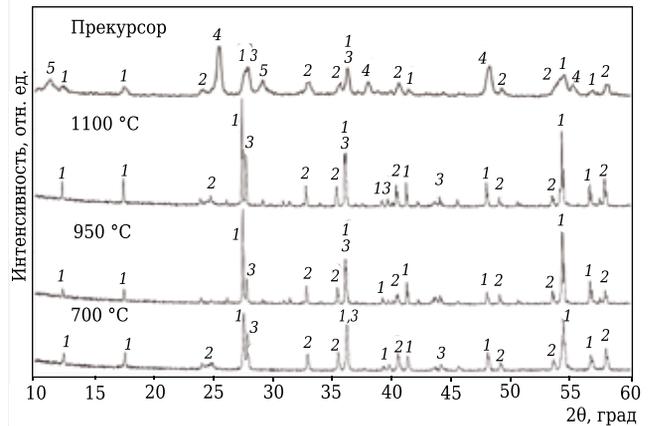
потерь tgδ и диэлектрическую проницаемость ε, определяли с помощью импедансметра «Novocontrol Alpha – AN» по двухэлектродной схеме в диапазоне частот от 0,01 Гц до 1 МГц с амплитудой измерительного сигнала 50 мВ при комнатной температуре и при 700 °С. Контакты на образцы керамики наносили в виде серебряно-палладиевой пасты и отжигали их при 700 °С в течение 4 ч. Готовые образцы до проведения исследований хранили в герметичном эксикаторе в азотной атмосфере. Электрофизические показатели измеряли как при комнатной, так и при температуре эксплуатации синтезированной керамики в составе высокотемпературных термоэлектрических преобразователей (700 °С).

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ**

Согласно результатам рентгеновского фазового анализа (рис. 2), вследствие предварительной термической обработки при 700 °С порошка ПТК, модифицированного в растворе сульфата кобальта, происходит его кристаллизация с формированием многофазной системы, как и показано в работе [4]: TiO<sub>2</sub> (анатаз), сложный титанат калия-кобальта KTi<sub>7,4</sub>Co<sub>0,6</sub>O<sub>16,5</sub> и титанат кобальта CoTiO<sub>3</sub>, а также в небольшом количестве гексатитанат калия K<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub>, образующийся, видимо, в связи с более низким содержанием CoO (6,6 мас. % в сравнении с 10 мас. % в работе [4]).

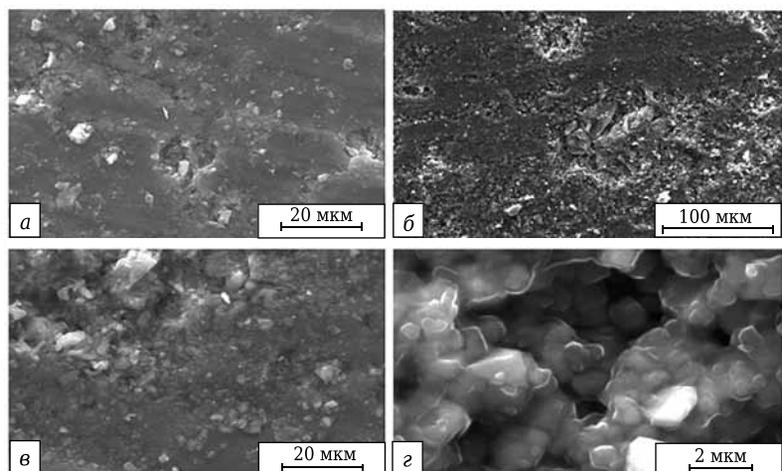
Спекание керамических заготовок, полученных на основе этого порошка, при всех температурах исследования приводит к формированию плотной керамической структуры (рис. 3). Цвет керамического черепка зависит от температуры спекания: 700 °С – серо-голубой, 950 °С – оливковый, 1100 °С – синий.

При спекании керамических заготовок из компактированных порошков-прекурсоров независимо от температуры термической обработки происходит формирование кристаллической структуры, состоящей из комбинации голландита K(Ti,Co)<sub>8</sub>O<sub>16,5</sub>, CoTiO<sub>3</sub> и TiO<sub>2</sub>



**Рис. 2.** Рентгеновские дифрактограммы керамического порошка-прекурсора и материалов, полученных при спекании при различных температурах (указаны на рисунке) компактированных образцов этого порошка: 1 – K(Ti,Co)<sub>8</sub>O<sub>16,5</sub>; 2 – CoTiO<sub>3</sub>; 3 – TiO<sub>2</sub> (рутил); 4 – TiO<sub>2</sub> (анатаз); 5 – K<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub>

(рутила). Количественное соотношение представленных фаз, однако, изменяется в зависимости от температуры. Повышение температуры спекания от 700 до 950 °С приводит к снижению содержания TiO<sub>2</sub>, в то время как доля сложного титаната калия-кобальта, имеющего структуру голландита, увеличивается (см. рис. 3). Серо-голубой цвет керамики, спеченной при 700 °С, обусловленный присутствием в керамическом композите лишь незначительного количества CoTiO<sub>3</sub> (синий цвет) и TiO<sub>2</sub> (белый цвет), при 950 °С изменяется на оливковый. Происходит окисление ионов Co<sup>2+</sup> до Co<sup>3+</sup> за счет взаимодействия с Ti<sup>4+</sup> и перехода его в трехвалентное состояние Ti<sup>3+</sup> [7]. В результате происходит формирование кристаллов голландита KTi<sub>8-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>16,5</sub>, что изменяет цвет керамики на оливковый, типичный для соединений кобальта, в которых он находится в октаэдрической координации (атом Co замещает атом Ti в структуре голландита).



**Рис. 3.** Электронные фотографии излома образцов керамики, полученных в исследованной системе при 700 (а), 1100 (б) и 950 (в, з) °С

При повышении температуры спекания до 1100 °С происходит частичный распад голландита с образованием рутила  $TiO_2$  и  $CoTiO_3$ , а также стеклофазы с относительно высоким содержанием  $K_2O$ , что приводит к увеличению доли  $CoTiO_3$  в керамическом композите и изменению цвета керамики на интенсивно-синий.

Керамические изделия, изготовленные на основе порошка-прекурсора, имеют плотную структуру, характеризуемую высокой механической прочностью (см. таблицу). При повышении температуры спекания несколько увеличивается плотность полученной керамики. При этом механическая прочность и термостойкость имеют максимальные значения после термической обработки при 950 °С. Увеличение температуры спекания до 1100 °С приводит к росту размера

кристаллов и формированию более неоднородной структуры (см. рис. 2, б), содержащей стеклофазу, и, как следствие, к некоторому снижению механической прочности и термостойкости.

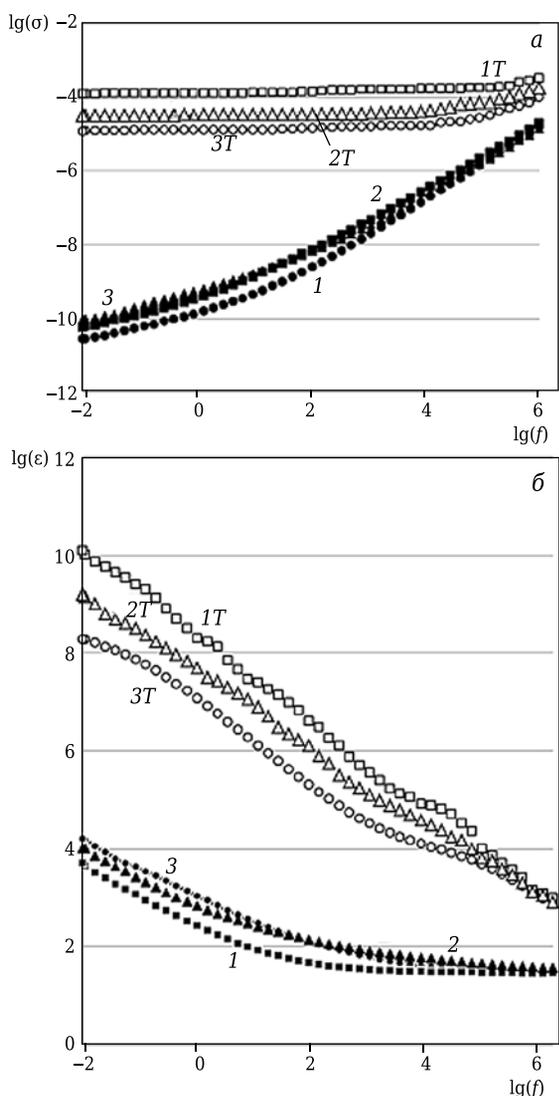
Зависимость удельной проводимости синтезированных керамических композитов в диапазоне от 0,01 до  $10^6$  Гц при разных температурах показана на рис. 4. Наблюдается увеличение проводимости с ростом частоты. Такое поведение известно как «универсальный динамический отклик» [8]. При 700 °С проводимость керамики имеет стабильно высокое значение в диапазоне частот от  $10^{-2}$  до  $10^4$  Гц, что связано с ионной проводимостью системы, далее с увеличением частоты сменяется слабым ростом проводимости, типичным для омического сопротивления электронной составляющей проводимости твердых электролитов.

В то же время при комнатной температуре наблюдается постепенное увеличение проводимости в области низких частот (до  $10^2$  Гц), сменяющееся квазилинейным ростом в высокочастотной области. На основании этого можно предположить, что процессы переноса заряда, протекающие при 700 °С, отягощены диффузионными затруднениями и могут быть отнесены к диффузии ионов калия в туннельной структуре голландита, а также к их диффузии по межзерненным границам.

Следует отметить, что повышение температуры спекания относительно слабо влияет на высокотемпературную проводимость синтезированной керамики, однако величина ее диэлектрической проницаемости заметно выше в композитах с более высоким содержанием  $CoTiO_3$  и более низкой концентрацией  $TiO_2$  (обжиг при 700 °С).

Полученные керамические материалы являются диэлектриками, поскольку обладают высокой (до  $10^4$ ) диэлектрической проницаемостью при комнатной температуре. По характеру температурной зависимости электрофизических свойств их можно отнести к пирозлектрикам, так как с ростом температуры существенно увеличиваются значения их диэлектрической проницаемости (см. рис. 4). Это происходит благодаря присутствию в структуре керамики подвижных носителей заряда (ионы  $K^+$ ), которые, смещаясь в пределах областей неоднородности, формируют достаточно высокую концентрацию релаксаторов, не имеющих сегнетоэлектрической природы [1].

Оптимальное сочетание электрофизических свойств демонстрируют образцы керамики на основе порошка-прекурсора (титанат калия-кобальта, имеющий структуру голландита), синтезированного, а затем спеченного при температуре, не превышающей 750–800 °С. Термическая обработка при более высоких температурах приводит к структурным изменениям, снижающим ионную проводимость и диэлектрическую проницаемость полученных материалов.



**Рис. 4.** Частотные зависимости проводимости  $\sigma$  (а) и диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$  (б) образцов керамики на основе исследованного порошка-прекурсора после спекания при 700 (1), 950 (2) и 1100 (3) °С. Кривые, отмеченные буквой Т, соответствуют измерениям при 700 °С, остальные кривые — результатам, полученным при комнатной температуре

Таким образом, учитывая низкие значения проводимости при комнатной температуре, а также высокую проводимость при 700 °С, сопровождающуюся аномально высоким ростом диэлектрической проницаемости (до  $10^{10}$ ), высокие механическую прочность и термостойкость (см. таблицу), можно рассматривать полученный керамический материал как высокотемпературный твердый электролит, перспективный для создания на его основе термоэлектрических преоб-

разователей тепловой энергии, работающих в диапазоне температур до 750 °С и позволяющих не только генерировать электроэнергию за счет поглощения рассеиваемого тепла промышленных печей, но и накапливать ее для последующего применения (керамический суперконденсатор).

\*\*\*

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках государственного задания (проект № 1242).

#### Библиографический список

1. **Somiya, S.** Advanced technical ceramics / S. Somiya. — Tokyo : Acad. Press Inc., 1988. — 345 с.
2. **Sanchez-Monjaras, T.** Molten salt synthesis and characterization of polytitanate ceramic precursors with varied TiO<sub>2</sub>/K<sub>2</sub>O molar ratio / T. Sanchez-Monjaras, A. V. Gorokhovskiy, J. I. Escalante-Garcia // J. Amer. Ceram. Soc. — 2008. — Vol. 91, № 9. — P. 3058–3065.
3. **Гороховский, А. В.** Производство субмикроноразмерных полититанатов калия и композиционных материалов на их основе / А. В. Гороховский, А. И. Палагин, Л. Г. Панова [и др.] // Нанотехника. — 2009. — № 19. — С. 38–44.
4. **Ковнев, А. В.** Импедансная спектроскопия полититаната калия, модифицированного солями кобальта / А. В. Ковнев, В. Г. Гоффман, А. В. Гороховский [и др.] // Электрохимическая энергетика. — 2014. — № 3. — С. 110–116.
5. **Бурмакин, Е. И.** Калий-катионная проводимость в твердых растворах K<sub>3-2x</sub>Pb<sub>x</sub>PO<sub>4</sub> / Е. И. Бурмакин, Г. Ш. Шехтман // Физика твердого тела. — 2014. — Т. 56, вып. 6. — С. 1176–1179.
6. **Gorokhovskiy, A. V.** Modified amorphous layered titanates as precursor materials to produce heterostructured nanopowders and ceramic nanocomposites / A. V. Gorokhovskiy, E. V. Tretyachenko, J. I. Escalante-Garcia [et al.] // J. Alloy. Compd. — 2014. — Vol. 586. — P. S494–S497.
7. **Tretyachenko, E. V.** Adsorption and photo-catalytic properties of layered lepidocrocite-like quasi-amorphous compounds based on modified potassium polytitanate / E. V. Tretyachenko, A. V. Gorokhovskiy, G. Y. Yurkov [et al.] // Particuology. — 2014. — Vol. 17. — P. 22–28.
8. **Вергентьев, Т. Ю.** Поведение низкочастотной проводимости нанокompозитного йодида серебра в области суперионного фазового перехода / Т. Ю. Вергентьев, Е. Ю. Королева, Д. А. Курдюков [и др.] // Физика твердого тела. — 2013. — Т. 55, вып. 1. — С. 157–162. ■

Получено 09.03.16

© Н. В. Горшков, В. Г. Гоффман, А. С. Хорюков, А. В. Северюгин, И. Н. Бурмистров, А. В. Гороховский, 2016 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

## 59-й коллоквиум по огнеупорам

28—29 сентября 2016 г.  
г. Аахен, Германия

#### Темы:

- ▷ Чугун
- ▷ Сталь
- ▷ Непрерывная разливка стали
- ▷ Черные и цветные металлы
- ▷ Литье
- ▷ Формованные и неформованные огнеупоры
- ▷ Функциональные огнеупоры и теплоизоляция
- ▷ Новые концепции и инжиниринг
- ▷ Сырье
- ▷ Управление качеством
- ▷ Рециклинг



[www.feuerfest-kolloquium.de](http://www.feuerfest-kolloquium.de)

Д. Фэн<sup>1</sup>, С. Ло<sup>1,2</sup> (✉), Ц. Цзан<sup>1</sup>, Ч. Се<sup>2</sup>, П. Хань<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Отделение высокотемпературных материалов и инжиниринга в области магнезиальных ресурсов Ляонинского университета науки и технологии, Аншан, Китай

<sup>2</sup> Лаборатория новых видов керамики и тонкой обработки отделения материаловедения и инжиниринга Университета Цинхуа, Пекин, Китай

УДК 666.762.3.001.5(510)

## ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ $Al_2O_3 + 4SiO_2$ НА СПЕКАНИЕ И ТЕРМОСТОЙКОСТЬ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ $MgO$

Для улучшения спекаемости и термостойкости керамики на основе  $MgO$  был использован оксид магния микронного зернового состава в качестве главного сырьевого компонента, добавками служили нано- $Al_2O_3$  и нано- $SiO_2$ . Керамику на основе  $MgO$  изготавливали путем добавления к  $MgO$  различного количества  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$  в молярном отношении 1 : 4. Смесь формовали и спекали в воздушной атмосфере. Фазовый состав и микроструктуру керамики исследовали на рентгеновском дифрактометре и растровом электронном микроскопе. Исследовали влияние различного количества добавки  $Al_2O_3 + 4SiO_2$  на спекаемость и термостойкость керамики на основе  $MgO$ . Добавка  $Al_2O_3 + 4SiO_2$  оказала значительное положительное влияние на спекаемость и термостойкость исследуемой керамики. При реакции твердых веществ образовались магнезиальноглиноземистая шпинель и форстерит, что привело к замедлению миграции зерен фазы периклаза. Улучшилась степень уплотнения образцов, что положительно повлияло на спекаемость керамики на основе  $MgO$ . Степень уплотнения возрастала по мере повышения температуры спекания в диапазоне от 1400 до 1500 °С. Кроме того, улучшалась термостойкость образцов благодаря связи между микротрещинами. Благодаря добавке  $Al_2O_3$  в количестве до 30 мас. % +  $4SiO_2$  в количестве до 45 мас. % улучшилась спекаемость и повысилась термостойкость  $MgO$ .

**Ключевые слова:** керамика на основе  $MgO$ , добавка  $Al_2O_3 + 4SiO_2$ , спекаемость, термостойкость.

### ВВЕДЕНИЕ

Оксид магния является одним из самых широко применяемых огнеупорных материалов для футеровки сталеплавильных и других промышленных агрегатов. Он обладает высокой огнеупорностью, низкой теплопроводностью, высокой стойкостью к воздействию основного шлака и др. [1, 2]. Однако применение оксида магния осложняется из-за его высокого температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) и низкой термостойкости [3]. Повышение уровня термостойкости было целью многих исследований. И. Ганеш и др. (I. Ganesh et al.) добились улучшения термостойкости магнезиальношпинельных материалов благодаря добавке шпинели [4–6]. Вследствие значительной разницы ТКЛР шпинели ( $8-9, 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ) и периклаза ( $13-15, 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ) в материале происходит образование микротрещин. Такая микроструктура гарантирует высокую термостойкость [7]. Магнезиальносиликатные фазы, такие как форстерит, способствуют процессу

спекания магнезиальных масс. Форстерит характеризуется более низким ТКЛР и меньшим показателем теплопроводности. По сравнению с  $MgO$  он обладает хорошей химической стабильностью при высоких температурах [8], большей стабильностью объема, а также более высокой стойкостью к шлакам с большим содержанием железа. Кроме форстерита, образуется шпинель, что приводит к дальнейшему повышению огнеупорности, а также к улучшению устойчивости магнезиальных масс к воздействию шлака и растрескиванию. В этой области было проведено некоторое количество исследований. Кунха – Дункан и др. (Cunha – Duncan et al.) использовали силлиманит, кианит, андалузит и оксид магния в качестве сырья для производства спеченных магнезиальнофорстеритошпинельных заполнителей с тонкой микроструктурой. Их обжигали при температуре до 1700 °С [9, 10]. По сравнению с традиционной однофазной керамикой композитная керамика демонстрирует улучшенные физико-механические свойства, коррозионную стойкость и прочность на изгиб [11]. Достижение этих качеств современной керамики — цель исследований.

Согласно принципам достижения прочности керамических композитов, введение  $Al_2O_3$  в магнезиальную матрицу способствует образо-



С. Ло

E-mail: luoxudongs@aliyun.com

ванию магнезиальноглиноземистой шпинели. Улучшение термостойкости происходит благодаря большой разнице между ТКЛР оксида магния и шпинели [12]. Различие ТКЛР вызывает напряжение растяжения большой величины и возникновение трещин вокруг зерен шпинели, что препятствует распространению трещин, образовавшихся в результате теплового удара. У всего есть недостатки: при образовании шпинели происходит расширение объема имеющихся оксидов магния и алюминия. В ходе процесса обжига меняется плотность материала, что влияет на уровень его спекаемости. Введение в матрицу SiO<sub>2</sub> способствует образованию форстерита, который увеличивает прочность, повышает термостойкость и улучшает спекаемость. Нами изучена возможность улучшения спекаемости и термостойкости керамики на основе MgO путем введения добавки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 4SiO<sub>2</sub>. Исследование показывает, как введение различных количеств Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 4SiO<sub>2</sub> влияет на спекаемость, термостойкость и микроструктуру керамики на основе MgO.

