



Н О В Ы Е

ISSN 1683-4518

# ОГНЕУПОРЫ

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ

- ▲ Огнеупоры в тепловых агрегатах
- ▲ Сырьевые материалы
- ▲ Производство и оборудование
- ▲ Теплотехника
- ▲ Научные исследования и разработки
- ▲ Экология
- ▲ Качество и сертификация

9

СЕНТЯБРЬ 2017

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

|                      |                   |                                    |
|----------------------|-------------------|------------------------------------|
| БЕЛЕНЬКИЙ А. М.      | МОЖЖЕРИН В. А.    | ШУБИН В. И.                        |
| БЕЛЯКОВ А. В.        | ПЕРЕПЕЛИЦЫН В. А. | ЮРКОВ А. В.                        |
| ВЕРЕЩАГИН В. И.      | ПИВИНСКИЙ Ю. Е.   |                                    |
| ВИСЛОГУЗОВА Э. А.    | ПЫРИКОВ А. Н.     | ANEZIRIS CHRISTOS G.<br>(ГЕРМАНИЯ) |
| ВОРОНИНА О. Б.       | СМИРНОВ А. Н.     | EMAD M. M. EWAIS (ЕГИПЕТ)          |
| ГОРБАНЕНКО В. М.     | СОКОВ В. Н.       | GARTEN VICTORIA (ГЕРМАНИЯ)         |
| ГОРОХОВСКИЙ А. В.    | СОКОЛОВ В. А.     | JACEK SZCZERBA (ПОЛЬША)            |
| ГОРОХОВСКИЙ А. М.    | СОСКОВЕЦ О. Н.    | MARTYNENKO VALERY (УКРАИНА)        |
| ДАВЫДОВ С. Я.        | СТОЛИН А. М.      | PISCHEK STEFAN PAUL (АВСТРИЯ)      |
| ДОРОГАНОВ В. А.      | СУВОРОВ С. А.     | RASCHMAN PAVEL (СЛОВАКИЯ)          |
| КАЛЕНДА А. В.        | СУЗДАЛЬЦЕВ Е. И.  | STONYS RIMVYDAS (ЛИТВА)            |
| КУЗНЕЦОВ Д. В.       | ТАРАСОВСКИЙ В. П. | WOHRMEYER CHRISTOPH<br>(ГЕРМАНИЯ)  |
| <b>КУРУНОВ И. Ф.</b> | ФИЛОНОВ М. Р.     |                                    |
| ЛЕБЕДЕВ Ю. Н.        | ШЕВЧИК А. П.      |                                    |
| ЛУКИН Е. С.          | ШЕШУКОВ О. Ю.     |                                    |

Научный редактор **Г. Г. Гаврик**  
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 международные базы цитирования Web of Science (раздел Science Citation Index Expanded) и Scopus.

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

Подписано в печать 15.09.17. Формат 60х84 1/8.  
Бумага мелованная.  
Цифровая печать. Усл. печ. л. 9,00.  
Заказ

## ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

**Кондрукевич А. А., Рябый Д. В.** Влияние эксплуатационных факторов на стойкость рабочего слоя футеровки сталеразливочных ковшей.....3

*Обзорная статья*

**Словиковский В. В., Гуляева А. В.** Создание высокоэффективных перспективных огнеупорных материалов и конструкций кладки для металлургических агрегатов..10

## СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

**Рытвин В. М., Перепелицын В. А., Пономаренко А. А., Гильварг С. И.** Титаноглиноземистый шлак — полифункциональное техногенное сырье высокоглиноземистого состава. Часть 2. Применение шлака ферротитана для производства огнеупоров в металлургии и других отраслях промышленности.....16

## ПРОИЗВОДСТВО И ОБОРУДОВАНИЕ

**Таугер В. М., Давыдов С. Я., Валиев Н. Г., Филатов М. С.** Определение параметров контакта ленты с шаровыми опорами трубчатого ленточного конвейера.....28

## НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

**Борисенко О. Н., Семченко Г. Д., Повшук В. В., Васюк О. А.** Стойкие к окислению нанопропрочненные ПУ-огнеупоры. Часть 5. Оптимизация зернового состава заполнителя с помощью симплекс-решетчатого метода планирования при использовании комплексного модифицирования компонентов шихты.....32

**Беляков А. В., Зо Е Мо У, Попова Н. А., Корнилов Р. А.** Высокопористая проницаемая ячеистая керамика из карбида кремния с добавками муллита.....36

**Иванов Д. А., Шляпин С. Д., Вальяно Г. Е., Федорова Л. В.** Структура и физико-механические свойства пористой керамики на основе  $Al_2O_3$ , полученной с использованием метода фильтрационного горения.....40

**Соков В. Н.** Высокопористый гранулированный корундовый заполнитель из глиноземополистирольных масс. Часть 3. Теоретические предпосылки процесса окомкования на грануляторе глиноземополистирольных смесей.....44

**Сорокин О. Ю., Осин И. В., Евдокимов С. А., Шурыгин В. Д.** Влияние межфазных физико-химических процессов на структуру и прочностные характеристики высокотемпературного паяного соединения SiC-керамики.....47

**Бесиса Дина Х. А., Эвайс Эмад М. М., Ахмед Ясер М. З., Элхосини Фуад И., Фенд Т., Кузнецов Д. В.** Влияние атмосферы спекания на производство композитов из SiC/AlN-керамики.....54

**Галышев С. Н., Бажин П. М., Столин А. М., Мусин Ф. Ф., Соловьев П. В., Астанин В. В.** Высокотемпературный отжиг композита на основе MAX-фазы системы Ti–Al–C.....60

**Кузин В. В., Фёдоров С. Ю., Григорьев С. Н.** Проектирование технологических процессов изготовления деталей из  $Si_3N_4$ -керамики с учетом требуемой дефектности кромок.....65

## ИНФОРМАЦИЯ И ХРОНИКА

Памяти **Ивана Филипповича Курунова**.....69

**Abstracts**.....71

## REFRACTORIES IN THE HEAT UNITS

**Kondrukevitch A. A., Ryabii D. V.** The influence of the operational factors on the steel-teeming ladle's working lining resistance.....3

*The review*

**Slovikovskii V. V., Gulyaeva A. V.** The forming of highly effective advanced refractory materials and brickworks for the melting facilities.....10

## RAW MATERIALS

**Rytvin V. M., Perepelitsyn V. A., Ponomarenko A. A., Gil'varg S. I.** Titanium-alumina slag regarded as the multifunctional industrial raw material with the high alumina content. Part 2. The using of ferrotitanium slag for the refractory production in metallurgy and in other segments of industry.....16

## MANUFACTURING AND EQUIPMENT

**Tauger V. M., Davydov S. Ya., Valiev N. G., Filatov M. S.** The contact parameters definition for the tubular conveyor's belt with the ball support.....28

## SCIENTIFIC RESEARCH AND DEVELOPMENT

**Borisenko O. N., Semchenko G. D., Povshuk V. V., Vasyuk O. A.** Oxidation-resistance nanoreinforced periclase-carbonaceous (PC) refractories. Part 5. The aggregate's grain composition optimization by means of both the simplex-lattice design and the batch's components complex modification.....32

**Belyakov A. V., Zo E Mo U, Popova N. A., Kornilov R. A.** High-porosity permeable cellular silicon-carbide mullite-doped ceramics.....36

**Ivanov D. A., Shlyapin S. D., Val'yano G. E., Fedorova L. V.** The structure and physical and mechanical properties of the  $Al_2O_3$ -ceramics prepared with the using of the filtration combustion method.....40

**Sokov V. N.** Highly porous granulated corundum aggregate prepared out of alumina-polystyrene-foam mixture. Part 3. The machine pelletizing process' theoretical background for alumina-polystyrene-foam mixtures.....44

**Sorokin O. Yu., Osin I. V., Evdokimov S. A., Shurygin V. D.** The influence of the physical and chemical processes on the SiC-ceramics high-temperature brazed joint strength properties.....47

**Besisa Dina H. A., Ewais Emad M. M., Ahmed Yasser M. Z., Elhosiny Fouad I., Fend Th., Kuznetsov D. V.** Effect of sintering atmospheres on the processing of SiC/AlN ceramic composites.....54

**Galyshev S. N., Bazhin P. M., Stolin A. M., Musin F. F., Soloviev P. V., Astanin V. V.** The high-temperature annealing of the composite based on the MAX-phase of the Ti–Al–C system.....60

**Kuzin V. V., Fedorov S. Yu., Grigoriev S. N.** The manufacturing method for the  $Si_3N_4$ -ceramics components production the required edges defectiveness taken into account.....65

## INFORMATION

In memory of **Ivan Philippovich Kurunov**.....69

**Abstracts**.....71

К. т. н. А. А. Кондрукевич<sup>1</sup> (✉), Д. В. Рябый<sup>2</sup><sup>1</sup> ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева», Москва, Россия<sup>2</sup> ГВУЗ «ДонГТУ», г. Лисичанск, Украина

УДК 666.762.37:[621.746.329:66.043.1

## ВЛИЯНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ФАКТОРОВ НА СТОЙКОСТЬ РАБОЧЕГО СЛОЯ ФУТЕРОВКИ СТАЛЕРАЗЛИВОЧНЫХ КОВШЕЙ

Рассмотрены причины образования трещин в периклазоуглеродистом, алюмопериклазоуглеродистом и шпинелепериклазоуглеродистом огнеупорах, а также частичное влияние на стойкость порошковой проволоки и интенсивность продувки инертным газом на предприятии, выплавляющем низколегированный, углеродистый и низкокремнистый сортамент. Оборачиваемость сталеразливочного ковша более 4,5 плавки/сут; доля плавов, обрабатываемых на У КП, 100 %; разливка на МНЛЗ открытой струей. По результатам работы оценены определяющие факторы и их доля влияния на стойкость футеровки сталеразливочного ковша.

**Ключевые слова:** футеровка, периклазоуглеродистые (ПУ) огнеупоры, установка ковш-печь (У КП), сталеразливочный ковш, термические напряжения.

**П**отребности рынка и пути снижения удельных затрат на тонну готовой продукции требуют периодической дифференциации в сортаменте выплавляемых марок стали или внесения корректировок в процесс выплавки стали. Следствием этого являются изменения условий эксплуатации сталеразливочных ковшей, которые сказываются на стойкости футеровки, в 90–95 % ее рабочего слоя. Так как в настоящее время на большей части сталеразливочных ковшей, обрабатываемых на установках ковш-печь (У КП) и разливаемых на МНЛЗ, используют периклазоуглеродистые (ПУ), алюмопериклазоуглеродистые (АПУ) или шпинелепериклазоуглеродистые (ШПУ) изделия в различной компоновке, то взаимодействие отдельных компонентов этих огнеупоров с агрессивными средами (продукты плавки, атмосфера и т. д.) является определяющим фактором их стойкости.

В работе [1] рассматривается влияние на стойкость рабочего слоя футеровки сталеразливочных ковшей некоторых металлургических факторов, таких как длительность обработки металла на У КП, общее время пребывания металла в сталеразливочном ковше, среднесуточное производство, температура металла на выпуске плавки из конвертера и длительность нагрева металла на У КП. В настоящей работе исследована равностойкая дифференцированная футеровка [2] сталеразливочных ковшей,

эксплуатируемая в конвертерном цехе, выплавляющем низколегированный, углеродистый и низкокремнистый сортамент с достаточной оборачиваемостью сталеразливочного ковша — более 4,5 плавки/сут. Следует отметить, что доля плавов, обрабатываемых на У КП, 100 %, разливка на МНЛЗ осуществляется открытой струей. Кроме того, рассмотрено влияние различных эксплуатационных параметров на процессы, протекающие в огнеупорах рабочего слоя футеровки.

Для рабочего слоя футеровки стен (зоны металла и шлакового пояса) сталеразливочного ковша из углеродсодержащих огнеупоров следует отметить следующие основные агрессивные среды: атмосферный кислород воздуха и продукты плавки (металл и шлак). Для углеродсодержащих огнеупоров характерны частичное выгорание углерода в поверхностном слое на глубину примерно до 10 мм и термическое растрескивание изделий, которому подвержены в большей степени основные углеродсодержащие огнеупоры. Для предотвращения окисления углерода ПУ-, АПУ- и ШПУ-огнеупоров существует несколько методов [3]: физический (пассивация), химический, структурный, термический и атмосферный. Все эти методы в совокупности могут привести к значительному приросту стойкости футеровки (10–25 %) в процессе ее эксплуатации. В частности, при разогреве футеровки по смежным графикам с сушкой заливного бетонного доннышка сталеразливочного ковша (сушка и разогрев длятся от 44 до 60 ч) перед его вводом в эксплуатацию хорошо зарекомендовала себя технология физической защиты за счет нанесения антиокислительного покрытия. Оно позволяет минимизировать глубину обе-



А. А. Кондрукевич  
E-mail: kondrukevich@list.ru

зуглероженного слоя и увеличить за счет этого стойкость на 1–2 плавки.

Часто используемый химический метод позволяет значительно снизить окисление углерода, в том числе и при длительных разогревах. При этом значительную роль играет чистота самого графита, что подтверждается результатами исследований. Были подготовлены образцы ПУ-изделий (с ребром 80 мм) с равным содержанием чешуйчатого графита (10 %) и размером зерен 30–120 мкм. Различие образцов состояло в качестве графита: в образце 1 содержание основного компонента в графите составляло 94 %, в образце 2 — 95 %, в образце 3 — 96 %, в образце 4 — 97 %. Все образцы обжигали в окислительной среде ( $\alpha > 1,1$ ) при 1680 °С в течение 4 ч. После обжига измеряли размер обезуглероженного слоя, линейные изменения по граням и потери массы образцов. Установлено, что с повышением качества графита от 94 до 97 % толщина обезуглероженного слоя сокращается в 3,3–5,8 раза (табл. 1), линейное изменение и потери массы снижаются от 3,69 до 1,94 % и от 5,0 до 3,48 % соответственно (рис. 1). Поэтому использование более чистого графита с оптимальным зерновым составом позволяет значительно снизить толщину обезуглероженного слоя. В некоторых случаях при использовании схемы футеровки сталеразливочных ковшей с кирпичным дном уменьшение глубины обезуглероженного слоя кладки достигается термическим методом за счет снижения продолжительности нагрева ковша до 14–24 ч.

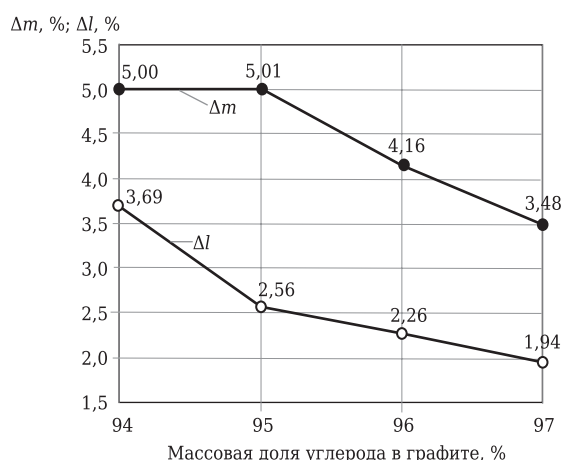


Рис. 1. Потери массы  $\Delta m$  и линейные изменения  $\Delta l$  образцов ПУ-огнеупоров

Таблица 1. Влияние качества чешуйчатого графита на толщину обезуглероженного слоя образца ПУ-изделий с содержанием графита 10 %

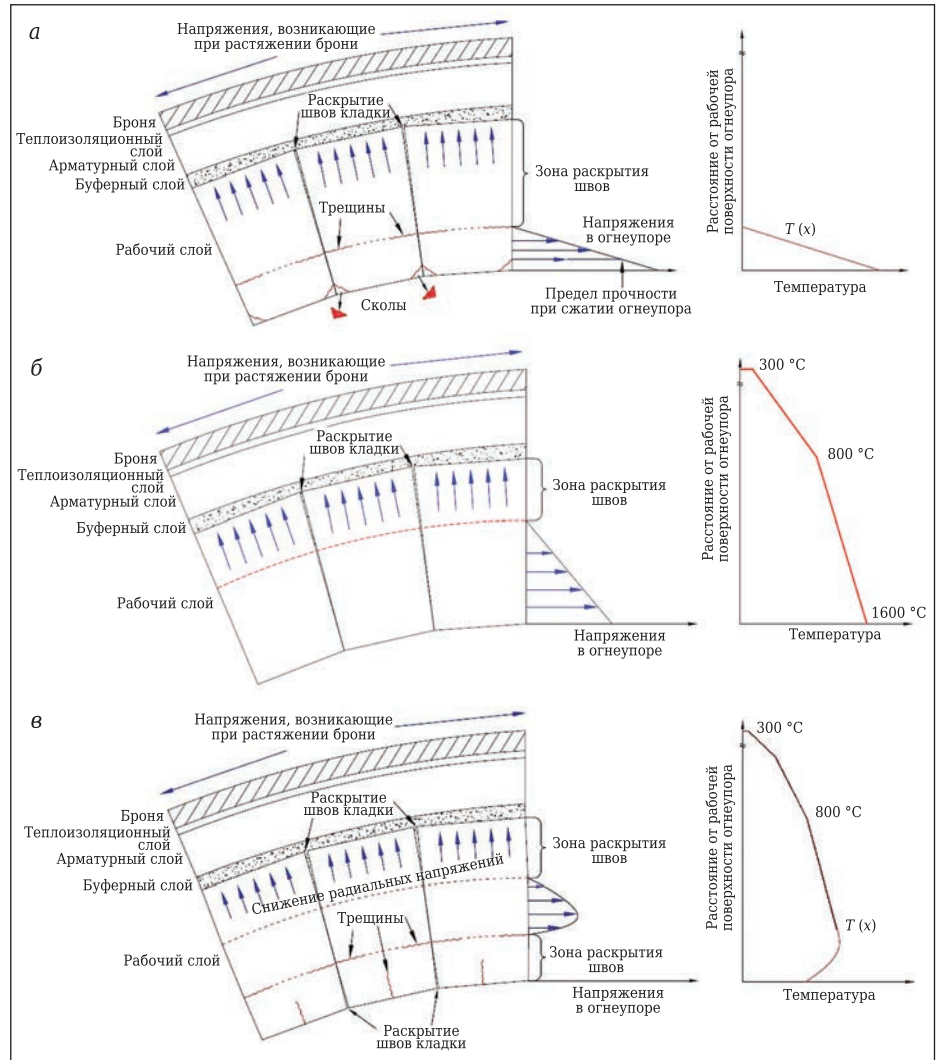
| Образец | Массовая доля основного компонента (графита), % | Толщина обезуглероженного слоя, мм |
|---------|-------------------------------------------------|------------------------------------|
| 1       | ≥ 94,0                                          | 20–23                              |
| 2       | ≥ 95,0                                          | 17–19                              |
| 3       | ≥ 96,0                                          | 7–11                               |
| 4       | ≥ 97,0                                          | 4–6                                |

В процессе нагрева, эксплуатации и охлаждения футеровки сталеразливочного ковша ПУ-огнеупор в кладке испытывает значительные термомеханические напряжения [4, 5], которые приводят к образованию трещин, сколов, отслоений, что вызывает снижение срока службы огнеупора. Первые термомеханические напряжения возникают в ПУ-огнеупорах при нагреве футеровки (тепловой режим нагрева). Эти напряжения обусловлены объемным и линейным расширением изделий, которое в радиальном направлении в зависимости от глубины прогречности огнеупора от «горячей» стороны к «холодной» может различаться. Некоторое влияние на этот процесс оказывает длительное воздействие высоких температур на стендах разогрева, что приводит к возникновению частично обезуглероженного слоя рабочей («горячей») стороны кладки, глубина которого зависит от качества огнеупора и длительности нагрева. Так как линейное и объемное расширение с «горячей» стороны огнеупора максимально, возникают напряжения, которые вызывают образование зародышей микротрещин. В дальнейшем они развиваются до крупных трещин, приводящих к сколам граней в зонах сопряжения огнеупоров кладки (рис. 2, а [4, 5]). Согласно эпюре распределения напряжений в огнеупоре (см. рис. 2, а) максимальное значение напряжений в кладке возникает с «горячей» стороны и снижается в радиальном направлении к «холодной». Если напряжения, возникающие в кольце кладки, становятся значительно больше предела прочности при сжатии огнеупора и не распределяются в радиальном направлении, то на «горячей» стороне огнеупора в зонах сопряжения возможно образование скола (см. рис. 2, а, 3). Эти напряжения не являются критическими и, как правило, не приводят к значительным сколам, однако при опережающем обезуглероживании контактной поверхности огнеупора они приводят к образованию отслоений и сколов (см. рис. 2, а, 3). На образование трещин за счет термических напряжений в период нагрева и эксплуатации влияет также количество чешуйчатого графита (рис. 4 [6]): чем выше его количество, тем у изделия более термостойкая структура.

Напряжения, возникающие в процессе нагрева, можно распределить в радиальном направлении «холодной» стороны огнеупора за счет создания буферного слоя из засыпных масс, способных спекаться с некоторой усадкой, образуя компенсационный зазор. Толщина буферного слоя может колебаться в зависимости от вместимости сталеразливочного ковша и толщины рабочей футеровки и в среднем составляет 10–25 мм. Вышеуказанных дефектов можно избежать при квалифицированном проведении футеровочных работ и высоком качестве огнеупоров.

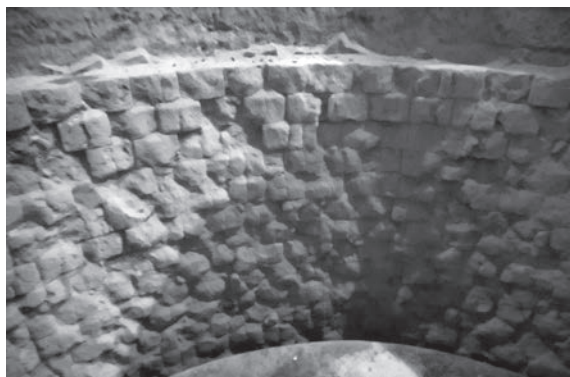
После нагрева футеровки тепловой поток становится более постоянным, что создает равномерное распределение напряжений, возникающих в огнеупорах (стационарный тепловой режим). Соответственно, в данном случае определяющую роль играет объемное расширение, которое является характеристическим (рис. 2, б [4]). Напряжения, возникающие в результате этого, также компенсируются буферным слоем. При этом на контактную поверхность огнеупора действует новая агрессивная среда — продукты плавки (сталь и шлак). Взаимодействие ПУ-огнеупоров с агрессивной средой достаточно изучено [7–9]. Наиболее характерное — опережающий износ за счет обезуглероживания контактной поверхности (рис. 5), что зачастую обусловлено качеством графита и антиоксиданта. Значительное влияние оказывают ковшевая обработка стали, введение кальций-содержащей проволоки и интенсификация продувки на стойкость ПУ-изделий, что будет рассмотрено ниже.

Окончательным этапом, при котором возникают значительные термические напряжения, является охлаждение (тепловой режим охлаждения). В этот период объемные и линейные

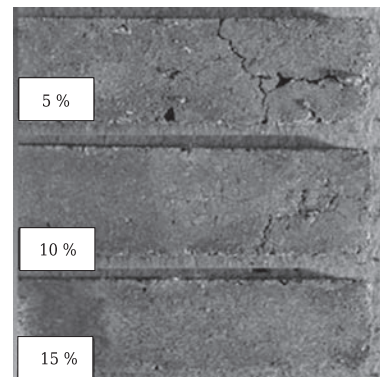


**Рис. 2.** Распределение напряжений и температура в кольцевой кирпичной кладке: а — во время нагрева сталеразливочного ковша; б — при стационарном режиме работы сталеразливочного ковша; в — во время остывания сталеразливочного ковша

расширения изделий, различающиеся в радиальном направлении в зависимости от глубины прогрева огнеупора от «горячей» стороны к «холодной», значительны. Они обусловлены высокой температурой и присутствием значитель-



**Рис. 3.** Рабочий слой ПУ-футеровки зоны металла с характерными сколами



**Рис. 4.** Влияние содержания графита на образование трещин в образцах ПУ-огнеупора

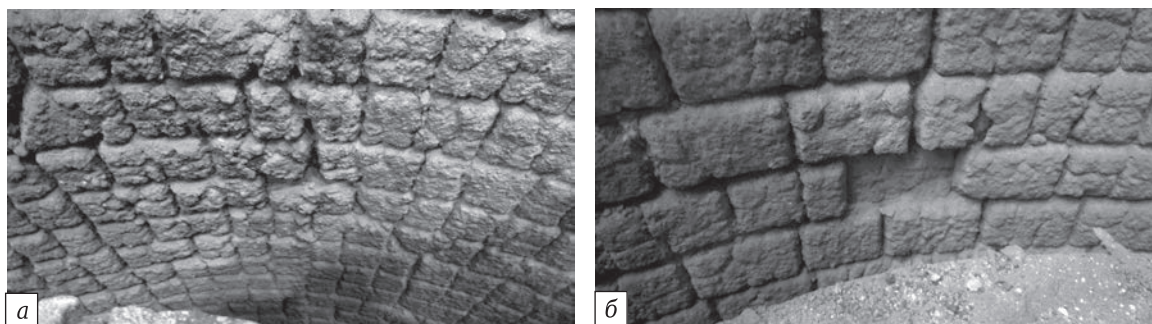


Рис. 5. Рабочий слой ПУ-футеровки зоны металла с трещиной по торцу (а, б)

ного диффузионного слоя, как обезуглероженного, так и частично пропитанного продуктами плавки. Как правило, это отражается в раскрытии швов с «горячей» стороны и вертикальными трещинами по торцу огнеупора (см. рис. 5, а и 2, в [4]). Возможны также сколы торцевых поверхностей огнеупора (см. рис. 5, б) из-за образования трещин в толщине огнеупора при возникновении предельных напряжений (см. рис. 2, в) в толщине огнеупора, вызванных разницей линейных и объемных расширений охлаждаемого обезуглероженного и необезуглероженного слоев с «горячей» стороны.

В этой связи важной задачей является максимально поддерживать рабочий слой футеровки в стационарном тепловом режиме, устраняя все возможные охлаждения, в том числе при замене элементов шибера и продувочных узлов. Пути достижения этого в значительной мере отражены в публикациях [2, 9]. При этом следует отметить, что важнейшим является проведение горячего ремонта шибера и продувочных узлов и торкретирования шлаковых поясов. Влияние некоторых металлургических факторов на стойкость рабочего слоя футеровки при стационарном тепловом режиме описано в литературе [1, 9]. В настоящей статье отражен частный случай влияния порошковой проволоки (FeCa) и интенсивности обработки плавки аргоном на стойкость ПУ-огнеупоров.

Ковшовая обработка стали введением кальция преследует несколько основных задач:

1. Модифицирование природы включений и улучшение качества стали при разливке. Введение кальция в жидкую сталь трансформирует

твердые глиноземистые включения в жидкие включения алюмината кальция.

2. Образование глобулярных включений, которые остаются глобулярными и во время горячей прокатки стали.

3. Раскисление металла при низких концентрациях кислорода.

4. При избыточном добавлении порошковой проволоки с наполнителем из кальцийсодержащего материала — частичная десульфурация стали.

Продувка аргоном плавки позволяет обеспечить максимальное перемешивание металла для гомогенизации состава и удаления неметаллических включений в шлак. При этом оба параметра по-своему влияют на компоненты ПУ-огнеупора, определяя его износ. В промышленных условиях на нескольких этапах (табл. 2) эксплуатации футеровки анализировали взаимосвязь этих двух металлургических факторов и стойкости футеровки в зависимости от химического и морфологического составов ПУ-огнеупоров. Выделены два периода: 1 — включающий этапы испытаний от 1-го до 3-го (см. табл. 2) при использовании футеровки типа 1; 2 — включающий 4-й этап испытаний (см. табл. 2) при использовании футеровки типа 2. Каждый этап по-своему был определен производственной необходимостью, в частности:

1-й этап — исходный с футеровкой типа 1;

2-й этап обусловлен снижением себестоимости за счет расхода порошковой проволоки и интенсификации обработки аргоном плавки. Используется футеровка типа 1 без антиоксиданта в огнеупорах;

3-й этап направлен на увеличение производственной программы и, как следствие, на

Таблица 2. Взаимосвязь некоторых металлургических факторов и стойкости рабочего слоя футеровки сталеразливочного ковша

| Этап испытаний | Среднее время пребывания металла в сталеразливочном ковше, мин | Оборачиваемость сталеразливочного ковша, плавки/сут | Средняя интенсивность обработки плавки аргоном, $\text{дм}^3/\text{мин}$ | Средний расход порошковой проволоки (FeCa), м/т | Средняя стойкость рабочего слоя футеровки, плавки |
|----------------|----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| 1-й            | 142,5                                                          | 5,08                                                | 146,67                                                                   | 3,22                                            | 79,75                                             |
| 2-й            | 142,0                                                          | 5,11                                                | 298,37                                                                   | 2,82                                            | 79,22                                             |
| 3-й            | 133,2                                                          | 6,00                                                | 581,85                                                                   | 2,41                                            | 70,04                                             |
| 4-й            | 130,4                                                          | 6,03                                                | 488,33                                                                   | 2,11                                            | 74,85                                             |

снижение времени пребывания плавки в сталеразливочном ковше за счет интенсификации обработки плавки аргоном. Используется тип футеровки 1 без антиоксиданта в огнеупорах;

4-й этап — использование футеровки типа 2 при сохранении металлургических параметров эксплуатации 3-го этапа, но с введением в огнеупоры антиоксиданта.

Из полученных данных следует, что при снижении расхода порошковой проволоки с наполнителем из FeCa от 3,2 до 2,8 м/т и повышении интенсивности обработки плавки аргоном от 140–160 до 280–300 дм<sup>3</sup>/мин стойкость сохраняется на уровне 80 плавов для футеровки типа 1. После значительной интенсификации продувки для ускорения обработки плавки выявлено, что при использовании футеровки типа 1 происходит опережающий износ рабочего слоя футеровки стен в зоне металла. Причина этого связана с тем, что в процессе продувки плавки аргоном свободный кислород взаимодействует с рабочей поверхностью огнеупора зоны металла, обезуглероживая тем самым диффузионный слой.

На 3-м этапе при увеличении производительной программы на 5 % было сокращено среднее время пребывания металла в сталеразливочном ковше на 6,3 % за счет интенсификации обработки плавки на У КП и повышения скорости разливки на МНЛЗ. Это было достигнуто за счет роста интенсивности обработки плавки аргоном до 500–600 дм<sup>3</sup>/мин (см. табл. 2) и сохранения расхода порошковой проволоки на уровне 2,1–2,4 м/т. Этот фактор негативно сказался на стойкости рабочего слоя футеровки типа 1, что выразилось в ее опережающем износе, локальных сколах, визуальном в их «рваном» характере и снижении средней стойкости до 70 плавов. Футеровка на 56-й плавке показана на рис. 6, а, топография ковша после кампании 67 плавов — на рис. 7, а.

Увеличение интенсивности обработки плавки аргоном до 600 дм<sup>3</sup>/мин при футеровке типа 1 без добавки в огнеупор антиоксиданта приводит к тому, что при эксплуатации футеровки кальций уже не оказывает такого влияния

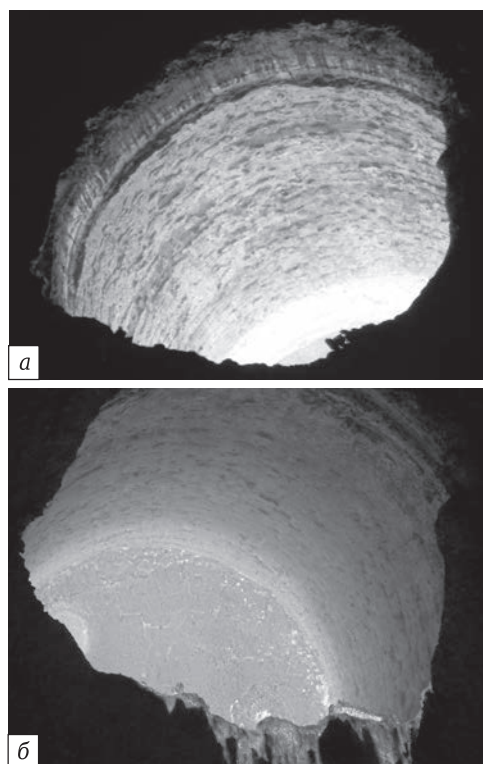


Рис. 6. Рабочий слой футеровки сталеразливочных ковшей по типам 1 (а, на 56-й плавке) и 2 (б, на 58-й плавке)

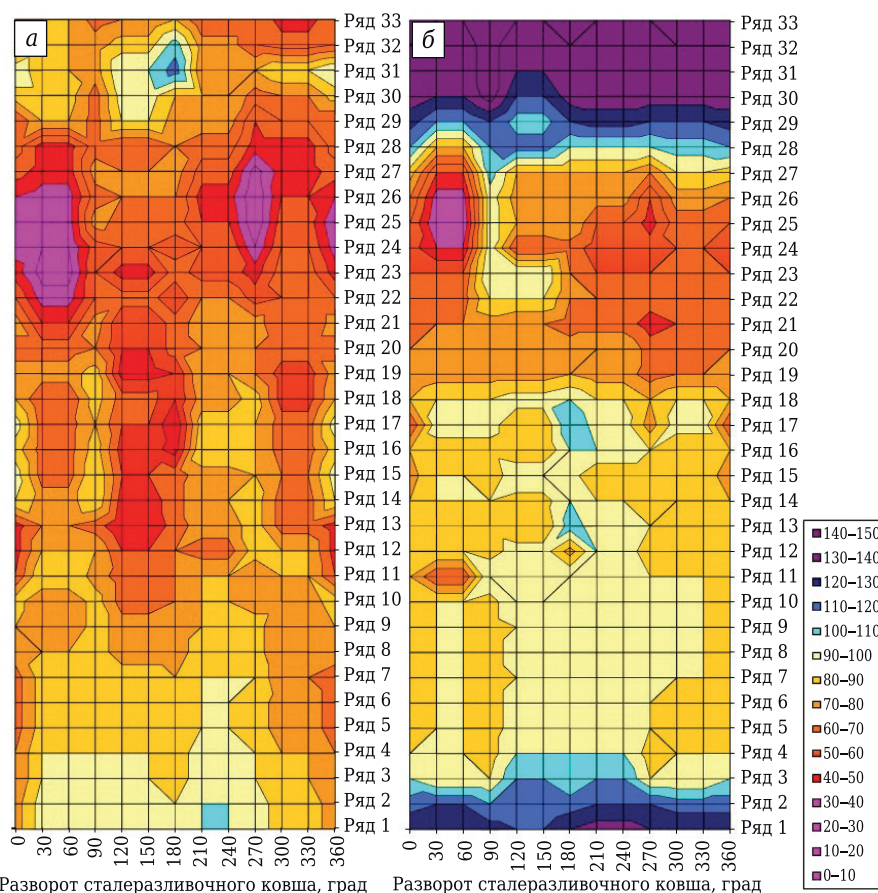
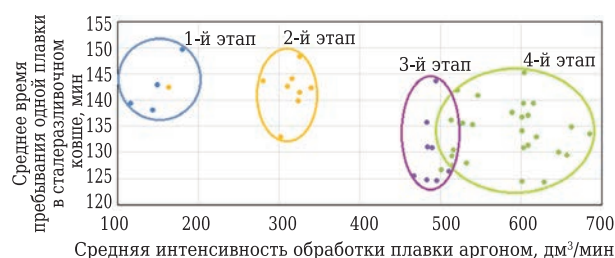


Рис. 7. Топография износа футеровки сталеразливочных ковшей по типам 1 (а, после 67-й плавки) и 2 (б, после 81-й плавки)

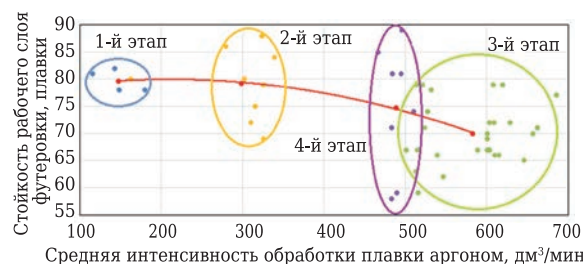


**Рис. 8.** Связь среднего времени пребывания одной плавки в сталеразливочном ковше и средней интенсивности обработки плавки на разных этапах испытаний

на оксиды алюминия и магния в огнеупоре, но из-за отсутствия антиоксиданта в процессе продувки интенсифицируются перемешивание и массоперенос свободного кислорода в стали, в том числе и взаимодействие контактной поверхности огнеупора зоны металла. Это приводит к окислению углерода, создавая в огнеупоре напряжения, обусловленные разницей ТКЛР между слоем огнеупора, содержащим углерод, и обезуглероженным слоем. Это выражается в сколах диффузионного слоя рабочей поверхности огнеупора зоны металла, приводя к опережающему износу изделия.

Для продолжения работы в изменившихся условиях была испытана футеровка типа 2 с антиоксидантом, позволившая в условиях сохранения среднего времени пребывания металла в сталеразливочном ковше на уровне 130–135 мин (рис. 8) и интенсивности обработки плавки аргоном в интервале 500–600 дм³/мин (рис. 9) увеличить среднюю стойкость от 70 до 75 плавков. Футеровка на 58-й плавке показана на рис. 6, б, топография ковша после кампании 81 плавки — на рис. 7, б. При этом антиоксидант Al окисляется до  $Al_2O_3$ , защищая тем самым углерод от окисления, но при значительном избытке растворенного кальция в стали (за счет высокого расхода кальцийсодержащей проволоки — более 2 м/т) он взаимодействует с глиноземистыми включениями, образующимися в диффузионном слое огнеупора, формируя широкий спектр алюминатов кальция. Алюминаты кальция переходят в жидкую фазу и насыщают сталь неметаллическими включениями, приводя к разрушению контактного слоя огнеупора. Поэтому необходима оптимизация расхода кальцийсодержащей проволоки.

Следует отметить, что при увеличении интенсивности обработки плавки аргоном от 150–350 до 460–680 дм³/мин средняя стойкость рабочего слоя ПУ-футеровки снижается от 80 до 70 плавков (см. рис. 9) по полиномиальной зависимости с достаточно высокой степенью корреляции 0,95. Это позволяет выделить оптимальный режим продувки плавки аргоном на уровне 450–480 дм³/мин со снижением удельного расхода порошковой проволоки на 34 % — от 3,2 до



**Рис. 9.** Влияние средней интенсивности обработки плавки аргоном на стойкость рабочего слоя футеровки

2,1 м/т и разработать сбалансированную равностойкую футеровку для данных условий без повышения удельных затрат.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании вышеизложенного можно сделать следующие выводы:

1. Во время эксплуатации рабочего слоя ПУ-футеровки сталеразливочных ковшей толщина обезуглероженного слоя меньше у изделий с более качественным графитом, так как с повышением качества графита от 94 до 97 % толщина обезуглероженного слоя сокращается в 3,3–5,8 раза, а линейное изменение и потери массы снижаются от 3,69 до 1,94 % и от 5,0 до 3,48 % соответственно.

2. Для достижения максимальной стойкости, исходя из оценки термических напряжений в ПУ-футеровке, целесообразно поддерживать ее в стационарном тепловом режиме. Это достигается оборотом сталеразливочного ковша и проведением горячего ремонта [2] шибера и продувочного узлов, а также локальным горячим торкретированием наиболее изнашиваемых участков футеровки.

3. При оценке топографии футеровки сталеразливочных ковшей следует обращать внимание на природу трещин, сколов, которые могут образовываться при разных тепловых режимах ее эксплуатации (нагрева, стационарный и охлаждения).

4. Установлено, что с увеличением интенсивности обработки плавки аргоном от 150–350 до 460–680 дм³/мин средняя стойкость рабочего слоя ПУ-футеровки 160-т сталеразливочных ковшей снижается от 80 до 70 плавков.

## Библиографический список

1. **Коваленко, А. Г.** Влияние металлургических факторов на стойкость рабочей футеровки сталеразливочных ковшей / А. Г. Коваленко, Д. В. Рябый, А. Н. Смирнов [и др.] // Металл и литье Украины. — 2016. — № 11/12 (282/283). — С. 14–17.
2. **Съёмщиков, Н. С.** Разработка футеровки сталеразливочных ковшей (обзор опыта работы) / Н. С. Съёмщиков, А. А. Кондрукевич, К. Н. Бельмаз, Я. А. Минаев // Новые огнеупоры. — 2013. — № 7. — С. 3–8.

3. **Хорошавин, Л. Б.** Магнезиальные огнеупоры / Л. Б. Хорошавин, В. А. Перепелицын, В. А. Кононов. — М. : Интермет Инжиниринг, 2001. — 576 с.
4. **Michael Hampel.** Beitrag zur Eigenschaftsbewertung von feuerfesten Magnesiakohlenstofferzeugnissen : Dissertation / Technische Universität Bergakademie Freiberg. — Freiberg, 2010. — 226 S.
5. **Рябый, Д. В.** Механизм образования локального (дырочного) износа периклазоуглеродистой футеровки сталеразливочного ковша / Д. В. Рябый, А. А. Кондрукевич, С. В. Семирягин // Новые огнеупоры. — 2016. — № 9. — С. 3–6.
6. Wonjin Group Introduction. Презентация компании Wonjin Refractories, версия 45, 2009 г.
7. **Кащеев, И. Д.** Оксидноуглеродистые огнеупоры / И. Д. Кащеев. — М. : Интермет Инжиниринг, 2000. — 265 с.
8. **Очагова, И. Г.** Влияние антиоксидантов на свойства периклазоуглеродистых огнеупорных изделий / И. Г. Очагова // Новости черной металлургии за рубежом. — 1997. — № 2. — С. 146–152.
9. **Стариков, В. С.** Огнеупоры и футеровки в ковшевой металлургии / В. С. Стариков, М. В. Темлянцева, В. В. Стариков. — М. : МИСиС, 2003. — 328 с. ■

Получено 12.05.17

© А. А. Кондрукевич, Д. В. Рябый, 2017 г.

## НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

## VIII Научно-практическая конференция «Актуальные проблемы огнеупорного производства»



Ассоциация производителей и потребителей огнеупоров «Санкт-Петербургский научно-технический центр» приглашает Вас принять участие в ежегодной VIII Научно-практической конференции «Актуальные проблемы производства огнеупоров», которая состоится 26–27 октября 2017 г. в Санкт-Петербурге.

На конференции традиционно представлены несколько блоков докладов, представляющих практический интерес:

- метрологическое обеспечение производства и деятельности лабораторий, а также других вопросах по этой тематике (докладчики – метрологи, специалисты ведущих профильных организаций);
- современные разработки в области огнеупоров (докладчики – представители научных организаций);
- стандартизация и информационное обеспечение в области огнеупоров (докладчики – разработчики стандартов, представители ТК 009 «Огнеупоры» и организации распространители НД);
- обучение специалистов, повышение квалификации (докладчики – представители Санкт-Петербургского государственного технологического института);
- технологическое и лабораторное оборудование (докладчики – предприятия-изготовители оборудования и представители компаний-поставщиков).

Отдельный блок докладов посвящен проблемам, связанным с производством огнеупоров и оценкой их качества у изготовителя и потребителя. Докладчиками в этом блоке являются представители огнеупорных и металлургических предприятий, при этом в рамках конференции создаются благоприятные условия для дискуссий и налаживания взаимопонимания между сторонами.

Просим рассмотреть возможность участия в конференции представителей Вашего предприятия. Сведения об Ассоциации Вы можете получить на сайте [www.ogneupor-spb.ru](http://www.ogneupor-spb.ru)

К. т. н. **В. В. Словицкий, А. В. Гуляева** (✉)ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет»,  
г. Екатеринбург, Россия

УДК 666.76:669.1.043.1

**СОЗДАНИЕ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ ПЕРСПЕКТИВНЫХ  
ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ И КОНСТРУКЦИЙ  
КЛАДКИ ДЛЯ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ АГРЕГАТОВ**

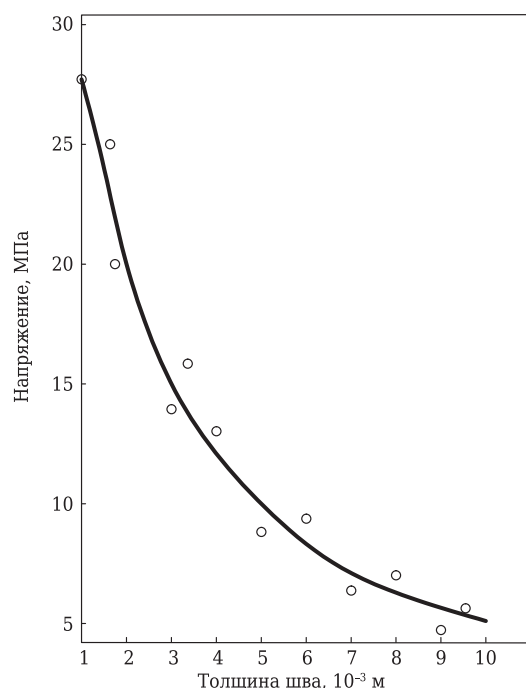
Изучены причины малой стойкости футерной зоны конвертеров и реакционной зоны вращающихся печей, разработаны способы пропитки стандартных огнеупоров различными связками, а также эффективные огнеупорные массы, клеи, торкрет-массы и конструкции кладок. Предложена конструкция торкрет-установки. Испытание и внедрение вышеприведенных мероприятий позволили увеличить стойкость футеровки конвертеров и вращающихся печей в 1,5–2,0 раза на предприятиях цветной металлургии, снизить количество ремонтов и потери цветных металлов.

**Ключевые слова:** огнеупорные изделия, футеровка, кладочные растворы, шлакоустойчивость, «элемент кладки», пропитка огнеупоров фосфатными связками и штейном, теплопроводные огнеупорные массы, высокотемпературный клей, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), торкрет-масса.

**Р**асход отечественных огнеупоров на 1 т стали в целом по стране остается достаточно высоким и примерно в 4 раза превышает уровень расхода огнеупоров, закупаемых в промышленно развитых странах. В настоящее время разрабатываемые для металлургии отечественные огнеупорные материалы уступают по стойкости в среднем в 1,5–2,0 раза лучшим импортным образцам [1]. Необходимо разработать эффективные огнеупорные материалы, используя новые методы определения их свойств во время эксплуатации.

Основное предназначение кладочного раствора — предохранение футеровки или металлического корпуса печи от химического и температурного воздействия реагентов плавки. Применение кладочных растворов обеспечивает:

- снятие термических напряжений в кладке во время эксплуатации агрегата, которые превышают прочность огнеупорных изделий (рис. 1) [2];
- препятствие проникновению реагентов плавки в швы футеровки, что сокращает поверхность контакта огнеупор – расплав в 8–12 раз, исключает попадание расплава на кожу агрегата, т. е. создание аварийной ситуации, что особенно важно при переработке материалов с низкой вязкостью, содержащих цинк, свинец, сурьму, германий и т. д.;
- образование монолита корпуса, окатов футеровки и огнеупорных изделий, что резко



**Рис. 1.** Зависимость величины температурных напряжений, возникающих в огнеупорной кладке, от толщины связующих швов

уменьшает возможность выпадения отдельных элементов кладки, приводящих к разрушению больших участков футеровки;

- возможность охлаждать систему кладка – раствор и нагревать с большей скоростью (в 2–3 раза) без потери механической прочности футеровки (рис. 2), что особенно важно в агрегатах периодического действия (горизонтальные конвертеры, вращающиеся печи, ковши);
- уменьшение выбросов газов из агрегатов через кладку, когда печь работает под давлени-



А. В. Гуляева

E-mail: a.gulyaeva2012@yandex.ru

ем, и препятствие разбавлению газов, идущих на производство различных кислот.

В настоящее время футеровка агрегатов цветной металлургии производится до 80 % без применения растворов и защитных покрытий, что приводит к большому количеству ремонтов, расходу дорогостоящих огнеупорных изделий, уменьшению коэффициента загрузки агрегата, нарушению экологии предприятия, аварийным ситуациям. Применяемые кладочные растворы, такие как шамотный мертель, магнезиальный мертель на жидком стекле, имеют ограниченную номенклатуру и физико-химические свойства, не отвечающие условиям службы футеровки агрегатов цветной металлургии. Основная сложность заключалась в разработке оптимальных составов и отсутствии достоверных критериальных методов исследования этого вида огнеупорных материалов. Поэтому авторами настоящей статьи была разработана методика для определения шлакоустойчивости огнеупорных масс и кладочных растворов.

Шлакоустойчивость огнеупорных масс, используемых в качестве кладочных растворов, определяли следующим образом: огнеупорный камень разделяли на две равные части, в центре одной из них просверливали отверстия диаметром  $35 \cdot 10^{-3}$  –  $50 \cdot 10^{-3}$  м. Обе части камня своими ложковыми поверхностями соединяли между собой с помощью исследуемого раствора конкретного состава. В сквозное отверстие одной из половин камня засыпали навеску шлака, который является определяющим для данного процесса плавки. Такой «элемент кладки» загружали в печь и нагревали до 1300–1500 °С. О степени шлакоустойчивости исследуемой массы судили по отношению диаметра отверстий к диаметру шлакового пятна, которое фиксируется после разделения сопрягающихся частей камня по окончании эксперимента. Примеры оценки шлакоустойчивости огнеупорного рас-



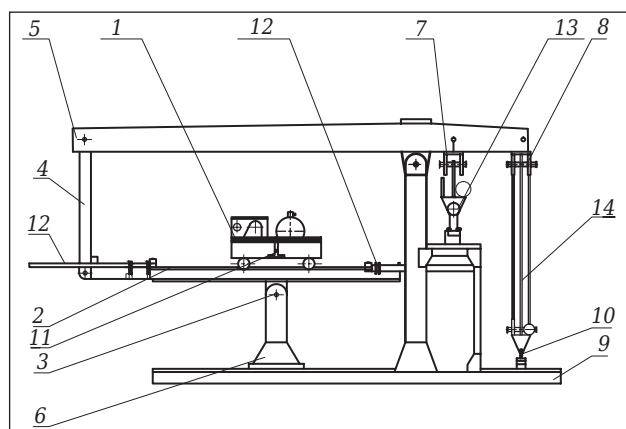
**Рис. 2.** Нарушение сплошности структуры хромомagneзитовых огнеупоров в зависимости от скорости их нагрева и толщины защитного слоя

твора по диаметру шлакового пятна приведены в табл. 1. Наиболее стойким раствором по отношению к медному конвертерному шлаку является состав 7 (см. табл. 1) с плавленным периклазохромитовым заполнителем на ортофосфорной кислоте. Предлагаемая методика оценки шлакоустойчивости связующих швов позволила сформулировать основные требования, предъявляемые к огнеупорным массам, и разработать несколько видов огнеупорных составов.

Часто в процессе эксплуатации огнеупорные изделия или элементы кладки раствор – огнеупорные изделия подвергаются воздействию многократно повторяющихся нагрузок, как механических, так и термических, возникающих в периодической работе агрегата. Исследования механических свойств огнеупорных изделий подразделялись на два этапа. При исследовании влияния вибрации на механические свойства огнеупорной кладки, т. е. когда изменения знака воздействующей нагрузки осуществлялось в течение долей секунды, использовали стандартное оборудование — пульсаторы. Периодические воздействия механических усилий на огнеупорную кладку во многих металлургических агрегатах значительно отличаются от условий проведения экспериментов на пульсаторах. В этой связи необходима информация получали на установке, позволяющей в широких пределах изменять уровень и период воздействующих усилий (рис. 3).

**Таблица 1. Оценка шлакоустойчивости огнеупорных растворов**

| Номер состава | Состав огнеупорного раствора                         |                       | Шлакоустойчивость огнеупорной массы после обжига при температуре, °С |      |      |      |
|---------------|------------------------------------------------------|-----------------------|----------------------------------------------------------------------|------|------|------|
|               | огнеупорный заполнитель                              | связка                | 1100                                                                 | 1200 | 1300 | 1400 |
| 1             | Хромомagneзитовый порошок                            | –                     | 34                                                                   | 39   | 52   | 78   |
| 2             | »                                                    | Жидкое стекло         | 28                                                                   | 31   | 34   | 42   |
| 3             | »                                                    | Ортофосфорная кислота | 26                                                                   | 30   | 33   | 40   |
| 4             | »                                                    | Мазут                 | 30                                                                   | 34   | 42   | 66   |
| 5             | Периклазохромитовый порошок из плавленных материалов | –                     | 30                                                                   | 37   | 48   | 72   |
| 6             | То же                                                | Жидкое стекло         | 28                                                                   | 31   | 35   | 42   |
| 7             | »                                                    | Ортофосфорная кислота | 30                                                                   | 30   | 34   | 41   |
| 8             | »                                                    | Мазут                 | 31                                                                   | 34   | 43   | 66   |



**Рис. 3.** Установка для определения прочности огнеупорных материалов при воздействии многократно повторяющейся знакопеременной нагрузки: 13 — образец из бетона; 14 — образец из огнеупорных изделий с раствором; остальные обозначения — в тексте

Система нагружения представляет собой тележку 1 (см. рис. 3), состоящую из двигателя, редуктора и сменных нагрузочных плит. Перемещение тележки 1 осуществляется по направляющей раме 2, связанной через шарнир 3 со стойкой 4, установленной на жесткой раме 5. Направляющая рама 2 посредством тяги 6 и рычага 7 приводит в действие узлы захвата 8 и 9, предназначенные для коротких и длинных образцов. Для ликвидации перекосов при нагружении узлы захвата 8 и 9 снабжены шарниром 10. Уровень нагрузки, который определяется перемещением тележки 1 по направляющей раме 2, устанавливается с помощью выдвигного микровыключателя 11 и передвижного ограничителя 12. Такая система позволяет задавать программу работы реверсивного двигателя в широких пределах.

При исследовании механических свойств футеровки «элемент кладки» состоял из пяти чередующихся образцов огнеупора размерами  $(120 \times 60 \times 20) \cdot 10^{-3}$  м с прослойкой связующего раствора толщиной  $2 \cdot 10^{-3}$  м. Действие механических и температурных напряжений на огнеупорные изделия сопровождается нарушением их структуры и, как следствие, снижением механической прочности и шлакоустойчивости. Степень нарушения первоначальной сплошности определяли с помощью неразрушающего метода контроля с использованием ультразвукового прибора УКБ-1М. Сущность метода заключается в том, что чем плотнее и однороднее среда, тем выше скорость прохождения ультразвука. Отношение скорости прохождения ультразвука в изделиях до испытания и после приложения ультразвука, т. е. после образования микротрещин, выражалось через коэффициент сплошности (см. рис. 2). Применение данной методики позволяет рассматривать нарушение структуры «элемента кладки» по всему сечению, анализировать и

подбирать толщину растворного шва, скорость нагрева для конкретного вида раствора, огнеупорного изделия.

Использование вышеприведенных способов оценки эффективности кладочных растворов и защитных покрытий дополнительно к традиционным способам позволило разработать ряд оптимальных составов для растворов, огнеупорных масс, торкрет-покрытий, защитных обмазок применительно к каждой группе тепловых агрегатов с учетом конкретных условий службы футеровки [3, 4]. Причем исходными материалами для таких составов могут служить техногенные отходы абразивного производства, черной металлургии, стекольной промышленности, промышленности строительных материалов с достижением при этом высоких физико-механических свойств огнеупорных материалов. Поэтому стоимость защитных обмазок колеблется от 500 до 1500 руб./т. Если учитывать, что расход кладочного раствора составляет 5–6 % объема кладки, то затраты на усовершенствование футеровки минимальны при их большой эффективности. Разработанные огнеупорные материалы имели следующие физико-механические свойства: пористость 18–25 %, кажущуюся плотность 2,7–3,3 г/см<sup>3</sup>, рабочую температуру 1300–1500 °С, предел прочности при сжатии 35–50 МПа/м<sup>2</sup>. Применение растворов, мертелей и клеев позволит продлить срок эксплуатации тепловых агрегатов на 25–30 %, сократить количество текущих и капитальных ремонтов футеровки агрегатов и получить тем самым ощутимый экономический эффект.

Авторами разработан ряд приемов улучшения качества отечественных изделий путем их пропитки фосфатными связками, медно-никелевыми штейнами, а также защиты футеровки современными кладочными растворами, теплопроводящими засыпками, применением горячих ремонтов путем факельного торкретирования торкрет-массами нового поколения, применения СВС-материалов, а также создания комбинированных схем кладки из огнеупорных изделий с различными физико-механическими свойствами. Проведение этих мероприятий при сравнительно малых объемах и материальных затратах позволяет повысить стойкость футеровки в 1,5–2,0 раза, т. е. сократить затраты на текущие и капитальные ремонты, увеличить выпуск продукции, уменьшить потери дорогостоящих материалов (медь, никель, цинк, свинец).

В горизонтальных конвертерах цветной металлургии широко применяются стойкие магнезиальные огнеупоры. Однако магнезиальный огнеупор склонен к гидратации при контакте как с влагой воздуха, так и с водой при аварийных прорывах кессонов и обладает малой термостойкостью (2–3 теплосмены 1300 °С – вода) (рис. 4) [3]. Авторами настоящей статьи проведены ис-

следования по улучшению этих свойств путем пропитки стандартных магниезиальных изделий (ПХСО) фосфатными связками — алюмохром-фосфатной АХФС, ортофосфорной кислотой, алюмофосфатной АФС (рис. 5). Оптимальной связкой можно считать АХФС, уменьшающую пористость огнеупора до 3,5 %, увеличивающую  $\sigma_{сж}$  на 30 % и термостойкость огнеупора, пропитанного АХФС, в 3,84 раза — до 8–9 теплосмен (табл. 2). Пропитанные АХФС изделия были установлены в надфурменной зоне конвертера на Кировоградском медеплавильном комбинате, продолжительность кампании при этом увеличилась до 20 %. Пропитанные АХФС огнеупоры целесообразно применять в фурменной зоне медных и никелевых конвертеров, в штейновом поясе РТП, в шпуровых узлах электропечей. Технология пропитки огнеупора включает помещение огнеупора в АХФС на 0,5 ч и прокаливание при 850–900 °С. АХФС производится на опытном заводе УНИХИМа (г. Екатеринбург) или на хром-пиковом заводе (г. Ревда).