### ХОД ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве сырьевых материалов для изготовления магнезиальной матрицы керамического материала использовали оксид магния с микронным зерновым составом (содержание MgO ≥ 98,5 %, средний размер зерна 3,31 мкм, удельная поверхность 736,96 м<sup>2</sup>/кг); порошки оксида алюминия (средний размер зерна 64,19 мкм, удельная поверхность 28,67 м<sup>2</sup>/кг) и оксида кремния (SiO<sub>2</sub> ≥ 99,5 %, средний размер зерна 50 нм), которые служили добавками. В качестве связки был использован поливиниловый спирт концентрации 5 мас. %.

Оксиды Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub> вводили в MgO в соотношении  $n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{SiO}_2) = 1 : 4$  в количестве, мас. %: 0, 15, 30, 45, 60 и 75. Было подготовлено 6 шихт, состав которых представлен в таблице. Составляющие шихты перемешивали в шаровой мельнице (влажный способ) с мелющими телами в виде глиноземистых шариков в течение 3 ч и затем высушивали в печи при 60 °С в течение 8 ч. Керамические порошки предварительно спекали при 600 °С в течение 2 ч в муфельной печи, затем измельчали в агатовой ступке в течение 30 мин. Во время измельчения добавляли поливиниловый спирт, чтобы стимулировать

**Состав шихт экспериментальных материалов, мас. %**

Материал (образец)	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
1	100	0	0
2	85	4,5	10,5
3	70	8,9	21,1
4	55	13,4	31,6
5	40	17,9	42,1
6	25	22,4	52,6

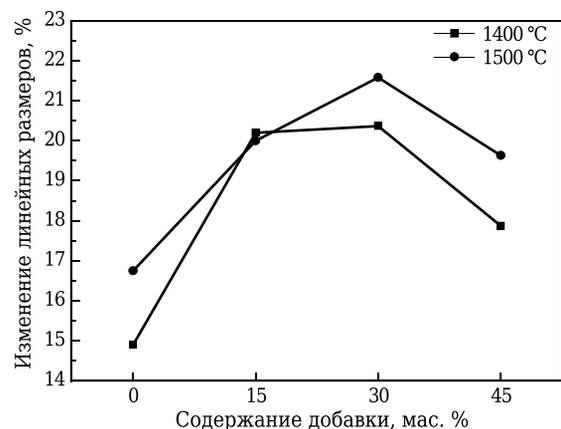
гранулирование. Полученные порошки были отпрессованы одноосно под давлением 8 МПа на таблетировочной машине марки 769УР-24В. Диаметр каждого образца 20 мм. Отпрессованные образцы в форме таблеток обжигали при 110 °С в течение 24 ч и спекали при 1400 и 1500 °С с выдержкой при максимальной температуре 2 ч.

Фазовый анализ образцов после спекания проводили на рентгеновском дифрактометре (Cu K<sub>α</sub>-излучение, 40 кВ, 100 мА, 0,02°, 4°·мин<sup>-1</sup>, 0° ≤ 2θ ≤ 90°). Форму кристаллов и микроструктуру отполированной термически протравленной поверхности образцов исследовали на растровом электронном микроскопе с автоэлектронной эмиссией марки «Zeiss Σ IGMA» фирмы Zeiss, Германия. Плотность образцов определяли с помощью метода Архимеда, термостойкость — путем подсчета числа теплосмен от 1000 °С до охлаждения в воде комнатной температуры до момента разрушения образца.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

#### Влияние добавки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 4SiO<sub>2</sub> на спекаемость керамики на основе MgO

Влияние добавки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 4SiO<sub>2</sub> на скорость изменения линейных размеров образцов, спеченных при температуре от 1400 до 1500 °С, показано на рис. 1. Изменение линейных размеров обычно ускоряется по мере увеличения количества добавки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 4SiO<sub>2</sub>, но у образца 2, наоборот, наблюдается резкая усадка. Это свидетельствует о том, что введение добавки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 4SiO<sub>2</sub> может ускорить спекание керамической матрицы. Кроме того, межкристаллическая структура уплотняется по мере повышения температуры спекания, что вызывает ускорение усадки. Следовательно, повышение температуры спекания от 1400 до 1500 °С приводит к проявлению феномена усадки. Однако на рис. 1 хорошо заметна точка перегиба кривой при 30 мас. % добавки



**Рис. 1.** Влияние введения добавки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 4SiO<sub>2</sub> на темпы изменения линейных размеров образцов, спеченных при 1400 и 1500 °С (отмечено появление жидкости в образцах)

$Al_2O_3 + 4SiO_2$ . Затем интенсивность линейной усадки демонстрирует тенденцию к снижению при увеличении количества добавки  $Al_2O_3 + 4SiO_2$  с 30 до 40 мас. %. Анализ фазового состава спеченных образцов (периклаза, шпинели, форстерита) проясняет причины происходящего: количество шпинели в образцах увеличилось, а известно, что образование магнезиальноглиноземистой шпинели сопровождается объемным расширением на 5–7 % [13]. Это несколько смягчает усадку объема образцов, вызванную процессом спекания (уплотнения). Следовательно, основную роль на этой стадии процесса играет объемное расширение магнезиальноглиноземистой шпинели, поэтому линейная усадка не так заметна. Важно отметить, что поверхность образца 5 оказалась жидкой. Его края расплавились и образовали ровную трещину. Образец 6 расплавился целиком, поэтому точное измерение скорости изменения его линейных размеров не представлялось возможным.

Влияние добавки  $Al_2O_3 + 4SiO_2$  в разном количестве на кажущуюся плотность и пористость образцов, спеченных при 1400 и 1500 °С, показано на рис. 2. Кажущаяся плотность спеченных образцов постепенно возрастает по мере увеличения количества добавки  $Al_2O_3 + 4SiO_2$

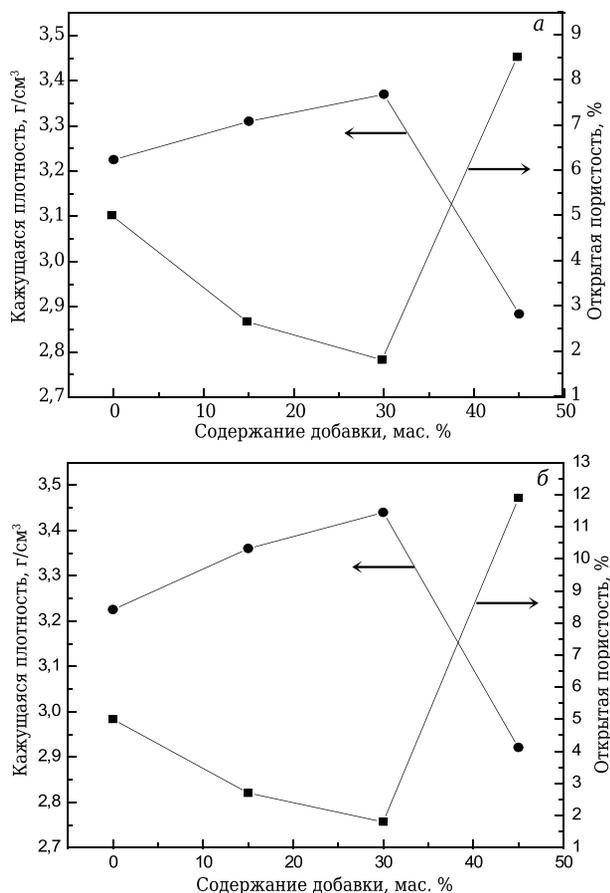


Рис. 2. Влияние введения добавки  $Al_2O_3 + 4SiO_2$  на кажущуюся плотность и открытую пористость образцов, спеченных при 1400 (а) и 1500 °С (б)

до 30 мас. %. Кажущаяся плотность образцов, спеченных при 1400 и 1500 °С, составила 3,37 и 3,44 г/см³ соответственно. Повышение температуры спекания было целесообразным до 1500 °С. Результаты анализа дают возможность утверждать, что добавки способствовали спеканию. В ходе высокотемпературного спекания в образцах образовалась жидкость вследствие появления в матрице легкоплавкой фазы кордиерита. Кроме того,  $SiO_2$  в виде жидкой фазы низкой вязкости с легкостью проник в структуру пор и заполнил поры в ходе процесса спекания. Таким образом, было достигнуто улучшение уплотнения спеченных образцов. Однако, как хорошо видно на рис. 2, при добавке  $Al_2O_3 + 4SiO_2$  в количестве 30 мас. % возникает точка перегиба кривой, и кажущаяся плотность образцов значительно снижается. Одновременно происходит «сглаживание» этого воздействия на объем с помощью шпинели, которая компенсирует часть усадки, происходящей при спекании, вследствие которой кажущаяся плотность снижается. По фазовому составу образцов видно (рис. 3), что образовалась фаза форстерита.

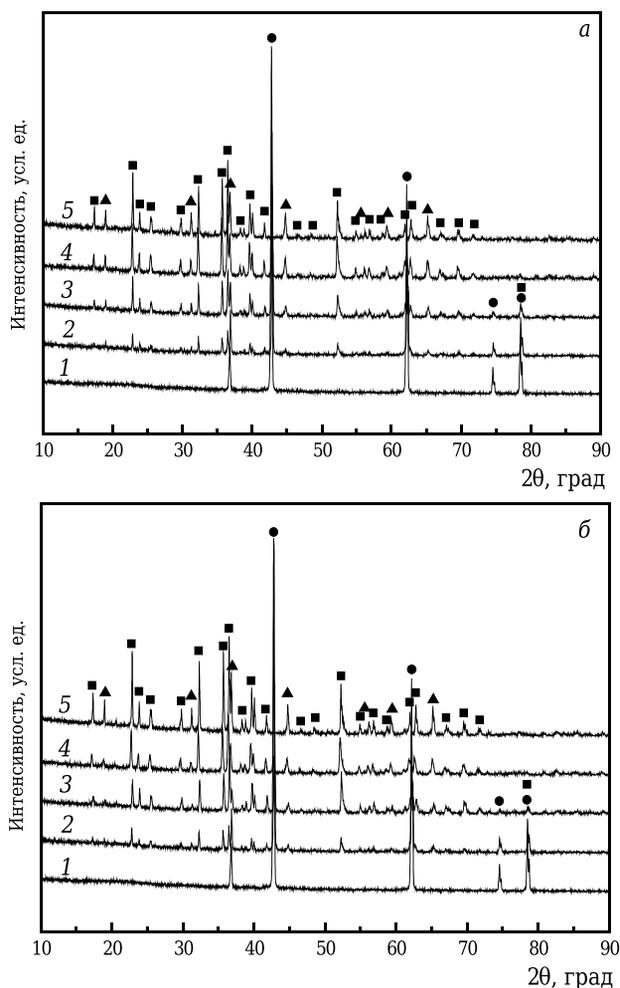


Рис. 3. Влияние добавки  $Al_2O_3 + 4SiO_2$  на фазовый состав образцов из MgO, спеченных при 1400 (а) и 1500 °С (б): ■ — форстерит; ▲ — шпинель; ● — периклаз; 1–5 — образцы

Поскольку ТКЛР форстерита выше ( $1,20 \cdot 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  при  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ), а в разных направлениях плотность выстраивания ионов внутри «упаковки» кристаллов различная, анизотропия линейного расширения и процесс образования форстерита, сопровождающийся расширением объема, оказывают отрицательное влияние на объемостояние образцов. Кроме того, во время образования форстерита сырьевой компонент MgO находится в диффузной фазе: MgO диффундирует из частиц в окружающее пространство и вступает в реакцию с SiO<sub>2</sub> с образованием форстерита. Зерна форстерита стремятся соединиться друг с другом, в результате чего происходит уплотнение. Диффузия MgO из частиц приводит к возникновению остаточной пористости в тех местах, где находились частицы, в условиях, когда ни температура спекания, ни продолжительность выдержки при этой температуре не успели привести к полному уплотнению образцов. Это согласуется с темпом изменения линейных размеров образцов, спеченных при  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Спектры рентгеновской дифракции образцов, спеченных при  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ , представлены на рис. 3. Видно, что образец 1 состоит из периклаза, образцы 2–4 — из магнезиальноглиноземистой шпинели и форстерита дополнительно к фазе периклаза. Эти фазы образовались в результате введения в состав образцов добавки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 4SiO<sub>2</sub>. Причем по мере увеличения содержания Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 4SiO<sub>2</sub> наблюдается постепенное возрастание количества фазы магнезиальноглиноземистой шпинели, интенсивности пика форстеритовой фазы и уменьшение количества периклазовой фазы. Можно предположить, что Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub> проникли в матрицу и соединились с MgO, в результате чего образовались магнезиальноглиноземистая шпинель и форстерит. На рис. 4 представлена фазовая диаграмма тройной системы MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> с теоретическими компонентами экспериментальной формулы. Эти данные совпадают с результатами исследования на рентгеновском дифрактометре. Кроме того, видно, что интенсивность пиков магнезиальноглиноземистой шпинели и форстерита увеличивается по мере повышения температуры с  $1400$  до  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ , причем ширина пика сужается наполовину. Следовательно, более высокая температура спекания благоприятна для кристаллизации кристаллической фазы. Рост кристаллов происходит постепенно, и они получаются правильными по форме.

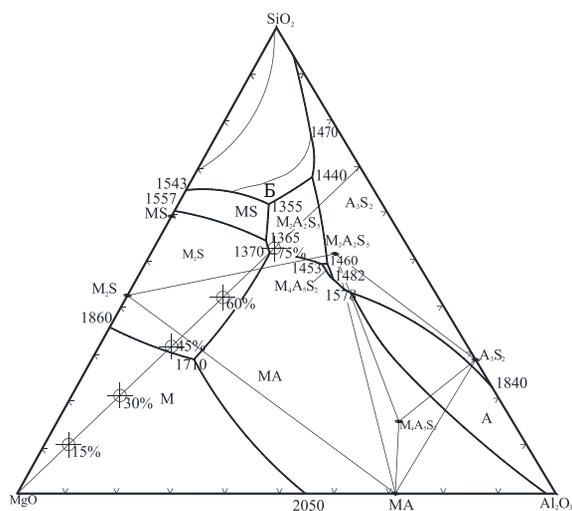


Рис. 4. Фазовая диаграмма тройной системы MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>

#### Влияние добавки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 4SiO<sub>2</sub> на микроструктуру керамики на основе MgO

На полученных с помощью растрового электронного микроскопа фотографиях образца 1 (рис. 5) видно, что в нем обнаружен только периклаз. Рост кристаллов в нем хороший, границы зерен чистые. Наблюдаются компактные зерна периклаза с заостренными углами ( $120^\circ$ ) и поры межгранулярного типа. Средний размер зерен периклаза 2–6 мкм (см. рис. 5, а), но наличие пористости влияет на плотность образца 1. Добавка Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 4SiO<sub>2</sub> к магнезиальному составу изменяет свойства микроструктуры. Образуются фазы шпинели и форстерита. Причем зерна периклаза, шпинели и форстерита обнаруживаются в первую очередь в виде мелких зерен, распределенных главным образом в пространстве между зернами периклаза. Наблюдается также и межгранулярная пори-

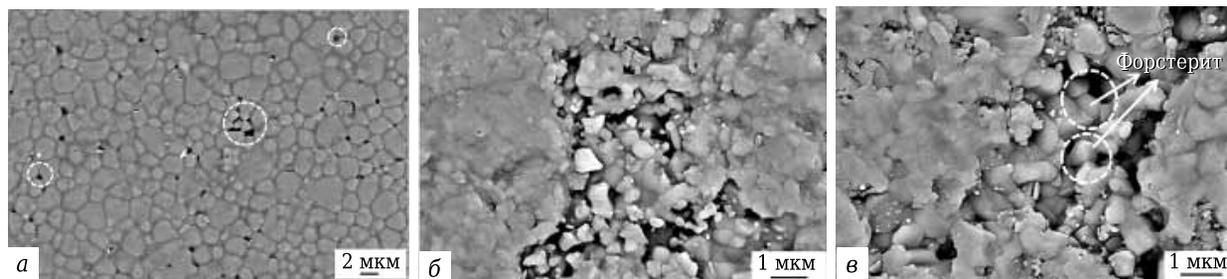


Рис. 5. Микроструктура образцов, спеченных при  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ , содержащих добавку Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 4SiO<sub>2</sub> в количестве, мас. %: а — 0; б — 15; в — 45

мость (см. рис. 5, б). Улучшения уплотнения структуры удается получить путем заполнения межгранулярных пустот между зернами оксида магния более тонкозернистой шпинелью и форстеритом. Темпы миграции периклаза на границе зерен замедляются благодаря образованию магнезиальноглиноземистой шпинели и форстерита. Причем в результате заполнения пор на границе зерен удалось предотвратить аномальный рост зерен периклаза и добиться уплотнения материала. Благодаря тому, что удалось не допустить роста зерен, тонкозернистая структура материала сохранилась после многофазности. Тонкозернистый материал характеризуется большей долей межзеренных границ, при разрушении кристалла трещина распространяется в извилистой форме. Кроме того, размер первоначальной трещины и размер зерен поликристаллических материалов значительны, а чем меньше размер зерен, тем меньше размер первоначальной трещины. Это снижает уровень напряжений на границе зерен. При этом косвенным образом улучшается термостойкость материала. Ромбовидные зерна различного размера характерны для минерала форстерита (рис. 5, в). Зерна форстерита и шпинели встречаются вместе с некоторым количеством стекловидной фазы  $\text{SiO}_2$ , в результате чего образуется плотная крепко сцепленная микроструктура. Явно, что по мере увеличения содержания форстерита происходит рост зерен.

**Влияние добавки  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 4\text{SiO}_2$  на термостойкость керамики на основе MgO**

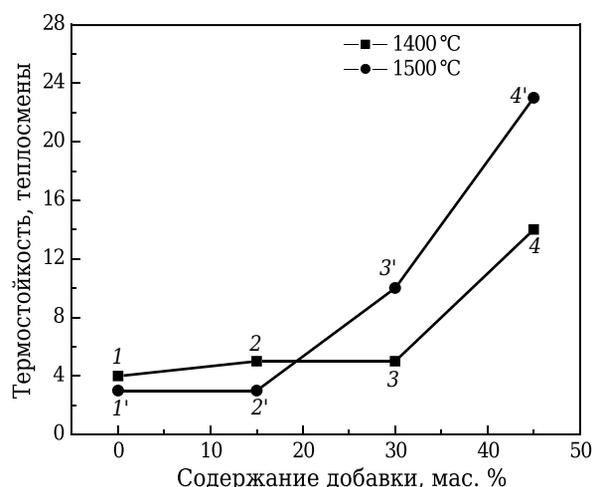
Термостойкость образцов, спеченных при 1400 и 1500 °С, показана на рис. 6. Видно, что термостойкость образцов возрастает по мере увеличения количества добавки  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 4\text{SiO}_2$ . Термостойкость керамики на основе MgO, спеченной при 1400 и при 1500 °С, находится на очень низком уровне. Термоудар приводит к распространению трещины в спеченном материале, в результате чего происходит его разрушение при низком уровне нагрузок. Наличие примесей в периклазовом составе приводит к образованию во время спекания при высокой температуре вязкой фазы, которая растрескивается при воздействии термоудара. Она плохо сохраняет прочность. Кроме того, когда материал охлаждается от высокой температуры  $T$  до более низкой  $T_0$ , его поверхность стремится к усадке, но не может сжаться из-за противодействия все еще горячей внутренней части (согласно принципу теплового расширения и ломкости в холодном состоянии). В результате на поверхности возникает растягивающее напряжение. В случае гипотетически бесконечно быстрого охлаждения, в ходе которого исключена возможность тепло-

передачи внутри материала, поверхностное напряжение  $\sigma_{ts}$  можно выразить уравнением [14]:

$$\sigma_{ts} = E\Delta T\alpha/(1-\nu),$$

где  $\alpha$  — средний температурный коэффициент линейного расширения;  $\Delta T = (T - T_0)$ ,  $E$  — коэффициент упругости;  $\nu$  — коэффициент Пуассона, вызванный двуслойной природой напряжения. Из-за того что периклаз обладает высоким ТКЛР, его поверхностное напряжение оказывается выше, чем у других компонентов. Поэтому термостойкость керамики из оксида магния находится на самом низком уровне. После того, как MgO в сочетании с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  образует соответственно шпинель и форстерит, термостойкость керамики с магнезиальной матрицей улучшается. Магнезиальноглиноземистая шпинель и форстерит обладают низким ТКЛР. Их термостойкость находится на высоком уровне. Содержание шпинели и форстерита возрастает по мере увеличения количества добавки  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 4\text{SiO}_2$ , в результате термостойкость керамики с магнезиальной матрицей возрастает. Открытая пористость образца 4 оказалась выше показателей, характерных для других образцов. С одной стороны, поры способны компенсировать некоторую часть деформации, возникающей в результате расширения, и смягчить термическое напряжение. С другой стороны, поры способны нейтрализовать продвижение вершины основной трещины. Каждая из микротрещин во время термоудара может увеличиться. Имеющиеся поры значительно возрастают в размере в зоне излома. При этом происходит поглощение значительной части энергии упругой деформации, вследствие чего распространение основной трещины замедляется, термостойкость спеченных образцов несколько улучшается.