Перспективна также пропитка огнеупоров магниезиального состава медным или никелевым штейном для повышения стойкости кладки. Установлено, что пропитанная шлакоштейновым расплавом рабочая и наименее измененная зоны огнеупоров имеют различные физико-механические и термофизические свойства, что приводит к напряжениям на границе этих зон и уменьшает срок службы футеровки. Это обуславливает необходимость принудительного подогрева футеровки конвертеров во время вынужденных простоев до температур 800–900 °С. Для ликвидации зональности огнеупоров в процессе эксплуатации была разработана технология пропитки магниезиальных огнеупоров никелевыми и медными штейнами и определены физико-механические и термофизические свойства пропитанных изделий в лабораторных условиях. Установлено, что пропитанные штейном магниезиальные изделия по сравнению с исходными обладают улучшенными физико-механическими и термофизическими свойствами. Разработана и испытана технология пропитки стандартных желобковых изделий магниезиального состава в промышленных условиях Уфалейского никелевого комбината. Испытания показали, что магниезиальные изделия пропитываются по всему сечению, больших подтеков штейна нет, после пропитки и отжига нарушений структуры изделий не наблюдалось.

Авторами настоящей статьи были разработаны высокостойкие набивные массы и растворы [4–6], а также конструкция кладки для защиты фурменного пояса, предусматривающая выдвижение надфурменной и подфурменной зон на 60 мм путем замены надфурменного и подфурменного кирпича длиной 460 мм на кирпич длиной 520 мм, что обеспечивает хорошее

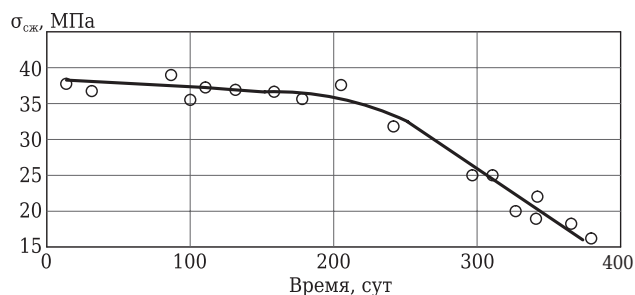


Рис. 4. Зависимость предела прочности при сжатии  $\sigma_{сж}$  магниезиального огнеупора от продолжительности контакта огнеупоров с влагой воздуха

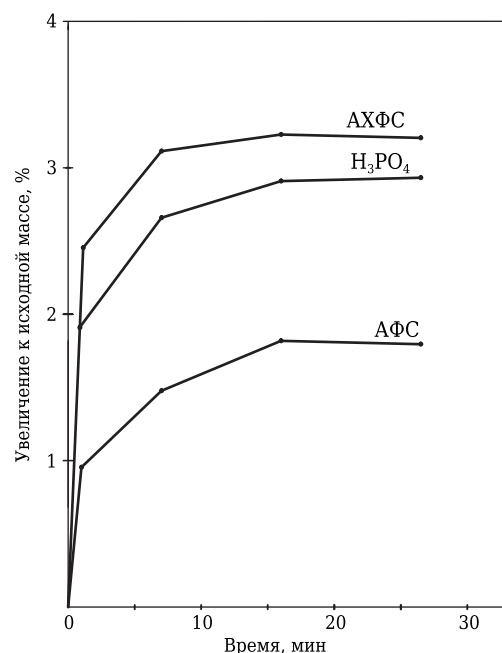
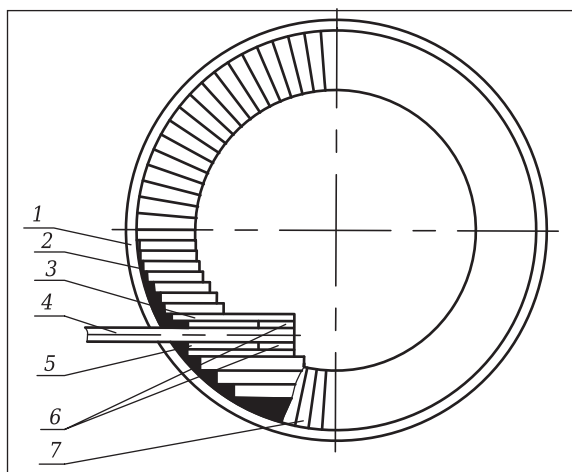


Рис. 5. Кинетика пропитки магниезиальных огнеупоров фосфатами

Таблица 2. Термостойкость огнеупора магниезиального состава

| Образец огнеупора | Количество теплосмен до разрушения образца |                   | Примечание                                                            |
|-------------------|--------------------------------------------|-------------------|-----------------------------------------------------------------------|
|                   | исходного                                  | пропитанного АХФС |                                                                       |
| ПСХО-1            | 2                                          | 10                | Термостойкость образцов, пропитанных АХФС, выше в 8,7:2,5 = 3,48 раза |
| ПСХО-2            | 3                                          | 9                 |                                                                       |
| ПСХО-3            | 3                                          | 7                 |                                                                       |
| ПСХО-4            | 2                                          | 9                 |                                                                       |

крепление защитной огнеупорной массы любого состава (рис. 6). Для защиты фурменного пояса медно-никелевых конвертеров была разработана огнеупорная масса с использованием отходов гранита следующего состава, мас. %:  $SiO_2$  57–65,  $Na_2O$  4–10,  $MgO$  0,5–15,0,  $Al_2O_3$  13–15,  $K_2O$  1,5–3,0,  $CaO$  1,5–3,0,  $FeO$  1,0–2,0. В качестве связующей добавки применено жидкое стекло при следующем соотношении компонентов, мас. %: магниезиальный материал 65–70, углеродсодержащий материал 20–30, отходы гранитного производства



**Рис. 6.** Футеровка фурменного пояса горизонтальных конвертеров с защитой от термоударов: 1 — металлический корпус; 2 — теплопроводящая засыпка; 3 — надфурменные и подфурменные огнеупоры; 4 — фурменная трубка; 5 — огнеупорные изделия; 6 — специальная набивная масса; 7 — основная кладка

4,5–10, жидкое стекло (сверх 100 %) 4–10. Совместная добавка в огнеупорную массу отходов гранитного производства и жидкого стекла приводит к формированию защитного слоя вокруг зерен углеродсодержащего материала.

Одним из направлений увеличения стойкости футеровки явилась разработка составов теплопроводных набивных масс, которые отводят излишнее тепло из кладки, уменьшают перегрев огнеупора, повышают градиент температур по сечению футеровки, уменьшают тем самым зону пропитки огнеупора реагентами плавки, что ведет к снижению образования сколов при периодической работе тепловых агрегатов. Для повышения теплопроводности в массу на основе хромитопериклазового порошка вводили чугунный порошок фракции мельче 5 мм с жидким стеклом при следующем соотношении компонентов, %: хромитопериклазовый порошок 18–37, чугунный порошок 56–75, жидкое стекло 6–8 [7]. Конструкция футеровки фурменного пояса (см. рис. 6) с применением таких огнеупорных масс и конструкций испытана и внедрена на Медногорском медно-серном комбинате в 80-т конвертерах с повышением стойкости кладки в 1,5 раза, на Кировоградском медеплавильном комбинате в 40-т конвертерах, на Усть-Каменогорском свинцово-цинковом комбинате в 12-т конвертерах с повышением стойкости кладки в 1,3–1,4 раза, на Алавердинском металлургическом комбинате в 40-т конвертерах с повышением стойкости кладки в 1,4 раза [8].

Для футеровки вращающихся печей был разработан огнеупорный клей, который представляет собой комплект сухой смеси и жидкого связующего. Клей предназначен для склеивания кладки футеровки высокотемпературных тепловых агрегатов черной и цветной металлургии, состоящей из огнеупорных изделий

алюмосиликатного и магнезиального составов. Максимальная температура службы огнеупорного клея 1800 °С. Физико-механические показатели клея: огнеупорность не ниже 1770 °С, термостойкость не менее 24 воздушных тепло-смен, предел прочности при сдвиге не менее 6,5 МПа, растекаемость не менее 70–90 мм, осадка конуса не менее 11 см, линейная усадка менее 1 %, кажущаяся плотность не менее 2,2 г/см<sup>3</sup>, открытая пористость не более 27 %, предел прочности при сжатии не менее 35 МПа. Огнеупорный клей отличается от стандартного тщательно подобранными вещественным и фракционным составами, что обеспечивает ему более высокие физико-механические и химические свойства и малый расход при кладке футеровки (5–6 % на 1 м<sup>3</sup> кладки с промазкой горизонтальных и вертикальных швов кладки) [9]. Клей испытан и внедрен в футеровке вращающихся печей Челябинского электроцинкового завода, Усть-Каменогорского свинцово-цинкового и Лениногорского комбинатов. Размеры печей 5×70 и 3,6×50 м, кампания печей при применении клея удлинилась на 25–30 %.

На принципах СВС-технологии авторами настоящей статьи разработаны составы и способы получения кладочных растворов, бетонов, набивных масс и торкрет-масс для факельного торкретирования. При температуре рабочей поверхности футеровки при разогреве агрегата 800–900 °С начинается процесс спекания кладочного раствора с образованием обожженного керамического шва с линейной скоростью 2–3 мм/с [8]. Керамический шов получается от рабочей поверхности до кожуха печи, при этом футеровка сваривается в монолит. Синтезированные материалы имеют огнеупорность 1850–2100 °С, предел прочности при сжатии до 85 МПа, плотность 2,5–3,2 кг/см<sup>3</sup>, ТКЛР 5–13 °С<sup>-1</sup>. Кладочные швы, произведенные по СВС-технологии, обладают высокими термостойкостью, шлакоустойчивостью, абразивостойкостью и хорошими теплоизоляционными свойствами [10, 11]. СВС-материалы в качестве кладочных швов успешно прошли испытания на Карагандинском металлургическом, Усть-Каменогорском свинцово-цинковом, Ачинском глиноземном комбинатах и в ПО «Караганда цемент».

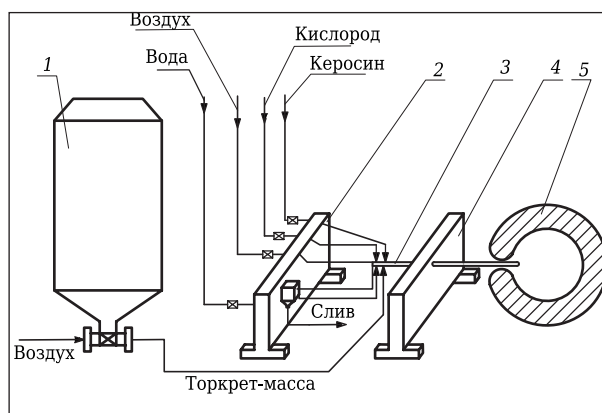
Долговечность футеровки вращающихся печей часто достигается периодическим нанесением на охлажденную поверхность кладки различных огнеупорных защитных покрытий в виде торкрет-масс. Традиционным способом является ремонт методом полусухого торкретирования. Недостатками этого метода являются большой отскок торкрет-массы (до 50 %) ввиду слабой адгезии, отсутствие спекания между торкрет-массой и футеровкой, присутствие в массе воды, что вызывает эрозию и коррозию кладки, а также делает невозможным применение тор-

кретирования при горячем ремонте кладки при 800–900 °С. Перспективным и высокоэффективным является ремонт футеровки вращающихся печей методом факельного торкретирования, при котором торкрет-масса расплавляется в факеле с температурой 1800–2100 °С при нанесении на ремонтируемые участки футеровки с температурой рабочего оката 900–1200 °С. Схема установки факельного торкретирования показана на рис. 7.

Таким образом, целесообразно создать ряд участков по производству предлагаемых огнеупорных материалов и торкрет-установок для проведения горячих ремонтов. Для этого следует определиться с необходимым объемом огнеупорных материалов. Их объем занимает 5–6 % общего объема кладки, стоимость сравнительно низкая, а стойкость футеровки увеличивается в 1,5–2,0 раза.

#### Библиографический список

1. **Владимиров, В. С.** Технологические приемы повышения эффективности футеровок тепловых агрегатов в металлургии / В. С. Владимиров, М. А. Илюхин // Ко всей стране. — 2003. — Март, № 5 (366). — С. 5–7.
2. **Словиковский, В. В.** Экспресс-методы определения свойств огнеупорных материалов во время их эксплуатации / В. В. Словиковский, О. А. Коняева, В. П. Плещев // Цветные металлы. — 2010. — № 12. — С. 29–31.
3. **Словиковский, В. В.** Технологические свойства магнезиальных огнеупоров / В. В. Словиковский, В. В. Чунаев, О. Д. Демина // Цветная металлургия. — 1984. — № 9. — С. 71–73.
4. **Словиковский, В. В.** Физико-механические процессы, вызывающие термонапряжения в футеровке фурменного пояса, и способы их снижения в конвертерах цветной металлургии / В. В. Словиковский // Цветные металлы. — 2011. — № 12. — С. 32–34.
5. **А. с. 1349422 СССР.** Футеровка фурменного пояса горизонтального конвертера / В. В. Словиковский, В. В. Гомоюнов, А. А. Козубенко, В. С. Максимов. — № 3946181/22-02 ; заявл. 21.08.85 ; опубл. 1987, Бюл. № 40.
6. **А. с. 1584319 СССР.** Огнеупорная масса / В. В. Словиковский, В. В. Чунаев, А. А. Козубенко, Б. Ф. Малков, А. М. Халемский. — № 4036277/29033(038734) ; заявл. 14.03.86 ; опубл. 1990, Бюл. № 29.
7. **Словиковский, В. В.** Способы оценки эффективных растворов и защитных покрытий для кладки футеровки тепловых агрегатов / В. В. Словиковский // Новые огнеупоры. — 2009. — № 7. — С. 34–36.
8. **Slovikovskii, V. V.** Methods for evaluating effective mortars and protective coatings for laying a heating unit lining / V. V. Slovikovskii // Refractories



**Рис. 7.** Схема полупромышленной торкрет-установки: 1 — бункер-питатель торкрет-массы; 2 — узел управления; 3 — торкрет-фурма; 4 — защитный экран; 5 — конвертер

and Industrial Ceramics. — 2009. — Vol. 50, № 4. — P. 273–275.

8. **А. с. 1087494 СССР.** Способ изготовления магнезиальных изделий / В. В. Чунаев, В. В. Словиковский, С. И. Нагорных, И. П. Сидоров, А. А. Козубенко. — № 3473876/29-33 ; заявл. 19.07.82 ; опубл. 23.04.84, Бюл. № 15.

9. **Словиковский, В. В.** Применение огнеупорного клея и растворов для футеровки тепловых агрегатов цветной металлургии : сб. трудов научно-технической конференции «Совершенствование гидродинамики газовых потоков промышленных печей с интенсификацией тепловых и технологических процессов и улучшение экологической обстановки в районах размещения металлургических предприятий» / В. В. Словиковский, Ю. И. Рожин, В. И. Ерошкина, А. Н. Мальшева. — Свердловск : Свердловское областное управление союза НИО СССР, 1990. — С. 60, 61.

10. **Пат. 2001035 Российская Федерация.** Огнеупорная масса для приготовления огнеупорных изделий / Чистополова Н. Н., Лялин В. К., Гладышева М. С., Игошев А. В., Словиковский В. В. ; опубл. 15.10.93.

11. **Словиковский, В. В.** Эффективное применение СВС-материалов в футеровках тепловых агрегатов цветной металлургии / В. В. Словиковский, А. В. Гуляева // Новые огнеупоры. — 2012. — № 2. — С. 4–7.

**Slovikovskii, V. V.** Effective application of SHS-materials in the thermal vessels' linings in nonferrous metal industry / V. V. Slovikovskii, A. V. Gulyaeva // Refractories and Industrial Ceramics. — 2012. — Vol. 53, № 1. — P. 1–3. ■

Получено 18.03.17

© В. В. Словиковский, А. В. Гуляева, 2017 г.

Д. э. н. **В. М. Рытвин**<sup>1</sup>, д. г.-м. н. **В. А. Перепелицын**<sup>2</sup> (✉),  
к. т. н. **А. А. Пономаренко**<sup>2</sup>, **С. И. Гильварг**<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ОАО «УК «РосСпецСплав-Группа МидЮрал», г. Екатеринбург, Россия

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

УДК 669.168.002.33:666.76.001.8

## ТИТАНОГЛИНОЗЕМИСТЫЙ ШЛАК — ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОЕ ТЕХНОГЕННОЕ СЫРЬЕ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТОГО СОСТАВА. Часть 2. Применение шлака ферротитана для производства огнеупоров в металлургии и других отраслях промышленности\*<sup>1</sup>

Дан обзор научно-исследовательских работ, проведенных с использованием титаноглиноземистого шлака начиная с 40-х годов прошлого столетия. Показано, что применение титаноглиноземистого шлака в качестве спекающей добавки позволяет улучшить функциональные свойства огнеупоров разного состава, магнезитового (периклазового) порошка, некоторых видов огнеупорного бетона. Шлак служит вторичным сырьем для получения  $TiO_2$ , а также успешно используется при производстве кислотоупоров.

**Ключевые слова:** титаноглиноземистый шлак, магнезитовые (периклазовые) изделия, шпинельпериклазовые огнеупоры, алюмосиликатные огнеупоры, футеровка горна доменных печей, хромитопериклазовые бетоны, кислотоупоры.

**Ш**ирокий ассортимент неорганических материалов, применяемых в настоящее время при производстве огнеупоров (более 200 наименований), условно можно разделить на 2 группы:

1 — заполнители (зернистая составляющая) и тонкомолотая часть (матрица), являющиеся огнеупорной основой неформованных огнеупорных смесей и (или) огнеупорных изделий; на их долю приходится, как правило, более 90 % массы, или объема товарной огнеупорной продукции;

2 — функциональные добавки, к числу которых относятся связующие (цементы), спекающие, минерализующие, ингибирующие вещества, антисмачиватели (гидро- и расплавофобизаторы), антиоксиданты и вещества комплексного действия. Среди материалов группы 2 наибольший практический интерес представляют функциональные добавки комплексного действия.

Ряд разновидностей алюминотермических шлаков обладают такой совокупностью физико-химических свойств, что позволяет их отнести как к заполнителям, так и к доступным и дешевым

функциональным добавкам комплексного действия. Огнеупорность ферротитановых (титаноглиноземистых) шлаков колеблется в пределах 1600–1700 °С, температура начала деформации под нагрузкой в пределах 1400–1450 °С. Эти показатели несколько ниже аналогичных для шлаков металлического хрома (хромоглиноземистых). Однако в отличие от последних титаноглиноземистые шлаки содержат до 25 мас. % оксидов титана, являющихся наиболее эффективным интенсификатором твердофазного синтеза, спекания, уплотнения и упрочнения огнеупоров и керамики. Даже введение в шихту всего 1–3 мас. %  $TiO_2$  позволяет уменьшить пористость спека в 1,3–1,8 раза, повысить его механическую прочность, снизить температуру и длительность высокотемпературного обжига периклазовых, корундовых, шпинельных, муллитовых и других огнеупоров. В связи с исключительным спекающим и рекристаллизующим воздействием оксидов титана имеется возможность значительного снижения себестоимости производства огнеупорных и керамических изделий за счет сокращения удельных расходов энергоресурсов и увеличения производительности обжиговых тепловых агрегатов.

### СИНТЕЗ И СПЕКАНИЕ ШПИНЕЛИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТИТАНОГЛИНОЗЕМИСТОГО ШЛАКА

Впервые в СССР в 40-х годах прошлого столетия в УкрНИИО был выполнен большой объем научно-исследовательских работ по изучению

\*<sup>1</sup> Окончание. Часть 1 опубликована в журнале «Новые огнеупоры» № 3 за 2017 год.



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

влияния добавки различных соединений на спекание и рекристаллизацию периклаза и шпинели состава  $MgAl_2O_4$ – $Mg_2TiO_4$  [1]. При введении добавки  $TiO_2$  в периклаз и шихту шпинельного брикета наблюдались повышение скорости рекристаллизации шпинели и улучшение спекания (табл. 1).

Из табл. 1 следует, что с увеличением содержания добавки  $TiO_2$  в шихте более 10 % спекаемость брикета все еще улучшается, тогда как размер зерен шпинелида уменьшается. Микроскопические исследования показали, однако, в этом случае присутствие жидкой фазы уже при обжиге, вследствие чего получилось нарушение симбатного хода спекаемости роста зерен шпинелида. Существенно, что добавка ильменита ( $FeTiO_3$ ) оказалась также весьма эффективной.

В 1944 г. А. С. Бережной [2] обратил внимание технологов на то, что «весьма подходящим материалом для изготовления шпинелидов» является получающийся в довольно больших количествах титаноглиноземистый шлак Ключевского завода ферросплавов (КЗФ). Этот шлак состоял в то время в основном из корунда (до 70 %) и рутила (~25 %) [1]. Химический состав пробы этого шлака, мас. %:  $SiO_2$  1,06,  $TiO_2$  24,80,  $Al_2O_3$  68,50,  $Fe_2O_3$  1,41,  $CaO$  3,20,  $MgO$  2,68,  $C$  0,14,  $Fe_{мет}$  0,35.

Элементарный расчет показывал, что на базе этого шлака можно было получить твердый раствор, состоящий приблизительно из 75 % шпинели и 25 % ортотитаната магния. Для получения шпинелидного брикета исходили из шихты следующего состава, мас. %: титаноглиноземистый шлак 60, каустический магнезит 40.

После обжига при 1600 °С (в горне) брикет оказался исключительно плотным и прочным. Он состоял преимущественно из однородного шпинелида. После измельчения брикета до размера зерен примерно 2 мм из него изготавливали изделия следующего состава, мас. %: брикет 85, титаноглиноземистый шлак 9, каустический магнезит 6. После обжига в горне при 1600 °С изделия обладали следующими свойствами: линейная усадка 8,5 %, твердость по Моосу 8,5, предел прочности при сжатии 166,7 МПа, кажущаяся плотность 3,14 г/см<sup>3</sup>, истинная пористость 17 %, открытая пористость 10,9 %, огнеупорность 1900 °С, температура деформации под нагрузкой 0,2 МПа: начало размягчения 1570 °С, 4 % дефор-

мации 1600 °С, разрушение выше 1700 °С (при испытании достигнуто не было).

Приведенные свойства изделий из шпинели ( $0,75MgAl_2O_4 + 0,25Mg_2TiO_4$ ) показывают, что твердые растворы этого ряда обладают гораздо более ценными свойствами с точки зрения технологии огнеупоров, чем ряд  $MgAl_2O_4$ – $MgFe_2O_4$ . Слишком большая усадка изделий из титаноглиноземистого шлака и исключительно сильное спекание показывают, что температура обжига их может быть сильно снижена, особенно при изготовлении изделий для службы при температурах порядка 1550–1650 °С. Подобные шпинелидные изделия из титаноглиноземистого шлака должны были бы оказаться весьма подходящими для футеровки печей цементной промышленности, а может быть, и вращающихся печей для обжига магнезита. Для более ответственных изделий из титаноглиноземистого шлака можно рассчитывать уменьшение усадки, отрегулировав надлежащим образом спекание брикета, гранулометрический состав шихты изделий и количество добавки тонкомолотых титаноглиноземистого шлака и каустического магнезита.

Были изучены также магнезитовые (периклазовые) изделия с добавками титаноглиноземистого шлака. Такие изделия отличались повышенными пределом прочности при сжатии (>58,8 МПа) и кажущейся плотностью (2,82 г/см<sup>3</sup> при добавке 10 % шлака в шихту), но температура их деформации под нагрузкой получилась несколько более низкой, чем обычно. Эта добавка могла бы, вероятно, быть использована при изготовлении магнезитовых сталеразливочных стаканов для усиления их спекания [1].

## ТЕХНОЛОГИЯ ПЛОТНЫХ МАГНЕЗИТОВЫХ (ПЕРИКЛАЗОВЫХ) ИЗДЕЛИЙ С ДОБАВКОЙ ФЕРРОТИТАНОВОГО ШЛАКА

Магнезитовые (периклазовые) изделия имеют высокие огнеупорность и шлакоустойчивость к высокоосновным силикатным расплавам. Однако при службе в условиях колебания температуры эти изделия подвержены интенсивному износу сколами в связи с крайне низкой термостойкостью. Вследствие относительно высокого значения ТКЛР периклаза ( $13 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup>) магнезиальные огнеупоры, особенно высокоплотные, имеют, как правило, термостойкость не более одной стандартной теплосмены. Изготовление плотных

Таблица 1. Влияние титаносодержащих добавок на рекристаллизацию шпинели и спекаемость брикета\*

| Шихта | Состав шихты, % |       |                            | Размер зерен шпинели, мкм |              | Показатель преломления шпинелида | Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup> | Пористость, % |
|-------|-----------------|-------|----------------------------|---------------------------|--------------|----------------------------------|----------------------------------------|---------------|
|       | $Al_2O_3$       | $MgO$ | добавка – ее количество, % | средний                   | максимальный |                                  |                                        |               |
| 1     | 70              | 30    | –                          | 10                        | 25           | 1,718                            | 2,91                                   | 19,2          |
| 2     | 68,5            | 29,5  | $TiO_2$ – 2                | 10                        | 25           | –                                | 3,11                                   | 13,5          |
| 3     | 65              | 30    | $TiO_2$ – 5                | 15                        | 25           | 1,730                            | 3,01                                   | 16,7          |
| 4     | 56,3            | 33,7  | $TiO_2$ – 10               | 25                        | 50           | 1,750                            | 3,06                                   | 16,5          |
| 5     | 43              | 37    | $TiO_2$ – 20               | 5                         | 10           | –                                | 3,30                                   | 16,0          |
| 6     | 63              | 27    | $FeTiO_3$ – 10             | 15                        | 25           | 1,760                            | 3,29                                   | 11,5          |

\* Температура обжига 1650 °С.

и одновременно термостойких магнезитовых огнеупоров в крупных промышленных объемах до настоящего времени является сложной технологической проблемой.

В Харьковском институте огнеупоров в 50-х годах прошлого века Е. В. Ивановым и В. М. Цынкиной было установлено, что введение в магнезитовую шихту 5 мас. % титаноглиноземистого шлака не только улучшает спекание, но и, что очень важно, повышает термостойкость огнеупора [3]. При разработке технологии оценивали влияние на свойства огнеупора трех спекающих титаносодержащих добавок: технического диоксида титана, титаножелезистого (ильменитового)

концентрата и титаноглиноземистого шлака КЗФ [2]. Химический состав исходного сырья (металлургический магнезит) и титаносодержащих добавок приведен в табл. 2. Огнеупорность ильменитового концентрата 1520 °С, титаноглиноземистого шлака 1640 °С.

Для изготовления лабораторных образцов был выбран следующий зерновой состав, мас. %: фракции 1–0,5 мм 40, 0,5–0,088 мм 20, мельче 0,088 мм 40. Добавки измельчали до фракции мельче 0,088 мм. Образцы прессовали на гидравлическом прессе под давлением 78,5 МПа и обжигали в криптолово-вой печи при 1500–1600 °С с 2-ч выдержкой. Результаты приведены в табл. 3 и показаны на рис. 1.

Таблица 2. Химический состав исходных материалов

| Материал                    | Химический состав, % |                                |                                |                  |      |       |                  |               | $\Delta m_{\text{прк}}, \%$ |
|-----------------------------|----------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------|-------|------------------|---------------|-----------------------------|
|                             | SiO <sub>2</sub>     | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | CaO  | MgO   | R <sub>2</sub> O | FeO           |                             |
| Металлургический магнезит   | 4,45                 | 1,28                           | 1,64                           | –                | 1,86 | 90,25 | –                | –             | 0,56                        |
| Диоксид титана              | 0,22                 | 0,93                           | 0,11                           | 98,20            | 0,27 | Следы | –                | –             | 0,24                        |
| Титаножелезистый концентрат | 2,72                 | 2,57                           | 36,68                          | 40,72            | 0,46 | 2,98  | 0,36             | 13,30         | –                           |
| Титаноглиноземистый шлак    | 0,68                 | 67,53                          | 2,21                           | 22,60            | 3,33 | 4,54  | 0,48             | 0,42<br>(MnO) | –                           |

Таблица 3. Характеристика экспериментальных образцов после обжига

| Состав шихты, %           |                |                             |                          | Свойства* изделий, обожженных при |                                    |                                  |                                    |                      |                                                  |            |
|---------------------------|----------------|-----------------------------|--------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|----------------------|--------------------------------------------------|------------|
| металлургический магнезит | диоксид титана | титаножелезистый концентрат | титаноглиноземистый шлак | 1500 °С                           |                                    | 1600 °С                          |                                    |                      | температура деформации под нагрузкой 0,2 МПа, °С |            |
|                           |                |                             |                          | $\sigma_{\text{сж}}, \text{МПа}$  | $\rho_{\text{каж}}, \text{г/см}^3$ | $\sigma_{\text{сж}}, \text{МПа}$ | $\rho_{\text{каж}}, \text{г/см}^3$ | $P_{\text{отк}}, \%$ | начало размягчения                               | разрушение |
| 100                       | –              | –                           | –                        | 48,6                              | 2,66                               | 57,5                             | 2,73                               | 22,8                 | 1450                                             | 1480       |
| 99                        | 1              | –                           | –                        | 84,6                              | 2,77                               | 126,0                            | 2,98                               | 15,9                 | 1520                                             | 1550       |
| 98                        | 2              | –                           | –                        | 74,2                              | 2,76                               | 166,0                            | 2,94                               | 17,2                 | –                                                | –          |
| 97                        | 3              | –                           | –                        | 148,0                             | 2,88                               | 171,0                            | 3,01                               | 14,9                 | –                                                | –          |
| 96                        | 4              | –                           | –                        | 136,0                             | 2,88                               | 207,0                            | 3,14                               | 10,8                 | –                                                | –          |
| 95                        | 5              | –                           | –                        | 145,1                             | 2,89                               | 165,0                            | 3,21                               | 7,8                  | 1520                                             | 1530       |
| 99                        | –              | 1                           | –                        | 62,7                              | 2,72                               | 111,2                            | 2,83                               | 20,8                 | 1500                                             | 1520       |
| 97,5                      | –              | 2,5                         | –                        | 58,5                              | 2,76                               | 89,5                             | 2,86                               | 18,9                 | –                                                | –          |
| 95                        | –              | 5                           | –                        | 74,6                              | 2,80                               | 115,0                            | 2,98                               | 16,7                 | –                                                | –          |
| 92,5                      | –              | 7,5                         | –                        | 81,0                              | 2,85                               | 155,0                            | 3,24                               | 9,6                  | –                                                | –          |
| 97,5                      | –              | –                           | 2,5                      | 33,7                              | 2,63                               | 98,3                             | 2,87                               | 18,5                 | 1470                                             | 1490       |
| 95                        | –              | –                           | 5                        | 25,0                              | 2,66                               | 100,0                            | 2,91                               | 17,3                 | –                                                | –          |
| 92,5                      | –              | –                           | 7,5                      | 23,8                              | 2,68                               | 96,0                             | 3,02                               | 14,4                 | –                                                | –          |
| 90                        | –              | –                           | 10                       | 16,9                              | 2,55                               | 115,8                            | 3,05                               | 13,5                 | 1470                                             | 1510       |

\*  $\sigma_{\text{сж}}$  — предел прочности при сжатии;  $\rho_{\text{каж}}$  — кажущаяся плотность;  $P_{\text{отк}}$  — открытая пористость. Температура деформации указана для образцов, обожженных при 1600 °С.