На рис. 7 представлены фотографии образцов, спеченных при 1400 °С и подвергнутых воз-



**Рис. 6.** Влияние добавки  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 4\text{SiO}_2$  на термостойкость образцов, спеченных при 1400 (1–4) и 1500 °С (1'–4'). Отмечено появление жидкости в образцах



**Рис. 7.** Микроструктура образцов, спеченных при 1400 °С, после воздействия термоудара. Содержание добавки  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 4\text{SiO}_2$  в образцах, мас. %: а — 0; б — 15; в — 30

действию термоудара при 1000 °С. На рис. 7, а видно, что трещина в образце 1 четко выражена, удлинение произошло главным образом между зернами. Трещины в образце глубокие, проникли сквозь толщу стенки, механизм рассеяния энергии ослаблен. Исследование показало, что образец 1 обладает очень низким уровнем термостойкости: небольшое число теплосмен приводит к растрескиванию образца. На рис. 7, б видно, что в больших межзеренных пространствах происходит связывание кристаллов, которое сочетается со значительным осаждением на границах между зернами оксида магния, мелких кристаллов шпинели и форстерита. Структура матрицы остается относительно плотной, термостойкость увеличивается. В результате большой разницы между ТКЛР  $\text{MgO}$  ( $\sim 13,5 \text{ MK}^{-1}$ ) и шпинели ( $\sim 7,6 \text{ MK}^{-1}$ ) наблюдается несовпадение теплового расширения фаз оксида магния и шпинели. В результате в материале образуется микротрещина, а затем целая сетка микротрещин (см. рис. 7, в). На пути распространения крупной трещины возникает препятствие в виде соединившихся между собой во время термоудара микротрещин. При этом поглощается большая часть энергии разрушения, материал становится прочнее, увеличивается остаточная прочность, в результате чего образец выдерживает большее количество термоударов, т. е. термостойкость керамики с магниевой матрицей возрастает.

#### Библиографический список

1. **Othman, A. G. M.** Sintering of magnesia refractories through the formation of periclase-forsterite-spinel phases / A. G. M. Othman, N. M. Khalil // *Ceramics International*. — 2005. — Vol. 31. — P. 1117.
2. **Othman, A. G. M.** Effect of talc and bauxite on sintering, microstructure, and refractory properties of Egyptian dolomitic magnesite / A. G. M. Othman // *British Ceramic Transactions*. — 2003. — Vol. 102. — P. 265.
3. **Zhang, C.** Thermal-shock resistance of  $\text{MgO}$  ceramic / C. Zhang, D. X. Huang, B. Xu [et al.] // *Rare Metal Materials and Engineering*. — 2009. — Vol. 38. — P. 1207.
4. **Ganesh, I.** An efficient  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinel additive for improved slag erosion and penetration resistance of

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Были изготовлены образцы керамики на основе  $\text{MgO}$  с добавкой различного количества  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  ( $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$  в молярном соотношении 1 : 4). Из приготовленных масс были отпрессованы образцы, спеченные затем в воздушной атмосфере. Было изучено влияние количества добавки  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 4\text{SiO}_2$  на спекаемость, фазовый состав, термостойкость и микроструктуру керамики с магниевой матрицей. Результаты показали, что при введении 30 мас. % добавки  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 4\text{SiO}_2$  самое заметное улучшение спекаемости  $\text{MgO}$ . В результате введения  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  образуются новые фазы — магниезиальноглиноземистый шпинели и форстерита, замедляется темп миграции фазы периклаза на границе зерен, прекращается рост зерен периклаза, увеличивается плотность, улучшается спекаемость матрицы магниевой керамики. Степень уплотнения возрастает по мере повышения температуры спекания. Несовпадение ТКЛР оксида магния и шпинели приводит к образованию микротрещин, что затрудняет распространение крупной трещины, поглощается больше энергии разрушения, и термостойкость керамики с магниевой матрицей значительно улучшается. Добавка  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 4\text{SiO}_2$  в количестве 45 мас. % (см. рис. 6) оптимальна для улучшения термостойкости.

\*\*\*

Проведению исследования способствовал Национальный фонд Китая по естественным наукам (National Natural Science Fund of China) (51402143).

high- $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{MgO}$ -C Refractories / I. Ganesh, S. Bhattacharjee, B. P. Saha [et al.] // *Ceramics International*. — 2002. — Vol. 28. — P. 245.

5. **Ganesh, I.** A new sintering aid for magnesium aluminate spinel / I. Ganesh, S. Bhattacharjee, B. P. Saha [et al.] // *Ceramics International*. — 2001. — Vol. 27. — P. 773.

6. **Ganesh, I.** Microwave-assisted combustion synthesis of nanocrystalline  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinel powder / I. Ganesh, R. Johnson, G. V. N. Rao [et al.] // *Ceramics International*. — 2005. — Vol. 31. — P. 67.

7. **Szczerba, J.** Influence of raw materials morphology on properties of magnesia-spinel refractories / J. Szczerba,

Z. Pedzich, M. Nikiel [et al.] // J. Europ. Ceram. Soc. — 2007. — Vol. 27. — P. 1683.

8. **Saberi, A.** Synthesis and characterization of nanocrystalline forsterite through citrate-nitrate route / A. Saberi, Z. Negahdari, B. Alinejad [et al.] // Ceramics International. — 2009. — Vol. 35. — P. 1705.

9. **Cunha-Duncan, F. N.** Synthetic spinel-forsterite refractory aggregate from the sillimanite minerals / F. N. Cunha-Duncan, H. Balmori-Ramirez, C. C. Sorrell [et al.] // Minerals and Metallurgical Processing. — 2003. — Vol. 20. — P. 143.

10. **Cunha-Duncan, F. N.** Synthesis of magnesium aluminate spinels from bauxite and magnesia / F. N. Cunha-Duncan, C. Bradt-Richard // Journal of the American Ceramic Society. — 2002. — Vol. 85. — P. 2995.

11. **Li, M. T.** The preparation and property of  $ZrO_2/Al_2O_3$  compound ceramics / M. T. Li, G. D. Zhang, X. D. Luo [et al.] // Bulletin of the Chinese Ceramic Society. — 2015. — Vol. 34. — P. 1095.

12. **Aksel, C.** Thermal shock parameters ( $R$ ,  $R'''$  and  $R''''$ ) of magnesia-spinel composites / C. Aksel, P. D. Warren // Journal of the European Ceramic Society. — 2003. — Vol. 23. — P. 301.

13. **Hashimoto, Shinobu.** Fabrication of porous spinel ( $MgAl_2O_4$ ) from porous alumina using a template method / Shinobu Hashimoto, Sawao Honda, Tomoki Hiramatsu [et al.] // Ceramics International. — 2013. — Vol. 39. — P. 2077.

14. **Aksel, C.** Thermal shock behaviour of magnesia-spinel composites / C. Aksel [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. — 2004. — Vol. 24. — P. 2839. ■

Получено 27.06.16

© Д. Фэн, С. Ло, Ц. Цзан, Ч. Се, П. Хань, 2016 г.

Пер. — С. Н. Клявлиня

(ОАО «Комбинат «Магнезит»)

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

## IWAC 07

International Workshop on Advanced Ceramics



Limoges - France

2016  
September  
26 | 28

**IWAC 07** — 7-й Международный семинар по высокотехнологичной керамике

26–28 сентября 2016 г.

г. Лимож, Франция

### Темы:

- 1. Энергетические материалы** Топливные и солнечные элементы, провода, материалы для производства и хранения водорода, преобразования энергии, ядерная керамика
- 2. Материалы для охраны окружающей среды** Катализаторы, огнеупоры, гидравлические вяжущие, строительные материалы, тепловые барьеры, супертеплоизоляция, износостойкие материалы
- 3. Информационные и коммуникационные технологии** Функциональная электрокерамика, линейные и нелинейные диэлектрики, магнитные оксидные материалы, микроволновые диэлектрики, обожженные керамические материалы
- 4. Биоматериалы**
- 5. Материалы нового поколения**

[www.iwac07.sciencesconf.org](http://www.iwac07.sciencesconf.org)

Д. т. н. В. С. Кийко<sup>1</sup> (✉), В. Я. Вайспапир<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет», г. Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> ОАО «Новосибирский завод имени Коминтерна», г. Новосибирск, Россия

УДК 666.65:661.845'02

## ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ СМЕСИ НИЗКО- И ВЫСОКООБОЖЖЕННОГО ПОРОШКОВ BeO

Методом шликерного литья получены керамические изделия из смеси низко- (50 %) и высокообоженного (50 %) порошков BeO. Для дополнительной очистки изделий от примесей после выжига органической связки проводили их пропитку в растворах карбоната натрия одинаковой концентрации при различной продолжительности пропитки. Исследовано изменение электрофизических характеристик (диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ , тангенса угла диэлектрических потерь  $\tan \beta$ ) и теплопроводности  $\lambda$  изделий из такой керамики для выяснения возможности применения их в устройствах электронной техники. Установлено, что увеличение времени пропитки образцов BeO-керамики в растворе  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  приводит одновременно как к стабилизации электрофизических свойств, так и к загрязнению керамических изделий примесью соединений натрия, снижающей их электрическую прочность. Для уменьшения такого влияния необходимо тщательно проводить отмывку этих изделий от примесей в растворе соляной кислоты после пропитки и термообработки при 1370 К.

**Ключевые слова:** бериллиевая керамика, порошок, керамические изделия, пропитка, карбонат натрия, электрофизические свойства, примеси, диэлектрическая проницаемость, тангенс угла диэлектрических потерь, теплопроводность, пробивная прочность.

**К**ерамика на основе оксида бериллия обладает комплексом уникальных физико-химических характеристик, что делает ее перспективным материалом для применения в современной электронике, новых областях техники и специального приборостроения [1–6]. Технологические и физико-химические свойства керамики BeO могут изменяться в зависимости от типа исходного порошка BeO, метода его получения, морфологии и наличия примесей [2–9]. Ранее нами установлено влияние морфологии исходных порошков на некоторые свойства изделий из BeO-керамики [2, 3, 9].

В России отсутствует крупное производство изделий на основе BeO-керамики. На Ульбинском металлургическом заводе (г. Усть-Каменогорск, Республика Казахстан) изделия из BeO-керамики получают из старых запасов низкообоженного порошка, прошедшего целую цепочку технологических переделов [2, 8, 9].

Основные стадии технологии получения низкообоженных BeO-порошков из бериллийсодержащего сырья — карбоната или гидроксида бериллия (СТП 197–84):

– прокаливание исходного сырья при 773 К для получения порошка BeO;

– получение брикетов и их прокаливание при 1473 К, затем измельчение до крупности 0,315 мм (100 %);

– химическая очистка в солянокислом растворе и сушка полученного порошка BeO при 773 К;

– виброуплотнение порошка BeO (BM-50);

– просев виброуплотненного порошка BeO через сито с ячейкой 0,1 мм для получения продукта по ТУ 95.143–79.

На заводе «Зенит-К» (бывший до 2015 г. «КазМетизПром», г. Усть-Каменогорск, Республика Казахстан) ввиду отсутствия цеха по вскрытию бериллиевых минералов и постоянного пополнения запасов низкообоженного порошка BeO остро встает задача частичной замены низкообоженного порошка BeO на высокообоженный, полученный дроблением отбракованных керамических изделий, их измельчением для проведения дальнейших технологических операций. О получении и свойствах керамических изделий с использованием смеси низко- (50 %\*) и высокообоженного (50 %) порошков BeO для применения их в устройствах электронной техники сообщалось нами ранее [5–7]. В данной работе приведены усредненные показатели свойств исходного порошка, полученного из смеси низко- и высокообоженных порошков BeO: удельная поверхность 8800 см<sup>2</sup>/г, насыпная плотность 0,72 г/см<sup>3</sup>, потери при прокаливании 0,06 %, массовая доля примесей (по 9 элементам) 0,12 %.

Установлено, что в составе изделий из BeO-керамики после ее спекания содержатся примеси, которые оказывают большое влияние не только на керамические свойства. Например, примеси железа, алюминия, кремния, углерода, натрия и хлора образуют поверхностные микроструктуры [2, 10–12]. Примесные фазы железа и углерода влияют на механические свойства и изменяют электрофизические характеристики керамики, что ухудшает качество



В. С. Кийко  
E-mail: v.kijko@mail.ru

изделий и ограничивает области их применения, особенно в сильноточной СВЧ-технике [2, 5–7, 10–12].

Для повышения качества изделий из ВеО-керамики и уменьшения отрицательного влияния примесей, в первую очередь примесей железа и части других, на их окраску, микроструктуру, электрофизические свойства ранее было предложено после выжигания органической связки плотностью, близкой к 2,2–2,4 г/см<sup>3</sup>, ввести дополнительную технологическую операцию — пропитку пористых керамических заготовок в водных растворах карбонатов лития и натрия [2, 5–7, 10–12]. В результате были достигнуты стабилизация размеров микрокристаллов (получение равнозернистой структуры образцов) и объема изделий, улучшение их механических свойств, а также подавление темной окраски поверхности и объема изделий.

Однако влияние состава смеси низко- и высокообожженного порошков ВеО, а также пропитки изделий в водных растворах Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> на электрофизические свойства и теплопроводность изделий из оксидной бериллиевой керамики изучено недостаточно. Для дальнейшего их изучения было проведено данное исследование.

Высокообожженный порошок ВеО получали, используя в большей части приведенную выше технологическую схему для низкообожженного порошка [2]. Чистый разбракованный бой изделий со склада поступал на дробление.

Дробление осуществляли во вращающихся роликовых мельницах (среднее давление ролика ~15 МПа) в течение 4–6 ч. Продукт после дробления направляли на измельчение в стержневую вращающуюся мельницу. Продолжительность измельчения изменяли от 4 до 6 ч. Порошок ВеО после измельчения просеивали через круглое вращающееся сито с сеткой полутампак с размером ячеек 100 мкм. Продолжительность просеивания 1,5–2,0 ч. Затем просеянный порошок поступал на очистку в химический реактор. Очистку проводили в растворе соляной кислоты концентрацией 40–50 г/л при 343–348 К в течение 12 ч. При этом удалялась большая часть примесей (в основном примесей железа), внесенных в порошок при дроблении и измельчении. Пятикратную отмывку порошка ВеО вначале выполняли в промышленной воде, затем в дистиллированной, пока не получали отрицательную реакцию на примесь железа. Частично отмывались и другие примеси, попавшие в бой изделий.

Далее пульпу подавали для мокрого просеивания через круглое вращающееся сито с ячейками 45 мкм. Просеянный порошок в пульпе отправляли на сушку в печах нагрева при максимальной температуре 973 К. Общая продолжительность сушки 18–20 ч. Полученные коржи дробили, порошок направляли на виброуплотнение во вращающуюся мельницу, футерованную полиуретаном. В качестве мелющих тел использовали шары из ВеО-керамики. Продолжительность уплотнения 4–6 ч. Окончательное просеивание уплотненного

порошка проводили на вращающемся сите с капроновой сеткой с размером ячеек 100 мкм. Время обработки одной загрузки 6–12 ч.

После получения высокообожженного порошка ВеО его смешивали с низкообожженным в соотношении 1 : 1 в механической мельнице. Отклонение могло составлять не более 5–7 %. Из усредненного порошка в обогреваемой мешалке при 348–358 К готовили шликер на органической основе. Количество связующего составляло 9,8 %, в его состав входили 82 % парафина марки П-2; 15 % пчелиного воска и 3 % олеиновой кислоты квалификации х. ч. Разогретое связующее фильтровали через сетку с размером ячеек 45 мкм. После этого при постоянном перемешивании в него вводили подогретый до 323–333 К порошок ВеО. Общее время приготовления шликера составляло 20 ч.

Разогретый шликер направляли на фильтрацию во вращающееся кольцевое сито с сеткой полутампак с размером ячеек 63 мкм. Готовый шликер сливали на пропиленовую пленку и после загустевания хранили в закрытом состоянии. Перед литьем изделий проводили анализ шликера на определение потери массы при прокаливании, измеряли его вязкость и литейную способность. Режим литья: температура горячего контура фильеры 341 К, температура теплого контура фильеры 303 К, давление в литейной машине 10–12 кПа, скорость литья 40–50 мм/мин.

Из отлитых изделий выжигали органическую связку в засыпке из порошка на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в печи нагрева по специальному температурному режиму. Общая продолжительность процесса от 12 до 22 ч в окислительной (воздушной) среде, максимальная температура в печи 1473 К. Изделия, охлажденные после выжигания связующего, поступали в вытяжной шкаф на продувку сжатым воздухом для удаления остатков глинозема.

После выжигания связующего заготовки, имеющие плотность 2,2–2,4 г/см<sup>3</sup>, вакуумировали, затем проводили их пропитку в растворе карбоната натрия. Экспериментально установлены оптимальная концентрация Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и продолжительность выдержки изделий в водном растворе. Пропитанные изделия сушили в воздушной среде и обрабатывали при температуре около 1370 К в вакууме. При этом часть примесей, содержащихся в изделиях после пропитки, образовывали легкоплавкие эвтектики и частично удалялись. Далее изделия выдерживали в водном растворе соляной кислоты для извлечения оставшихся примесей и эвтектик на их основе, после чего изделия промывали в обычной и в проточной дистиллированной воде, сушили и спекали.

Спекание изделий, помещенных в графитовые лодочки, проводили в высокотемпературной вакуумной печи с графитовыми нагревателями при максимальной температуре 2200 К. Вакуум в печи составлял 6·10<sup>-2</sup>–8·10<sup>-2</sup> мм рт. ст.\* После спекания изделия

\* 1 мм рт. ст. ≈ 133 Па.

контролировали на наличие раковин, трещин, иородных включений в спиртовом растворе родамина.

Механическую обработку изделий для получения пластин с близкими характеристиками по размерам проводили с помощью алмазного инструмента. Для измерений электрофизических свойств и теплопроводности образцов были изготовлены керамические пластины размерами  $60_{-0,1} \times 34_{-0,02} \times 7,5_{-0,1}$  мм, шероховатостью поверхности не более 0,25 мкм, непараллельностью и неплоскостностью поверхностей не более 0,01 мм.

Измерения  $\epsilon$  и  $\text{tg}\beta$  проводили на частотах от 3 до 4 Гц на специально разработанном и изготовленном оборудовании [2, 5]. Погрешность измерения  $\epsilon$  составляла  $\pm 1\%$ ,  $\text{tg}\beta - \pm(10+0,005/\text{tg}\beta)\%$ ,  $\lambda - 15\%$ . Все пластины после спекания и механообработки имели преимущественно белый цвет, что характеризует их стабильную микроструктуру с близкими размерами микрокристаллов. Результаты измерений показателей электрофизических свойств и теплопроводности партии пластин с учетом продолжительности выдержки в пропитывающем растворе  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  одинаковой концентрации приведены в табл. 1 и 2. Время пропитки изделий, чьи электрофизические характеристики приведены в табл. 2, увеличено до 15 ч. Образцы, характеристики которых приведены в табл. 1, пропитывали 10 ч.

Как следует из данных, приведенных в табл. 1, тангенс угла диэлектрических потерь готовых изделий, пропитываемых в течение 10 ч в растворе  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , изменялся в диапазоне 0,00034–0,00180, значения  $\epsilon$  — в диапазоне 6,84–6,90. Теплопроводность изделий при этом изменялась в диапазоне 295–303 Вт/(м·К).

Увеличение продолжительности пропитки образцов ВеО-керамики в растворе  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  приводило к росту тангенса угла диэлектрических потерь до 0,00075.

Увеличение продолжительности пропитки привело также к стабилизации значений диэлектрической проницаемости изделий. Теплопроводность образцов изменялась незначительно. Цвет всех изделий был в основном белый. Как следует из табл. 2, небольшие изменения толщины образцов практически не влияли на изменение значений  $\text{tg}\beta$ ,  $\epsilon$  и  $\lambda$ .

Измерения электрической (пробивной) прочности полученных образцов показали, что эта характеристика у всех образцов, пропитанных в растворах  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , имела значения в пределах 25,0–25,4 кВ/мм, тогда как у образцов, полученных без пропитки, величина пробивного напряжения изменялась в пределах 28,0–34,5 кВ/мм. Увеличение продолжительности пропитки керамических изделий приводило к дальнейшему снижению значений пробивного напряжения.

Созданные нами примесные фазы увеличивали  $\text{tg}\beta$  и  $\epsilon$ , значительно снижая разброс их значений. Увеличение продолжительности пропит-

ки образцов в растворах  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  сопровождалось загрязнением керамических изделий примесью соединений натрия, которая снижает их пробивную прочность. Это ограничивает применение

Таблица 1. Электрофизические характеристики и теплопроводность изделий, полученных методом шликерного литья, продолжительность пропитки которых в растворе  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  10 ч

Номер изделия (пластины)	$\text{tg}\beta$	$\epsilon$	$\lambda$ , Вт/(м·К)
1	0,00049	6,86	301
2	0,00049	6,87	301
3	0,00045	6,85	298
4	0,00045	6,87	298
5	0,00045	6,90	302
6	0,00045	6,89	302
7	0,00049	6,87	300
8	0,00041	6,89	299
9	0,00075	6,89	302
10	0,00083	6,89	301
11	0,00056	6,87	303
12	0,00083	6,87	300
13	0,00071	6,89	302
14	0,00101	6,85	298
15	0,00075	6,85	295
16	0,00180	6,85	295
17	0,00049	6,85	299
18	0,00060	6,87	299
19	0,00060	6,87	298
20	0,00049	6,87	301
21	0,00053	6,88	298
22	0,00072	6,89	300
23	0,00053	6,84	298
24	0,00060	6,87	299
25	0,00034	6,86	298
26	0,00041	6,87	302

Таблица 2. Электрофизические характеристики и теплопроводность изделий, полученных методом шликерного литья, различной толщины, продолжительность пропитки которых в растворе  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  15 ч

Номер изделия (пластины)	Толщина изделий, мм	$\text{tg}\beta$	$\epsilon$	$\lambda$ , Вт/(м·К)
1	7,496	0,00075	6,86	299
2	7,475	0,00075	6,84	296
3	7,473	0,00075	6,85	295
4	7,491	0,00075	6,85	297
5	7,487	0,00075	6,87	298
6	7,497	0,00075	6,85	297
7	7,472	0,00075	6,85	295
8	7,498	0,00075	6,84	297
9	7,470	0,00075	6,87	294
10	7,495	0,00075	6,86	298
11	7,476	0,00075	6,84	299
12	7,473	0,00075	6,86	296
13	7,474	0,00075	6,87	299
14	7,474	0,00075	6,88	296
15	7,474	0,00075	6,83	296
16	7,495	0,00075	6,84	297
17	7,496	0,00075	6,84	299
18	7,494	0,00075	6,85	297
19	7,480	0,00075	6,85	298
20	7,476	0,00075	6,85	298
21	7,478	0,00075	6,85	298
22	7,495	0,00075	6,84	297
23	7,496	0,00075	6,84	299
24	7,471	0,00075	6,97	296

прошедших пропитку керамических изделий в устройствах сильноточной электроники.

Для уменьшения значений  $\text{tg}\beta$  и  $\epsilon$  необходимо тщательно очищать керамические изделия от оставшихся примесей в солянокислом растворе после термообработки керамики при 1370 К.

Как установлено нами, спекание керамики при 2200 К в вакууме не приводит к полной очистке изделий во всем объеме от примесей соединений натрия за счет их сублимации в вакууме. Рентгеноэлектронные исследования химического состава поверхности ВеО-керамики после ее пропитки в растворе  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , последующего спекания и механической обработки также показали наличие примесей соединений натрия, состав которых пока установить не удалось.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом шликерного литья получены керамические изделия из смеси низко- (50 %) и высокообожженного (50 %) ВеО-порошков. Для дополнительной очистки изделий от примесей после выжигания органического связующего проводили их пропитку в растворах карбоната натрия одинаковой концентрации. При этом изменения продолжительности пропитки. После пропитки изделия сушили и термообработывали, отмывали в растворе соляной кислоты для удаления из их объема примесей натрия. После спекания изделия характеризовались равномерной окраской, преимущественно белого цвета.

Исследовано изменение электрофизических характеристик (диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ , тангенса диэлектрических потерь  $\text{tg}\beta$ ) и теплопроводности  $\lambda$  изделий из такой керамики для выявления возможности применения их в устройствах электронной техники. Установлено, что увеличение продолжительности пропитки образцов ВеО-керамики в растворе  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  приводило к небольшому возрастанию тангенса угла диэлектрических потерь до 0,00075. Диэлектрическая проницаемость и теплопроводность образцов изделий изменялись незначительно.

Проведено измерение электрической (пробивной) прочности полученных образцов. Установлено, что увеличение продолжительности пропитки образцов в растворах  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  сопровождается загрязнением керамических изделий примесью соединений натрия, которая снижает их электрическую прочность. Рентгеноэлектронные исследования химического состава ВеО-керамики после ее пропитки в растворе  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и последующего спекания с дальнейшей механической обработкой подтверждают наличие примесей высокотемпературных соединений натрия (возможно, бериллатов натрия) на поверхности и в объеме изделий. Следовательно, необходима тщательная очистка от примесей, которая позволит использовать керамику на основе ВеО в изделиях сильноточной электроники.

### Библиографический список

1. **Беляев, Р. А.** Окись бериллия / Р. А. Беляев. — М. : Атомиздат, 1980. — 221 с.
2. **Кийко, В. С.** Керамика на основе оксида бериллия: получение, физико-химические свойства и применение / В. С. Кийко, Ю. Н. Макурин, А. Л. Ивановский. — Екатеринбург : УрО РАН, 2006. — 440 с.
3. **Кийко, В. С.** Скорость распространения и поглощение ультразвука в керамиках на основе ВеО,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{SiO}_2$  / В. С. Кийко, Ю. И. Кололиков, Ю. Н. Макурин [и др.] // Неорган. материалы. — 2007. — Т. 43, № 12. — С. 1510–1514.
4. **Кийко, В. С.** Теплопроводность и скорость распространения ультразвука в керамиках на основе оксида бериллия / В. С. Кийко И. Р., Шешин, Н. А. Желонкин [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2010. — № 4/5. — С. 45–48.
5. **Турнаев, С. К.** Получение и свойства оксидной бериллиевой керамики / С. К. Турнаев, В. С. Кийко, Г. М. Кильговатов // Огнеупоры и техническая керамика. — 2012. — № 3. — С. 14–18.
6. **Кийко, В. С.** Теплопроводность и перспективы применения ВеО-керамики в электронной технике / В. С. Кийко, В. Я. Вайснапур // Стекло и керамика. — 2014. — № 11. — С. 12–16.
7. **Kiiko, V. S.** Thermal conductivity and prospects for application of ВеО ceramic in electronics / V. S. Kiiko, V. Ya. Vaisnapur // Glass and Ceram. — 2014. — Vol. 71, № 11/12. — P. 387–391.
8. **Турнаев, С. К.** Влияние пропитки растворами карбоната натрия на свойства оксидной бериллиевой керамики / С. К. Турнаев, В. С. Кийко, Г. М. Кильговатов // Новые огнеупоры. — 2013. — № 9. — С. 58–60.
9. **Turnaev, S. K.** Effect of impregnation by sodium carbonate solutions on the properties of a beryllium oxide ceramic / S. K. Turnaev, V. S. Kiiko, G. M. Kil'govatov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2014. — Vol. 54, № 5. — P. 381–383.
10. **Кийко, В. С.** Состояние сырьевой базы и необходимость производства в России керамики на основе оксида бериллия / В. С. Кийко // Новые огнеупоры. — 2014. — № 2. — С. 7–11.
11. **Kijko, V. S.** The state of the raw materials base and the need to produce beryllium oxide-based ceramic in Russia / V. S. Kijko // Refractories and Industrial Ceramics. — 2014. — Vol. 55, № 1. — P. 5–9.
12. **Кийко, В. С.** Микроструктура порошков оксида бериллия в процессе технологического передела / В. С. Кийко // Новые огнеупоры. — 2015. — № 12. — С. 34–41.
13. **Kijko, V. S.** Beryllium oxide powder microstructure during production processing / V. S. Kiiko // Refractories and Industrial Ceramics. — 2016. — Vol. 56, № 6. — P. 656–663.
14. **Кийко, В. С.** Состав и свойства промышленной керамики из оксида бериллия / В. С. Кийко, Ю. Н. Макурин, В. Ф. Балакирев // Хим. технология. — 2004. — № 1. — С. 7–14.
15. **Турнаев, С. К.** Примесные фазы в оксидной бериллиевой керамике / С. К. Турнаев, Г. Д. Бицоев, Г. М. Кильговатов [и др.] // Новые огнеупоры. — 2012. — № 10. — С. 48–55.
16. **Turnaev, S. K.** Impurity phases in beryllium oxide ceramic / S. K. Turnaev, G. D. Bitsoev, G. M. Kil'govatov [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2013. — Vol. 53, № 5. — P. 338–344.
17. **Кийко, В. С.** Особенности примесных состояний лития и натрия в оксидной бериллиевой керамике / В. С. Кийко, Ю. Н. Макурин, А. Л. Ивановский // Огнеупоры и техническая керамика. — 2005. — № 12. — С. 23–28. ■

Получено 11.05.16

© В. С. Кийко, В. Я. Вайснапур, 2016 г.

Д. т. н. В. В. Кузин (✉), к. т. н. М. Ю. Фёдоров

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

УДК 621.778.1.073:666.3]:669.018.25

## ТРАНСФОРМАЦИЯ НАПРЯЖЕННОГО СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ НИТРИДНОЙ КЕРАМИКИ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ТОЛЩИНЫ TiC-ПОКРЫТИЯ. ВАРИАНТ НАГРУЖЕНИЯ — СОСРЕДОТОЧЕННАЯ СИЛОВАЯ НАГРУЗКА

Изучено влияние толщины покрытия из карбида титана на трансформацию напряженного состояния поверхностного слоя  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiC-Y}_2\text{O}_3$ -керамики под действием сосредоточенной силы. Установлено, что увеличение толщины TiC-покрытия приводит к уменьшению напряжений  $\sigma_{11}$ ,  $\sigma_{22}$ ,  $\sigma_{12}$  и интенсивности напряжений  $\sigma_i$  в поверхностном слое нитридной керамики.

**Ключевые слова:** нитридная керамика, покрытие, структурная неоднородность напряжений, сосредоточенная сила, поверхностный слой.

### ВВЕДЕНИЕ

Для увеличения эксплуатационного ресурса деталей из керамических материалов в условиях экстремальных нагрузок применяют покрытия разного назначения [1–3]. Особая эффективность покрытий выявлена для керамических режущих инструментов, используемых при точении и фрезеровании [4–6]. Керамические инструменты с покрытиями обеспечивают увеличение производительности процесса обработки и повышение точности изготовленных изделий. Причем наибольший технико-экономический эффект обеспечивают покрытия с оптимальными параметрами для конкретных условий эксплуатации [7–9].

Одним из важных параметров покрытия, оказывающего неоднозначное влияние на эксплуатационный ресурс керамических деталей и инструментов, является его толщина [10–12]. Природа этого влияния связана с формированием сложного напряженно-деформированного состояния в поверхностном слое керамики при внешнем воздействии [13, 14]. Более детально это положение изучено в работах [15–18] на примере TiN-покрытия толщиной 5 мкм, нанесенного на оксидно-карбидную керамику. Влияние толщины этого покрытия на структурную неоднородность напряжений в поверхностном слое керамики на основе оксида алюминия исследовано в работе [19]. Однако степени влия-

ния толщины TiC-покрытия на напряженно-деформированное состояние поверхностного слоя нитридной керамики не уделено настолько пристального внимания, чтобы сформулировать требования к этому параметру покрытия при проектировании деталей и инструментов.

В работе поставлена цель — исследовать напряженное состояние поверхностного слоя  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiC-Y}_2\text{O}_3$ -керамики, находящейся под действием сосредоточенной силовой нагрузки при изменении толщины TiC-покрытия.

### МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Использовали методику численных экспериментов, приведенную в работе [20]. Расчетная схема (рис. 1, а) построена с использованием основных структурных элементов керамики. Зерно эллипсной формы размерами  $3 \times 2$  мкм заделано в матрицу через межзеренную фазу толщиной  $\delta_f = 0,2$  мкм. Исследовали керамику системы  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiC-Y}_2\text{O}_3$ , на поверхности которой имеется слой покрытия TiC, который контактирует со слоем чугуна СЧ32. Зерно выполнено из TiC (плотность  $\rho = 4,9$  г/см<sup>3</sup>, модуль упругости  $E = 484$  ГПа, коэффициент Пуассона  $\mu = 0,22$ , температурный коэффициент линейного расширения  $\alpha = 7,95 \cdot 10^{-6}$  К<sup>-1</sup>), межзеренная фаза состоит из  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ( $\rho = 4,9$  г/см<sup>3</sup>,  $E = 250$  ГПа,  $\mu = 0,22$ ,  $\alpha = 7,9 \cdot 10^{-6}$  К<sup>-1</sup>), матрица — из  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ( $\rho = 3,2$  г/см<sup>3</sup>,  $E = 300$  ГПа,  $\mu = 0,25$ ,  $\alpha = 3,2 \cdot 10^{-6}$  К<sup>-1</sup>). Свойства чугуна СЧ32:  $\rho = 5,68$  г/см<sup>3</sup>,  $E = 180$  ГПа,  $\mu = 0,2$ ,  $\alpha = 10,5 \cdot 10^{-6}$  К<sup>-1</sup>. Теплопроводность  $\lambda$  для TiC,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и СЧ32 задавали формулами:  $\lambda = 23,2 e^{0,0002T}$ ,  $\lambda = 686,05 T^{-0,82}$ ,  $\lambda = 1001,7 T^{-0,63}$  и  $\lambda = 44,028 e^{-0,0005T}$  соответственно [21]. Расчеты проводили для TiC-покрытия



В. В. Кузин  
E-mail: kyzena@post.ru

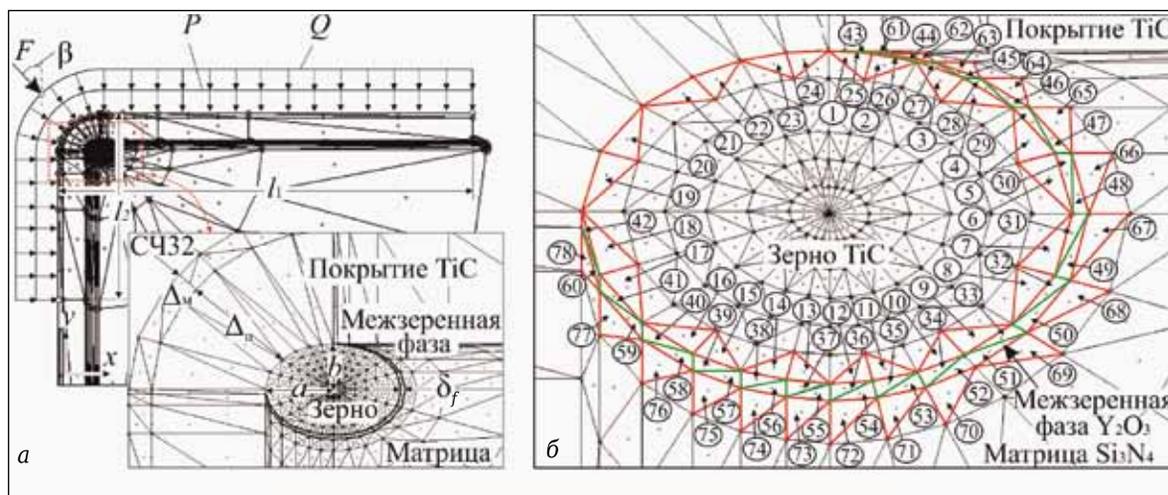


Рис. 1. Расчетная схема (а) и расположение КТ в структурных элементах керамики (б)

толщиной  $\Delta_n = 5, 10$  и  $15$  мкм; толщина  $\Delta_m$  слоя СЧ32 во всех численных экспериментах не изменялась и составляла  $1$  мкм.

Последовательно рассмотрели четыре варианта нагружения: 1 — к поверхности слоя СЧ32 приложена сосредоточенная сила  $F = 0,1$  Н под углом  $45^\circ$ ; 2 — приложена распределенная сила  $P = 4,0 \cdot 10^8$  Па; 3 — приложен тепловой поток  $Q = 3 \cdot 10^7$  Вт/м<sup>2</sup> при теплоотводе с поверхностей, свободных от теплового потока, в окружающую среду с коэффициентом  $h = 10^5$  Вт/(м<sup>2</sup>·град); 4 — все эти нагрузки приложены одновременно (комбинированная нагрузка). Результаты исследований будут представлены в серии статей.

В расчетной схеме выделены четыре поверхности на основных структурных элементах керамики: поверхность зерна, примыкающая к межзеренной фазе (З); поверхность межзеренной фазы, примыкающая к зерну (МФЗ); поверхность межзеренной фазы, примыкающая к матрице (МФМ); поверхность матрицы, примыкающая к межзеренной фазе (М). Более подробно этот метод выделения поверхностей изложен в статьях [22, 23]. Для анализа результатов расчета  $\sigma_{11}, \sigma_{22}, \sigma_{12}$  и  $\sigma_i$  использовали метод контрольных точек (КТ) [24]. Выбранные КТ расположены (рис. 1, б) в поверхностном слое зерна (КТ1–КТ24); в поверхностном слое межзеренной фазы, примыкающем к зерну (КТ25–КТ42); в поверхностном слое межзеренной фазы, примыкающем к матрице (КТ43–КТ60); в поверхностном слое матрицы, примыкающем к межзеренной фазе (КТ61–КТ78). Структурную неоднородность напряжений в поверхностных слоях элементов керамики характеризовали следующими статистическими показателями: наибольшее  $\sigma_{\max}$ , наименьшее  $\sigma_{\min}$  и среднее  $\sigma_{\text{ср}}$  значения, диапазон изменения  $\Sigma$ , стандартное отклонение  $s$  и число  $N$  изменения знака для  $\sigma_{11}, \sigma_{22}, \sigma_{12}$  и  $\sigma_i$ .