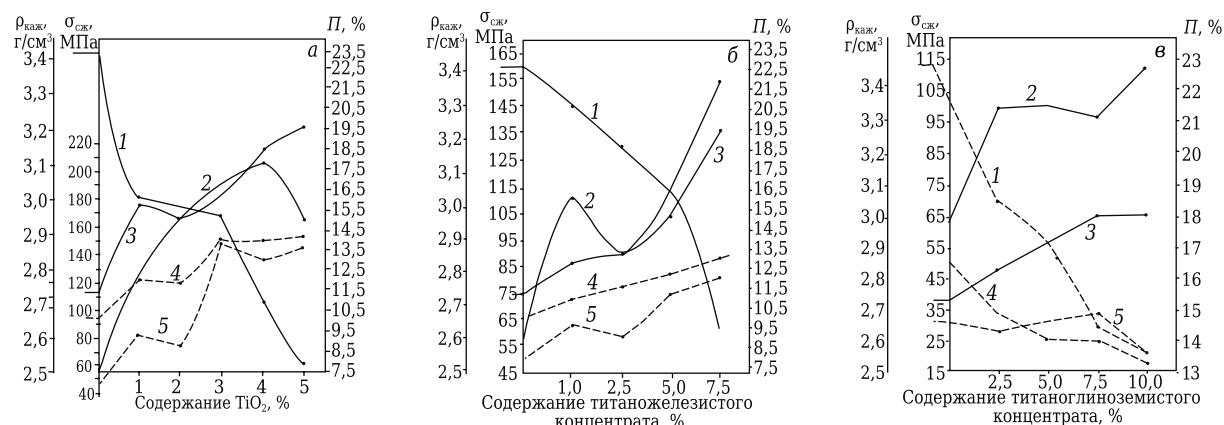


Рис. 1. Изменение свойств периклазовых изделий в зависимости от содержания добавки диоксида титана (а), титаножелезистого концентрата (б) и титаноглиноземистого шлака (в): 1 — пористость  $P$  (обжиг при 1600 °С); 2 — предел прочности при сжатии  $\sigma_{\text{сж}}$  (обжиг при 1600 °С); 3 — кажущаяся плотность  $\rho_{\text{каж}}$  (обжиг при 1600 °С); 4 —  $\sigma_{\text{сж}}$  (обжиг при 1500 °С); 5 —  $\rho_{\text{каж}}$  (обжиг при 1500 °С)

Таблица 4. Вещественный и зерновой составы образцов

| Номер шихты | Содержание добавки, % |                             |                          | Зерновой состав, мас. % |              |           | Влажность, мас. % |
|-------------|-----------------------|-----------------------------|--------------------------|-------------------------|--------------|-----------|-------------------|
|             | диоксид титана        | титаножелезистый концентрат | титаноглиноземистый шлак | 1–0,5 мм                | 0,5–0,088 мм | <0,088 мм |                   |
| 1           | 0,5                   | –                           | –                        | 39,2                    | 22,3         | 38,5      | 3,4               |
| 2           | –                     | 1                           | –                        | 38,3                    | 23,7         | 38,0      | 3,4               |
| 3           | –                     | –                           | 2,5                      | 37,5                    | 22,8         | 39,7      | 3,4               |

Таблица 5. Свойства образцов после обжига при 1600 °С

| Номер шихты | $\sigma_{сж}$ , МПа | Плотность, г/см <sup>3</sup> | $\rho_{каж}$ , г/см <sup>3</sup> | Истинная пористость, % | Температура деформации под нагрузкой 0,2 МПа, °С |            |
|-------------|---------------------|------------------------------|----------------------------------|------------------------|--------------------------------------------------|------------|
|             |                     |                              |                                  |                        | начало размягчения                               | разрушение |
| 1           | 91,5                | 3,53                         | 2,92                             | 17,2                   | 1500                                             | 1510       |
| 2           | 58,7                | 3,53                         | 2,89                             | 18,1                   | 1470                                             | 1480       |
| 3           | 76,5                | 3,53                         | 2,87                             | 18,8                   | 1470                                             | 1480       |

Для проверки полученных результатов на Опытном заводе института были изготовлены изделия нормальных размеров из масс с титано-содержащими добавками. Для сопоставления показателей использовали массы того же зернового состава, что и при изготовлении лабораторных образцов. Временной связкой служил водный раствор мелассы из расчета 0,8 % на сухое вещество. Смешивание масс производили в лопастном смесителе в течение 20 мин. Для сопоставления различные добавки вводили в количествах, рассчитанных примерно на одинаковое содержание  $TiO_2$  — 0,5 % (табл. 4). Изделия прессовали на гидравлическом прессе под давлением 66 МПа и обжигали при 1600 °С с 6-ч выдержкой.

Испытания показали, что наибольшее спекающее действие на периклазовую массу оказывают диоксид титана, затем титаножелезистый концентрат и титаноглиноземистый шлак (табл. 5).

Исследование термостойкости образцов промышленного формата показало, что при добавке титаноглиноземистого шлака помимо спекания повышается также термостойкость кирпича. Изделия, изготовленные с добавками диоксида титана или титаножелезистого концентрата, обнаруживали потерю массы после 12–15-й воздушной теплосмены, а при добавке титаноглиноземистого шлака потеря массы не наблюдалась даже после 25-й воздушной теплосмены.

Таким образом, установлены техническая возможность и экономическая целесообразность использования ферротитанового шлака вместо более дорогих титаносодержащих добавок.

#### ТЕХНОЛОГИЯ ПЛОТНОГО ТЕРМОСТОЙКОГО ШПИНЕЛЬПЕРИКЛАЗОВОГО ОГНЕУПОРА НА ОСНОВЕ СМЕСИ МАГНЕЗИТА И ТИТАНОГЛИНОЗЕМИСТОГО ШЛАКА

В обзорной статье по применению титаноглиноземистых шлаков для изготовления огнеупоров Ф. З. Долкарт приводит сведения о результатах поисковых работ, проведенных в УкрНИИО в период 1950–1955 гг. [3]. Экспериментальные резуль-

таты этих работ не потеряли своей актуальности в настоящее время и представляют большой не только научный, но и практический интерес. Удовлетворительные результаты были получены при изготовлении лабораторных образцов и изделий нормальных размеров (230×115×65 мм) на основе брикета из тонкомолотой смеси (остаток на сите с отверстиями 0,09 мм ~3,5 %) каустического магнетита (70 %) и титаноглиноземистого шлака (30 %).

Смесь для брикета затворяли водным раствором сульфитно-спиртовой барды в количестве 1 % (по сухой массе). Брикеты изготавливали на гидравлическом прессе под давлением 49 МПа. Влажность массы 6–7 %. Было опробовано также изготовление брикета на глиномялке при влажности массы 22 %. При выходе из мундштука глиномялки масса ломалась и на поверхности имела поперечные трещины. После обжига при 1600 °С брикет имел линейную усадку около 16 %, открытую пористость 15,5 %, кажущуюся плотность 3,10 г/см<sup>3</sup> и предел прочности при сжатии 150,9–192,1 МПа.

При изготовлении изделий в шихту вводили 90 % измельченного брикета с заданным зерновым составом (из расчета получения шихты с содержанием ~50 % фракции 2–0,5 мм и 35 % <0,09 мм) и 10 % смеси, из которой ранее готовили брикет. Шихту увлажняли водным раствором сульфитно-спиртовой барды в количестве 1 % (по сухой массе). Влажность массы 3–4 %. Изделия формовали на прессе под давлением 4,9–9,8 МПа, а также трамбованием при давлении воздуха около 5 ат (0,5 МПа). Масса прессовалась хорошо, а при трамбовании плохо отставала от формы. Полуфабрикаты сушили при 40–50 °С. Его кажущаяся плотность 2,74 г/см<sup>3</sup>, предел прочности при сжатии около 30 МПа. После обжига при 1600 °С были получены изделия шпинельного типа (табл. 6). Свойства изделий, спрессованных под давлением 100 МПа: огнеупорность 1880 °С, температура деформации под нагрузкой 0,2 МПа: начало деформации 1540–1550 °С, разрушение 1720–1750 °С, термостойкость 4 водяные теплосмены, дополнительная усадка после обжига при 1750 °С 0,6 %, теплопроводность при темпера-

**Таблица 6. Характеристика образцов**

| Давление<br>прессования, МПа | Линейная<br>усадка, % | Плотность,<br>г/см <sup>3</sup> | $\rho_{\text{каж}}$ г/см <sup>3</sup> | Пористость, % |          | $\sigma_{\text{сж}}$ , МПа |
|------------------------------|-----------------------|---------------------------------|---------------------------------------|---------------|----------|----------------------------|
|                              |                       |                                 |                                       | открытая      | истинная |                            |
| 50                           | 3,6                   | 3,58                            | 3,00                                  | 16,0          | 16,1     | 105                        |
| 100                          | 3,0                   |                                 | 3,10                                  | 13,3          | 13,3     | 149                        |
| Трамбование                  | 3,0                   |                                 | 3,14                                  | 12,2          | 12,3     | 139                        |

туре горячей поверхности 500 °С 3,46 Вт/(м·К), ТКЛР в интервале 20–1000 °С  $1,25 \cdot 10^{-6}$  °С<sup>-1</sup>. Химический состав изделия, %: SiO<sub>2</sub> 3,08, TiO<sub>2</sub> 6,40, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 30,98, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1,72, CaO 2,92, MgO 55,10,  $\Delta m_{\text{прк}}$  0. Минеральный состав изделий характеризуется содержанием около 35,5 % периклаза, 50 % твердого раствора MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> с Mg<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>, небольших количеств магнезиоферрита, монтичеллита и стекловидного вещества.

Целесообразно изготовить укрупненную опытную партию изделий шпинельного типа и испытать их в службе в футеровке вращающихся печей цементной промышленности и печей для обжига доломита. Испытание подобных изделий в футеровке печи для обжига цемента было также рекомендовано ранее А. С. Бережным [1].

Были подтверждены полученные ранее данные, что введение 5 % титаноглиноземистого шлака в магнезиальную шихту значительно повышает термостойкость магнезитового изделия. Испытание плотного магнезитового изделия, изготовленного с добавкой титаноглиноземистого шлака, показало повышенную термостойкость в сравнении с плотным изделием без добавки шлака. Это указывает на целесообразность испытания такого изделия в тех зонах печей (например, в стенах электросталеплавильной печи), в которых применение магнезитового огнеупора неэффективно из-за его низкой термостойкости.

#### **ВЛИЯНИЕ ТИТАНОГЛИНОЗЕМИСТОГО ШЛАКА НА СВОЙСТВА АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ ОГНЕУПОРОВ**

В УкрНИИО проводили также опыты по применению титаноглиноземистого шлака в качестве спекающей добавки при изготовлении высокоглиноземистых огнеупоров (С. А. Жихаревич и Е. А. Гиньяр, 1951 г.). Проведенные А. И. Ройзен лабораторные опыты по получению высокоглиноземистых огнеупоров из предварительно обожженного при 1500 °С и измельченного (<1 мм) титаноглиноземистого шлака с 15 % просьяновского каолина не дали желаемого улучшения физико-керамических свойств изделий. После обжига в криптоловой электропечи при 1450 °С образцы имели сравнительно невысокую огнеупорность (1610–1590 °С) и низкую температуру деформации под нагрузкой 0,2 МПа (начало размягчения 1380–1400 °С, разрушение 1400–1420 °С). Лабораторные работы по получению огнеупоров из предварительно обожженного и необожженного шлака с введением 10, 30 и 50,5 % технического

глинозема и добавкой от 5 до 10 % часово-ярской глины или 1 % сульфитно-спиртовой барды (по сухой массе) также не дали требуемых показателей для высокоглиноземистых огнеупоров. Образцы изготавливали из шихт следующего зернового состава: 45 % фракции 2–0,5 мм, 20 % мельче 0,09 мм и 35 % >0,09 мм. Добавка глины входила во фракцию мельче 0,09 мм. Технический глинозем предварительно обжигали в порошке или в виде брикета и вводили в шихты пропорционально в соответствующие фракции. После обжига лабораторные образцы (диаметр 36, высота 50 мм; диаметр 20, высота 20 мм) имели открытую пористость 20–22 %. В обжиге образцы часто вспучивались и деформировались.

Огнеупоры, получаемые таким способом, значительно уступали высокоглиноземистым изделиям и мало чем отличались от обычных шамотных. По данным [2], испытание подобного изделия (содержание Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 59,2 %, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 21,1 %) в футеровке вращающейся печи для обжига цемента показало, что такое изделие равноценно хорошему шамотному. Изготовление таких изделий для обычных целей из титаноглиноземистых шлаков, тем более при необходимости предварительной специальной их обработки (дробление, обжиг, измельчение), может быть оправдано только при выявлении специфических свойств изделий подобного типа и установлении для них особо эффективных зон применения.

#### **СПЕКАНИЕ КАЛЬЦИНИРОВАННОГО МАГНЕЗИТА С ТИТАНОГЛИНОЗЕМИСТЫМ ШЛАКОМ [4]**

На комбинате «Магнезит», специализирующемся на производстве магнезиальных огнеупоров из крупнокристаллического магнезита Саткинского месторождения, обжиг сырья осуществляется во вращающихся и шахтных печах. Вследствие интенсивного растрескивания кристаллов MgCO<sub>3</sub> при обжиге около 30 % исходного сырья (15–40 мм) превращается в дисперсную пыль (<0,1 мм). По вещественному составу магнезиальная пыль представляет собой в основном кальцинированный магнезит (каустическая пыль), состоящий из смеси нанокристаллического оксида магния, низкокремнистого периклаза и остаточного карбоната магния [3, 4]. Отрицательным свойством каустической пыли является плохое спекание. Вследствие высокой пористости магнезитовый (периклазовый) клинкер ранее не использовался для производства огнеупора [5].

Для разработки технологии производства плотноспеченного периклаза из кальцинированного магнезита в Восточном институте огнеупоров изучали спекание каустической пыли с различными минерализующими добавками [4]. Химический состав обожженного материала, полученного из магнезитовой пыли без добавок, приведен в табл. 7.

В качестве добавок применяли чистые оксиды  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  и технические продукты: окалину, титаномагнетитовый концентрат, шлак ферротитана (титаноглиноземистый шлак), химический состав которых характеризуется преимущественно содержанием оксидов железа, диоксида титана, глинозема (табл. 8). Выбор титаносодержащих материалов определяется эффективным спекающим действием  $\text{TiO}_2$  на оксид магния. Образцы обжигали в криптоловых печах при 1400, 1500, 1600 и 1700 °С. Пористость образцов из пыли в натуральном состоянии (без дополнительного помола) после обжига высокая. В тонкодисперсном состоянии достаточное спекание пыли также не достигается. Добавки из чистых оксидов  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2$  по-разному влияют на спекание при различных температурах каустической пыли. Добавка оксида железа способствует спеканию каустической пыли, почти полное спекание тонкомолотой пыли достигается при 1500 °С. Добавка  $\text{TiO}_2$  резко усиливает спекание каустической пыли. При переработке частиц размерами менее 10 мкм спекающее действие  $\text{TiO}_2$  проявляется более резко при спекании каустической пыли, при 1600 и 1700 °С

практически достигается полное спекание этой пыли. Влияние окалины, титаномагнетитового концентрата и титаноглиноземистого шлака изучали главным образом при спекании каустической пыли без дополнительного ее диспергирования (табл. 9). Окалина так же, как и чистый  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , слабо спекает каустическую пыль. Вполне удовлетворительное спекание пыли достигается введением титаномагнетитового концентрата и титаноглиноземистого шлака. Определение пористости брикетов размерами 70×70, 230×112×65 и 300×150×65 мм после обжига (табл. 10) показало, что при введении 8 % титаноглиноземистого шлака достигается снижение пористости в 2 и более раза.

Исследование под микроскопом полированных образцов из каустической пыли, обожженных при 1600 °С, показало существенное различие в развитии процесса рекристаллизации периклаза в зависимости от температуры обжига, дисперсности и добавок. Микроструктура образцов из пыли, полученной при обжиге магнезита, свидетельствует о слабой рекристаллизации периклаза. Средний размер кристаллов 10,5–27,0 мкм. Количество силикатов между кристаллами увеличивается, количество и размеры пор уменьшаются (до 37,5 мкм). При добавке  $\text{TiO}_2$  микроструктура каустической пыли резко изменяется. Зерна периклаза образуют плотный каркас кристаллов. Средний размер кристаллов возрастает (40 мкм), количество и размер пор значительно уменьшаются (10–150 мкм). Между зернами пе-

Таблица 7. Химический состав металлургического порошка из магнезитовой каустической пыли, обожженной при различных температурах

| Магнезитовый порошок из пыли | Содержание (на прокаленное вещество), % |                                        |                         |     |       |
|------------------------------|-----------------------------------------|----------------------------------------|-------------------------|-----|-------|
|                              | $\text{SiO}_2$                          | $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | CaO | MgO   |
| Обожженной при 1600 °С       | 6,2                                     | 2,8                                    | 2,5                     | 2,9 | 86,0* |
| Обожженной при 1700 °С       | 2,7                                     | 1,4                                    | 2,0                     | 2,5 | 91,2  |

\* Пониженное содержание MgO обусловлено присадкой примесей флюсующих оксидов ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и CaO) из печи за счет зольности применяемого топлива.

Таблица 8. Химический состав добавок, %

| Материал                      | $\text{SiO}_2$ | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{TiO}_2$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | FeO   | CaO   | MgO  | $\text{R}_2\text{O}$ |
|-------------------------------|----------------|-------------------------|----------------|-------------------------|-------|-------|------|----------------------|
| Титаноглиноземистый шлак      | 1,68           | 71,36                   | 11,44          | 1,60                    | –     | 10,86 | 3,62 | 0,20                 |
| Окалина                       | 4,36           | 2,40                    |                | 74,66                   | 17,88 | Следы | 1,20 | –                    |
| Титаномагнетитовый концентрат | 2,40           | 1,30                    | 43,00          | –                       | 50,20 | –     | 3,48 | –                    |

Таблица 9. Спекание каустической пыли из вращающихся печей при введении различных добавок

| Добавка                       | Количество добавки, % | Пористость, % |             | Усадка, %   |             |
|-------------------------------|-----------------------|---------------|-------------|-------------|-------------|
|                               |                       | при 1600 °С   | при 1700 °С | при 1600 °С | при 1700 °С |
| Без добавок                   | –                     | 34,5          | 31,2        | 12,4        | 15,0        |
| Титаномагнетитовый концентрат | 2                     | 21,1          | 19,3        | 15,0        | 16,0        |
| »                             | 4                     | 17,1          | 15,6        | 16,3        | 18,3        |
| »                             | 6                     | 16,9          | 12,5        | 17,0        | –           |
| Окалина                       | 2                     | 24,6          | 24,8        | 13,6        | 13,0        |
| »                             | 4                     | 23,8          | 21,6        | 15,0        | 15,0        |
| Титаноглиноземистый шлак      | 2                     | 23,3          | 23,6        | 15,0        | 16,7        |
| »                             | 4                     | –             | 16,9        | 17,9        | 17,6        |
| »                             | 6                     | 12,1          | 11,8        | 18,3        | –           |
| »                             | 8                     | 8,7           | 2,4         | 18,9        | –           |

Таблица 10. Пористость обожженных брикетов из каустической пыли

| каустическая пыль | Состав шихты, %               |                          | Температура обжига, °С | Пористость, % |
|-------------------|-------------------------------|--------------------------|------------------------|---------------|
|                   | титаномагнетитовый концентрат | титаноглиноземистый шлак |                        |               |
| 100               | –                             | –                        | 1640                   | 35,2          |
| 98                | 2                             | –                        | 1640                   | 30,0          |
| 96                | 4                             | –                        | 1640                   | 25,0          |
| 96                | –                             | 4                        | 1640                   | 22,8          |
| 92                | –                             | 8                        | 1640                   | 18,2          |
| 92                | –                             | 8                        | 1720                   | 12,5          |

риклаза наблюдаются титанаты магния (белые) и небольшое количество силикатов. Особенно плотный каркас из кристаллов периклаза образуется в образцах из пыли с размерами частиц менее 10 мкм. В этом случае особенно резко снижаются количество и размер пор (10 мкм). Добавка к пыли титаномагнетитового концентрата или титаноглиноземистого шлака также усиливает рекристаллизацию периклаза. В образцах с 8 % титаноглиноземистого шлака наряду с титанатами появляются в отдельных зонах мельчайшие зародышевые кристаллы шпинели.

В результате лабораторных исследований и промышленных испытаний установлено, что каустическая пыль, получаемая при обжиге магнезита в промышленных вращающихся или шахтных печах, спекается неудовлетворительно. Повышение температуры обжига от 1600 до 1700 °С недостаточно для заметного улучшения спекания пыли и формирования плотной микроструктуры. Спекание может быть усилено при высоком диспергировании пыли или при введении спекающих добавок. Значительно интенсифицируется спекание пыли при добавке технического  $TiO_2$ , титаномагнетитового концентрата и особенно титаноглиноземистого шлака. Наиболее целесообразно введение в качестве уплотняющей добавки титаноглиноземистого шлака в количестве 7–9 %. Это может быть одним из способов уплотнения магнезитовых (периклазовых) порошков при обжиге каустической пыли путем предварительного (перед обжигом) брикетирования. Микроструктура образцов из каустической пыли свидетельствует об эффективном влиянии титаносодержащих добавок на рекристаллизацию периклаза, уменьшение количества и размеров пор.

#### ДИНАС С ДОБАВКОЙ ТИТАНОГЛИНОЗЕМИСТОГО ШЛАКА [6]

Восточным институтом огнеупоров совместно с Первоуральским динасовым заводом разработан способ изготовления динасовых изделий, сырец которых обладает повышенной термической стойкостью при обжиге [7]. Это позволяет значительно снизить потери динаса от брака в обжиге. Способ предусматривает добавку в динасовые массы от 0,6 до 0,8 % титаноглиноземистого шлака КЗФ.

Для изучения поведения таких огнеупоров изготовлена в промышленных условиях большая партия динаса (>800 т) для коксовых, стекловаренных и мартеновских печей. В настоящее время в еще сохранившихся на некоторых предприятиях мартеновских печах динас применяют только в нижнем строении: в стенах, сводах шлаковиков и регенераторов, разделительных стенах.

Стойкость и характер износа динаса в этих зонах, а также в главных сводах многократно описаны [8–12].

Опытный динасовый кирпич ПМ-17 (25 т) установили в трех секциях и четырех распорных арках свода шлаковика 240-т мартеновской печи, чередуя с кирпичом ПМ-4 (прямой), изготовленным по обычной технологии (рис. 2). Соотношение между обычным и опытным динасом примерно 1:1. Огнеупорность опытного кирпича 1710 °С, температура начала деформации под нагрузкой 0,2 МПа 1660 °С, открытая пористость 20,7–20,9 %, плотность 2,364 г/см<sup>3</sup>, предел прочности при сжатии 22,1–28,9 МПа. Химический состав: 94,00–95,22 %  $SiO_2$ , 1,22–1,28 %  $Al_2O_3$ , 1,27–1,45 %  $Fe_2O_3$ , 1,61–2,86 %  $CaO$ , 0,14–0,16 %  $TiO_2$ . Динас удовлетворял требованиям ГОСТ 4157–48.

В печи плавил кипящие стали Ст2 и Ст3 для углеродистой жести. Температура верхних рядов насадок регенераторов 1350 °С, свода шлаковиков до 1500 °С. После установки опытного кирпича печь проработала 8 мес; было выдано 382 плавки. Секции свода шлаковика и распорные арки из опытного кирпича сохранились без деформаций и термических сколов. Остаточная длина опытного и обычного динаса от 250 до 257 мм. Следовательно, износ по длине кирпичей колебался от 14 до 16 %. Различия в износе обычного и опытного кирпича не наблюдалось.

В исследованных кирпичах рабочая зона ошлакована. По длине наблюдается зональное строение. Цвет динаса менялся от черного в рабочей зоне до серого в переходной и желтого в наименее измененной. Свойства динаса после службы приведены в табл. 11. Первые три зоны кирпича сильно уплотнены, пористость колеблется от 0,6 до 0,8 %. Уплотнение, по-видимому, произошло в результате насыщения оксидами железа. Огнеупорность рабочих зон резко снижается из-за насыщения легкоплавкой фазой.

Плотность некоторых рабочих зон больше наименее измененной вследствие поглощения большого количества оксидов железа (5–8 %). Наряду с оксидами железа динас насыщается из плавильной пыли оксидами марганца, магния и щелочами. Оксид кальция, как и в сводовом динасе, мигрирует в зоны 3 и 4 (рис. 3).

Наименее измененная зона (6, 5) опытного кирпича состоит из обломков частично перерожденного кварца, сцементированных тридимитом, находящимся в стекловидном веществе, частично девитрифицированном. Обломки окружены и трещины заполнены изотропным бесструктурным метакристобалитом. В переходной зоне (4, 3) остаточный кварц полностью перерождается в изотропный чешуйчатый кристобалит. Преобладают хорошо ограненные кристаллы тридимита, образующие вместе со стекловидным веществом связующую массу материала. Рабочая зона (2, 1) состоит в основном из крупных копьевидных двойников и призматических кристаллов тридимита. В промежутках между зернами тридимита находится слабо окрашенное стекловидное вещество, содержащее точечные выделения, возможно относящиеся к магнетиту. Часто стекловидное вещество образует крупные (до 0,8 мм) неправильной формы участки, в которых интенсивно растворяются кристаллы тридимита с образованием характерных корродированных контуров. Стекловидное вещество местами содержит бурый девитрификат с показателем преломления, значительно превышающим показатель преломления стекла.

Особенностью фазового состава динаса после службы в мартеновской печи является присутствие ферритов кальция, что подтверждено рентгенографическим анализом<sup>\*2</sup>. Скорость перерождения материала в обычном и опытном изделиях примерно одинакова. Количество стеклофазы в наименее измененной зоне изделия с добавкой шлака несколько повышено, но, начиная с переходной зоны, оно одинаково в обычном и опытном кирпичах.

<sup>\*2</sup> Выполнен Л. П. Судаковой.