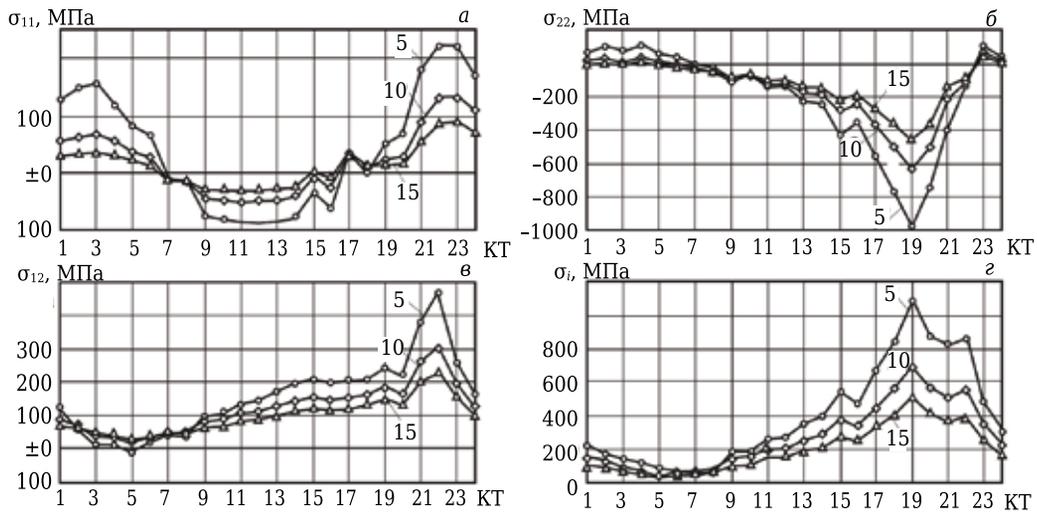
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты расчетов  $\sigma_{11}, \sigma_{22}, \sigma_{12}$  и  $\sigma_i$  в поверхностном слое 3 под действием сосредоточенной силы  $F = 0,1$  Н показаны на рис. 2. Установлено, что напряжения  $\sigma_{11}$  при  $\Delta_n = 5$  мкм изменяются в диапазоне  $308$  МПа — от  $224$  (КТ23) до  $-84$  МПа (КТ12) при  $\sigma_{\text{ср}} = 44$  МПа,  $s = 105$  МПа и  $N = 2$  (см. рис. 2, а). При  $\Delta_n = 10$  мкм образуются  $\sigma_{11}$ , изменяющиеся в диапазоне  $185$  МПа — от  $136$  (КТ23) до  $-49$  МПа (КТ11) при  $\sigma_{\text{ср}} = 23$  МПа,  $s = 58$  МПа и  $N = 2$ . При  $\Delta_n = 15$  мкм формируются  $\sigma_{11}$  с диапазоном изменения  $123$  МПа — от  $90$  (КТ23) до  $-33$  МПа (КТ11) при  $\sigma_{\text{ср}} = 13$  МПа,  $s = 37$  МПа и  $N = 2$ .

Напряжения  $\sigma_{22}$  при  $\Delta_n = 5$  мкм изменяются в диапазоне  $1082$  МПа — от  $104$  (КТ2) до  $-978$  МПа (КТ19) при  $\sigma_{\text{ср}} = -201$  МПа,  $s = 305$  МПа и  $N = 2$  (см. рис. 2, б). При  $\Delta_n = 10$  мкм в поверхностном слое зерна формируются  $\sigma_{22}$  с диапазоном изменения  $683$  МПа — от  $63$  (КТ23) до  $-620$  МПа (КТ19) при  $\sigma_{\text{ср}} = -143$  МПа,  $s = 186$  МПа и  $N = 2$ . При  $\Delta_n = 15$  мкм образуются  $\sigma_{22}$ , изменяющиеся в диапазоне  $185$  МПа — от  $136$  (КТ23) до  $-49$  МПа (КТ11) при  $\sigma_{\text{ср}} = 23$  МПа,  $s = 58$  МПа и  $N = 2$ .

Напряжения  $\sigma_{12}$  при  $\Delta_n = 5$  мкм изменяются в диапазоне  $475$  МПа — от  $458$  (КТ22) до  $-17$  МПа (КТ5) при  $\sigma_{\text{ср}} = 145$  МПа,  $s = 116$  МПа и  $N = 1$  (см. рис. 2, в). При  $\Delta_n = 10$  мкм образуются  $\sigma_{12}$ , изменяющиеся в диапазоне  $286$  МПа — от  $14$  (КТ5) до  $300$  МПа (КТ22) при  $\sigma_{\text{ср}} = 114$  МПа,  $s = 72$  МПа и  $N = 0$ . При  $\Delta_n = 15$  мкм формируются  $\sigma_{12}$ , которые изменяются в диапазоне  $203$  МПа — от  $23$  (КТ5) до  $226$  МПа (КТ22) при  $\sigma_{\text{ср}} = 95$  МПа,  $s = 52$  МПа и  $N = 0$ .

Интенсивность напряжений  $\sigma_i$  при  $\Delta_n = 5$  мкм изменяется в диапазоне  $1026$  МПа — от  $58$  (КТ6) до  $1084$  МПа (КТ19) при  $\sigma_{\text{ср}} = 392$  МПа,  $s = 309$  МПа (см. рис. 2, г). При  $\Delta_n = 10$  мкм диапазон изменения  $\sigma_i$  составляет  $663$  МПа — от  $44$  (КТ5) до  $707$  МПа (КТ19) при  $\sigma_{\text{ср}} = 274$  МПа,  $s = 196$  МПа. При  $\Delta_n = 15$  мкм  $\sigma_i$  изменяется в диа-



**Рис. 2.** Влияние толщины TiC-покрытия  $\Delta_n$  (указана на кривых, мкм) на напряженное состояние поверхности 3 в  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiC-Y}_2\text{O}_3$ -керамике

пазоне 480 МПа — от 50 (КТ5) до 530 МПа (КТ19) при  $\sigma_{cp} = 219$  МПа,  $s = 142$  МПа.

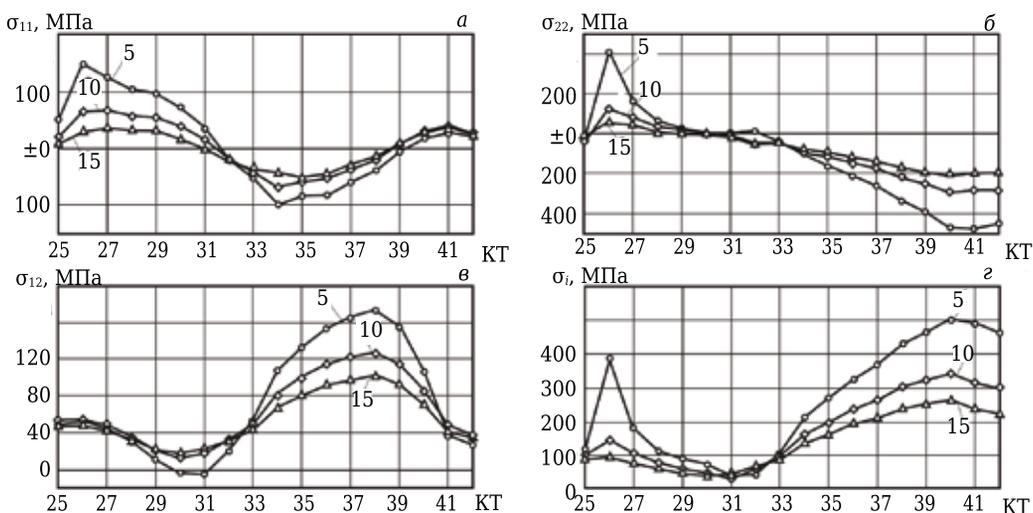
Результаты расчетов  $\sigma_{11}$ ,  $\sigma_{22}$ ,  $\sigma_{12}$  и  $\sigma_i$  в поверхностном слое МФЗ показаны на рис. 3. Установлено, что напряжения  $\sigma_{11}$  при  $\Delta_n = 5$  мкм изменяются в диапазоне 256 МПа — от 157 (КТ26) до -99 МПа (КТ34) при  $\sigma_{cp} = 16$  МПа,  $s = 78$  МПа и  $N = 2$  (см. рис. 3, а). При  $\Delta_n = 10$  мкм формируются  $\sigma_{11}$ , изменяющиеся в диапазоне 134 МПа — от 67 (КТ27) до -67 МПа (КТ34) при  $\sigma_{cp} = 8$  МПа,  $s = 45$  МПа и  $N = 2$ . При  $\Delta_n = 15$  мкм формируются  $\sigma_{11}$  с диапазоном изменения 86 МПа — от 42 (КТ41) до -44 МПа (КТ35) при  $\sigma_{cp} = 6$  МПа,  $s = 32$  МПа и  $N = 2$ .

Напряжения  $\sigma_{22}$  при  $\Delta_n = 5$  мкм изменяются в диапазоне 877 МПа — от 415 (КТ26) до -462 МПа (КТ41) при  $\sigma_{cp} = -114$  МПа,  $s = 240$  МПа и  $N = 2$  (см. рис. 3, б). При  $\Delta_n = 10$  мкм формируются  $\sigma_{22}$  с диапазоном изменения 423 МПа — от 130 (КТ26) до -293 МПа (КТ40) при  $\sigma_{cp} = -98$  МПа,  $s = 131$  МПа и  $N = 2$ . При  $\Delta_n = 15$  мкм

образуются  $\sigma_{22}$ , изменяющиеся в диапазоне 268 МПа — от 50 (КТ26) до -218 МПа (КТ40) при  $\sigma_{cp} = -83$  МПа,  $s = 89$  МПа и  $N = 2$ .

Напряжения  $\sigma_{12}$  при  $\Delta_n = 5$  мкм изменяются в диапазоне 179 МПа — от -4 (КТ31) до 175 МПа (КТ38) при  $\sigma_{cp} = 74$  МПа,  $s = 61$  МПа и  $N = 2$  (см. рис. 3, в). При  $\Delta_n = 10$  мкм формируются  $\sigma_{12}$ , изменяющиеся в диапазоне 114 МПа — от 14 (КТ30) до 128 МПа (КТ38) при  $\sigma_{cp} = 64$  МПа,  $s = 38$  МПа и  $N = 0$ . При  $\Delta_n = 15$  мкм формируются напряжения с диапазоном изменения 84 МПа — от 19 (КТ30) до 103 МПа (КТ38) при  $\sigma_{cp} = 56$  МПа,  $s = 28$  МПа и  $N = 0$ .

Интенсивность напряжений  $\sigma_i$  в этом слое поверхности при  $\Delta_n = 5$  мкм изменяется в диапазоне 468 МПа — от 35 (КТ31) до 503 МПа (КТ40) при  $\sigma_{cp} = 257$  МПа,  $s = 170$  МПа (см. рис. 3, г). При  $\Delta_n = 10$  мкм диапазон изменения  $\sigma_i$  составляет 305 МПа — от 39 (КТ31) до 344 МПа (КТ40) при  $\sigma_{cp} = 179$  МПа,  $s = 110$  МПа. При  $\Delta_n = 15$  мкм  $\sigma_i$  изменяется в диапазоне 225 МПа — от 43 (КТ30)



**Рис. 3.** Влияние толщины TiC-покрытия  $\Delta_n$  (указана на кривых, мкм) на напряженное состояние поверхности МФЗ в  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiC-Y}_2\text{O}_3$ -керамике

до 268 МПа (КТ40) при  $\sigma_{cp} = 145$  МПа,  $s = 82$  МПа.

Результаты расчетов  $\sigma_{11}$ ,  $\sigma_{22}$ ,  $\sigma_{12}$  и  $\sigma_i$  в поверхностном слое МФМ показаны на рис. 4. При  $\Delta_n = 5$  мкм в этой поверхности формируются напряжения  $\sigma_{11}$ , изменяющиеся в диапазоне 258 МПа — от 173 (КТ60) до -85 МПа (КТ51) при  $\sigma_{cp} = 23$  МПа,  $s = 78$  МПа и  $N = 2$  (см. рис. 4, а). При  $\Delta_n = 10$  мкм образуются  $\sigma_{11}$ , изменяющиеся в диапазоне 182 МПа — от 123 (КТ60) до -59 МПа (КТ51) при  $\sigma_{cp} = 14$  МПа,  $s = 53$  МПа и  $N = 2$ . При  $\Delta_n = 15$  мкм формируются  $\sigma_{11}$  с диапазоном изменения 143 МПа — от 97 (КТ60) до -46 МПа (КТ51) при  $\sigma_{cp} = 11$  МПа,  $s = 41$  МПа и  $N = 2$ .

Напряжения  $\sigma_{22}$  при  $\Delta_n = 5$  мкм изменяются в диапазоне 490 МПа — от 58 (КТ45) до -432 МПа (КТ59) при  $\sigma_{cp} = -141$  МПа,  $s = 78$  МПа и  $N = 3$  (см. рис. 4, б). При  $\Delta_n = 10$  мкм формируются  $\sigma_{22}$  с диапазоном изменения 287 МПа — от 10 (КТ45) до -277 МПа (КТ59) при  $\sigma_{cp} = -103$  МПа,  $s = 96$  МПа и  $N = 2$ . При  $\Delta_n = 15$  мкм образуются  $\sigma_{22}$ , изменяю-

щиеся в диапазоне 204 МПа — от -3 (КТ47) до -207 МПа (КТ59) при  $\sigma_{cp} = -85$  МПа,  $s = 69$  МПа и  $N = 0$ .

Напряжения  $\sigma_{12}$  при  $\Delta_n = 5$  мкм изменяются в диапазоне 171 МПа — от -6 (КТ48) до 165 МПа (КТ57) при  $\sigma_{cp} = 77$  МПа,  $s = 60$  МПа и  $N = 2$  (см. рис. 4, в). При  $\Delta_n = 10$  мкм образуются  $\sigma_{12}$ , изменяющиеся в диапазоне 107 МПа — от 14 (КТ47) до 121 МПа (КТ57) при  $\sigma_{cp} = 67$  МПа,  $s = 37$  МПа и  $N = 0$ . При  $\Delta_n = 15$  мкм формируются  $\sigma_{12}$  с диапазоном изменения 79 МПа — от 18 (КТ47) до 97 МПа (КТ57) при  $\sigma_{cp} = 59$  МПа,  $s = 27$  МПа и  $N = 0$ .

Интенсивность напряжений  $\sigma_i$  при  $\Delta_n = 5$  мкм изменяется в диапазоне 504 МПа — от 37 (КТ48) до 541 МПа (КТ60) при  $\sigma_{cp} = 236$  МПа,  $s = 169$  МПа (см. рис. 4, г). При  $\Delta_n = 10$  мкм  $\sigma_i$  изменяется в диапазоне 333 МПа — от 34 (КТ48) до 367 МПа (КТ59) при  $\sigma_{cp} = 176$  МПа,  $s = 111$  МПа. При  $\Delta_n = 15$  мкм  $\sigma_i$  изменяется в диапазоне 242 МПа — от 42 (КТ4) до 284 МПа (КТ59) при  $\sigma_{cp} = 146$  МПа,  $s = 81$  МПа.

Результаты расчетов  $\sigma_{11}$ ,  $\sigma_{22}$ ,  $\sigma_{12}$  и  $\sigma_i$  в поверхностном слое М показаны на рис. 5. Установле-

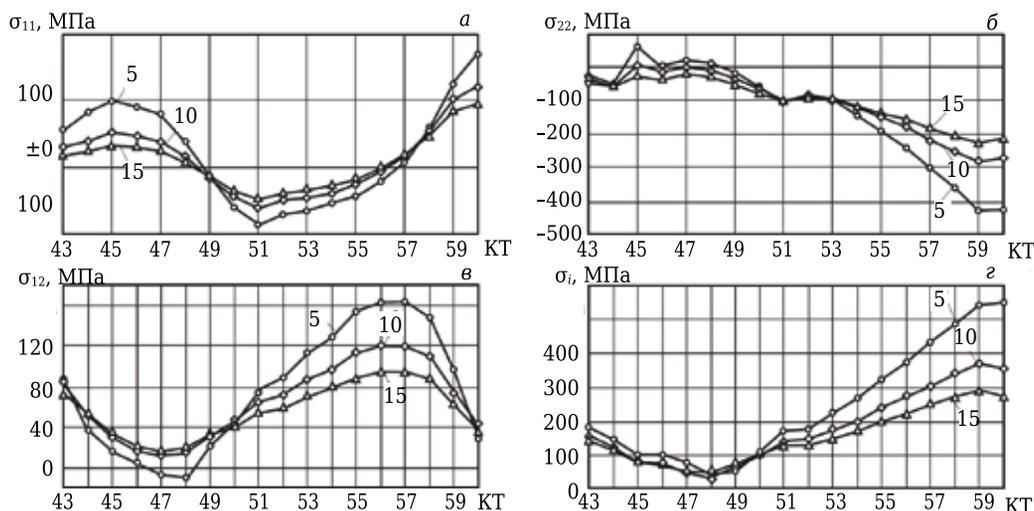


Рис. 4. Влияние толщины TiC-покрытия  $\Delta_n$  (указана на кривых, мкм) на напряженное состояние поверхности МФМ в  $Si_3N_4$ -TiC- $Y_2O_3$ -керамике

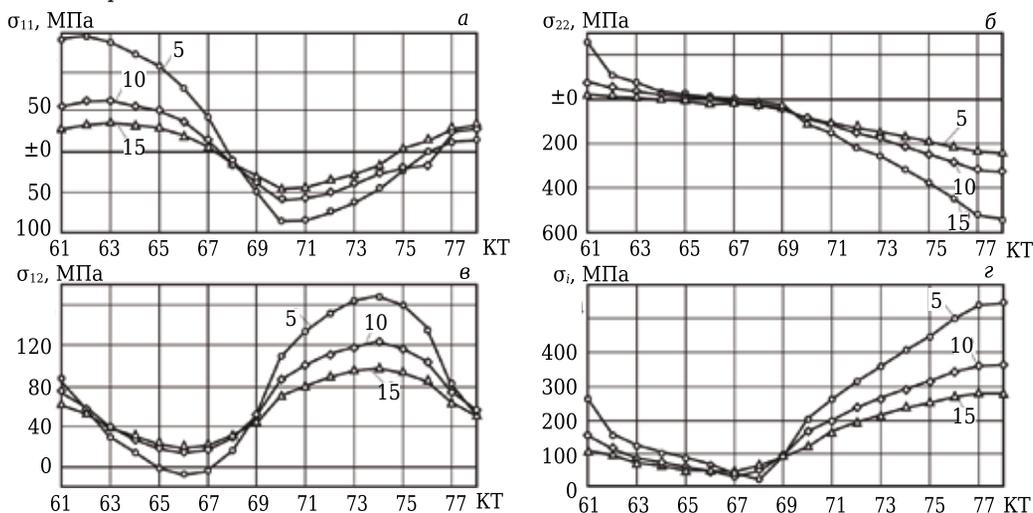


Рис. 5. Влияние толщины TiC-покрытия  $\Delta_n$  (указана на кривых, мкм) на напряженное состояние поверхности М в  $Si_3N_4$ -TiC- $Y_2O_3$ -керамике

но, что при  $\Delta_n = 5$  мкм в этом слое поверхности формируются  $\sigma_{11}$ , изменяющиеся в диапазоне 231 МПа — от 141 (КТ62) до -90 МПа (КТ70) при  $\sigma_{cp} = 17$  МПа,  $s = 83$  МПа и  $N = 2$  (см. рис. 5, а). При  $\Delta_n = 10$  мкм образуются  $\sigma_{11}$ , изменяющиеся в диапазоне 132 МПа — от 65 (КТ62) до -67 МПа (КТ75) при  $\sigma_{cp} = 3$  МПа,  $s = 48$  МПа и  $N = 2$ . При  $\Delta_n = 15$  мкм формируются  $\sigma_{11}$  с диапазоном изменения 83 МПа — от 39 (КТ63) до -44 МПа (КТ70) при  $\sigma_{cp} = 6$  МПа,  $s = 30$  МПа и  $N = 2$ .