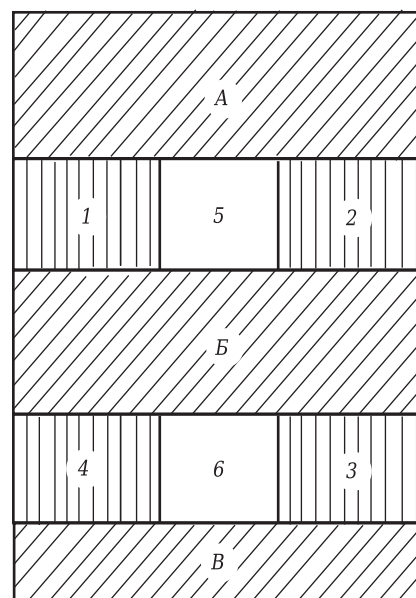


Рис. 2. Расположение опытного кирпича в своде шлаковика (вид сверху): А, Б, В — секции свода шлаковика; 1–4 — распорные арки свода; 5, 6 — вертикалы

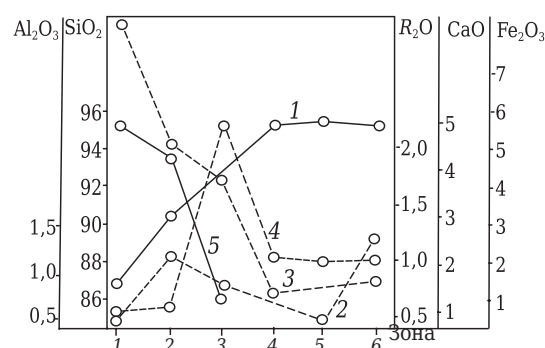


Рис. 3. Распределение оксидов по зонам, %: 1 —  $\text{SiO}_2$ ; 2 —  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 3 —  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 4 —  $\text{CaO}$ ; 5 —  $\text{R}_2\text{O}$

Количественные изменения тридимита, кварца и стекла по зонам в обычном и опытном динасе после службы в нижнем строении мартеновской печи показаны на рис. 4, процессы рекристаллизации тридимита — на рис. 5. Перерождение кварца в динасе с добавкой титаноглиноземистого шлака несколько меньше в наименее из-

Таблица 11. Характеристика динаса после службы в распорной арке свода шлаковика

| Динас   | Зона      |                   | Огнеупорность, °С | $P_{\text{отк}}$ , % | Водопоглощение, % | $\rho_{\text{каж}}$ , г/см <sup>3</sup> | Плотность, г/см <sup>3</sup> |
|---------|-----------|-------------------|-------------------|----------------------|-------------------|-----------------------------------------|------------------------------|
|         | номер п/п | протяженность, мм |                   |                      |                   |                                         |                              |
| Обычный | 1         | 3–5               | 1460              | 1,9                  | 0,8               | 2,35                                    | 2,404                        |
|         | 2         | 19–22             | 1600              | 5,1                  | 2,2               | 2,31                                    | 2,377                        |
|         | 3         | 43–73             | 1660              | 8,4                  | 4,2               | 2,02                                    | 2,412                        |
|         | 4         | 20–28             | 1700              | 20,4                 | 10,8              | 1,89                                    | 2,375                        |
|         | 5         | 35–40             | 1700              | 20,3                 | 10,8              | 1,88                                    | 2,378                        |
|         | 6         | 100–108           | 1700              | 18,6                 | 9,7               | 1,92                                    | 2,374                        |
| Опытный | 1         | 3–5               | 1540              | 1,3                  | —                 | —                                       | 2,428                        |
|         | 2         | 10–15             | 1580              | 3,5                  | 1,5               | 2,29                                    | 2,383                        |
|         | 3         | 40–65             | 1610              | 6,9                  | 3,1               | 2,23                                    | 2,386                        |
|         | 4         | 10–45             | 1650              | 18,1                 | 9,3               | 1,95                                    | 2,373                        |
|         | 5         | 30–36             | 1690              | 17,5                 | 9,0               | 1,94                                    | 2,381                        |
|         | 6         | 115–120           | 1700              | 18,4                 | 9,5               | 1,94                                    | 2,377                        |

мененной зоне, чем у обычного динаса, что обусловлено более высоким содержанием глинозема в первом. Остаточный кварц сохраняется в обоих изделиях до зоны 3. Таким образом, добавка титаноглиноземистого шлака в общем не ухудшает микроструктуру динаса в службе по сравнению с динасом без добавки шлака. Стойкость динаса с добавкой титаноглиноземистого шлака в своде шлаковика мартеновской печи такая же, как и у серийного динаса, следовательно, такие огнеупоры можно применять в металлургических агрегатах при температуре службы до 1600 °С.

### ПРИМЕНЕНИЕ ФЕРРОТИТАНОВОГО ШЛАКА ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ИЗНОСОУСТОЙЧИВОСТИ ФУТЕРОВКИ ГОРНА ДОМЕННЫХ ПЕЧЕЙ

В 60-х гг. прошлого столетия в ремонтируемых доменных печах установлено образование настелей, обогащенных титаном [13]. Настыли содержали значительное количество карбонитридов титана, являющихся твердым раствором карбида и нитрида титана  $Ti[C, N]$  и выполняющих роль защитного слоя углеродистой футеровки горна. Подобного рода настели на рабочей поверхности огнеупоров принято называть гарнисажем. После

этого открытия во всем мире стали применять доменную шихту с добавками титановой руды или титаносодержащего рудного концентрата, доменного шлака и агломерата.

Позднее было выявлено, что при доменной плавке титаносодержащих шихт резко ухудшается жидкоподвижность шлака в связи с образованием гренали [13]. Греналь представляет собой гетерогенную многофазную смесь капель чугуна, шлака и карбонитрида титана. Средний химический состав карбонитридного гарнисажа на футеровке горна доменной печи Магнитогорского металлургического комбината, мас. % [14]: Fe 73,26, Ti(C, N) 21,93, CaO 0,31,  $Al_2O_3$  0,75, MgO 0,12,  $SiO_2$  0,50, S 0,045, Si 2,24, C 3,83. Гарнисаж имеет очень неоднородную микроструктуру. Содержание карбонитридов варьируется от 3 до 84 мас. %. Установлено, что гарнисаж представляет собой продукт адгезии и химического взаимодействия гренали с углеродистой футеровкой горна. Составы гренали и гарнисажа различаются в основном количественным содержанием главных фаз: железа и  $Ti(C, N)$ .

Средний химический состав гренали, образующейся при доменной плавке титаномagnetитовой руды Качканарского ГОКа на Нижнетагильском металлургическом комбинате [15], мас. %: Fe 45,7,  $TiO_2$  7,1,  $SiO_2$  14,9,  $Al_2O_3$  7,8, CaO 14,7, MgO 6,0, MnO 0,6, C 2,5,  $V_2O_5$  1,38.

В связи с высоким содержанием  $TiO_2$  (до 25 мас. %) предложено использование титаноглиноземистых шлаков КЗФ для формирования карбонитридного гарнисажа в доменных печах. Техническое решение базировалось на результатах изучения фазового состава этих шлаков, их поведения в высокотемпературной восстановительной среде, в частности в условиях прямого и косвенного карботермического восстановления [16]. Термодинамическими расчетами энергии Гиббса ( $\Delta G_T^0$ ) установлены теоретические температуры начала реакции восстановления (табл. 12) [17]. Образование карбида титана  $TiC$  происходит при температурах почти на 1000 °С ниже, чем металлического титана. Температуры плавления  $TiC$  и  $TiN$ , образующих непрерывный ряд твердых растворов, 3150–3205 °С, что может повысить огнеупорность титаноглиноземистого шлака на 400–600 °С.

Научные и технико-экономические предпосылки высокой эффективности применения ферротитанового шлака для продления кампании доменных печей:

- наличие титана в виде оксидных соединений различной окисленности ( $TiO_2$ ,  $Ti_2O_3$ ,  $Ti_3O_5$ ,  $TiO$ ,  $Ti$ ), в том числе в виде металла и низших оксидов, что интенсифицирует синтез карбонитридов;

- низкое содержание вредных примесей (S, P) в шлаке;

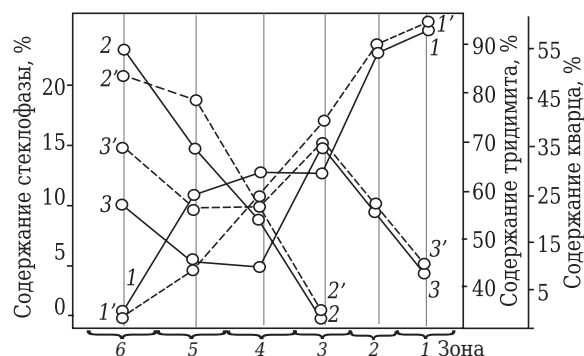


Рис. 4. Минералообразование в зонах после службы: 1, 1' — тридимит; 2, 2' — кварц; 3, 3' — стекловидное вещество + метакристаллит. Цифры без штриха — обычный динас, со штрихами — опытный динас

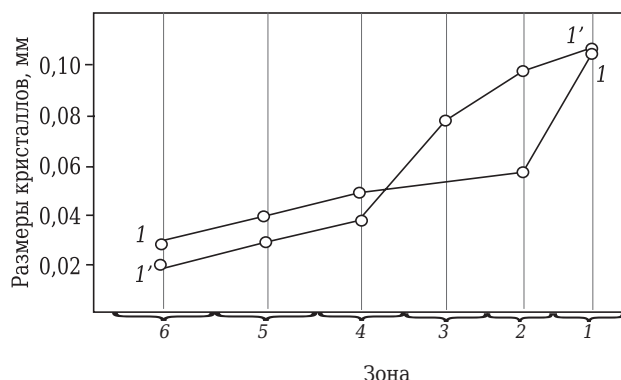


Рис. 5. Рекристаллизация тридимита динаса по зонам: 1 — обычный динас; 1' — опытный динас

Таблица 12. Химические превращения соединений титана в восстановительной среде (прямое карботермическое восстановление)

| Номер | Исходная фаза                  | Химическая реакция                                                           | Температура начала реакции, °С | Продукт реакции                | Температура плавления продукта реакции, °С |
|-------|--------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------------|
| 1     | TiO <sub>2</sub>               | 3TiO <sub>2</sub> + C → Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub> + CO ↑                | 890                            | Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub> | 2170                                       |
| 2     | Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub> | 2Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub> + C → 3Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + CO ↑ | 1280                           | Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2120                                       |
| 3     | TiO                            | TiO + C → Ti + CO ↑                                                          | 2085                           | Ti                             | 1664                                       |
| 4     | TiO <sub>2</sub>               | TiO <sub>2</sub> + 3C → TiC + 2CO ↑                                          | 1047                           | TiC                            | 3150                                       |
| 5     | Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 5C → 2TiC + 3CO ↑                           | 1378                           | TiC                            | 3150                                       |
| 6     | CaTiO <sub>3</sub>             | CaTiO <sub>3</sub> + 3C → CaO + TiC + 2CO ↑                                  | 1480                           | TiC                            | 3150                                       |
| 7     | Ti                             | Ti + 0,5N <sub>2</sub> → TiN                                                 | >1600                          | TiN                            | 3205                                       |

– достаточно большие запасы этого шлака в отвале (>1,0 млн т);

– низкая стоимость шлака при высоком содержании титана (в сравнении с кондиционными титановыми рудами, рудными концентратами и продуктами их окискования — агломерат, окатыши).

### ОГНЕУПОРНЫЕ БЕТОНЫ С ДОБАВКОЙ КЛИНКЕРА НА ОСНОВЕ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MgO–TiO<sub>2</sub>

Японская фирма «Rozai Kogyo Kaisha, Ltd» разработала магнезиальноглиноземистый бетон с добавкой спеченного титанистого периклазошпинельного клинкера, показавшего повышенную износоустойчивость в футеровке промежуточных ковшей МНЛЗ [18]. Химический состав клинкера приведен в табл. 13. Минеральный состав клинкера представлен периклазом и шпинелью, состоящей из твердого раствора MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и Mg<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>. Высокая коррозионная шлакоустойчивость бетонов с добавками клинкеров С и Д, по мнению авторов, обусловлена химическим взаимодействием шпинельной фазы с известью (из шлака) с образованием перовскита CaTiO<sub>3</sub>, имеющего температуру плавления 1960 °С по реакции Mg<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> + CaO → CaTiO<sub>3</sub> + 2MgO.

Таблица 13. Химический состав клинкера, мас. %

| Оксид                          | Клинкер С | Клинкер Д |
|--------------------------------|-----------|-----------|
| SiO <sub>2</sub>               | 2,09      | 2,19      |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 21,07     | 5,56      |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,27      | 0,29      |
| TiO <sub>2</sub>               | 15,02     | 6,61      |
| MgO                            | 60,09     | 83,77     |

В качестве титансодержащего компонента шихты для получения аналогов клинкеров С и Д нами предложено использовать высокотитанистый титаноглиноземистый шлак, в котором содержание CaO не превышает 10 мас. %.

### ТИТАНОГЛИНОЗЕМИСТЫЙ ШЛАК — КОМПОНЕНТ ХРОМИТОПЕРИКЛАЗОВЫХ БЕТОНОВ

В Восточном институте огнеупоров разработан вещественный состав огнеупорного магнезиальношпинелидного бетона на основе природного хромита и магнезиального цемента [19].

Огнеупорный бетон содержит, мас. %: хромит (<2 мм) 60, титаноглиноземистый шлак 10, периклазовый цемент 30. Титаноглиноземистый шлак используется в зерне фракции 2,0–0,5 мм. Периклазовый цемент должен содержать минимальное количество влаги (4–5 %). При изготовлении безобжиговых изделий или монолитных футеровок необходимо наибольшее уплотнение путем прессования, трамбования и выбротрамбования. В воду затворения следует вводить эпсомит MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O в количестве 2,0–2,5 % (сверх 100 %).

Бетон имеет следующие физико-керамические свойства: открытую пористость 14,1 %, предел прочности при сжатии 50,0 МПа, рост при 1650 °С и 4-ч выдержке 0,7 %, температуру начала размягчения под нагрузкой 0,2 МПа необожженных образцов 1710 °С, обожженных при 1650 °С после 4-ч выдержки 1800 °С. Введение шлака производства ферротитана оказывает положительное влияние на формирование керамической структуры огнеупорного бетона при термообработке или в процессе службы в футеровке тепловых агрегатов. Бетон обладает высокой износоустойчивостью по отношению к кислым шлаковым расплавам и окислительной устойчивостью при эксплуатации в нагревательных печах прокатного производства.

### ТИТАНОГЛИНОЗЕМИСТЫЙ ШЛАК — ВТОРИЧНОЕ МИНЕРАЛЬНОЕ СЫРЬЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ДИОКСИДА ТИТАНА

В последние годы в ИМЕТ УрО РАН под руководством акад. Л. И. Леонтьева проведены детальные исследования по комплексной переработке природного рудного минерального сырья Уральского региона [20]. В частности, установлено, что резервом повышения эффективности переработки титаномagnetитовых руд в перспективе может быть реализация способов извлечения титана из доменных шлаков, содержащих до 10 мас. % TiO<sub>2</sub>. Как показали исследования, из доменных шлаков от выплавки чугуна из титаномagnetитовых концентратов Качканарского, Первоуральского и других железорудных месторождений Урала можно извлекать полупродукты, содержащие до 80 мас. % диоксида титана. Такие полупродукты пригодны для изготовле-

ния не только титановых дубителей, например  $\text{TiOSO}_4$  (оксосульфат титана), но и высококачественного, соответствующего мировому уровню пигментного диоксида титана. Кроме того, согласно разработанной технологической схеме, основные переделы которой проверены в ОАО «Лакокраска» (г. Челябинск), из доменного шлака попутно можно получать кальциевую селитру в качестве удобрения и жидкое стекло.

Как известно [17], титаноглиноземистые шлаки КЗФ содержат до 20 мас. %  $\text{TiO}_2$ , т. е. практически в 2 раза больше, чем вышеописанные доменные. Это дает основания считать их более ценным техногенным сырьем для получения титановых соединений различного назначения (пигментный продукт, дубитель и др.). Глинозем, имеющийся в шлаках ферротитана в количестве до 70 мас. %, вполне можно использовать не только для получения алюминия, но и для синтеза цеолитов, коагулянтов, например оксихлорида алюминия — ценного реагента для водоочистки, и других продуктов повышенного спроса. Однако вопросы комплексной переработки шлаков ферротитана требуют дальнейшего глубокого изучения в специализированных организациях.

## ПРИМЕНЕНИЕ ТИТАНОГЛИНОЗЕМИСТОГО ШЛАКА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА КИСЛОТОУПОРОВ

Группой сотрудников АМОУ ВПО САГМУ (г. Самара) разработана керамическая масса для получения кислотоупоров на основе необогащенного каолина и шлака от производства ферротитана, имеющая следующий вещественный состав, мас. %: каолиновая глина 50–80, титаноглиноземистый шлак 20–50 [21].

Минеральный состав каолиновой глины представлен следующими минералами: каолинитом  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (45–50 %), полевым шпатом  $(\text{Na}, \text{K})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  (20–23 %), кварцем  $\text{SiO}_2$  (10–20 %), кальцитом  $\text{CaCO}_3$  (2–4 %), оксидами железа (1–3 %), органическими примесями — гумусовые вещества (1,8–2,0 %). Усредненный химический состав необогащенного каолина, мас. %:  $\text{SiO}_2$  69,8,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  16,38,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  3,10,  $\text{CaO}$

3,02,  $\text{MgO}$  1,42,  $\text{R}_2\text{O}$  0,20,  $\Delta m_{\text{прк}}$  5,08. По суммарному содержанию  $(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2)$  каолин относится к полукислым глинам с высоким содержанием красящих оксидов ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 > 3,0$  %), по содержанию частиц размерами менее 0,005 мм (35–38 %) данное сырье относится к грубодисперсному, по пластичности — к умеренно пластичному (число пластичности 10–15), по чувствительности к сушке — к малочувствительному, по огнеупорности — к тугоплавкому (огнеупорность 1520–1550 °С), по спекаемости — к среднеспекающемуся с интервалом спекаемости 100–200 °С.

Шлаки от выплавки ферротитана имеют плотную структуру, предел прочности при сжатии более 100 МПа, огнеупорность выше 1770 °С, температуру начала размягчения под нагрузкой 0,2 МПа выше 1700 °С. Усредненный химический состав шлаков представлен следующими оксидами, мас. %:  $\text{SiO}_2$  2,4,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  72,06,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,34,  $\text{CaO}$  11,4,  $\text{MgO}$  3,5,  $\text{TiO}_2$  10,3. Введение в составы керамических масс шлака от выплавки ферротитана за счет повышенного содержания в нем  $\text{Al}_2\text{O}_3$  позволяет значительно повысить термостойкость и кислотостойкость кислотоупоров.

Керамическую массу готовят пластическим способом при влажности 20–24 %, из нее формуют плитки типа ПК-1, которые сушат до остаточной влажности не более 5 % и обжигают при 1250 °С. Физико-механические свойства кислотоупоров приведены в табл. 14.

Таблица 14. Физико-химические показатели кислотоупоров

| Показатели                       | Каолин : шлак ферротитана, % |         |         |
|----------------------------------|------------------------------|---------|---------|
|                                  | 80 : 20                      | 70 : 30 | 50 : 50 |
| Морозостойкость                  | 105                          | 145     | 140     |
| Предел прочности при изгибе, МПа | 73,8                         | 93,8    | 90,2    |
| Термостойкость, циклы            | 17                           | 27      | 26      |
| Кислотостойкость, %              | 99,20                        | 99,35   | 99,31   |

Использование техногенного сырья при производстве кислотоупоров не только позволяет улучшить их главные функциональные свойства, но и способствует утилизации промышленных отходов и охране окружающей среды.

## Библиографический список

1. **Бережной, А. С.** К физико-химии шпинелидов и к использованию их в технологии огнеупорных материалов // в книге : Сб. трудов, посвященных 60-летию П. П. Будникова / А. С. Бережной. — М. : Издательство МПСМ, 1946. — С. 169–202.
2. **Иванов, Е. В.** Технология высокоплотных магниевых изделий (с добавкой  $\text{FeTiO}_3$ ) // Сборник научных трудов ВНИИО / Е. В. Иванов. — 1955. — Вып. 1 (XVIII). — С. 191–205.
3. **Долкарт, Ф. З.** О применении титаноглиноземистых шлаков для изготовления огнеупоров / Ф. З. Долкарт // Огнеупоры. — 1957. — № 7. — С. 300–305.

4. **Брон, В. А.** Влияние добавок, дисперсности и температуры обжига на спекание каустической пыли / В. А. Брон, М. И. Диеперова, Г. С. Кротова // Огнеупоры. — 1964. — № 5. — С. 221–226.
5. **Перепелицын, В. А.** Исследование вещественного состава каустической магниевой пыли / В. А. Перепелицын, Г. В. Долгих, К. В. Симонов // Огнеупоры. — 1970. — № 9. — С. 47–54.
6. **Брон, В. А.** Испытание динаса с добавкой титаноглиноземистого шлака в нижнем строении мартеновской печи / В. А. Брон, А. А. Бичурина, В. А. Перепелицын [и др.] // Огнеупоры. — 1967. — № 4. — С. 27–29.

7. **А. с. 146229 СССР.** Способ повышения термической устойчивости диоксида циркония / А. А. Бичурина, В. А. Брон, И. Т. Губко, М. И. Костомаров, К. И. Сафонова, И. Д. Сизов, Е. В. Хитро. — № 692365/29 ; заявл. 05.01.61, Бюл. № 7 (1962 г.).
8. **Пинес Б. Я.** Физические и физико-химические процессы при износе огнеупоров в сталеплавильных агрегатах / Б. Я. Пинес. — М. : ОНТИ, 1935. — С. 5–21.
9. **Басьяс, И. П.** Регенераторы мартеновских печей / И. П. Басьяс, А. И. Черноголов. — М. : Metallurgizdat, 1961. — С. 115–123.
10. **Белянкин, Д. С.** Петрография технического камня / Д. С. Белянкин, Б. В. Иванов, В. В. Лапин. — М. : Изд. АН СССР, 1952. — С. 49–52.
11. **Френкель, А. С.** Износ огнеупоров в насадках регенераторов мартеновских печей / А. С. Френкель, О. М. Маргулис // Сталь. — 1950. — № 2. — С. 124–135.
12. **Мамыкин, П. С.** Огнеупорные изделия / П. С. Мамыкин. — М. : Metallurgizdat, 1955. — С. 117–128.
13. **Долматов, В. А.** Фундаментальные исследования механизма образования в горне доменной печи настыва, обогащенной титаном / В. А. Долматов // Новости черной металлургии за рубежом. — 2002. — № 2. — С. 30–34.
14. **Гостенин, В. А.** Структура карбонитридного гарнисажа, образующегося в горне и лещади / В. А. Гостенин, С. К. Сибатагуллин, А. Л. Мавров [и др.] // Сталь. — 2007. — № 2. — С. 29, 30.
15. **Филиппов, В. В.** Исследование условий формирования гренали при плавке титаномagnetитов Качканарского ГОКа / В. В. Филиппов, В. С. Рудин, А. Чернавин [и др.] // Сталь. — 2000. — № 5. — С. 15–18.
16. **Перепелицын, В. А.** Материаловедение ферросплавных алюминотермических шлаков / В. А. Перепелицын, В. М. Рытвин, В. Г. Григорьев // Инновации в материаловедении и металлургии. Материалы 1-й Международной интерактивной научно-практической конференции. Часть 1. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2012. — С. 168–182.
17. **Перепелицын, В. А.** Техногенное минеральное сырье Урала / В. А. Перепелицын, В. М. Рытвин, В. А. Коротеев [и др.]. — Екатеринбург : РИО УрО РАН, 2013. — 332 с.
18. **Очагова, И. Г.** Свойства бетона с добавкой  $Al_2O_3$ – $MgO$ – $TiO_2$ -сырья для промежуточных ковшей МНЛЗ / И. Г. Очагова // Новости черной металлургии за рубежом. — 2008. — № 3. — С. 89–91.
19. Огнеупоры для промышленных агрегатов и топок : справочник в двух книгах ; под ред. проф. И. Д. Кашеева. Книга 1. Производство огнеупоров. — М. : Интернет Инжиниринг, 2000. — С. 110.
20. **Леонтьев, Л. И.** О новых решениях в переработке комплексного сырья черной металлургии / Л. И. Леонтьев, С. К. Носов, А. А. Карпов [и др.] // Сталь. — 2003. — № 11. — С. 19–21.
21. **Пат. 2430063 Российская Федерация.** Керамическая масса для получения кислотоупоров / Е. С. Абдрахимова, В. К. Семёнычев, В. З. Абдрахимов. — № 2009100477/03 ; заявл. 11.01.09 ; опубл. 27.04.10, Бюл. № 32. ■

Получено 12.04.17

© В. М. Рытвин, В. А. Перепелицын, А. А. Пономаренко, С. И. Гильварг, 2017 г.

# НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

## **Ceramitec 2018** Technologies · Innovations · Materials

10–13 апреля 2018 г.  
г. Мюнхен, Германия



### На выставке Ceramitec представлены:

- Сырье, материалы, добавки
- Оборудование для производства
- Штамповка, формовка и отливка, сушка
- Установки обжига и термической обработки
- Производство огнеупорных материалов
- Производство технической керамики
- Порошковая металлургия
- Технологии измерения и контроля качества
- Научные разработки и др.

<http://www.ceramitec.com>

К. т. н. **В. М. Таугер**, д. т. н. **С. Я. Давыдов** (✉), д. т. н. **Н. Г. Валиев**, **М. С. Филатов**

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

УДК 621.867.2.001.24

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ КОНТАКТА ЛЕНТЫ С ШАРОВЫМИ ОПОРАМИ ТРУБЧАТОГО ЛЕНТОЧНОГО КОНВЕЙЕРА

Показано, что от величины деформации ленты трубчатого ленточного конвейера в контакте с шарами зависят ее долговечность и сопротивление движению. Рассмотрена деформация ленты трубчатого конвейера с шаровыми опорами. На основе положений сопротивления материалов и теории упругости получены формулы, которые позволяют путем подстановки конкретных физико-механических характеристик вычислить прогибы ленты под действием опорных шаров в ее как поперечном сечении, так и продольном.

**Ключевые слова:** трубчатый ленточный конвейер (ТЛК), шаровые опоры, упругая деформация, сила натяжения, модуль упругости, толщина ленты.

**У**жесточение мер по охране окружающей среды способствует интенсивному развитию герметически закрытых способов транспортирования грузов, один из которых реализован при использовании трубчатого ленточного конвейера (ТЛК) при перемещении золы на Рефтинской ГРЭС для ее использования в стройиндустрии. В таблице представлен перечень зарубежных ТЛК (<http://pandina.ru/text/80/138/9642.php>).

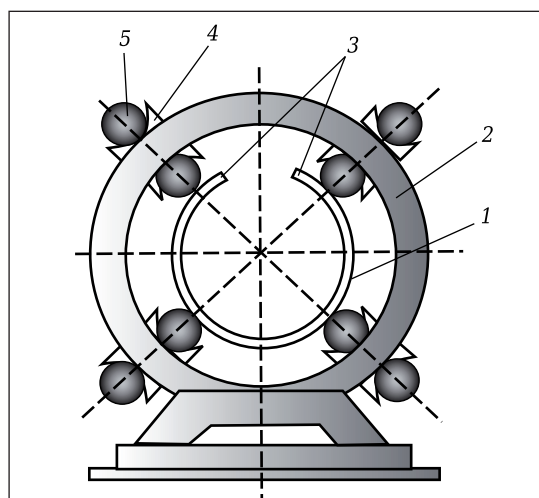
Вследствие перекоса роликов (рис. 1) тратится больше энергии на преодоление сил трения, а учитывая то, что длина ТЛК может составлять десятки километров, потери получаются довольно внушительными. Во избежание излишних потерь на преодоление сил трения была предложена замена цилиндрических роликов на ролики в виде шаров [1–4]. На рис. 2 схематично представлено поперечное сечение рабочей ветви ленты ТЛК [2] с шаровыми опорами. Вхождение ленты в контакт с опорными шарами сопровождается деформацией контактирующих тел (в основном ленты, так как шар значительно более жесткий). От величины деформации зависят сопротивление движению ленты и ее долговечность.

Выполнена работа по определению пятна контакта шара с лентой с использованием теории упругости [3, 5], которая решает задачу о распределении контактных напряжений и размерах поверхности соприкосновения в паре цилиндр – сфера. Цилиндр считается монолитным и обладает модулем упругости материала ленты. Рассмотрим деформацию ленты ТЛК с шаровыми опорами. На рис. 3, а показан фрагмент поперечного,

на рис. 3, б — продольного сечения ленты в зонах контакта с шарами. Для точного определения геометрии упругой линии и поверхности контакта необходимо решить сложную задачу о взаимодействии ленты со всеми шарами, образующими опору. Для этого примем следующие допущения: деформация порожней трубы равна нулю; соб-



**Рис. 1.** ТЛК TAKRAF от силосного склада золы на золоотвал сухого складирования Рефтинской ГРЭС (ОАО «Энел Россия»)



**Рис. 2.** Поперечное сечение рабочей ветви ленты ТЛК: 1 — транспортная лента; 2 — опоры; 3 — кромки ленты; 4 — дорожки качения; 5 — шары (тела качения)



С. Я. Давыдов

E-mail: davidovtrans@mail.ru

| № п/п  | Location                          | Conveyor Length, m | Diameter, mm | Capacity, tph | Material Conveyed                               | Date Commissioned | Particle Size, mm |
|--------|-----------------------------------|--------------------|--------------|---------------|-------------------------------------------------|-------------------|-------------------|
| 1      | Finland                           | 1200               | 315          | 300           | PaperPulp                                       | 1995              | Pulp              |
| 2      | »                                 | 300                | 250          | 300           | PaperPulp                                       | 1995              | Pulp              |
| 3      | VikramIspat, India                | 180                | 240          | 400           | HBI / DRI                                       | 1996              | -80               |
| 4      | IndoGulf, India                   | 3300               | 450          | 1760          | Copper Concentrate                              | Feb 1999          | -80               |
|        |                                   |                    |              | 1540          | Rock Phosphate                                  | Upgraded 2004     |                   |
| 5&6    | Sweden                            | 2 × 200            | 315          | 1100          | Coal                                            |                   | -30               |
| 7      | Chanda, India                     | 147                | 240          | 450           | Coal                                            | 1995              |                   |
| 8      | Coromundal, India                 | 95                 | 240          | 250           | Cement                                          | Dec 2001          | 90 % <3500 Blaine |
| 9 & 10 | Hindalco, India                   | 2 × 200            | 275          | 100           | RockPhosphate                                   | Feb 2002          | 95 % <25          |
| 11     | Tadipatri, India                  | 470                | 315          | 375           | Coal                                            | Mar 2003          | 100 % <20         |
| 12     | MadrasCement, India               | 70                 | 150          | 800           | Clinker                                         | Dec 2000          | 95 % <25          |
| 13     | RichardsBay, South Africa         | 870                | 360          | 140           | Ilyasa / Gypsum                                 | 2002              | PowderLumps       |
|        |                                   |                    | ≤2500        |               | Zircon, Rutile, Leucoxene, Ilmenite, CP SP Slag | 2002              | 100 % <2          |
| 14     | To же                             | 350                | 340          | 900           | RockPhosphate                                   | 2002              | 100 % <5          |
| 15     | » »                               | 412                | 340          | 900           | RockPhosphate                                   | 2002              | 100 % <5          |
| 16     | Nirma, India                      | 380                | 240          | 100           | KurbLimeStone                                   | 2002              | 100 % <25         |
| 17     | Coromandel, India                 | 167                | 315          | 500           | RockPhosphate                                   | Dec 2003          | 100 % <10         |
| 18     | » »                               | 270                | 200          | 600           | RockPhosphate                                   | ExpOct 2004       | 100 % <10         |
| 19     | VikramCement, India               | 400                | 240          | 385           | Cement                                          | ExpOct 2004       | 4000 Blaine       |
| 20     | Sterlite LDC, India               | 5000               | 400          | 1150          | BauxiteOre                                      | ExpEnd2005        | 80 % <80          |
| 21     | VedantaAlumina Ltd, India         | 480                | 300          | 350           | Calcined Alumina                                | ExpEnd 2005       | 85 % <50          |
| 22     | Coromandel, India                 | 135                | 200          | 100           | Complex Fertiliser                              | ExpJan 2005       | 1-4               |
| 23     | » »                               | 108                | 400          | 750           | RockPhosphate / Map / Mud                       | ExpMar 2005       | 3-12              |
| 24     | Dalmha Cement (Bharat) Ltd, India | 260                | 200          | 150           | Coal / Lignite                                  | ExpMar 2005       | 80                |
| 25     | To же                             | 278                | 200          | 150           | Coal / Lignite                                  | ExpMar 2005       | 80                |
| 26     | » »                               | 150                | 300          | 500           | Limestone                                       | ExpMar 2005       | 80                |
| 27     | » »                               | 142                | 360          | 1200          | Limestone                                       | ExpMar 2005       | 80                |
| 28     | » »                               | 184                | 260          | 250           | Gypsum / Fly Ash / Cement Additives             | ExpMar 2005       | 80                |

ственный погонный вес трубы не учитывается; влияние изгибной жесткости ленты на прогиб незначительно. Первое допущение означает, что порожняя труба (на рис. 3, а показана тонкой линией) контактирует с шарами в точках, лежащих на дуге окружности радиуса  $R$ . Расстояние между точками контакта с лентой двух соседних шаров равно  $B$ . Высоту  $f_0$  сегмента окружности можно считать исходным прогибом ленты.

Загрузка конвейера сыпучим материалом приводит к появлению распределенной нагрузки на ленту, в результате чего длина ее участка между шарами увеличивается и прогиб ленты достигает величины  $f_1$ . Выделим элемент ленты длиной  $dl$  и шириной  $dB$  (рис. 4). На него будет действовать вес материала, равный

$$dG = \rho g dl dB h, \quad (1)$$

где  $\rho$  — насыпная плотность материала;  $g$  — ускорение свободного падения;  $h$  — высота слоя материала на ленте.

Удобно представить вес материала в виде распределенной по пролету  $B$  нагрузки  $q$ . С учетом того что  $B$  значительно меньше, чем  $2R$  (см. рис. 3, а), принимаем

$$q = \frac{dG}{dB} = \rho g dl h = \text{const.} \quad (2)$$

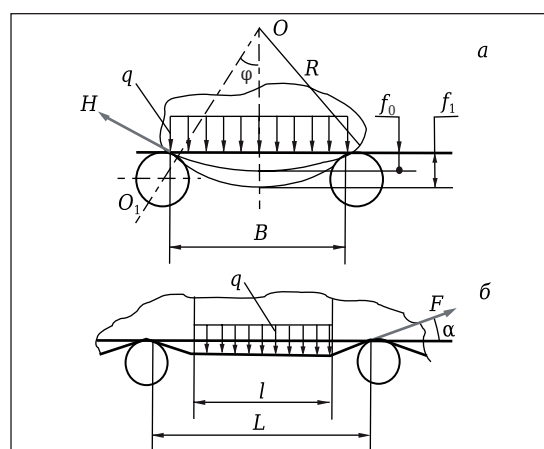


Рис. 3. Деформация трубчатой ленты на шаровых опорах

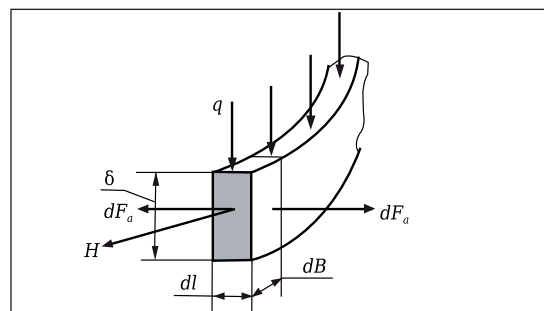


Рис. 4. Элемент ленты ТЛК в поперечном сечении

Рассматривая элемент ленты в статике, полагаем, что на его боковые стороны действуют равные по модулю и противоположно направленные элементарные осевые силы  $dF_a$ . При этом элемент может быть уподоблен упругой нити, подвешенной на двух опорах, для которой справедливо уравнение\*:

$$B\left(1 + \frac{8f_1^2}{3B^2}\right) = B\left(1 + \frac{8f_0^2}{3B^2}\right) + \frac{HB}{E\delta dl}, \quad (3)$$

где  $H$ ,  $E$ ,  $\delta$  — сила натяжения, модуль упругости и толщина ленты соответственно.

При получении формулы (3) принимаем следующее: дуга окружности радиуса  $R$  между шарами мало отличается от параболы; увеличение прогиба вызвано только упругим натяжением ленты.

Значение силы натяжения  $H$  находится по формуле\*

$$H \approx \frac{qB^2}{8f_1}. \quad (4)$$

Подставляя формулы (2) и (4) в уравнение (3), после соответствующих преобразований получаем уравнение относительно  $f_1$ :

$$f_1^3 - f_0^2 f_1 - \frac{3B^3 \rho gh}{64E\delta} = 0. \quad (5)$$

Выражение для прогиба ленты  $f_1$  находится как корень кубический уравнения (5) одним из способов (например, по методу Кардана), описанных в публикации [6]:

$$f_1 = \sqrt[3]{\frac{3B^3 \rho gh}{128E\delta} + \sqrt{\left(\frac{3B^3 \rho gh}{128E\delta}\right)^2 - \frac{f_0^3}{27}}} + \sqrt[3]{\frac{2B^3 \rho gh}{128E\delta} - \sqrt{\left(\frac{3B^3 \rho gh}{128E\delta}\right)^2 - \frac{f_0^3}{27}}}. \quad (6)$$

Упругая линия ленты между шарами (см. рис. 3) преобразуется из дуги окружности в параболу с уравнением\*

$$y = Cx^2. \quad (7)$$

Точка с координатами  $\left(\frac{B}{2}; f_1\right)$  лежит на этой параболе, и постоянная  $C$  находится путем подстановки координаты  $f_1$  в уравнение (7):

$$C = \frac{4f_1}{B^2}, \quad (8)$$

откуда

$$y = \frac{4f_1}{B^2} x^2. \quad (9)$$

На рис. 5 показан обхват шара лентой. Точка вхождения ленты в контакт с шаром под действием веса транспортируемого материала смещается из положения  $K_0$  (порожня лента) в положение  $K_1$ . При выводе формул (5) и (9) смещение  $K_0 K_1$  не учитывалось, поскольку  $K_0 K_1 \ll B$ .

Тангенс угла  $\alpha_1$  наклона касательной  $A_1 A_2$  к поверхности шара в точке  $K_1$  ( $0,5B; f_1$ ) найдем

\* <http://www.toehelp.ru>. (лекция № 15. Расчет гибких нитей).

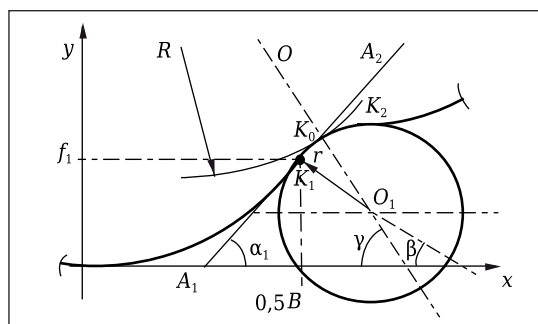


Рис. 5. Обхват шаровой опоры лентой в поперечном сечении

как значение первой производной функции (9):

$$\operatorname{tg} \alpha_1 = y' = 2 \frac{B}{2} \cdot \frac{4f_1}{B^2} = \frac{4f_1}{B}. \quad (10)$$

Отсюда

$$\alpha_1 = \operatorname{arctg} \frac{4f_1}{B}. \quad (11)$$

Угол  $\beta$  (см. рис. 5) между радиусом  $r$  шара, проведенным в точку  $K_1$  (т. е. отрезком  $O_1 K_1$ ), и осью  $x$  равен

$$\beta = \left(\frac{\pi}{2} - \alpha_1\right), \quad (12)$$

а угол  $\gamma$  между линией центров  $OO_1$  и осью  $x$

$$\gamma = \frac{\pi}{2} - \varphi \approx \arccos\left(\frac{B}{2R}\right), \quad (13)$$

где  $\varphi$  — угол установки шаров, показанный на рис. 3, а.

Выражения (11) – (13) позволяют найти длину дуги  $K_0 K_1$  в виде

$$K_0 K_1 = r(\gamma - \beta), \quad (14)$$

где значения углов  $\gamma$  и  $\beta$  указаны в радианах.

Предположим далее, что поверхность контакта по дуге  $K_0 K_1$  ленты с шаром симметрична относительно плоскости, параллельной оси трубы и проецирующей на плоскость (см. рис. 5) в виде прямой  $OO_1$ . Тогда дуга  $K_0 K_1$  есть полуось поверхности контакта, имеющей ширину  $K_1 K_2 = 2K_0 K_1 = 2r(\gamma - \beta)$ .

В продольном сечении ленты (см. рис. 3, б) при достаточно большом пролете  $L$  вмятина, обусловленная контактом с шаром, на расстоянии  $\frac{L-l}{2}$  разглаживается, и отрезок  $l$  принимает

форму трубы, деформация которой носит уже не местный характер. Правоммерно поэтому представить отрезок  $l$  абсолютно жестким (недеформируемым). Выделим элемент ленты шириной  $dB$  в продольном сечении (рис. 6) подобно тому, как это было сделано в поперечном сечении (см. рис. 4). На участке  $C_1 D$  (рис. 7) элемент представляет собой упругую нить, а на участке длиной  $l$  — жесткую балку. Таким образом, расчетная

схема элемента в пролете между двумя соседними опорными шарами выглядит как балка шириной  $dB$ , повернутая относительно вертикальной плоскости на угол  $\varphi$  и подвешенная на двух упругих нитях. Вся система нагружена распределенной нагрузкой  $q$ , но учитывая, что  $C_1D \ll l$ , далее принимаем во внимание нагрузку, приходящуюся на жесткий участок.

По условию статического равновесия расчетной схемы

$$\rho g l h d B \cos \varphi = 2 F \sin \alpha, \quad (15)$$

где  $F$  — сила натяжения упругой нити.

Левая часть выражения (15) есть вес  $G$  материала, приходящийся на жесткий участок расчетной схемы. Для определения величины и направления силы натяжения упругой нити  $F$  (см. рис. 7) примем допущения: значение  $F$  постоянное по длине  $C_1D$ ; отрезок  $CD$  есть исходная длина отрезка  $C_1D$ . Отрезок  $C_1D$  состоит из прямолинейной части  $C_1K_3$  и дуги  $K_3D$ , поэтому

$$F = \frac{C_1D - CD}{CD} E d B \delta = \frac{CD - r \sin \alpha}{\cos \alpha} + r \alpha - CD \quad E d B \delta. \quad (16)$$

После подстановки  $F$  из выражения (15)

$$F = \frac{\rho g l h d B \cos \varphi}{2 \sin \alpha} \quad (17)$$

получаем уравнение, угол  $\alpha$  в котором неизвестен:

$$2 \sin \alpha E \delta \frac{CD - r \sin \alpha}{\cos \alpha} + r \alpha - CD - \rho g l h \cos \varphi = 0. \quad (18)$$

С известной долей приближения можно считать участок  $C_1D$  прямолинейным и равным  $CD / \cos \alpha$  тогда уравнение (16) принимает вид

$$F = \frac{1 - \cos \alpha}{\cos \alpha} E d B \delta \quad (19)$$

и уравнение (18) становится более компактным:

$$2 \sin \alpha E \delta \frac{1 - \cos \alpha}{\cos \alpha} - \rho g l h \cos \varphi = 0. \quad (20)$$

Решение тригонометрического уравнения (20) даст значение угла  $\alpha$ , после чего появляется

#### Библиографический список

1. Пат. 2548218 Российская Федерация. Ленточный конвейер / Давыдов С. Я., Косарев Н. П., Валиев Н. Г., Боярский Г. А. — № 2013134805 ; заявл. 23.07.13 ; опубл. 20.04.15, Бюл. № 11.
2. Заявка 2016145381 Российская Федерация. Ленточный конвейер с шаровыми опорами / Таугер В. М., Давыдов С. Я., Боярских Г. А., Филатов М. С. ; заявитель ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет» ; заявл. 18.11.16.
3. Давыдов, С. Я. Предпосылки создания энергосберегающих конструкций трубчатых ленточных конвейеров / С. Я. Давыдов, Н. П. Косарев, Н. Г. Валиев [и др.] // Новые огнеупоры. — 2016. — № 10. — С. 22–26.
4. Давыдов, С. Я. Prerequisites for the creation of energy-conserving constructions of tubular belt

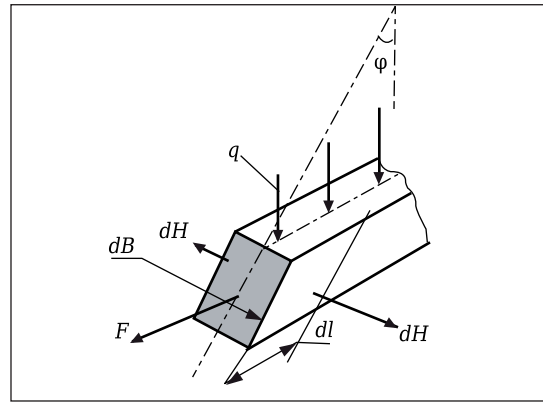


Рис. 6. Элемент ленты ТЛК в продольном сечении

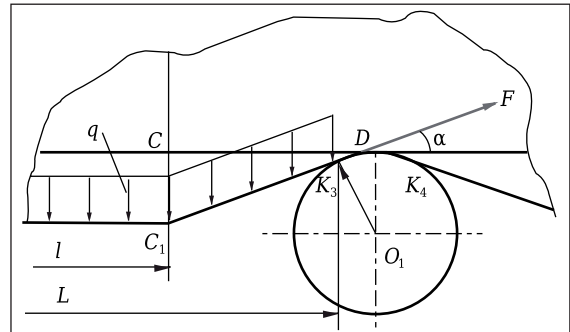


Рис. 7. Обхват шаровой опоры лентой в продольном сечении

ся возможность определить вторую полуось поверхности контакта  $K_3D$  (см. рис. 7):

$$K_3D = r \alpha, \quad (21)$$

а симметрия расположения расчетных схем относительно радиуса  $O_1D$  шара позволяет найти полную длину оси  $K_3K_4 = 2r\alpha$ .

Таким образом, предложена новая конструкция ТЛК с шаровыми опорами. Представление ленты конвейера в виде упругой цилиндрической оболочки позволило получить формулы для вычисления размеров, характеризующих деформацию груженой ветви ленты под действием опорных шаров как в поперечном ее сечении, так и в продольном.

conveyors / S. Ya. Davydov, N. P. Kosarev, N. G. Valiev [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2016. — Vol. 57, № 5. — P. 462–466.

4. Пат. 157392 Российская Федерация. Ленточный конвейер с трубчатым сечением лент / Давыдов С. Я., Афанасьев А. И. — № 2015131190 ; заявл. 27.07.15 ; опубл. 27.11.15, Бюл. № 33.

5. Лурье, А. И. Теория упругости / А. И. Лурье. — М. : Наука, 1970. — 970 с.

6. Выгодский, М. Я. Справочник по высшей математике / М. Я. Выгодский. — М. : АСТ, Астрель, 2006. — 991 с. ■

Получено 25.01.17

© В. М. Таугер, С. Я. Давыдов, Н. Г. Валиев, М. С. Филатов, 2017 г.

К. т. н. О. Н. Борисенко<sup>1</sup>, д. т. н. Г. Д. Семченко<sup>2</sup>,  
В. В. Повшук<sup>2</sup>, О. А. Васюк<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Харьковский национальный экономический университет имени Семёна Кузнеца,  
г. Харьков, Украина

<sup>2</sup> Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»,  
г. Харьков, Украина

УДК 666.94:666.368

## СТОЙКИЕ К ОКИСЛЕНИЮ НАНОУПРОЧНЕННЫЕ ПУ-ОГНЕУПОРЫ. Часть 5. Оптимизация зернового состава заполнителя с помощью симплекс-решетчатого метода планирования при использовании комплексного модифицирования компонентов шихты\*

С использованием симплекс-решетчатого планирования эксперимента исследовано влияние фракционного состава периклазового заполнителя на свойства ПУ-огнеупоров, при производстве которых применяли комплексное модифицирование компонентов шихты, термообработанных при 180 и 1350 °С. Оптимизирован фракционный состав периклазового заполнителя, обеспечивающий достижение заданных показателей свойств ПУ-материала для повышения стойкости к окислению за счет создания антиоксиданта  $Al + SiC + Ni(NiO)$  из органо-неорганического комплекса  $(-CH_3)-(SiO_2)_n-Ni(NiO)-C$  при использовании неорганической соли никеля в качестве его источника.

**Ключевые слова:** периклазоуглеродистые (ПУ) огнеупоры, фенолформальдегидная смола (ФФС), модифицирование, комплекс  $(-CH_3)-(SiO_2)_n-Ni(NiO)-C$ , симплекс-решетчатое планирование эксперимента.

Для производства периклазоуглеродистых (ПУ) огнеупоров используют плотноспеченные и плавленные периклазовые порошки, крупнокристаллический графит, а также специальные добавки, формирующие структуру изделий (связки, антиокислительные добавки и др.). Периклаз — один из наиболее востребованных огнеупорных сырьевых материалов. Качество периклазовых порошков улучшается с увеличением содержания в них  $MgO$ , размера кристаллов периклаза и кажущейся плотности зерен с соответствующим уменьшением их пористости [1]. Периклазовые порошки кроме необходимого химического состава должны иметь максимально возможную плотность и высокое отношение  $CaO/SiO_2$  [2, 3]. Требования по содержанию  $SiO_2$  в порошках, как правило, более

жесткие, чем по  $CaO$ , что с физико-химической точки зрения целиком оправданно:  $MgO$  как основной компонент шихты образует расплавы с  $SiO_2$  при более низких температурах, чем с  $CaO$ ; совместимость с графитом (углеродом) у  $CaO$  также лучше, чем с  $SiO_2$  [4]. Максимальное содержание  $CaO$  и  $SiO_2$  составляет 2,34 и 1,45 % соответственно [5].

Периклазовые порошки перед поступлением в технологический процесс классифицируют на отдельные фракции. Для производства изделий верхнюю границу размера зерна устанавливают менее 3 мм, при изготовлении большемерных бетонных блоков он достигает 15–20 мм [6]. По данным [6], содержание отдельных фракций периклаза при использовании для увлажнения шихты чистой ФФС составляет, %: фракции 3–1 мм 30–60 (50), мельче 1 мм 15–50 (20), тонкомолотой фракции мельче 0,063 мм 10–30 (20), графита 5–25 (10); в скобках указаны средние величины. Функциональные добавки (смола, антиоксидант и др.), как правило, вводят в количестве от 3 до 6 % сверх 100 % шихты [6].

Задача исследования — проведение оптимизации зернового состава периклазового заполнителя с помощью симплекс-решетчатого планирования эксперимента для получения

\* Окончание. Часть 1 статьи опубликована в журнале «Новые огнеупоры» № 9 за 2016 г., часть 2 — в № 11 за 2016 г., часть 3 — в № 1 за 2017 г., часть 4 — в № 7 за 2017 г.



Л. А. Анголенко  
E-mail: gala-shabanova@ukr.net

ПУ-материалов с более высокими эксплуатационными характеристиками при использовании модификаторов шихты для создания органо-неорганического комплекса, являющегося прекурсором самоармирующих углеродистую связку наночастиц SiC и Ni (NiO).

Для изготовления ПУ-образцов использовали плавленый периклаз различных фракций: 2–1, мельче 1 и мельче 0,08 мм; графит (в количестве 3 % сверх 100 % шихты); антиоксидант — алюминиевый порошок; жидкую и порошкообразную ФФС; уротропин; модификаторы. ФФС модифицировали ЭТС-40, графит — золев на основе гидролизата ЭТС-40 с 20 %-ным раствором NiCl<sub>2</sub>. В связи с отсутствием в настоящее время производства ЭТС-32 был использован ЭТС-40, который в исходном состоянии представляет собой более гидролизированный продукт тетраэтоксисилана, что отрицательно сказывается на текучести модифицированной ФФС. Из гидролизатов ЭТС-40 получают более рыхлые кластеры при гелеобразовании, что может сказаться на плотности пленок на поверхности графита при их нанесении и ухудшить степень защиты его от окисления. В шихты вводили модификаторы для создания в ПУ-материале органо-неорганического комплекса (–CH<sub>3</sub>)–(SiO<sub>2</sub>)<sub>n</sub>–Ni(NiO)–C — прекурсора для синтеза дополнительных антиоксидантов SiC и Ni(NiO) [7].

Модифицирование ФФС элементоорганическим соединением приводит к уменьшению ее термодеструкции, что делает процесс эксплуатации огнеупоров более экологически безопасным; при этом в шихте увеличивается количество скоксованного углерода [8]. Таким образом, при введении в шихту модифицированной ФФС эксплуатационные характеристики ПУ-материалов улучшаются. Графит модифицировали непосредственно перед введением его в технологический процесс, в результате чего при службе таких огнеупоров на поверхности графита выше 1000 °C будет образовываться защитный слой с NiO [9], который дополнительно защищает графит от окисления. То есть выгорание углерода будет уменьшаться, что приведет к улучшению эксплуатационных свойств ПУ-огнеупоров [10].

Зернистые фракции периклаза вводили в шихту согласно плану симплекс-решетчатого планирования эксперимента (см. таблицу) и варьировали в следующих пределах: фракцию 2–1 мм в пределах 40–70 %, мельче 1 мм 20–55 %, мельче 0,08 мм 10–40 %. Образцы термообработывали при 180 и 1350 °C и определяли их открытую пористость  $P_{отк}$ , кажущуюся плотность  $\rho_{каж}$  и предел прочности при сжатии  $\sigma_{сж}$ . С помощью симплекс-решетчатого планирования эксперимента при использовании программного пакета Statistica были получены следующие уравнения регрессии в системе состав – свойства:

1) для образцов, термообработанных при 180 °C:

$$\sigma_{сж} (180 \text{ }^{\circ}\text{C}) = 50x + 49y + 41z - 14xy - 22xz + 24yz + 126xyz,$$

$$P_{отк} (180 \text{ }^{\circ}\text{C}) = 2,81x + 2,79y + 2,67z - 0,08xy - 0,069xz + 0,084yz + 0,63xyz,$$

$$\rho_{каж} (180 \text{ }^{\circ}\text{C}) = 10x + 10,8y + 14,8z + 4xy + 3,6xz + 2,4yz - 56,1xyz;$$

2) для образцов, термообработанных при 1350 °C:

$$\sigma_{сж} (1350 \text{ }^{\circ}\text{C}) = 16x + 18y + 16z - 22xy - 8xz + 10yz - 12xyz,$$

$$P_{отк} (1350 \text{ }^{\circ}\text{C}) = 2,74x + 2,72y + 2,63z - 0,08xy + 0,06xz + 0,02yz - 0,99xyz,$$

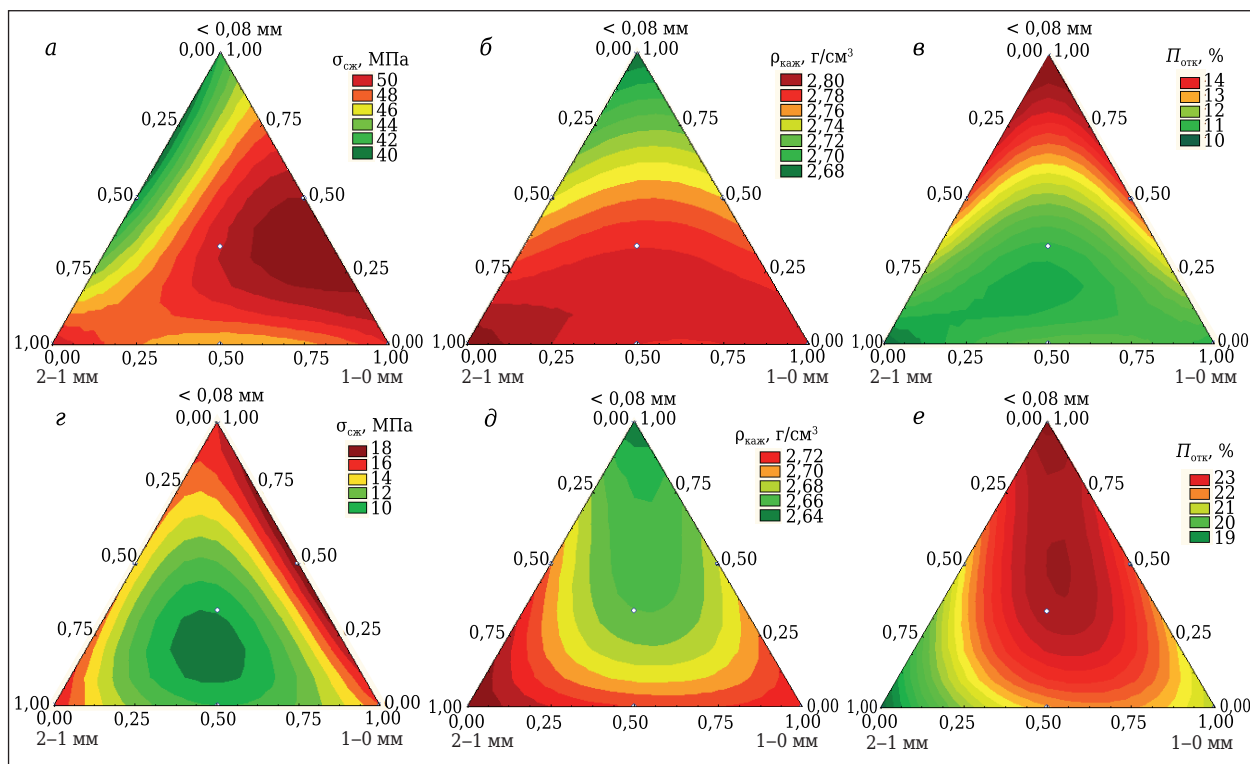
$$\rho_{каж} (1350 \text{ }^{\circ}\text{C}) = 18,3x + 20,8y + 23,9z + 8,6xy + 1,2xz - 0,2yz + 36xyz$$

и установлены зависимости свойств ПУ-образцов от фракционного состава периклазового заполнителя (см. рисунок).