Напряжения  $\sigma_{22}$  при  $\Delta_n = 5$  мкм изменяются в диапазоне 791 МПа — от 256 (КТ61) до -535 МПа (КТ78) при  $\sigma_{cp} = -133$  МПа,  $s = 230$  МПа и  $N = 1$  (см. рис. 5, б). При  $\Delta_n = 10$  мкм формируются  $\sigma_{22}$  с диапазоном изменения 407 МПа — от 75 (КТ61) до -332 МПа (КТ78) при  $\sigma_{cp} = -104$  МПа,  $s = 132$  МПа и  $N = 1$ . При  $\Delta_n = 15$  мкм образуются  $\sigma_{22}$ , изменяющиеся в диапазоне 262 МПа — от 22 (КТ61) до -240 МПа (КТ78) при  $\sigma_{cp} = -87$  МПа,  $s = 91$  МПа и  $N = 1$ .

Напряжения  $\sigma_{12}$  при  $\Delta_n = 5$  мкм изменяются в диапазоне 178 МПа — от -10 (КТ66) до 168 МПа (КТ74) при  $\sigma_{cp} = 76$  МПа,  $s = 63$  МПа и  $N = 2$  (см. рис. 5, в). При  $\Delta_n = 10$  мкм образуются  $\sigma_{12}$ , изменяющиеся в диапазоне 110 МПа — от 11 (КТ66) до 121 МПа (КТ74) при  $\sigma_{cp} = 66$  МПа,  $s = 39$  МПа и  $N = 0$ . При  $\Delta_n = 15$  мкм формируются  $\sigma_{12}$  с диапазоном изменения 78 МПа — от 18 (КТ66) до 96 МПа (КТ74) при  $\sigma_{cp} = 57$  МПа,  $s = 28$  МПа и  $N = 0$ .

Интенсивность напряжений  $\sigma_i$  при  $\Delta_n = 5$  мкм изменяется в диапазоне 520 МПа — от 28 (КТ68) до 548 МПа (КТ78) при  $\sigma_{cp} = 256$  МПа,  $s = 178$  МПа (см. рис. 5, г). При  $\Delta_n = 10$  мкм  $\sigma_i$  изменяется в диапазоне 325 МПа — от 36 (КТ67) до 361 МПа (КТ77) при  $\sigma_{cp} = 180$  МПа,  $s = 118$  МПа. При  $\Delta_n = 15$  мкм  $\sigma_i$  изменяется в диапазоне 231 МПа — от 44 (КТ67) до 275 МПа (КТ59) при  $\sigma_{cp} = 145$  МПа,  $s = 87$  МПа.

Анализ полученных данных показывает, что значения показателей неоднородности  $\sigma_{11}$ ,  $\sigma_{22}$ ,

$\sigma_{12}$  и  $\sigma_i$  в поверхностном слое керамики существенно уменьшаются с увеличением толщины покрытия. Степень этого влияния зависит от поверхности элементов нитридной керамики и расположения КТ в ней. В качестве примера на рис. 6 показаны зависимости изменения  $\sigma_i$  в КТ разных поверхностей структурных элементов нитридной керамики. Видно, что с увеличением  $\Delta_n$  от 5 до 15 мкм в КТ19 поверхности 3 значения  $\sigma_i$  уменьшаются более чем в 2 раза (с 1084 до 530 МПа), в КТ10 — только в 1,4 раза (со 176 до 123 МПа), в КТ6 практически не изменяются (см. рис. 6, а). В КТ26 поверхности МФЗ при увеличении  $\Delta_n$  от 5 до 15 мкм значения  $\sigma_i$  уменьшаются в 4 раза (с 375 до 96 МПа), в КТ40 — в 1,9 раза (с 503 до 268 МПа), в КТ31 — практически не изменяются (см. рис. 6, б). В КТ59 поверхности МФМ  $\sigma_i$  уменьшается в 1,9 раза (с 538 до 284 МПа), в КТ53 — в 1,5 раза (с 217 до 143 МПа), в КТ50 — только в 1,1 раза (со 102 до 91 МПа (см. рис. 6, в). В КТ78 поверхностного слоя М  $\sigma_i$  уменьшаются в 2 раза (с 548 до 274 МПа), в КТ71 — в 1,6 раза (с 264 до 165 МПа) а в КТ69 — практически не изменяются (см. рис. 6, г).

В систематизированном виде показатели структурной неоднородности  $\sigma_{11}$ ,  $\sigma_{22}$ ,  $\sigma_{12}$ , и  $\sigma_i$  в поверхностях элементов нитридной керамики с разной толщиной TiC-покрытия под действием сосредоточенной силы  $F = 0,1$  Н приведены в таблице.

Анализ приведенных данных показывает, что наиболее чувствительными к изменению толщины TiC-покрытия являются максимальные значения  $\sigma_{11}$ ,  $\sigma_{22}$ ,  $\sigma_{12}$  и  $\sigma_i$ . Максимальные значения напряжений  $\sigma_{11}$  уменьшаются в 2,5, 3,6, 1,8 и 3,2 раза,  $\sigma_{22}$  — в 7,2, 2,2, 2,1 и 2,2 раза,  $\sigma_{12}$  — в 2,0, 1,7, 1,7 и 1,8 раза и  $\sigma_i$  — в 2,0, 1,9, 1,9 и 2,0 раза в поверхностных слоях 3, МФЗ, МФМ и М соответственно. Диапазон изменения  $\sigma_{11}$ ,  $\sigma_{22}$ ,  $\sigma_{12}$  и  $\sigma_i$  также уменьшается с увеличением тол-

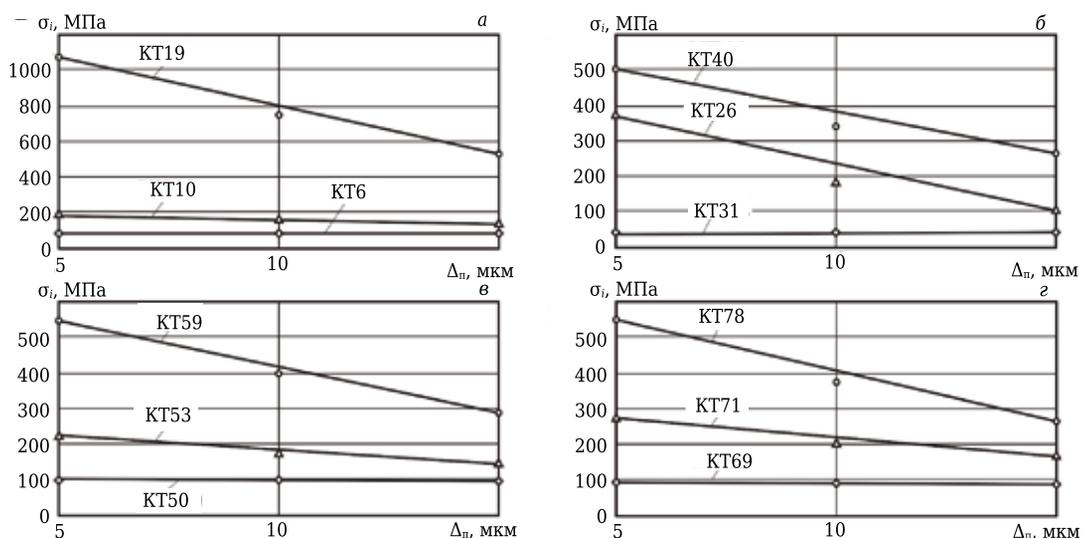


Рис. 6. Влияние толщины TiC-покрытия  $\Delta_n$  на  $\sigma_i$  в КТ поверхностях 3 (а), МФЗ (б), МФМ (в) и М (г)

Показатели	$\sigma_{11}$			$\sigma_{22}$			$\sigma_{12}$			$\sigma_i$		
	При толщине покрытия $\Delta_n$ , мкм											
	5	10	15	5	10	15	5	10	15	5	10	15
Поверхность зерна, примыкающая к межзеренной фазе												
$\Sigma$	308	185	123	1082	683	185	475	286	203	1026	663	480
$\sigma_{\text{макс}}$	224	136	90	-978	-620	136	458	300	226	1084	707	530
$\sigma_{\text{мин}}$	-84	-49	-33	104	63	-49	-17	14	23	58	44	50
$\sigma_{\text{ср}}$	44	23	13	-201	-143	23	145	114	95	392	274	219
$N$	2	2	2	2	2	2	1	0	0	-	-	-
$s$	105	58	37	305	186	58	116	72	52	309	196	142
Поверхность межзеренной фазы, примыкающая к зерну												
$\Sigma$	256	134	86	877	423	268	179	114	84	468	305	225
$\sigma_{\text{макс}}$	157	67	-44	-462	-293	-218	175	128	103	503	344	268
$\sigma_{\text{мин}}$	-99	-67	-42	415	130	50	-4	14	19	35	39	43
$\sigma_{\text{ср}}$	16	8	6	-144	-98	-83	74	64	56	257	179	145
$N$	2	2	1	2	2	2	2	0	0	-	-	-
$s$	78	45	32	240	131	89	61	38	28	170	110	82
Поверхность межзеренной фазы, примыкающая к матрице												
$\Sigma$	258	182	143	490	287	204	171	107	79	504	333	242
$\sigma_{\text{макс}}$	173	123	97	-432	-277	-207	165	121	97	541	367	284
$\sigma_{\text{мин}}$	-85	-59	-46	58	10	-3	-6	14	18	37	34	42
$\sigma_{\text{ср}}$	23	14	11	-141	-103	-85	77	67	59	236	176	146
$N$	2	2	2	3	2	0	2	0	0	-	-	-
$s$	78	53	41	78	96	69	60	37	27	169	111	81
Поверхность матрицы, примыкающая к межзеренной фазе												
$\Sigma$	231	132	83	791	407	262	178	110	78	520	352	231
$\sigma_{\text{макс}}$	141	-67	-44	-535	-332	-240	168	121	96	548	361	275
$\sigma_{\text{мин}}$	-90	65	39	256	75	22	-10	11	18	28	36	44
$\sigma_{\text{ср}}$	17	3	6	-133	-104	-87	76	66	57	256	180	145
$N$	2	2	2	1	1	1	2	0	0	-	-	-
$s$	83	48	30	230	132	91	63	39	28	178	118	87

шины покрытия:  $\sigma_{11}$  уменьшаются в 2,5, 3,0, 1,8, 2,8 раза;  $\sigma_{22}$  — в 5,8, 3,3, 2,4, 3,0 раза;  $\sigma_{12}$  — в 2,3, 2,1, 2,2, 2,3 раза и  $\sigma_i$  — в 2,1, 2,1, 2,1, 2,3 раза в поверхностных слоях З, МФЗ, МФМ и М соответственно. Средние значения  $\sigma_{11}$  уменьшаются в 3,4, 2,7, 2,0, 1,9 раза,  $\sigma_{22}$  — в 8,7, 1,7, 1,7, 1,5 раза,  $\sigma_{12}$  — в 1,5, 1,3, 1,3, 1,3 раза и  $\sigma_i$  — в 1,8, 1,8, 1,6, 1,8 раза в поверхностных слоях З, МФЗ, МФМ и М соответственно. Стандартное отклонение  $\sigma_{11}$  уменьшается в 2,8, 2,4, 1,9 и 2,8 раза,  $\sigma_{22}$  — в 5,3, 2,7, 1,1 и 2,5 раза,  $\sigma_{12}$  — в 2,2, 2,2, 2,2 и 2,3 раза,  $\sigma_i$  — в 2,2, 2,1, 2,1 и 2,0 раза в поверхностных слоях З, МФЗ, МФМ и М соответственно. С увеличением толщины покрытия также уменьшается число смен знака  $\sigma_{11}$ ,  $\sigma_{22}$  и  $\sigma_{12}$  в поверхностных слоях структурных элементов керамики, причем в наибольшей степени это проявляется в отношении  $\sigma_{12}$ . Если при толщине покрытия 5 мкм число смен знака 1, 2, 2 и 2 раза в поверхностных слоях З, МФЗ, МФМ и М соответственно, то при  $\Delta_n = 10$  и 15 мкм смены знака  $\sigma_{12}$  не обнаружено.

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Установлено, что увеличение толщины TiC-покрытия от 5 до 15 мкм приводит к существенной трансформации напряженного состояния поверхностного слоя керамики системы Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiC-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Значения показателей неоднородности  $\sigma_{11}$ ,  $\sigma_{22}$ ,  $\sigma_{12}$  и  $\sigma_i$  уменьшаются с увеличением толщины

покрытия, причем степень этого влияния зависит от поверхностного слоя элементов нитридной керамики и расположения в нем КТ. Это обстоятельство позволяет предположить, что изделия из нитридной керамики с большей толщиной TiC-покрытия будут иметь повышенный ресурс в условиях эксплуатации, характеризующихся действием высоких сосредоточенных силовых нагрузок.

\*\*\*

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (задание № 2014/105, проект № 1908).*

**Библиографический список**

- Вержанский, А. П.** Износостойкость конструкционной керамики в горном оборудовании / А. П. Вержанский, М. С. Островский, Н. Б. Шубина // Горный информационно-аналитический бюллетень. — 2011. — Т. 3, № 12. — С. 340–348.
- Zhao, Z. Y.** Near net forming of metal-ceramic parts by plasma spraying / Z. Y. Zhao, L. Wang, J. C. Fang, W. J. Xu // Key Engineering Materials. — 2005 — Vol. 280–283. — P. 1815–1818.
- Кузин, В. В.** Эффективное применение высокоплотной керамики для изготовления режущих и деформирующих инструментов / В. В. Кузин // Новые огнеупоры. — 2010. — № 12. — С. 13–19.
- Kuzin, V. V.** Effective use of high density ceramic for manufacture of cutting and working tools / V. V. Kuzin // Refractories and Industrial Ceramics. — 2010. — Vol. 51, № 6. — P. 421–426.
- Volosova, M. A.** New approach to study and research of causes of operational characteristics disturbance for ceramic tool materials / M. A. Volosova, N. Y. Cherkasova, P. Y. Peretyagin [et al.] // Materials Science Forum. — 2015. — Vol. 834. — P. 35–39.
- Grigoriev, S.** Cutting ceramic materials: influence of abrasive machining and coating deposition on the performance potential / S. Grigoriev, M. Volosova, Y. Melnik [et al.] // Advanced Materials Research. — 2014. — Vol. 1025/1026. — P. 317–324.
- Grigoriev, S.** High-strength ceramic cutting tools with multipurpose coatings for highly effective processing of tempered steel / S. Grigoriev, M. Volosova, A. A. Vereschaka [et al.] // Advanced Materials Research. — 2015. — Vol. 1064. — P. 148–153.
- Uhlmann, E.** Development and application of coated ceramic cutting tools / E. Uhlmann, T. Hühns, S. Richarz [et al.] // Advances in Science and Technology. — 2006. — Vol. 45. — P. 1155–1162.
- Pakuła, D.** Structure and properties of the Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nitride ceramics with hard wear resistant coatings / D. Pakuła, L. A. Dobrzański, K. Gotombek [et al.] // J.

- Materials Processing Technology. — 2004. — Vol. 157/158. — P. 388–393.
9. **Souza, J. V. C.** Turning of compacted graphite iron using commercial TiN coated Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> under dry machining conditions / *J. V. C. Souza, M. C. A. Nono, M. V. Ribeiro* [et al.] // Materials Science Forum. — 2008. — Vol. 591–593. — P. 604–609.
10. **Long, Y.** Cutting performance and wear mechanism of Ti–Al–N/Al–Cr–O coated silicon nitride ceramic cutting inserts / *Y. Long, J. Zeng, W. Shanhua* // Ceramics International. — 2014. — Vol. 40, № 7. — Part A. — P. 9615–9620.
11. **Vereschaka, A. A.** Control of temperature in cutting zone in machining of alloyed case-hardened steels by applying a ceramic tool with wear-resistant coatings / *A. A. Vereschaka, J. Prilukova, A. S. Vereschaka* [et al.] // Materials Science Forum. — 2016 — Vol. 857. — P. 199–205.
12. **Qin, J.** Continuous and varied depth-of-cut turning of gray cast iron by using uncoated and TiN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coated silicon nitride-based ceramic tools / *J. Qin, Ying. L., Junjie. Z, Shanhua. W* // Ceramics International. — 2014. — Vol. 40, № 8 — Part A. — P. 12245–12251.
13. **Григорьев, С. Н.** Напряженно-деформированное состояние инструментов из нитридной керамики с покрытием / *С. Н. Григорьев, В. В. Кузин, М. А. Волосова* // Вестник машиностроения. — 2012. — № 6. — С. 64–69.
- Grigor'ev, S. N.** Stress-strain state of a coated nitride-ceramic tool / *S. N. Grigor'ev, V. V. Kuzin, M. A. Volosova* // Russian Engineering Research. — 2012. — Vol. 32, № 7/8. — P. 561–566.
14. **Кузин, В. В.** Влияние покрытия TiC на напряженно-деформированное состояние пластины из высокоплотной нитридной керамики в условиях нестационарной термоупругости / *В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, М. А. Волосова* // Новые огнеупоры. — 2013. — № 9. — С. 52–57.
- Kuzin, V. V.** Effect of a TiC coating on the stress-strain state of a plate of a high-density nitride ceramic under nonsteady thermoelastic conditions / *V. V. Kuzin, S. N. Grigor'ev, M. A. Volosova* // Refractories and Industrial Ceramics. — 2014. — Vol. 54, № 5. — P. 376–380.
15. **Волосова, М. А.** Влияние покрытия из нитрида титана на структурную неоднородность напряжений в оксидно-карбидной керамике. Часть 2. Действует сосредоточенная сила / *М. А. Волосова, С. Н. Григорьев, В. В. Кузин* // Новые огнеупоры. — 2014. — № 10. — С. 77–82.
- Volosova, M. A.** Effect of titanium nitride coatings on stress structural inhomogeneity in oxide-carbide ceramic. Part 2. Concentrated force action / *M. A. Volosova, S. N. Grigor'ev, V. V. Kuzin* // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 55, № 5. — P. 487–491.
16. **Волосова, М. А.** Влияние покрытия из нитрида титана на структурную неоднородность напряжений в оксидно-карбидной керамике. Часть 3. Действует распределенная силовая нагрузка / *М. А. Волосова, С. Н. Григорьев, В. В. Кузин* // Новые огнеупоры. — 2014. — № 12. — С. 35–40.
- Volosova, M. A.** Effect of titanium nitride coating on stress structural inhomogeneity in oxide-carbide ceramic. Part 3. Action of distributed force load / *M. A. Volosova, S. N. Grigor'ev, V. V. Kuzin* // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 55, № 6. — P. 565–569.
17. **Волосова, М. А.** Влияние покрытия из нитрида титана на структурную неоднородность напряжений в оксидно-карбидной керамике. Часть 4. Действует тепловой поток / *М. А. Волосова, С. Н. Григорьев, В. В. Кузин* // Новые огнеупоры. — 2015. — № 2. — С. 47–52.
- Volosova, M. A.** Effect of titanium nitride coating on stress structural inhomogeneity in oxide-carbide ceramic. Part 4. Action of heat flow / *M. A. Volosova, S. N. Grigor'ev, V. V. Kuzin* // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 56, № 1. — P. 91–96.
18. **Волосова, М. А.** Влияние покрытия из нитрида титана на структурную неоднородность напряжений в оксидно-карбидной керамике. Часть 5. Действует комбинированная нагрузка / *М. А. Волосова, С. Н. Григорьев, В. В. Кузин* // Новые огнеупоры. — 2015. — № 4. — С. 49–53.
- Volosova, M. A.** Effect of titanium nitride coating on stress structural inhomogeneity in oxide-carbide ceramic. Part 5. A combined load operates / *M. A. Volosova, S. N. Grigor'ev, V. V. Kuzin* // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 56, № 2. — P. 197–200.
19. **Кузин, В. В.** Основные закономерности влияния толщины покрытия на напряженно-деформированное состояние поверхностного слоя керамики / *В. В. Кузин, М. А. Волосова* // Упрочняющие технологии и покрытия. — 2015. — № 6. — С. 12–17.
20. **Волосова, М. А.** Влияние покрытия из нитрида титана на структурную неоднородность напряжений в оксидно-карбидной керамике. Часть 1. Методика исследования / *М. А. Волосова, С. Н. Григорьев, В. В. Кузин* // Новые огнеупоры. — 2014. — № 8. — С. 28–31.
- Volosova, M. A.** Effect of titanium nitride coatings on stress structural inhomogeneity in oxide-carbide ceramic. Part 1. Research procedure / *M. A. Volosova, S. N. Grigor'ev, V. V. Kuzin* // Refractories and Industrial Ceramics. — 2014. — Vol. 55, № 4. — P. 338–340.
21. **Григорьев, С. Н.** Автоматизированная система термомоночных расчетов керамических режущих пластин / *С. Н. Григорьев, В. И. Мяченков, В. В. Кузин* // Вестник машиностроения. — 2011. — № 11. — С. 26–31.
- Grigor'ev, S. N.** Automated thermal-strength calculations of ceramic cutting plates / *S. N. Grigor'ev, V. I. Myachenkov, V. V. Kuzin* // Russian Engineering Research. — 2011. — Vol. 31, № 11. — P. 1060–1066.
22. **Кузин, В. В.** Микроструктурная модель керамической режущей пластины / *В. В. Кузин* // Вестник машиностроения. — 2011. — № 5. — С. 72–76.
- Kuzin, V. V.** Microstructural model of ceramic cutting plate / *V. V. Kuzin* // Russian Engineering Research. — 2011. — Vol. 31, № 5. — P. 479–483.
23. **Кузин, В. В.** Математическая модель напряженно-деформированного состояния керамической режущей пластины / *В. В. Кузин, В. И. Мяченков* // Вестник машиностроения. — 2011. — № 10. — С. 75–80.
- Kuzin, V. V.** Stress-strain state of ceramic cutting plate / *V. V. Kuzin, V. I. Myachenkov* // Russian Engineering Research. — 2011. — Vol. 31, № 10. — P. 994–1000.
24. **Kuzin, V.** Method of investigation of the stress-strain state of surface layer of machine elements from a sintered nonuniform material / *V. Kuzin, S. Grigor'ev* // Applied Mechanics and Materials. — 2014. — Vol. 486. — P. 32–35. ■