Анализируя взаимосвязь фракционный состав периклазового заполнителя – свойства ПУ-образцов, термообработанных при 180 °C (см. рисунок, а–в), можно наблюдать, что максимальные значения прочности, плотности и минимальные значения пористости находятся в нижней части концентрационных треугольников, а именно приближаются к области, в которой содержание фракции 2–1 мм максимально. Хотя максимальную прочность (см. рисунок, а) можно наблюдать и при небольшом введении крупной фракции. Однако эти составы не имеют максимальной плотности (см. рисунок, б) и ми-

Матрица симплекс-решетчатого планирования эксперимента

| Номер состава | Кодовое значение |      |      | Факторы (натуральные значения) |               |                                  |                     |               |                                  |
|---------------|------------------|------|------|--------------------------------|---------------|----------------------------------|---------------------|---------------|----------------------------------|
|               |                  |      |      | при 180 °C                     |               |                                  | при 1350 °C         |               |                                  |
|               |                  |      |      | $\sigma_{сж}$ , МПа            | $P_{отк}$ , % | $\rho_{каж}$ , г/см <sup>3</sup> | $\sigma_{сж}$ , МПа | $P_{отк}$ , % | $\rho_{каж}$ , г/см <sup>3</sup> |
| 1             | 1                | 0    | 0    | 50                             | 10,0          | 2,81                             | 16                  | 2,74          | 18,3                             |
| 2             | 0                | 1    | 0    | 49                             | 10,8          | 2,79                             | 15                  | 2,72          | 20,8                             |
| 3             | 0                | 0    | 1    | 41                             | 14,8          | 2,67                             | 16                  | 2,63          | 23,9                             |
| 4             | 0,5              | 0,5  | 0    | 46                             | 11,4          | 2,78                             | 10                  | 2,71          | 21,7                             |
| 5             | 0,5              | 0    | 0,5  | 40                             | 13,3          | 2,74                             | 14                  | 2,7           | 21,4                             |
| 6             | 0                | 0,5  | 0,5  | 51                             | 13,4          | 2,75                             | 18                  | 2,68          | 22,3                             |
| 7             | 0,33             | 0,33 | 0,33 | 50                             | 10,9          | 2,78                             | 9                   | 2,66          | 23,4                             |



Зависимости фракционный состав заполнителя –  $\sigma_{сж}$  (а, г),  $\rho_{каж}$  (б, д),  $P_{отк}$  (в, е) ПУ-образцов, термообработанных при 180 (а–в) и 1350 °С (г–е)

нимальной пористости (см. рисунок, в), т. е. такое сочетание зернистых фракций периклаза не дает достаточного уплотнения после термообработки при 180 °С. Установлено, что модификатор графита на основе гидролизата этилсиликата именно с неорганической солью  $NiCl_2$  отрицательно сказывается на прессовании массы и пористости образцов после коксования.

При рассмотрении взаимосвязи фракционный состав периклазового заполнителя – свойства ПУ-образцов, термообработанных при 1350 °С (см. рисунок, г–е), наблюдается довольно узкий диапазон высокой прочности (см. рисунок, г) и плотности (см. рисунок, д) при низкой пористости (см. рисунок, е), и он сдвигается в область, в которой содержание фракции 2–1 мм максимально, т. е. уплотнение образцов при таком сочетании фракций с использованными модифицированными компонентами шихты (ФФС и графитом) при высокотемпературном нагревании до 1350 °С проходит интенсивнее при использовании в шихте более крупных фракций (2–1 мм).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Оптимизирован фракционный состав периклазового заполнителя, обеспечивающий достижение заданных показателей свойств ПУ-материала для повышения стойкости к окислению за счет создания антиоксиданта  $Al + SiC + Ni(NiO)$  из органо-неорганического комплекса  $(-CH_3)-(SiO_2)_n-Ni(NiO)-C$  при использовании

неорганической соли никеля в качестве его источника.

В результате проведенных исследований установлено, что для получения ПУ-материалов с высокими эксплуатационными характеристиками —  $\sigma_{сж}$  выше 50 МПа,  $\rho_{каж}$  более 2,81 г/см³ и  $P_{отк}$  менее 10 % — и при использовании комплексного модифицирования компонентов шихты (с применением для модифицирования графита гидролизата с неорганической солью никеля при одновременном модифицировании ФФС алкоксидом кремния, что способствует созданию органо-неорганического комплекса, являющегося прекурсором компонентов для синтеза дополнительных антиоксидантов в ПУ-огнеупорах, защищающих графит от окисления) в ее состав желательно вводить фракции периклазового заполнителя в следующем соотношении, мас. %: фракции 2–1 мм 65–70, мельче 1 мм 20–25, мельче 0,08 мм 10–15.

## Библиографический список

1. **Сиваш, В. Г.** Плавленный периклаз / В. Г. Сиваш, В. А. Перепелицын, Н. А. Митюшов. — Екатеринбург : Уральский рабочий, 2001. — 584 с.
2. **Стрелов, К. К.** Теоретические основы технологии огнеупорных материалов : уч. пособие для вузов / К. К. Стрелов, И. Д. Кашеев. — М. : Металлургия, 1996. — 608 с.
3. **Стрелов, К. К.** Структура и свойства огнеупоров / К. К. Стрелов. — М. : Металлургия, 1982. — 208 с.
4. **Юдина, В. Е.** Патентирование изобретений в области создания новых огнеупорных материалов и спо-

собои их получения / В. Е. Юдина, Г. А. Макаровская // Новые огнеупоры. — 2004. — № 1. — С. 61–67.

5. **Аксельрод, Л. М.** Высококачественное периклазовое сырье для производства современных видов огнеупоров / Л. М. Аксельрод, Ф. С. Каплан, Г. Г. Мельникова [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2000. — № 5. — С. 23–30.

6. **Кащеев, И. Д.** Оксидноуглеродистые огнеупоры / И. Д. Кащеев. — М.: Интермет Инжиниринг, 2000. — 265 с.

7. **Семченко, Г. Д.** Создание комплексного антиоксиданта-модификатора жидкой фенолформальдегидной смолы для повышения стойкости периклазоуглеродистых огнеупоров / Г. Д. Семченко, В. В. Повшук, Д. А. Бражник [и др.] // Новые огнеупоры. — 2015. — № 12. — С. 21–24.

8. **Борисенко, О. Н.** Влияние вида модификатора и периклазового наполнителя на свойства периклазоу-

глеродистых огнеупоров на фенолформальдегидной смоле / О. Н. Борисенко, Г. Д. Семченко // Огнеупоры и техническая керамика. — 2008. — № 7. — С. 11–15.

9. **Борисенко, О. Н.** Влияние солей никеля на процесс гидролиза этилсиликатных связующих для защиты графита от окисления в углеродсодержащих огнеупорах / О. Н. Борисенко, Г. Д. Семченко, В. В. Повшук, А. А. Колесникова // Сборник научных трудов «УкрНИИО им. А. С. Бережного». — 2011. — № 111. — С. 47–51.

10. **Борисенко, О. Н.** Влияние количества графита и модификатора на свойства периклазоуглеродистых огнеупоров / О. Н. Борисенко // Технологический аудит и резервы производства. — 2016. — № 3/3 (29). — С. 38–41. ■

Получено 16.09.16

© О. Н. Борисенко, Г. Д. Семченко,  
В. В. Повшук, О. А. Васюк, 2017 г.

# НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



**12<sup>th</sup> International Exhibition & Conference**  
29 - 31 August 2018  
Pragati Maidan, New Delhi, India



## **MINERALS, METALS, METALLURGY & MATERIALS 2018 (MMMM)**

**12-я Международная выставка металлургической и горнодобывающей промышленности**

29–31 августа 2018 г.  
г. Дели, Индия

### **Тематика:**

- оборудование и технологии для производства металлов
- сталелитейное оборудование
- прокатные станы
- производство алюминия, меди, цинка, свинца
- производства нержавеющей стали
- производство труб и трубопроводов
- производство и обработка листового металла
- **огнеупоры**
- оборудование и технологии для горнодобывающей промышленности
- подъемно-транспортное оборудование
- технологии металлообработки
- оборудование для литья, формовки иковки металлов
- обработка поверхностей и защита от коррозии
- оборудование и технологии для сварки и резки
- системы автоматизации
- контрольно-измерительное оборудование
- технологии безопасности и средства защиты и др.

<http://www.mmmm-expo.com/>

Д. х. н. А. В. Беляков (✉), Зо Е Мо У, Н. А. Попова, Р. А. Корнилов

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

УДК 666.3-127:546.281'261

## ВЫСОКОПОРИСТАЯ ПРОНИЦАЕМАЯ ЯЧЕЙСТАЯ КЕРАМИКА ИЗ КАРБИДА КРЕМНИЯ С ДОБАВКАМИ МУЛЛИТА

Высокопористый ячейистый материал (ВПЯМ) из керамики на основе SiC получен при введении в качестве связки 20 мас. % предварительно синтезированного муллита с добавками 1, 3, 5 мас. %  $Y_2O_3$  (сверх 100 % по отношению к муллиту). ВПЯМ был получен дублированием матрицы из пенополиуретана и спеканием при 1350 и 1450 °С и имел открытую пористость около 95 %. Предел прочности при сжатии полученного ВПЯМ не превышал 0,15 МПа, а спеченных балочек, которые имитировали перемычки, — 1,5 МПа. С повышением содержания  $Y_2O_3$  и температуры обжига прочность возрастала.

**Ключевые слова:** высокопористый ячейистый материал (ВПЯМ), пористая керамика, пенополиуретан (ППУ), карбид кремния, муллит, фильтрующие элементы.

### ВВЕДЕНИЕ

Высокопористые пористые ячейистые материалы (ВПЯМ) на основе керамики имеют сетчато-ячейистый каркас и являются аналогами вспененных полимеров. ВПЯМ обладают такой же высокой газо- и водонепроницаемостью, как и пенополимеры, но в отличие от них способны работать при высоких температурах и в агрессивных средах. Структура материала равномерно повторяема и является достаточно жесткой, высокопористой и высокопроницаемой. Материал обладает низкими теплопроводностью, звукопроводностью и плотностью. Все это позволяет использовать его, в частности, для фильтрации расплавов различных металлов. Применение керамических ВПЯМ в черной металлургии позволяет уменьшить размеры литниковой системы, снизить содержание неметаллических включений, уменьшить процент брака, что приводит к росту производительности [1, 2]. Технология получения изделий из керамических ВПЯМ методом дублирования полимерной матрицы достаточно трудоемкая и многоступенчатая.

Карбид кремния имеет высокую долю ковалентности химических связей, что затрудняет диффузионный массоперенос в твердой фазе и получение плотной прочной керамики твердофазным спеканием. Без использования добавок можно получать прочную керамику реакционным спеканием, но обычно она имеет открытую пористость не менее 15 %. Для получения плотной прочной керамики чаще всего используют

жидкофазное спекание с применением специальных добавок [3, 4].

В работе [5] при получении пористой керамики для связывания частиц SiC применяли  $Al_2O_3$  с добавкой  $Y_2O_3$ . Для создания пористости использовали графит. Соотношение SiC,  $Al_2O_3$  и графита в формовочной массе составляло по массе 5:3:2. Образцы спекали при 1400, 1450 и 1500 °С. Содержание  $Y_2O_3$  изменяли в ряду, мас. %: 0, 0,5, 1,5, 3,0 и 4,5. При спекании происходило окисление SiC с образованием  $SiO_2$ . По мнению авторов [5], при этом появлялось низковязкое стекло в системе Y–Al–Si–O, которое обеспечивало жидкофазное спекание. В стекле образовывался муллит, упрочняющий керамику. После охлаждения в материале обнаружены муллит и непрореагировавший  $SiO_2$ . Максимальная прочность керамики была получена при введении 1,5 %  $Y_2O_3$ .

Влияние оксидов иттрия на спекание муллита было изучено в работах [6–9]. При этом высокоплотная муллитовая керамика была получена как при предварительном синтезе муллита, так и при его синтезе в процессе спекания заготовки из смеси порошков  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$ . Высокоплотную керамику с этими добавками удалось получить из смесей порошков с различным молярным соотношением  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$ : 0,5/1, 1/1, 3/2 и 2/1 [10]. Наиболее высокие прочностные свойства были получены у керамики со стехиометрическим составом муллита. Высказано предположение, что в присутствии указанных добавок возможно образование твердых растворов не только  $Al_2O_3$  в  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ , но и  $SiO_2$  в  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  [9].

Цель настоящей работы — получение высокопористой (открытая пористость не менее 90 %) про-



А. В. Беляков  
E-mail: av\_bel@bk.ru

\* Здесь и далее указаны мас. %.

нищаемой ячеистой керамики из карбида кремния с добавками муллита  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  методом дублирования полимерной матрицы из пенополиуретана (ППУ). Карбид кремния имеет высокую устойчивость к расплаву чугуна и применяется для его фильтрации при литье изделий из чугуна. При этом температура обжига не должна превышать  $1500^\circ\text{C}$ , а изделия должны иметь достаточную прочность для конкретной области их применения [11, 12].

## ПРОВЕДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВОЙСТВ ОБРАЗЦОВ

В эксперименте использовали следующие исходные материалы: гидроксид алюминия по ГОСТ 11841, диоксид кремния (белая сажа) по ГОСТ 18307, зеленый карбид кремния марок F600, F360 и F120 по ГОСТ 26327, шестиводный хлорид иттрия, поливиниловый спирт по ГОСТ 10749, ППУ ретикулированный по ГОСТ 30732–2001. Керамический ВПЯМ получали нанесением керамического шликера на поверхность пор ППУ с последующими сушкой и обжигом. При обжиге происходило удаление ППУ его термической деструкцией при температуре до  $600^\circ\text{C}$  и последующим спеканием оставшейся керамической заготовки.

В предлагаемой работе в качестве упрочняющего и спекающего компонента, соединяющего частицы SiC, использовали муллит с добавками  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (1, 3 и 5 %). Муллит с добавками  $\text{Y}_2\text{O}_3$  синтезировали отдельно. Для его синтеза использовали гидроксид алюминия, диоксид кремния и шестиводный хлорид иттрия. Потери при прокаливании гидроксида алюминия, диоксида кремния и хлорида иттрия — 35,14, 10,94 и 62,9 % соответственно. Порошки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  отдельно подвергали мокрому помолу в планетарной мельнице для повышения их активности к спеканию. Затем проводили мокрый помол смеси этих порошков, соответствующей их процентному содержанию в муллите ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  71,8 %,  $\text{SiO}_2$  28,2 %) с учетом потерь при прокаливании и добавок хлорида иттрия (1, 3 и 5 % сверх 100 % по отношению к смеси муллитового состава). Помол также осуществляли на планетарной мельнице в течение 40 мин. Использовали корундовые барабаны с мелющими телами из  $\text{ZrO}_2$ , соотношение материал : мелющие тела 1 : 4,5. Далее порошок сушили и протирали для усреднения порошка через сито с размером отверстия 100 мкм. Стадию мокрого помола повторяли 2–3 раза. Затем из порошка синтезировали муллит. Образование муллита начиналось при  $1100^\circ\text{C}$  и заканчивалось при  $1300^\circ\text{C}$ . Полученный муллит подвергали мокрому помолу в планетарной мельнице в течение 40 мин с последующим протираанием через сито с размером отверстия 100 мкм. Применяемый порошок карбида кремния имел следующее распределение частиц по размерам (мкм — % от состава): >100 — 15 %, >50 — 65 %, 12–15 — 20 %. В порошок карбида кремния вводили 20 % приготовленного порошка

муллита с добавкой  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Перемешивание проводили сухим способом корундовыми шарами в течение 40 мин в полимерном барабане (соотношение материал : мелющие тела 1:1).

Для получения шликера в полученную смесь вводили 20 % водного раствора поливинилового спирта (ПВС). Раствор содержал 7 % ПВС. Полученным шликером пропитывали заготовки из ППУ. Избыток шликера удаляли отжатием заготовки. Образцы сушили в сушильном шкафу при  $100\text{--}120^\circ\text{C}$  в течение 1,5 ч. При этом образцы дважды переворачивали: первый раз после 10 мин от начала сушки, второй — после 1 ч сушки. Это способствовало более равномерному распределению порошка внутри заготовки из ППУ. Внешний вид высушенного образца показан на рис. 1. Образцы обжигали в печи с нагревателем из хромита лантана на воздухе при  $1350$  и  $1450^\circ\text{C}$ . Образцы нагревали по режиму, приведенному ниже:

|                                                            |          |     |      |      |      |      |          |
|------------------------------------------------------------|----------|-----|------|------|------|------|----------|
| Температура, $^\circ\text{C}$<br>(выдержка, мин)...        | 25–      | 370 | 370– | 700  | 700– | 700– | 1350 или |
|                                                            | 370 (30) | 700 | (30) | 1350 | 1450 | 1450 | (120)    |
| Скорость подъема<br>температуры, $^\circ\text{C}/\text{ч}$ | 60       | –   | 100  | –    | 160  | 180  | –        |

Данный режим обжига позволил предотвратить деформацию образцов из-за интенсивного удаления продуктов деструкции пенополиуретана. После обжига были получены керамические образцы пористостью, приближающейся к пористости ППУ — до 95 %. Внешний вид спеченных образцов показан на рис. 2.

Для оценки свойств перемычек между крупными порами из шликера, используемого для получения ВПЯМ, были изготовлены балочки методом литья в



Рис. 1. Внешний вид высушенного образца с диаметром ячейки 3–5 мм

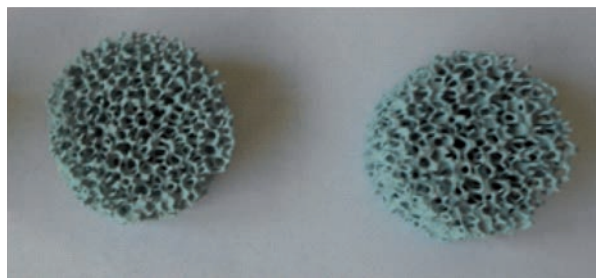


Рис. 2. Внешний вид ВПЯМ, полученных после обжига

гипсовые формы. Заготовки сушили сначала в форме, а затем в сушильном шкафу при той же температуре, что и заготовки ВПЯМ. Затем их обжигали вместе с ВПЯМ по тому же режиму. Хотя условия получения перемычек в ВПЯМ и балочек, имитирующих перемычки, несколько различаются, для примерной оценки свойств перемычек данные, полученные на балочках, по нашему мнению, использовать можно. Свойства балочек представлены в таблице.

Порошки и полученные изделия различались лишь содержанием  $Y_2O_3$  в муллите (1, 3, 5 %). Поэтому образцы сравнивали по изменению в них содержания  $Y_2O_3$ . Таблица свидетельствует о крайне низкой усадке образцов при обжиге (~1,5 %) и значительной пористости (~35 %). Такая пористость приводит к плотности 2,2–2,5 г/см<sup>3</sup>, что согласуется с литературными данными [13, 14].

**Свойства\* балочек, имитирующих перемычки в ВПЯМ, при температурах обжига 1350 и 1450 °С**

| Содержание $Y_2O_3$ ; температура обжига | $\Delta L$ , % | $\rho_c$ , г/см <sup>3</sup> | $P_{отк}$ , % | $\sigma_{сж}$ , МПа |
|------------------------------------------|----------------|------------------------------|---------------|---------------------|
| 1 %; 1350 °С                             | 1,08           | 2,23                         | 34            | 1,1                 |
| 3 %; 1350 °С                             | 1,14           | 2,42                         | 29            | 1,2                 |
| 5 %; 1350 °С                             | 1,26           | 2,40                         | 29            | 1,4                 |
| 1 %; 1450 °С                             | 0,96           | 2,24                         | 34            | 1,1                 |
| 3 %; 1450 °С                             | 1,34           | 2,35                         | 31            | 1,1                 |
| 5 %; 1450 °С                             | 1,48           | 2,42                         | 30            | 1,5                 |

\*  $\Delta L$  — усадка;  $\rho_c$  — средняя плотность;  $P_{отк}$  — открытая пористость;  $\sigma_{сж}$  — предел прочности при сжатии.

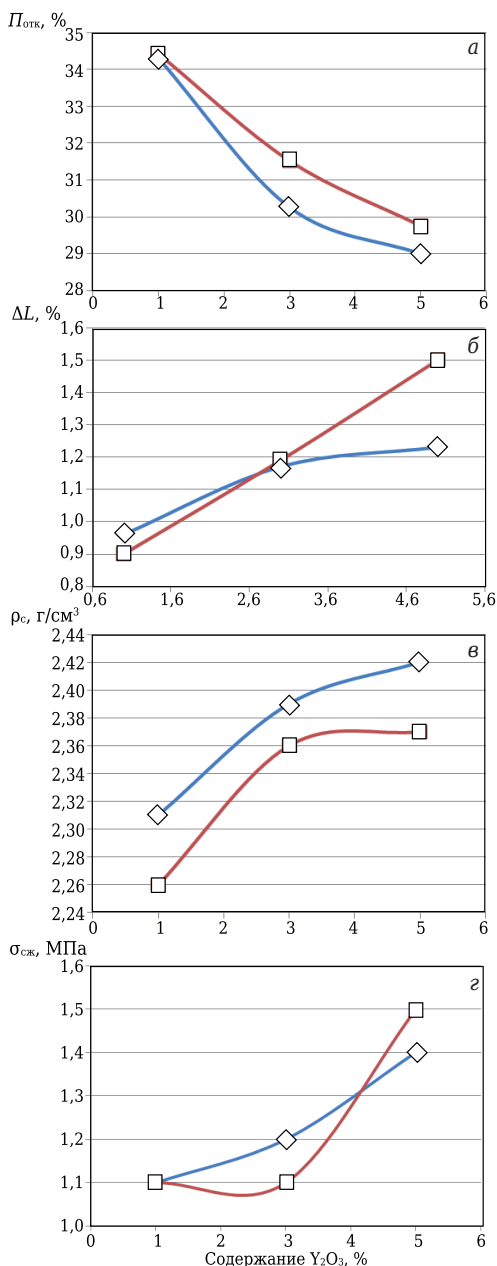
## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 3 показаны зависимости свойств перемычек от содержания  $Y_2O_3$  при температурах обжига 1350 и 1450 °С. Пористость образцов уменьшается с увеличением концентрации добавки  $Y_2O_3$ . На рис. 3, *б* заметно незначительное изменение  $\sigma_{сж}$  с ростом температуры. С повышением концентрации  $Y_2O_3$  происходит увеличение прочности изделий. Кроме того, прочность изделий, обожженных при 1350 °С, ниже, чем у изделий, обожженных при 1450 °С. Оба эти фактора объясняются возможностью окисления карбида кремния в процессе обжига при повышенных температурах, а оксид иттрия, в свою очередь, предохраняет материал от окисления благодаря образованию на его поверхности защитной пленки.

При спекании изделий при указанных температурах образуется жидкая фаза. На диаграмме состояния системы  $Al_2O_3-SiO_2-Y_2O_3$  (см. рис. 4 в статье [15]). В системе имеется эвтектика с температурой плавления 1345 °С, которая состоит из следующих фаз:  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + Y_2O_3 \cdot 2SiO_2 + SiO_2$  + жидкость. Эвтектика имеет состав, мас. %:  $Al_2O_3$  22,  $SiO_2$  46,  $Y_2O_3$  32. Это может приводить к образованию жидкой фазы и спеканию по жидкофазному механизму, на что указано в статье [5]. Возможно, что дополнительному понижению температуры расплава может способствовать попадание в него SiO, CO и других оксидов этих элементов с промежуточными степенями окисления, образующихся при окислении SiC.

Несмотря на свою высокую летучесть, они могут некоторое время находиться в расплаве, снижая температуру его плавления и вязкость, что способствует спеканию. В процессе спекания в окислительной среде поверхность SiC окисляется до  $SiO_2$ , который проникает по границам кристаллов муллита внутрь муллитовой связки. При этом в присутствии добавок  $Y_2O_3$  возможно образование твердых растворов  $SiO_2$  в муллите [9, 10].

Предел прочности при сжатии полученного ВПЯМ не превышал 0,15 МПа, что объясняется высокой пористостью ВПЯМ и недостаточной прочностью перемычек, которая не превышала 1,5 МПа. Необходимо увеличивать прочность перемычек. Для этого перспективно объединить синтез твер-



**Рис. 3.** Зависимости  $P_{отк}$  (а),  $\Delta L$  (б),  $\rho_c$  (в) и  $\sigma_{сж}$  (г) балочек, имитирующих перемычки в ВПЯМ, от содержания добавки  $Y_2O_3$ . Температура обжига балочек 1350 (◇) и 1450 °С (□)

дых растворов на основе муллита и спекание керамики. Такой процесс, позволяющий получать высокоплотную керамику из муллита, был реализован ранее [6–8, 10]. Его эффективность подтверждена в работе [5], в которой муллитовую связку в пористой керамике из SiC синтезировали при спекании с добавками  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и небольшого количества  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение предварительно синтезированного муллита с добавками  $\text{Y}_2\text{O}_3$  в качестве связки, скрепляющей частицы SiC, позволило получить ВПЯМ из керамики на основе SiC. ВПЯМ был получен пропиткой матрицы из ППУ керамическим шликером из SiC, содержащим 20 % муллита с добавками 1, 3 и 5 %  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (сверх 100 % по отношению к муллиту), последующей сушкой пропитанной заготовки и ее обжигом, приводящим к удалению органических веществ и спеканию керамики. Диоксид кремния, образующийся при спекании в окислительной среде на поверхности SiC, проникает по границам кристаллов муллита внутрь муллитовой связки. Предел прочности при сжатии образцов, которые имитировали перемычки в ВПЯМ, не превышал 0,15 МПа. Это привело к низкой прочности при сжатии полученного ВПЯМ, которая не превы-

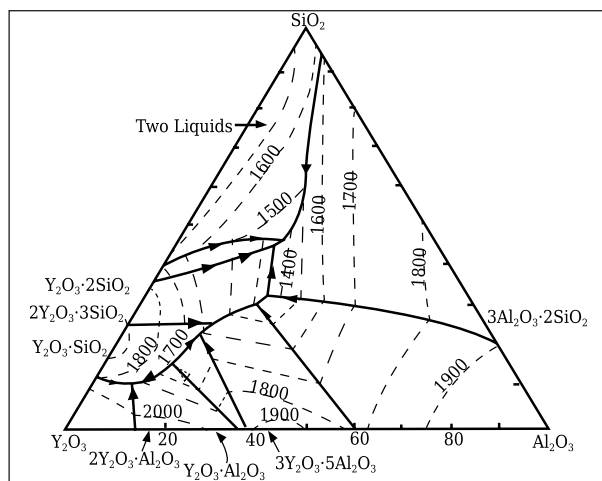


Рис. 4. Диаграмма состояния системы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{SiO}_2$ – $\text{Y}_2\text{O}_3$  (по И. А. Бондарю, Ф. Я. Галахову) [15]

шала 1,5 МПа. С повышением содержания  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и температуры обжига прочность возрастала.

В присутствии добавок  $\text{Y}_2\text{O}_3$  возможно образование твердых растворов  $\text{SiO}_2$  в муллите. Для повышения прочности ВПЯМ перспективно не использовать предварительно синтезированный муллит, а синтезировать его в процессе спекания из исходных оксидов.

## Библиографический список

1. **Авдеева, Н. М.** Формирование структуры и свойств высокопористых ячеистых материалов на основе реакционноспеченного карбида кремния / Н. М. Авдеева. — Пермь : Изд-во ПГТУ, 1995. — С. 13–15.
2. **Беляков, А. В.** Эволюция структуры в пределах технологии керамики / А. В. Беляков, В. С. Бакунов // Новые огнеупоры. — 2006. — № 2. — С. 55–62.
3. **Belyakov, A. V.** Structural evolution in ceramic technology and processing / A. V. Belyakov, V. S. Bakunov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2006. — Vol. 47, № 2. — P. 110–115.
4. **Tuler, F. E.** Development of sepiolite/SiC porous catalytic filters for diesel soot abatement / F. E. Tuler, R. Portela, P. Avila [et al.] // Microporous and Mesoporous Materials. — 2016. — Vol. 230. — P. 11–19.
5. **Zhu, X. W.** Improvement in the strut thickness of reticulated porous ceramics / X. W. Zhu, D. L. Jiang, S. H. Tan [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. — 2004. — Vol. 84. — P. 1654–1656.
6. **Ding, S.** Effect of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  addition on the properties of reaction-bonded porous SiC ceramics / S. Ding, S. Zhu, Y. Zeng, D. Jiang // Ceram. Int. — 2006. — Vol. 32, № 4. — P. 461–466.
7. **А. с. 1083528 СССР.** Шихта для получения керамики на основе муллита / В. Л. Балкевич, А. В. Беляков, Е. С. Лукин, Е. Р. Менькова. — № 3502464; заявл. 22.10.82; опубл. 10.07.06.
8. **А. с. 1116684.** Шихта для получения керамического материала / В. Л. Балкевич, А. В. Беляков, Е. Р. Менькова. — № 3551686; заявл. 10.02.1983; опубл. 10.02.06.
9. **Балкевич, В. Л.** О муллите и муллитоподобных соединениях в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{SiO}_2$  / В. Л. Балкевич, А. В. Беляков, Е. Р. Менькова // Огнеупоры. — 1984. — № 1. — С. 23–27.
10. **Balkevich, V. L.** Mullite and mullitelike compounds in the  $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{SiO}_2$  system / V. L. Balkevich, A. V. Belyakov, E. R. Men'kova // Refractories. — 1984. — № 1. — P. 23–28.

9. **Беляков, А. В.** Твердые растворы оксида кремния в муллите / А. В. Беляков // Стекло и керамика. — 2003. — № 12. — С. 17–20.

10. **Belyakov, A. V.** Solid solution of silicon oxide in mullite / A. V. Belyakov // Glass and Ceramics. — 2003. — Vol. 60, № 11/12. — P. 402–405.

11. **Балкевич, В. Л.** Керамика на основе твердых растворов кремнезема в муллите / В. Л. Балкевич, А. В. Беляков, Е. Р. Менькова, Т. А. Сафронова // Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева. — 1985. — Вып. 137. — С. 77–87.