Получено 19.07.16

© В. В. Кузин, М. Ю. Фёдоров, 2016 г.

УДК 666.78.017:620.179.1

## ЭКСПРЕСС-МЕТОД ДЕФЕКТОСКОПИИ КОВШЕЙ СРЕДНИХ РАЗМЕРОВ И ТИГЛЕЙ БОЛЬШИХ РАЗМЕРОВ

Метод дефектоскопии трещин в ковшах и тиглях посредством измерения частот собственных колебаний (СК) изделия является дальнейшим развитием метода определения физико-механических характеристик материала тиглей с помощью измерения частоты СК изделия. Физическая сущность метода заключается в том, что собственные колебания возбуждаются при наличии свободной энергии, которая должна охватывать все изделие и возбуждать различные формы СК. Но если в изделии имеются трещины, то они становятся препятствием к распространению свободной энергии по всему изделию и некоторые формы СК не возбуждаются. Предлагаемый метод основан на том, что он позволяет зафиксировать этот факт. Метод позволяет провести контроль одного изделия в течение от 3 до 15 мин в зависимости от величины изделия. Приведены результаты экспериментального исследования шести керамических тиглей объемом 20,8 л, которые подтвердили эффективность метода.

**Ключевые слова:** тигли, ковши, ударный метод, собственные колебания, затухание.

**П**редлагаемый метод дефектоскопии ковшей и тиглей 20–100 л и более на предмет наличия в них трещин и других нарушений связи между огнеупорами не требует специальной оснастки, а также обеспечения контакта с поверхностью объекта контроля (ОК). Затраты времени на проведение дефектоскопии всего ОК составляют предположительно от 3 до 15 мин в зависимости от величины объекта. Дефектоскопия тигля больших размеров (от 100 л и более) ультразвуковым методом потребует, например, не менее 30 мин, а ковши, футерованные огнеупорами, ультразвуком вообще не контролируются. К тому же в керамических тиглях происходит весьма значительное затухание ультразвуковых волн, что еще более осложняет ультразвуковой контроль.

Отличительной особенностью метода дефектоскопии посредством использования собственных колебаний ОК является использование не одной, а нескольких составляющих спектра частот собственных колебаний. Наличие трещины в процессе деформации, создаваемой колебаниями, способствует поглощению энергии колебаний. Это может происходить и когда стенки трещины трутся друг о друга, и когда стенки расходятся и на концах трещины возникает пластическая деформация или хрупкое разрушение. В обоих случаях имеет место потеря энергии, уменьшающая амплитуду колебаний. Частота собственных колебаний при этом практически не меняется. Самая простая реализа-

ция этого метода — удар по тиглю специальным бойком и прослушивание: «звенит» или не «звенит», т. е. трещина есть или нет. Такой подход зафиксирован в официальных документах [1] и широко используется в железнодорожном транспорте, в производстве изделий из стекла и керамики. В случае контроля тиглей прослушивание эффективно для малых тиглей с тонкими стенками, для больших тиглей с толстыми стенками этот метод «не работает», тигли «звенят» даже при наличии трещин. Это касается и ковшей, футерованных огнеупорами. Следовательно, необходимо дальнейшее развитие этого метода с использованием приборов — измерителей частоты собственных колебаний (ИЧСК), например ИЧСК производства АО «Интерприбор» (г. Челябинск) или «Звук – 203М» производства ООО «Звук» (г. Санкт-Петербург).

При выборе метода дефектоскопии посредством использования собственных колебаний необходимо учитывать, что ОК имеют большие размеры и изготовлены из материалов, имеющих, образно говоря, плохую «проводимость» свободной энергии. Физически под этим термином подразумевается значительное поглощение свободной энергии материалом ОК, но в данном случае термин «проводимость» свободной энергии более точно характеризует суть метода. Контроль ОК из таких материалов в отличие от ОК из материалов с хорошей проводимостью свободной энергии (например, металлов) требует совершенно другого методического подхода.

В металлах полное распространение свободной энергии по всему ОК происходит от одного сильного удара и последующие удары только все «портят». Отсюда применение разных методик дефектоскопии трещин. В телах из металлов сразу возбуждаются только те формы



В. И. Кугушев  
E-mail: sk@ckb-rubin.ru

СК, которые не демпфируются трещиной, и дефектоскопию можно проводить по фиксации изменений спектра СК в объекте контроля [2]. Здесь срабатывает эффект дефицита свободной энергии. Энергии одного удара хватает только на те формы колебаний, которые не переводят свободную энергию во внутреннюю, т. е. в тепло. Необходимо отметить, что это выполняется для достаточно компактных металлических деталей. В сложных металлических конструкциях, в которых колебания каждого элемента способствуют избавлению конструкции от свободной энергии, наблюдается эффект, аналогичный эффекту поглощения энергии в результате внутреннего демпфирования.

В деталях из материалов со значительным затуханием свободной энергии полный спектр СК объекта контроля с одного удара не возбуждается, потому что из-за большого поглощения энергии (внутреннее демпфирование) достижение предела пропорциональности всех форм СК с одного удара не происходит. Необходима серия ударов с минимальным интервалом времени между ударами. Но серия ударов не позволяет создать необходимый дефицит свободной энергии.

Обосновать и экспериментально подтвердить этот процесс на деталях из материалов с большим поглощением энергии несложно. Упрощенно процесс выглядит следующим образом. Если первый удар наносится в какую-либо точку тигля, то сначала возбуждаются те формы СК, которые в этой точке имеют пучность, т. е. максимальную амплитуду колебаний. Если процесс упругой деформации данных форм СК дойдет до предела пропорциональности, то со второго удара энергия удара начнет возбуждать формы СК второй очереди, которые имеют точки пучности, наиболее близкие к точке удара. Далее, с третьего удара, после достижения предела пропорциональности форм СК второй очереди, возбуждаются формы СК третьей очереди. Они также имеют наиболее близкую точку пучности к точке удара из всех еще не возбужденных форм СК. И так далее, пока не возбуждятся все формы СК. Процесс происходит по принципу минимизации внутренней энергии тела, идет ее перераспреде-

ление в свободную энергию, которая через колебания распространяется в окружающую среду [3, 4]. Эта схема весьма упрощенная, но реально физические факторы, на которых она построена, имеют место и их можно экспериментально наблюдать на ОК больших размеров, имеющих пористую структуру. Пористость способствует тому, что ОК можно рассматривать как бы составленным из множества отдельных деталей, связанных с друг с другом. Энергия ударов постепенно охватывает их, т. е. распространяется по ОК постепенно.

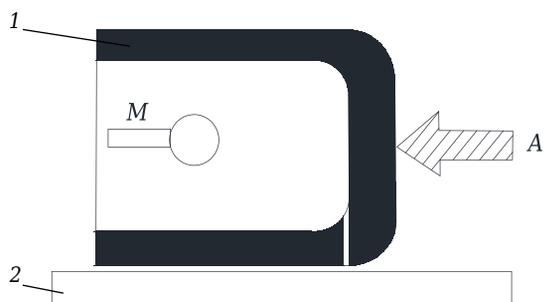
Наличие трещины еще более затрудняет распространение энергии (поглощает ее), но при этом спектр СК практически не изменяется из-за отсутствия дефицита свободной энергии. В качестве примера в таблице представлены спектры частот СК двух нормальных тиглей и тигля с трещиной объемом 20,8 л.

Из вышеизложенного следует, что серия ударов не позволяет создать в тиглях и ковшах необходимый дефицит свободной энергии так, как это имеет место в металлических ОК. Поэтому предлагаемый метод основан на определении степени распространения свободной энергии по ОК. Как было указано выше, степень распространения свободной энергии зависит от поглощения ее материалом ОК, а также трещинами. Покажем, как это делается на примере тигля объемом 20,8 л, диаметром 290 и высотой 520 мм, толщина стенки тигля 10 мм.

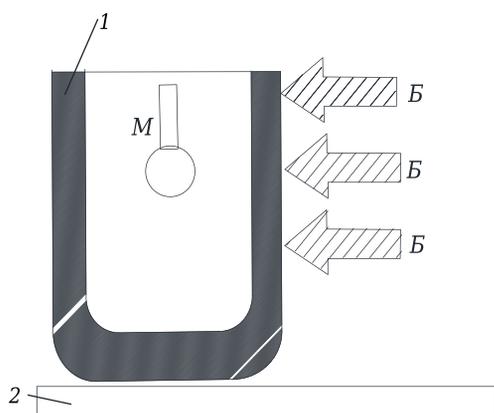
Вначале тигель укладывают горизонтально на деревянную подставку или резиновый коврик, как показано на рис. 1. Микрофон прибора ИЧСК располагается внутри тигля по направлению ко дну тигля. По центру дна тигля специальным бойком наносятся несколько ударов с целью возбуждения и определения величины частоты СК тигля, имеющей точку пучности в центре дна тигля (установочную частоту), и проведения настройки центральной частоты полосы фильтра прибора на эту частоту. Затем тигель устанавливают на ту же подставку вертикально (рис. 2). Микрофон прибора ИЧСК помещен также внутри тигля по направлению ко дну. Точки нанесения ударов равномерно расположены по высоте тигля, их должно быть 6–8 или более в зависимости от размеров ОК.

**Спектры частот СК тиглей, Гц**

Центральная частота полосы фильтра прибора ИЧСК	Частота свободных колебаний		
	нормального тигля № 1	нормального тигля № 2	тигля с трещиной
600	674	594	600
1000	1002	1106	898
1500	1507	1106	1338
2000	2027	1714	1718
2500	2356	–	2070
3000	2709	–	2800
3500	3258	3349	3522
4000	–	3793	3524
4500	4544	4235	–
5000	4540	–	4881



**Рис. 1.** Тигель (1) установлен на подставку (2) горизонтально: М — микрофон прибора ИЧСК; А — точка нанесения ударов



**Рис. 2.** Тигель (1) установлен на подставку (2) вертикально: М — микрофон прибора ИЧСК; Б — точки нанесения ударов

Бойком в горизонтальном направлении наносят несколько ударов в каждой точке.

Для того чтобы установить уровень (степень) передачи свободной энергии нормального тигля, в приборе выставляется максимальное время задержки начала измерений частоты СК тигля так, чтобы после каждой серии ударов в каждую точку Б измерялась бы установочная частота на уровне 100 %. Величина 100 % индицируется на экране прибора и означает, что амплитуда СК достаточно большая и за установленный промежуток времени измерения СК не уменьшается до величины ниже порогового значения. Это означает, что при нанесении нескольких ударов в каждую точку Б возбуждаются все формы СК тигля с достаточно большой амплитудой, в том числе и форма СК, соответствующая установочной частоте. Таким образом, настройка прибора завершена.

При дефектоскопии тигля с трещиной трещина в различных точках нанесения ударов, т. е. при возбуждении различных форм СК тигля, будет оказывать различное воздействие на потерю энергии. Прибор будет показывать либо частоту СК тигля, соответствующую точке нанесения серии ударов, либо установочную частоту на уров-

не значительно ниже 100 %. Возникает впечатление, что свободная энергия «не дошла» до дна тигля из-за низкого уровня передачи энергии.

В результате напрашивается идея создания стандартного удара специальным устройством, обеспечивающим необходимый дефицит свободной энергии. Однако практика показала, что стандартный удар не обеспечивает стандартное количество свободной энергии, переданное ОК, так как контакт в момент удара зависит от множества факторов, в том числе и случайных. Эффективнее наполнять ОК свободной энергией ударами в ручном режиме. В производственных условиях очень сложно обеспечить стабильное соотношение между свободной и внутренней энергиями тела, получаемыми в момент удара.

В предлагаемом методе нет необходимости ограничивать объем свободной энергии, передаваемой ОК посредством удара. В нем косвенным путем создается дефицит свободной энергии через задержку времени начала измерений частоты СК тигля, что делает метод простым в эксплуатации и в значительной мере эффективным.

Экспериментальная проверка метода была успешно проведена на 6 тиглях, 5 из них были нормальными, 6-й имел трещину. Спектры частот СК трех из них представлены в таблице. Первоначально, при горизонтальном положении тиглей, установочные частоты имели следующие значения, Гц: тигель № 1 —  $2297 \pm 10$ , тигель № 2 —  $2455 \pm 10$ , тигель с трещиной —  $2910 \pm 10$ . В вертикальном положении в 5 нормальных тиглях установочная частота измерялась данным методом на уровне 100 %. На тигле с трещиной она вообще не измерялась. Время, затраченное на проведение контроля одного тигля, составляло от 3 до 5 мин.

Представленный метод дефектоскопии трещин посредством создания дефицита свободной энергии косвенным путем удовлетворяет почти всем производственным требованиям. Возможно, не будут выявляться несквозные мелкие трещины, потеря энергии в которых лишь незначительно превышает потерю энергии в самом материале тигля.

#### Библиографический список

1. ГОСТ Р 53545-2009 Национальный стандарт РФ. Посуда керамическая каменная. Технические условия.
2. **Кугушев, В. И.** Метод экспресс-контроля железнодорожных колес / В. И. Кугушев // Дефектоскопия. — 2012. — № 6. — С. 22–29.
3. **Ландау, Л. Д.** Теоретическая физика. В 10-ти т. Т. VII. Теория упругости: учебн. пособие / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц; 4-е изд., испр. и доп. — М.: Наука, 1987. — 248 с.
4. **Гольденблат, И. И.** Нелинейные проблемы теории упругости / И. И. Гольденблат. — М.: Наука, 1969. — 336 с. ■

Получено 25.04.16  
© В. И. Кугушев, 2016 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. 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 издательское право на публикацию ее в журнале. В качестве гонорара авторы получают 1 экземпляр журнала или оттиск своей статьи, который высылается первому автору или любому другому (по указанию авторов). Направление в редакцию работ, опубликованных или посланных для напечатания в редакции других журналов, не допускается.
- Статья, пришедшая в редакцию от зарубежных авторов, вначале отдается на рецензирование, редактируется, переводится на русский язык и публикуется в журнале «Новые огнеупоры». Затем статья отправляется на публикацию в журнал «Refractories and Industrial Ceramics» вместе с английской версией, присланной автором. Таким образом, конечный вариант статьи, 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. 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 polygraphical quality.
- Providing the article to the Editorial office the authors thereby convey the copyright of publication to the publisher. The authors get either one copy of the journal or one copy of the article as the compensation, the copy can be sent to the main author or to any other author (by authors' direction). 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.

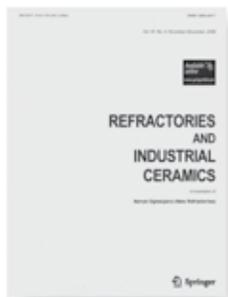
## Технические требования к рекламе внутри журнала «Новые огнеупоры» (для каждой страницы)

- 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, цветовая 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, 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

**ОБЗОР ПАТЕНТОВ РФ  
НА ИЗОБРЕТЕНИЯ ПО ОГНЕУПОРАМ****ОГНЕУПОРНАЯ БЕТОННАЯ КОМПОЗИЦИЯ**

*Аксельрод Л. М., Лантнев А. П., Донич Р. А.*

Патент RU 2550626

МПК C04B35/66

Изобретение относится к области металлургии, в частности к производству бетонных композиций для футеровки высокотемпературных металлургических агрегатов, выполнения монолитных участков футеровки тепловых агрегатов, изготовления крупногабаритных изделий: монолитных фурм, сводов электропечей, крышек ковшей. Технический результат изобретения — повышение высокотемпературных прочностных свойств при изгибе при высоких шлакоустойчивости и термостойкости.

1. Огнеупорная бетонная композиция включает огнеупорный наполнитель на основе оксида алюминия, высокоглиноземистый цемент, комплексную добавку, органическое и (или) металлическое волокно и модифицирующие добавки. Композиция отличается тем, что комплексная добавка состоит из микрокремнезема, оксида хрома и тонкодисперсного глиноземистого компонента, взятых в соотношении (1–3):(1–4):(6–9), при следующем содержании компонентов в бетонной композиции, мас. %: огнеупорный наполнитель 71–92, высокоглиноземистый цемент 2–5, комплексная добавка 5–21, органическое и (или) металлическое волокно 0,01–2, модифицирующие добавки 0,1–1,1.

2. Огнеупорная бетонная композиция по п.1, в которой в качестве тонкодисперсного глиноземистого компонента, содержащегося в комплексной добавке, используют реактивный глинозем и (или) корунд дисперсностью не более 0,063 мм и (или) кальцинированный глинозем.

*Бюллетень «Изобретения. Полезные модели»\*.*  
— 2015. — № 13.

**СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПЛОТНОЙ  
КЕРАМИКИ И КЕРАМИЧЕСКИХ  
КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДА  
ТИТАНА**

*Истомина Е. И., Истомин П. В., Грасс В. Э.,  
Надуткин А. В.*

Патент RU 2553111

МПК C04B35/56, C04B35/628

Изобретение относится к области создания высокотемпературных керамических материалов, а

именно к способу получения плотноспеченного керамического материала из порошков карбида титана. Технический результат изобретения — возможность получить плотную керамику и керамические композиты при более низких температурах и давлении.

Способ получения плотной керамики и керамических композитов на основе карбида титана отличается тем, что порошок карбида титана подвергается химическому модифицированию путем его обработки газообразным SiO при 1300–1400 °С. Полученный порошок силицированного карбида титана подвергается уплотнению в пресс-форме при 1500–1600 °С и давлении 10–20 МПа.

*«Бюллетень».* — 2015. — № 16.

**ГРАФИТООКСИДНЫЙ ОГНЕУПОР**

*Безруких А. И., Беляев С. В., Чурпов И. В.,  
Баранов В. Н., Лесив Е. М., Гильманшина Т. Р.,  
Ширай А. М., Юрьев П. О., Косович А. А.*

Патент RU 2555167

МПК C04B35/035, C04B35/528

Изобретение относится к металлургии, а именно к производству углеродсодержащих огнеупорных материалов, используемых в производстве литейных тиглей и огнеупорных покрытий. Технический результат изобретения — получение огнеупора повышенной термостойкости, окисляемости и промышленной безопасности.

Графитоксидный огнеупор, включающий кристаллический графит, магнизиальный компонент и связующее, отличается тем, что он дополнительно содержит искусственный графит, в качестве магнизиального компонента — периклаз, а в качестве связующего — неорганическое полифосфатное связующее огнеупорностью до 2000 °С при следующем соотношении компонентов, мас. %: графит искусственный 36–50, графит кристаллический 14–20, периклаз 20–30, неорганическое связующее 10–20.

*«Бюллетень».* — 2015. — № 19.

*Обзор подготовлен  
редакцией журнала «Новые огнеупоры»*

\* В дальнейшем приводится сокращенное название «Бюллетень».

## ABSTRACTS

UDC 621.74.045

### **The experience of the silicon-free ALUMOKS binding using in the processing technique of the combined ceramic investment molds for the heat-resistant alloys directed crystallization casting**

Baranova T. F., Valiakhmetov S. A., Gogolev G. V., Shunkina N. I., Varfolomeev M. S., Shcherbakova G. I., Vartanyan G. A. // *New Refractories*. — 2016. — No 8. — P. 3–9.

The silicon-free ALUMOKS binding was tested at the casting shop of JSC «Salut» Research and production center for the gas-turbine manufacturing". The process for the combined ceramic investment molds manufacturing was developed for the essential components casting out of the heat-resistance alloys by means of directed crystallization method. The using of such molds allows to produce the mold casts by means of the high-gradient directed crystallization, besides the castings meet both the requirements of the details drawings and the details process specifications. In the course of casting into molds and cooling the ALUMOKS-based combined mold's protecting layer reduces significantly the chemical interaction between the mold's working layer and the heat-resistant ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alloys' components if compared those with the alike interaction of the conventional mold based on the ETS-40 binder. Ill. 3. Ref. 16. Tab. 4.

**Key words:** silicon-free ALUMOKS binding, combined ceramic mold, heat-resistant alloys, directed crystallization.

UDC 666.767;666.974.6

### **The carbon action on the non-shaped refractory materials properties. Part I. The investigation of the carbon-containing materials structure and properties**

Kashcheev I. D., Zemlyanoi K. G., Ustyantsev V. M. // *New Refractories*. — 2016. — No 8. — P. 10–22.

The micro-structure, phase composition and physical and chemical properties for the domestic and imported carbonaceous materials used in the refractory concretes were investigated in the article. It was established that the graphite carbon of different origin have various surface morphologies, crystal lattice structures and the wetting abilities. Ill. 14. Ref. 46. Tab. 9.

**Key words:** carbon, concrete, corrosion resistance, wetting ability, structure.

UDC 666.76.019

### **The genesis of cracks in the refractories**

Perepelitsyn V. A., Kapustin F. L., Zemlyanoi K. G., Ostryakov L. V., Yakovleva L. P., Maryasev I. G., Mikhailovskaya L. M. // *New Refractories*. — 2016. — No 8. — P. 23–30.

The genetic classification of the cracks by their origin is given in the article for all the production and utilization stages. The micro-cracks nucleate in the refractories both under the external action and under the internal thermal, mechanical, physical and chemical stresses of both first and second kinds. The external and internal stresses sources create more than 20 genetic types of the micro- and macro-cracks. Ill. 9. Ref. 21. Tab. 1.

**Key words:** genesis, refractories, «cold» cracking, «hot» cracking, pressure, stress.

UDC 666.798.2.004.12

### **The structure and properties of the protective metal-ceramic coating derived by means of both electrospark doping and arc surfacing**

Bazhin P. M., Stolin A. M., Chizhikov A. P., Alymov M. I., Kuznetsov D. V. // *New Refractories*. — 2016. — No 8. — P. 31–36.

The results are presented in the article on the investigation of the metal-ceramic electrode materials, intermetallic compounds, MAX-phase-based materials and nano-structure ceramic materials obtained by means of self-propagating high-temperature synthesis extrusion, and on their application as the protective coatings by means of electrospark doping and arc surfacing. The microstructure and properties researches were carried out for the formed doped and built-up layers, as well as for the features of the interaction between the substrate material and SHS-electrodes, also the comparative reinforced coatings tribological tests were accomplished. The results of the processed detail's industrial probation are given. Ill. 7. Ref. 14. Tab. 2.

**Key words:** self-propagating high-temperature synthesis (SHS), electrode, metal-ceramics, electrospark doping, arc surfacing, protective coating, SHS-extrusion.

UDC 666.762.2:666.7

### **Clinkerless complex bonding agent made out of refractory wastes and the products on its base**

Sokov V. N., Sokova S. D., Sokov V. V. // *New Refractories*. — 2016. — No 8. — P. 37–39.

The dependence was searched out for the chamotte brick's bonding agent's carbonization on the bonding agent's composition and on the heat-treatment conditions. Depending on these the character of the brick's grouting new-growths changes significantly which affects its service durability. The four-way analysis was carried out to obtain the material resistant to the carbon impregnation and the combinations of the binder's constituents and of the heat treatment conditions were defined. Various combinations were investigated, such as the different proportions of the binding agent and the fine aggregates, the binder's composition and the isothermal heating temperature, as well as the processing condition's influence on both the strength and the concrete's strain-stress behavior. It was indicated that the steaming temperature and the amount of aggregate influence mostly on the fine-grain concrete's compression strength in both dry and water-saturated conditions. Ill. 3.

**Key words:** carbon dioxide, service stability, carbonation, grouting new-growths, crystallineness, destructive changes, carbonating agent, concretes strain-stress behavior, water saturation, water absorption, softening factor, adhesion, aggregate's size modulus, glass-like particles, cold-resiting properties.

UDC 691.434:666.3-183.2

### **On the question of the clay suspension thinning**

Slyusar' O. A., Doroganov V. A., Uvarov V. M. // *New Refractories*. — 2016. — No 8. — P. 40–42.

It is shown how the fire clay rheological characteristics depend on various addition concentrations. The adsorption of the technical lignosulphonate on the clay particles within the complex additions is regarded. It was established that the maximum adsorption value of the complex lignosulphonate is more than that of the pure lignosulphonate. The effectiveness of the complex lignosulphonate application as the thinning additive for the fire clay was demonstrated in the article. Ill. 1. Ref. 12. Tab. 1.

**Key words:** clay, adsorption, additions, mobility.

UDC 666.7+546.3

### High temperature industrial ceramics based on complex titanates with hollandite structure

Gorshkov N. V., Goffman V. G., Khoryukov A. S., Sevryugin A. V., Burmistrov I. N., Gorokhovskii A. V. // *New Refractories*. — 2016. — No 8. — P. 43–47.

The sintering features are investigated in the article for the ceramic materials which were obtained by semidry compacting of the potassium polytitanate precursor powder modified by cobalt compounds and preprocessed by the heat treatment at 700 °C. The phase composition, thermomechanical and electrochemical properties were studied for the samples synthesized at 700, 940 and 1100 °C. The sintering mechanism and its influence on the ceramics properties were analyzed for the investigated ceramic samples at various temperatures. It was stated that the ceramic samples sintered at the temperature no more than 750 °C have the best properties at 700 °C. The possibility is regarded to use the obtained type ceramics as the part of thermoelectric and thermoelectrochemical units designed for the thermal vessels' dissipated heat energy storage at the metallurgical enterprises. Ill. 4. Ref. 8. Tab. 1.  
**Key words:** potassium titanates, crystallization, hollandites, ceramics, electrochemical properties.

УДК 666.762.3.001.5(510)

### Effect of $Al_2O_3 + 4SiO_2$ additives on the sintering behavior and thermal shock resistance of MgO-based ceramics

Feng D., Luo X., Zhang G., Xie Zh., Han P. // *New Refractories*. — 2016. — No 8. — P. 48–54.

With the purpose of improving the sintering properties and thermal shock resistance of MgO-based ceramics, micron-sized MgO was used as the main raw material and nano- $Al_2O_3$  and  $SiO_2$  as additives. MgO-based ceramics was prepared by introducing different amounts of  $Al_2O_3$  and  $SiO_2$  ( $Al_2O_3$  and  $SiO_2$  at a molar ratio of 1:4) to MgO, shaped by moulding machine pressure and sintered at air atmospheric. The phase compositions and microstructure of ceramics were characterized by X-ray diffraction and scanning electron microscopy, respectively. The effect of different content of  $Al_2O_3 + 4SiO_2$  on the sintering properties and thermal shock resistance of MgO-based ceramics was also investigated. The results showed that introducing  $Al_2O_3 + 4SiO_2$  addition greatly improved the sintering properties and thermal shock resistance of MgO-based ceramics. Magnesium aluminate spinel and forsterite formed by solid reaction leading to the grain boundary migration rate of the periclase phase was hindered, the degree of densification of the specimen was deepen, improving the sintering properties of MgO-based ceramics. Meanwhile, the degree of densification increased with the increasing sintering temperature ranged from 1400 to 1500 °C. Furthermore, thermal shock resistance of the specimen was improved by microcrack interlinking in the body. Through addition of up to 30 wt. % and 45 wt. %  $Al_2O_3 + 4SiO_2$  to MgO showed that the superior sintering properties and thermal shock resistance, respectively. Ill. 7. Ref. 14. Tab. 1.

**Key words:** MgO-based ceramics,  $Al_2O_3 + 4SiO_2$ , the sintering properties, thermal shock resistance.

UDC 666.65:661.845'02

### The fabrication technological abilities and the properties of the ceramic products on base of the mixture of low- and high-fired BeO-powders

Kiiko V. S., Vaispapor V. Ya. // *New Refractories*. — 2016. — No 8. — P. 55–58.

The slurry-forming method was applied to fabricate the ceramic products out of the low-fired (50 %) and high-fired (50 %) BeO powders. For the additional products purification of the impurity elements after the organic bond burning out the impregnation in the sodium carbonate solution was used, the solutions having the equal concentrations, but the impregnating duration being different. The obtained products were investigated for the electric and chemical characteristics changing (the dielectric permittivity  $\epsilon$ , the dielectric loss tangent  $\text{tg}\beta$ ) and for the heat conductivity  $\lambda$  to determine the possibility of their using in the electronic devices. It was discovered that the increasing of the BeO-ceramics samples impregnation duration in the  $Na_2CO_3$  solution leads at the same time to the electrical and physical properties stabilization and to the ceramic products contamination with the sodium compounds impurities, which decreases their dielectric strength. To reduce this influence the ceramic products have to be washed out thoroughly from the impurities in the chlorine hydride acid solution after they had been impregnated and heat treated at 1370 K. Ref. 12. Tab. 2.

**Key words:** beryllium-oxide ceramics, powder, ceramic products, impregnation, sodium carbonate, electrical and physical properties, impurities, dielectric permittivity, dielectric loss tangent, heat conductivity, break-down strength.

UDC 621.778.1.073:666.3]:669.018.25

### The stress condition transformation in the nitride ceramics surface layer when the thickness of the TiC-coating changes

Kuzin V. V., Fedorov M. Yu. // *New Refractories*. — 2016. — No 8. — P. 59–65.

The influence of the titanium carbide coating's thickness on the  $Si_3N_4$ -TiC- $Y_2O_3$ -ceramics surface layer stress state is investigated under the concentrated force action. It was determined that the TiC-coating thickness increasing leads to the decreasing of the  $\sigma_{11}$ ,  $\sigma_{22}$ ,  $\sigma_{12}$  stresses as well as to the decreasing of the  $\sigma_i$  stress intensity in the surface nitride ceramic layer. Ill. 6. Ref. 24. Tab. 1.

**Key words:** nitride ceramics, coating, stresses structure heterogeneity, concentrated force, surface layer.

UDC 666.78.017:620.179.1

### Rapid flow-detection method for the midsized ladles and for the large-sized crucibles

Kugushev V. I. // *New Refractories*. — 2016. — No 8. — P. 66–68.

The cracks detection method for the ladles and crucibles by means of the self oscillations (SO) frequency measuring is the further development of the method for the physical and mechanical characteristics determination by means of the SO frequency measuring used for the crucible's material. The physics of the method is that the self-induced vibrations are set up in the presence of the free energy which has to embrace the whole item and to generate various forms of the SO. If the item has cracks, they intercept the free energy spreading over the whole item's body and some kind of the SO are not generated. The proposed method is based on the fact that it allows to determine the absence of some oscillations. The method enables to test one item withing from 3 to 15 minutes depending on the size of the item. The experimental results are given in the article for six ceramic crucibles of the volume of 20,8 liters which confirmed the method effectiveness. Ill. 2. Ref. 4. Tab. 1.

**Key words:** crucibles, ladles, impact method, self oscillations, attenuation.



# ТЕРМООБРАБОТКА

**Десятая** международная  
специализированная выставка

**13 - 15 сентября 2016**

Единственная в России выставка  
термического оборудования  
и технологий

Россия, Москва,  
ЦВК «Экспоцентр»,  
павильон 7, залы 1 и 2

**13 - 14  
сентября**

Международная конференция  
«ИННОВАЦИОННЫЕ  
ТЕХНОЛОГИИ ТЕРМООБРАБОТКИ»

## Тематика выставки:

- Термическое, химико-термическое, индукционное оборудование
- Вакуумная техника и компоненты вакуумных систем
- Лабораторные печи, сушильные шкафы; Лабораторное оборудование
- Установки нанесения покрытий
- Оборудование для электронно-лучевой сварки и сварки в среде аргона
- Лазерно-технологическое оборудование
- Комплексы глубокого охлаждения (криогенная обработка)
- Оборудование для исследования свойств материалов, неразрушающий контроль
- Центробежное литье коррозионных, жаропрочных и специальных сталей и сплавов
- Отливки из жаропрочной стали, технологическая оснастка
- Огнеупоры, теплоизоляция и футеровка тепловых агрегатов
- Изделия из графита, углеродного войлока и углерод-углеродных композитов



## Факты о выставке 2015 года:

**105** экспонентов из **15** стран мира  
**3022** кв.м. экспозиции  
**2690** посетителей-специалистов

## Информационная поддержка:



Организатор: «Выставочная Компания «Мир-Экспо», ООО

115230, Россия, Москва, Хлебозаводский проезд,

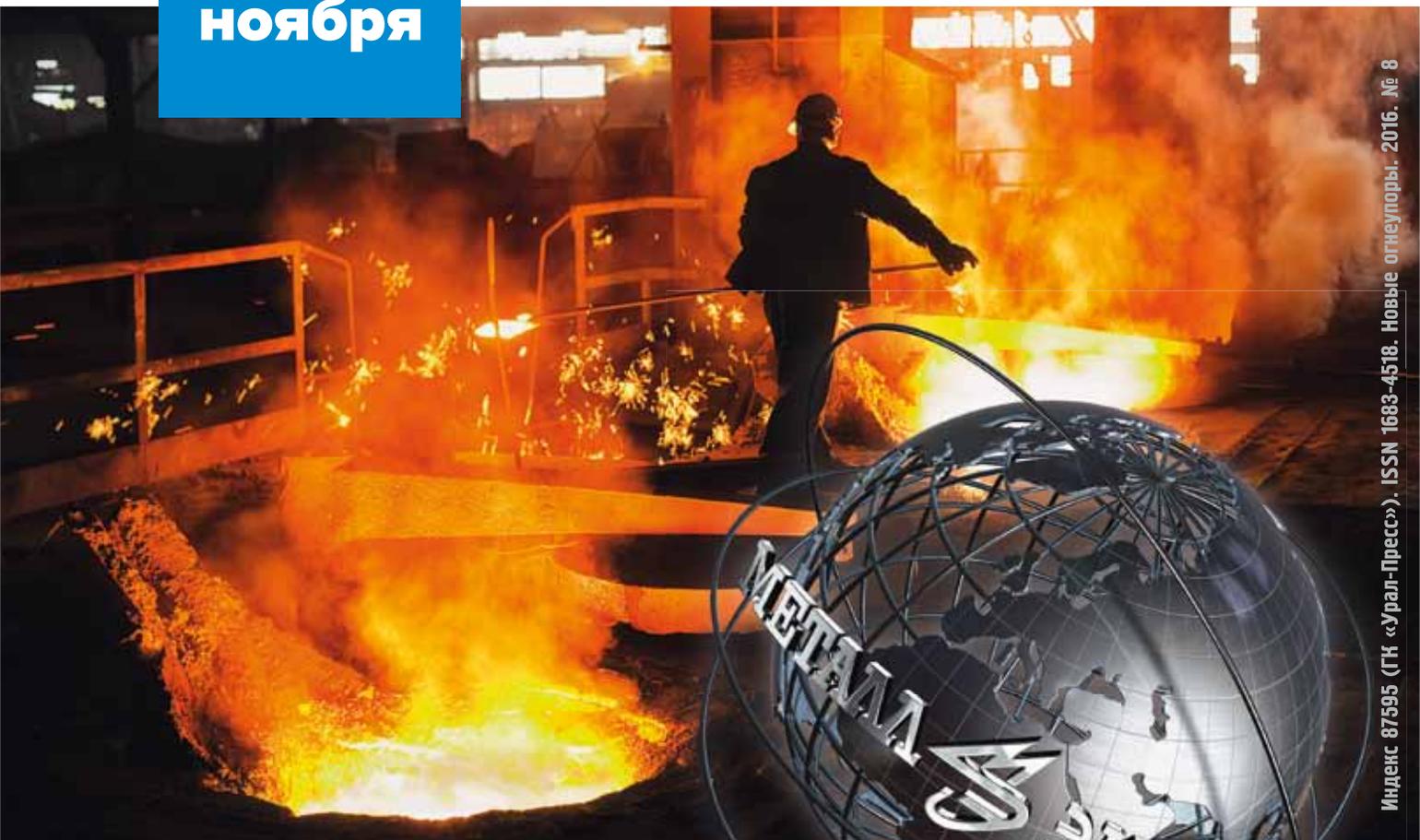
дом 7, строение 10, офис 507 | Тел./факс: 8 495 988-1620

E-mail: info@htexporus.ru | Сайт: www.htexporus.ru

Твиттер: @htexpo\_ru | YouTube: youtube.com/user/termoobrabotka

**8-11**  
**ноября**

Москва, ВДНХ, павильон 75



Индекс 87595 (ГК «Урал-Пресс»). ISSN 1683-4518. Новые огнеупоры. 2016. № 8



22-я Международная  
промышленная выставка

# МЕТАЛЛ ЭКСПО'2016

[www.metal-expo.ru](http://www.metal-expo.ru)



Металлопродукция  
и металлоконструкции  
для строительной отрасли  
**МеталлСтройФорум'2016**



Оборудование и технологии  
для металлургии и  
металлообработки  
**МеталлургМаш'2016**



Транспортные  
и логистические услуги  
для предприятий ГМК  
**МеталлТрансЛогистик'2016**



Генеральный информационный партнер:  
специализированный журнал  
«Металлоснабжение и сбыт»

Оргкомитет выставки:  
тел./факс +7 (495) 734-99-66