12. **Bruno, G.** Thermal and mechanical response of industrial porous ceramics / G. Bruno, I. Pozdnyakova, A. M. Efremov [et al.] // Mater. Sci. Forum. — 2010. — Vol. 652. — P. 191–196.

13. **Mehwald, K. H.** Old and new applications for silicon carbide / K. H. Mehwald // Ber. Dtsch. keram. Ges. — 1968. — Bd 45, № 2. — S. 76–82.

14. **Xiong, L.** Improvement of the mechanical properties of SiC reticulated porous ceramics with optimized three-layered struts for porous media combustion / L. Xiong, L. Yawei, L. Jun [et al.] // Ceram. Int. — 2017. — Vol. 43, № 4. — P. 3741–3747.

15. **Bouchetou, M. L.** Mullite grown from fired andalusite grains: the role of impurities and of the high temperature liquid phase on the kinetics of mullitization and consequences on thermal shocks resistance / M. L. Bouchetou, J. P. Ildefonse, J. Poirier, P. Daniellou // Ceram. Int. — 2005. — Vol. 31, № 7. — P. 999–1005.

16. **Бондарь, И. А.** Фазовые равновесия в системе  $\text{Y}_2\text{O}_3$ – $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{SiO}_2$  / И. А. Бондарь, Ф. Я. Галахов // Изв. АН СССР. Сер. Хим. — 1964. — № 7. — С. 1325, 1326.

17. **Bondar', I. A.** Phase equilibria in the system  $\text{Y}_2\text{O}_3$ – $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{SiO}_2$  / I. A. Bondar', F. Ya. Galakhov // Russian Chemical Bulletin. — 1964. — Vol. 13, № 7. — P. 1231, 1232. ■

Получено 03.06.17

© А. В. Беляков, Зо Е Мо У, Н. А. Попова, Р. А. Корнилов, 2017 г.

К. Т. Н. Д. А. Иванов<sup>1</sup> (✉), д. т. н. С. Д. Шляпин<sup>1</sup>, Г. Е. Вально<sup>2</sup>,  
К. Т. Н. Л. В. Федорова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), Москва, Россия

<sup>2</sup> ФГБУН «Объединенный институт высоких температур РАН», Москва, Россия

УДК 666.3-127:546.62-31

## СТРУКТУРА И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРИСТОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ $Al_2O_3$ , ПОЛУЧЕННОЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА ФИЛЬТРАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ

Предложен технологический подход, позволяющий получать высокопористую керамику на основе  $Al_2O_3$  с использованием метода фильтрационного горения (ФГ). В основе метода лежит экзотермическая реакция окисления (в режиме ФГ) частиц алюминиевой пудры ПАП-2, смешиваемой со сферолитами технического глинозема (1-й тип материала) или каолиновыми волокнами (2-й тип материала). В зависимости от объемной доли ПАП-2 открытая пористость спеченного материала 1-го типа от 38 до 50 %, а предел прочности при изгибе от 10 до 50 МПа. Высокая термостойкость материала, оцениваемая по относительной потере трещиностойкости после термоцикла в режиме нагрев при 850 °С — охлаждение воздушной струей (18 °С), составляла 12–15 % и не изменялась после пяти последовательных термоциклов. Материал 2-го типа является ультралегковесной теплоизоляцией плотностью 0,25–0,50 г/см<sup>3</sup>. Прочность на сжатие 0,10–0,15 МПа, теплопроводность в интервале от 20 до 1000 °С 0,06–0,17 Вт/(м·К).

**Ключевые слова:** пористая алюмооксидная керамика, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), метод фильтрационного горения (ФГ), порошковая заготовка (ПЗ), ультралегковесная теплоизоляция.

### ВВЕДЕНИЕ

Пористые керамические материалы на основе  $Al_2O_3$  находят широкое применение в высокотемпературной технике, например в качестве термостойких элементов конструкций, теплоизоляционных изделий и фильтров газовых и жидких сред [1–4]. Создание порового пространства в материале может достигаться обычными приемами, например применением выгорающих добавок, реализацией пенометода, а также за счет формирования изделия из волокон или пустотелых сферических частиц — микробаллонов [5].

В работе [6] показана возможность создания значительной пористости в алюмооксидном материале в результате использования эффекта зонального уплотнения при спекании порошковых заготовок (ПЗ), состоящих из частиц наноразмерного диапазона. Кроме того, для получения пористых огнеупорных материалов и теплоизоляции разработана новая технология, сочетающая холодное вспучивание и процесс самораспространяющегося высокотемпера-

турного синтеза (СВС), обеспечивающий так называемый «термохимический синтез» и спекание образующихся фаз за счет тепла экзотермических реакций [7]. Известен также метод реакционного спекания в режиме фильтрационного горения (ФГ) на воздухе ПЗ из алюминий-магниевого сплава для изготовления кермета  $MgO-Al$  [8], позволяющий получать высокопористые изделия. Этот технологический подход может рассматриваться как разновидность СВС-метода, в котором зажигание ПЗ достигается в результате обтекания ее поверхности горячим (550–600 °С) воздушным теплоносителем в объеме печного пространства. При этом ФГ поддерживается вследствие возникающего перепада парциального давления кислорода воздуха, содержащегося внутри системы сообщающихся открытых пор ПЗ и обтекающего ПЗ. При этом реализуется всасывание (фильтрация) воздуха внутрь объема заготовки. Следует отметить, что в спеченном материале сохраняется значительная доля неокисленного алюминия благодаря защитному действию плотных алюмооксидных пленок на его поверхности.

В рамках настоящей работы изучали особенности структуры и физико-механические свойства пористой керамики на основе  $Al_2O_3$ , полученной с использованием метода ФГ.



Д. А. Иванов  
E-mail: dali\_888@mail.ru

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве исходных материалов использовали порошок технического глинозема марки Г-00 (ГОСТ 30558), частицы которого имеют сферолитное строение, а также каолиновые волокна (ГОСТ 23619) и алюминиевую пудру марки ПАП-2 (ГОСТ 5494) с чешуйчатой формой частиц субмикронной толщины. Предварительно сферолиты технического глинозема подвергали термообработке на воздухе при 1350 °С в течение 1 ч для завершения модификационного перехода  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , сопровождающегося уменьшением объема примерно на 14 %.

Для изготовления образцов алюминиевую пудру в количестве 30–70 об. % смешивали со сферолитами и полученную смесь прессовали под давлением 200 МПа (1-й тип ПЗ). Также из каолиновых волокон готовили водную суспензию, в которую при непрерывном перемешивании вводили алюминиевую пудру (10–30 об. %). Затем из полученной смеси откачивали жидкость путем вакуумной фильтрации и высушивали полученную заготовку на воздухе (2-й тип ПЗ). Оба типа ПЗ нагревали на воздухе до температуры 500–550 °С, при которой инициировался процесс ФГ. После его завершения нагрев продолжали до 1500 °С с последующей изотермической выдержкой в течение 1 ч, обеспечивающей полное окисление металлического компонента. При этом получали два типа спеченных материалов, содержащих сферолиты (1-й тип) и каолиновые волокна (2-й тип).

Материал 1-го типа испытывали на термостойкость, оценивая величину относительной потери трещиностойкости образцов с надрезом после воздействия термических напряжений [9], используя установку локального термоудара [10]. В этом случае термические напряжения у вершины надреза создавали путем термоциклирования по режиму: нагрев на воздухе при 850 °С — охлаждение воздушной струей (18 °С). Относительную потерю трещиностойкости рассчитывали по формуле  $(1 - K_{Ic}^T / K_{Ic}) \cdot 100 \%$ , где  $K_{Ic}$  и  $K_{Ic}^T$  — значения критических коэффициентов интенсивности напряжений для образцов до и после термоцикла соответственно. Предел прочности при изгибе определяли на призматических образцах размерами 8×8×50 мм, используя трехточечную схему нагружения при скорости деформирования 1 мм/мин. У материала 2-го типа определяли напряжение смятия при сжатии цилиндрических образцов диаметром 20 и высотой 50 мм при скорости деформирования 0,1 мм/мин. Кроме того, измеряли

показатель эффективной теплопроводности в интервале 20–1000 °С методом горячей проволоки в условиях стационарного теплового потока с применением измерительного креста (ISO 8894-1).

Фазовый состав материалов исследовали с применением рентгенофазового анализа (РФА) на установке ДРОН-3 (излучение  $\text{Cu K}_\alpha$ ) по стандартной методике, структуру — на электронном микроскопе «Hitachi-F405A» с поверхности излома образцов, полученной после механических испытаний. Плотность  $\rho$  спеченных образцов рассчитывали как отношение их массы к объему. Общую пористость рассчитывали из соотношения  $(1 - \rho/\gamma) \cdot 100 \%$ , где  $\gamma = 3,99 \text{ г/см}^3$ . Открытую пористость определяли методом гидростатического взвешивания.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

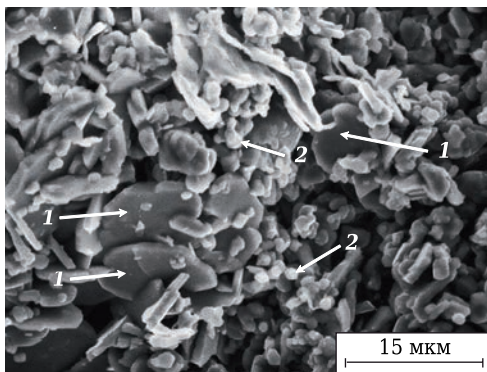
Пористые керамические материалы получали методом ФГ. Его продолжительность для образцов материала 1-го типа 7–10 мин, для материала 2-го типа 3–5 мин. В первом случае зафиксирована максимальная яркостная температура 1200 °С, во втором 1500 °С.

На начальной стадии процесса ФГ происходит синтез  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -фазы вследствие экзотермической реакции в системе расплав (Al) – газ ( $\text{O}_2$ ) в результате диффузии кислорода через поверхностные алюмооксидные пленки чешуйчатых частиц к алюминиевому расплаву. Прочность таких пленок достаточна для удерживания перегретого алюминиевого расплава при температуре ФГ. Завершение ФГ образцов связано, по-видимому, с формированием плотной сетки из наноразмерных алюмооксидных кристаллов на поверхности алюминиевых чешуйчатых частиц, которые ее пассивируют, делая неактивной и непроницаемой для газообразного окислителя — кислорода воздуха. В этом случае алюминиевые чешуйки оказываются внутри плотных алюмооксидных капсул.

Как видно по результатам РФА (табл. 1), добиться полного окисления алюминия в составе материала 1-го типа удалось только после его дополнительной термообработки на воздухе (по завершении ФГ) при 1500 °С в течение 1 ч. В данных условиях диффузионная активность атомарного кислорода становится достаточной для проникновения через алюмооксидные капсулы чешуйчатых частиц и полного окисления металла. На рис. 1 показаны пластинчатые алюмооксидные частицы ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) в структуре полученного материала, которые наследуют форму исходных чешуйчатых частиц пудры ПАП-2. Материал при значительной пористости ( $\Pi_{\text{отк}} = 38 \div 50 \%$ )

Таблица 1. Фазовый состав материала 1-го типа ( $V = 70$  об. %) в зависимости от режима термообработки на воздухе

| Режим термообработки |          | Содержание кристаллической фазы, об. % |                                |                                |                                | Содержание аморфной фазы, об. % |
|----------------------|----------|----------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|
| температура, °С      | время, ч | Al                                     | $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ | $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ |                                 |
| 800                  | 1        | 50                                     | 40                             | 6                              | —                              | 4                               |
| 1200                 | 1        | 4                                      | —                              | —                              | 96                             | —                               |
| 1500                 | 1        | —                                      | —                              | —                              | 100                            | —                               |



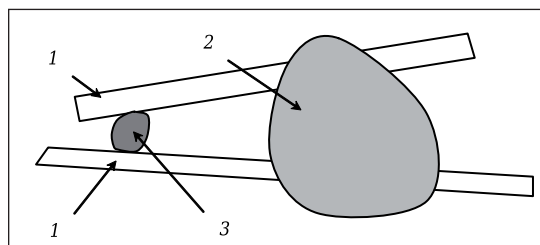
**Рис. 1.** Поверхность излома материала 1-го типа: 1 — пластинчатые алюмооксидные частицы; 2 — алюмооксидные кристаллы в составе сферолита

имеет достаточно высокую прочность ( $\sigma_{изг} = 10\div 50$  МПа), которая увеличивается с возрастанием объемной доли ( $V$ , %) алюминиевой пудры в исходной смеси со сферолитами (табл. 2). Такая закономерность объясняется армирующим действием пластинчатых алюмооксидных частиц, образующих непрерывный каркас, воспринимающий приложенную нагрузку. При этом наблюдается незначительная потеря трещиностойкости после термоудара благодаря быстрому устранению температурного градиента на элементах структуры, имеющих микронное сечение. Следует отметить, что показатель потери трещиностойкости материала 1-го типа не изменялся и после пяти последовательных термоциклов, тогда как у плотного алюмооксидного материала (№ 4, см. табл. 2) наблюдалось существенное снижение трещиностойкости после однократного термоцикла в результате действия термических напряжений, приводящих к образованию микротрещин в его структуре.

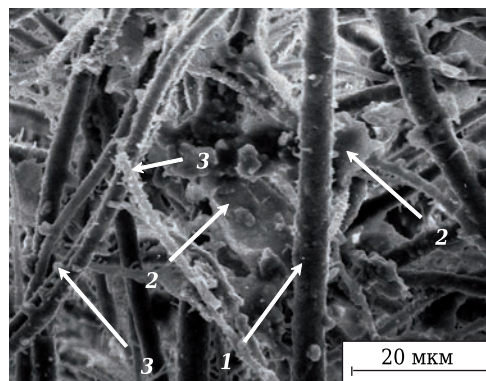
Материал 2-го типа плотностью  $0,25\text{--}0,50$  г/см<sup>3</sup> относится к классу ультралегковесной теплоизоляции (табл. 3). Напряжения, соответствующие начальному моменту смятия, возрастают с увеличением объемной доли алюминиевой пудры в смеси с каолиновыми волокнами. В этом случае наблюдается также эффект армирования структуры пластинчатыми алюмооксидными частицами (аналогично материалу 1-го типа). В структуре материала связывание каолиновых волокон достигается путем перекрытия их алюмооксидными пластинчатыми и каплеподобными частицами в результате припекания по областям контакта (рис. 2). Следует отметить, что формирование частиц 3 (см. рис. 2) происходит на стадии ФГ: агломераты из наночастиц пылевидной

**Таблица 3. Зависимость физико-механических свойств материала от объемной доли ( $V$ , %) алюминиевой пудры в смеси с каолиновыми волокнами (2-й тип материала)**

| Номер материала | $V$ , об. % | $\rho$ , г/см <sup>3</sup> | $P_{общ}$ , % | Прочность на смятие, МПа |
|-----------------|-------------|----------------------------|---------------|--------------------------|
| 1               | 10          | 0,25                       | 93            | 0,10                     |
| 2               | 20          | 0,40                       | 90            | 0,12                     |
| 3               | 30          | 0,50                       | 88            | 0,15                     |



**Рис. 2.** Схематическое изображение связывания каолиновых волокон в объеме образца теплоизоляции: 1 — каолиновые волокна; 2 — пластинчатая алюмооксидная частица; 3 — алюмооксидная каплеподобная частица



**Рис. 3.** Поверхность излома материала 2-го типа: 1 — каолиновые волокна; 2 — алюмооксидные пластинчатые частицы, перекрывающие волокна; 3 — алюмооксидные каплеподобные частицы, перекрывающие волокна

фракции, содержащейся в пудре ПАП-2, при перегреве выше температуры плавления алюминия образуют «сидячие» капли с характерной формой из-за ограниченного смачивания поверхности каолиновых волокон. Такой механизм связывания каолиновых волокон в объеме образцов подтверждается при рассмотрении их поверхности излома после механических испытаний (рис. 3).

Разработанная ультралегковесная теплоизоляция демонстрирует относительно невысокую теплопроводность —  $0,06\text{--}0,17$  Вт/(м·К) в интервале от 20 до

**Таблица 2. Зависимость физико-механических свойств материала от объемной доли алюминиевой пудры в смеси со сферолитами (материал 1-го типа)**

| Номер материала | $V$ , об. % | $\rho$ , г/см <sup>3</sup> | $P_{отк}$ , % | $\sigma_{изг}$ , МПа | $K_{1c}^T / K_{1c}$ , отн. ед. | $(1 - K_{1c}^T / K_{1c}) \cdot 100$ , % |
|-----------------|-------------|----------------------------|---------------|----------------------|--------------------------------|-----------------------------------------|
| 1               | 30          | 1,9                        | 50            | 10–20                | 0,7 / 0,8                      | 12,5                                    |
| 2               | 50          | 2,1                        | 42            | 22–28                | 1,3 / 1,5                      | 14,0                                    |
| 3               | 70          | 2,3                        | 38            | 30–50                | 1,7 / 2,0                      | 15,0                                    |
| 4*              | —           | 3,8                        | 0             | 250–300              | 1,5 / 4,0                      | 62,5                                    |

\* Плотная  $Al_2O_3$ -керамика, спеченная из микропорошка ( $Al_2O_3 + 0,5$  % MgO) на воздухе ( $1700^\circ C$ , 1 ч). Приведена для сравнения.

1000 °С, что можно объяснить экранирующим действием пластинчатых  $Al_2O_3$ -частиц, расположенных нормально по отношению к тепловому потоку. Зависимость теплопроводности  $\lambda$  материала 2-го типа ( $V = 20$  об. %) от температуры  $T$  приведена ниже:

|                                          |      |      |      |      |      |      |
|------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| $T, ^\circ C$ .....                      | 20   | 200  | 400  | 600  | 800  | 1000 |
| $\lambda, \text{Вт/(м}\cdot\text{К)}$ .. | 0,06 | 0,08 | 0,09 | 0,10 | 0,12 | 0,17 |

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для получения пористых керамических материалов на основе  $Al_2O_3$  был использован метод ФГ на воздухе ПЗ, состоящих из смеси алюминиевой пудры ПАП-2 со сферолитами технического глинозема (1-й тип материала) и с каолиновыми волокнами (2-й тип материала). После окончания ФГ образцы дополнительно термообработывали на воздухе при 1500 °С в течение 1 ч для завершения процесса окисления алюминия. При этом из алюминиевых чешуйчатых частиц синтезируются пластинчатые алюмооксидные частицы ( $\alpha-Al_2O_3$ ), наследующие форму исходных алюминиевых чешуек.

Установлено, что у материала 1-го типа при варьировании объемной доли пудры ПАП-2 от 30 до 70 об. % в смеси со сферолитами открытая пористость снижается от 50 до 38 %, а предел прочности при изгибе возрастает от 10–20 до 30–50 МПа. Это связано с армирующим действием пластинчатых алюмооксидных частиц, которые формируют

непрерывный каркас, воспринимающий приложенную нагрузку. У материала 1-го типа зафиксирована незначительная потеря трещиностойкости (12–15 %) после термоцикла по режиму нагрев при 850 °С – охлаждение воздушной струей с температурой 18 °С (этот показатель не изменялся и после пяти последующих термоциклов). Данный факт возможен благодаря быстрому устранению температурного градиента на элементах структуры, имеющих микронное сечение.

Материал 2-го типа плотностью 0,25–0,50 г/см<sup>3</sup> относится к классу ультралегковесной теплоизоляции. Его плотность возрастает с увеличением объемной доли алюминиевой пудры (10–30 %) в смеси с каолиновыми волокнами, напряжение смятия при воздействии сжимающей нагрузки составляет 0,10–0,15 МПа. Невысокая теплопроводность полученной теплоизоляции — 0,06–0,17 Вт/(м·К) в интервале от 20 до 1000 °С объясняются экранирующим действием пластинчатых  $Al_2O_3$ -частиц, располагающихся нормально по отношению к тепловому потоку.

\*\*\*

*Исследования выполнены в рамках базовой части государственного задания вузам №11.7568.2017/Б4 с использованием оборудования ресурсного центра коллективного пользования «Авиационно-космические материалы и технологии» МАИ.*

## Библиографический список

1. **Зубащенко, Р. В.** Термостойкие высокотемпературные теплоизоляционные изделия на основе алюмосиликатного волокна / Р. В. Зубащенко // Новые огнеупоры. — 2016. — № 12. — С. 3–5.
2. **Зубащенко, Р. В.** Футеровка малогабаритной туннельной печи высокоглиноземистыми изделиями на основе алюмосиликатного волокна / Р. В. Зубащенко // Новые огнеупоры. — 2017. — № 2. — С. 3–5.
3. **Мокчаро, А.** Пористая структура керамического материала, изготовленного с применением порообразующих добавок / А. Мокчаро, М. Б. Ломбарди, А. Н. Шан // Новые огнеупоры. — 2017. — № 1. — С. 54–57.
4. **Моссиаро, А.** Ceramic material porous structure prepared using pore-forming additives / A. Mosciaro, M. B. Lombardi, A. N. Scian // Refractories and Industrial Ceramics. — 2017. — Vol. 58, № 1. — P. 65–68.
4. **Беляков, А. В.** Упрочняющие связующие для пористой проницаемой керамики с наполнителем из электроплавленного корунда / А. В. Беляков, Зо Е Мо У, Н. А. Попова [и др.] // Новые огнеупоры. — 2017. — № 2. — С. 25–29.
5. **Беляков, А. В.** Strengthening Binders for Porous Permeable ceramic with Electromelted Corundum Filler / A. V. Belyakov, Zaw Ye Maw Oo, N. A. Popova [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2017. — Vol. 58, № 1. — P. 89–93.
5. Химическая технология керамики : уч. пособие для вузов ; под ред. И. Я. Гузмана. — М. : РИФ «Стройматериалы», 2003. — 496 с.
6. **Пат. 2522487 РФ МПК С 04 В 35/111, 35/626.** Способ получения конструкционной алюмооксидной керамики / Баринов С. М., Дёмин В. А., Иванов А. В., Иванов Д. А., Омаров А. Ю., Шляпин А. Д., Шляпин

С. Д. — № 2012146829/03 ; заявл. 02.11.12 ; опубл. 20.07.14, Бюл. № 20.

7. **Владимиров, В. С.** Новые огнеупорные и теплоизоляционные материалы и технологии их производства / В. С. Владимиров, А. П. Галаган, М. А. Илюхин [и др.] // Новые огнеупоры. — 2002. — № 1 (апрель). — С. 81–88.

8. **Васин, А. А.** Исследование процесса синтеза керметов из порошков, полученных химическим диспергированием Al–Mg (20 мас. %) сплава / А. А. Васин, В. П. Тарасовский, А. Ю. Омаров, В. В. Рыбалченко // Новые огнеупоры. — 2015. — № 6. — С. 62–65.

**Vasin, A. A.** Study of cermet synthesis from powders prepared by chemical dispersion of Al–Mg (20 wt. %) alloy / A. A. Vasin, V. P. Tarasovskii, A. Yu. Omarov, V. V. Rybalchenko // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 56, № 3. — P. 310–314.

9. **Иванов, Д. А.** Оценка термостойкости конструкционной керамики при испытании призматических образцов с надрезом / Д. А. Иванов, А. И. Ситников, Г. Е. Вальяно // Стекло и керамика. — 2001. — № 5. — С. 14–18.

**Ivanov, D. A.** Evaluation of the thermal resistance of structural ceramics in testing notched prismatic samples / D. A. Ivanov, A. I. Sitnikov, G. E. Val'yano // Glass and Ceramics. — 2001. — Vol. 58, № 5/6. — P. 169–173.

10. **Иванов, Д. А.** Особенности разрушения керамических материалов при термическом нагружении методом локального термоудара / Д. А. Иванов, А. И. Ситников // Огнеупоры и техническая керамика. — 2004. — № 12. — С. 30–35. ■

Получено 24.05.17

© Д. А. Иванов, С. Д. Шляпин, Г. Е. Вальяно, Л. В. Федорова, 2017 г.

УДК 666.762.11-492.3-127

# ВЫСОКОПОРИСТЫЙ ГРАНУЛИРОВАННЫЙ КОРУНДОВЫЙ ЗАПОЛНИТЕЛЬ ИЗ ГЛИНОЗЕМОПЕНОПОЛИСТИРОЛЬНЫХ МАСС. Часть 3. Теоретические предпосылки процесса окомкования на грануляторе глиноземопенополистирольных смесей\*

Процесс окомкования глиноземопенополистирольных смесей определяется наличием физико-механических и физико-химических связей. Решающее влияние на этот процесс оказывают молекулярные и капиллярные силы, значение которых определяется индивидуальными свойствами гранулируемого материала, структурой слоя и количеством влаги. Установлены гидрофильный характер поверхности исследуемой системы и ее гидродинамическое стремление к окомкованию.

**Ключевые слова:** глиноземопенополистирольные смеси, окомкование, смачиваемость, молекулярные и капиллярные силы, пленочная вода, коэффициент смачивания.

**П**роцесс окомкования различных дисперсных материалов имеет достаточно сложную физическую природу. При изготовлении сферических гранул заполнителя основной задачей является получение материала с определенными физико-техническими свойствами, главными из которых являются средняя прочность, прочность и гранулометрический состав.

При грануляции различных материалов на основные свойства получаемых гранул решающее влияние оказывают следующие факторы: природа гранулируемых материалов, взаимодействие частиц материала, дисперсность гранулируемых материалов, соотношение компонентов сырьевой шихты, формовочная влажность, способ и параметры грануляции. На величину сил сцепления в гранулируемом материале влияет природа твердой фазы (химико-минеральный состав, прочность и форма частиц, а также характер их поверхности). Так, химико-минеральный состав материала определяет степень его гидратируемости, а комкуемость различных материалов и качество получаемых агрегатов зависят прежде всего от природной способности его частиц смачиваться водой. Исходные материалы

должны обладать свойством гидрофильности и характеризоваться наличием больших сил притяжения между молекулами твердой и жидкой фаз по сравнению с силами сцепления молекул жидкости. С увеличением гидрофильности исходных материалов возрастают их гранулируемость, а также прочность сырцовых гранул.

Существенно влияет на величину сил сцепления частиц гранулируемого материала их форма. Для получения прочных гранул необходима плотная упаковка частиц, при которой действие сил сцепления осуществляется на максимально возможной поверхности контакта. Подобную упаковку при окомковании образуют частицы округлой сферической формы, в то время как из частиц неправильной формы получается рыхлая структура с высокой пористостью. Использование для получения корундового заполнителя зерен пенополистирола правильной сферической формы предполагает получение у отформованных гранул достаточно прочной и плотной структуры, что и было подтверждено последующими исследованиями. Процесс окомкования глиноземопенополистирольных смесей определяется в основном наличием физико-механических и физико-химических связей, причем решающее влияние на этот процесс оказывают молекулярные и капиллярные силы, абсолютная величина и относительное значение каждой из которых определяются индивидуальными свойствами гранулируемого материала, структурой слоя и количеством влаги.

В агрегации частиц сырьевой шихты большое значение имеет вода, адсорбированная на поверхности частиц исходного материала (так

\* Части 1 и 2 статьи опубликованы в журнале «Новые огнеупоры» № 7 за 2017 г.



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

называемая «пленочная вода»), удерживаемая силами молекулярного притяжения в виде моно- или полимолекулярного слоя. Пленочная вода обладает специфическими свойствами: высокими плотностью, вязкостью и прочностью, не передает гидростатического давления и т. д. Эта вода имеет своеобразное клеящее свойство в зонах контакта частиц, что приводит к созданию связной структуры. Силы притяжения между частицами твердой составляющей шихты, около которых располагаются тонкие гидратные пленки, определяется в первую очередь энергией взаимодействия пограничных слоев воды и твердой фазы.

При взаимодействии жидкой и твердой фаз особое значение имеет поляризация контактирующих поверхностей — чем больше некомпенсированных зарядов находится на поверхности тела, тем активнее оно гидратируется. Наиболее интенсивно гидратируются материалы с гидрофильной поверхностью, к категории которых относятся вещества с ковалентной полярной или ионной структурой. Гидрофильные свойства поверхности применяемых в данной работе материалов и шихт исследовали методом капиллярного смачивания их полярными и неполярными жидкостями. В качестве неполярной жидкости использовали нормальный гептан, не растворяющий гранулы пенополистирола. Данные о кинетике смачивания материалов и шихт водой и гептаном показаны на рис. 1, 2. Коэффициент смачивания  $K_c$  определяется из графика, на осях которого откладываются значения поглощения материалом воды  $\Delta G_v$  и гептана  $\Delta G_r$  (рис. 3), и характеризуется тангенсом угла наклона прямой, отражающей поглощение материалом обеих жидкостей за равные промежутки времени:

$$K_c = \operatorname{tg} \alpha = \frac{\Delta G_v}{\Delta G_r}.$$

Для гидрофильных материалов  $K_c > 1$ , для гидрофобных  $K_c < 1$ .

Значения коэффициентов смачивания исследуемых материалов и шихт приведены ниже:

|                                                                                                                       |      |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| Электрокорунд.....                                                                                                    | 1,35 |
| Молотый технический глинозем.....                                                                                     | 0,75 |
| Смесь электрокорунд : технический глинозем (70:30 мас. %)                                                             | 1,21 |
| Глиноземопенополистирольная смесь (70 % корунда, 30 % технического глинозема, 4 % (сверх 100 %) пенополистирола)..... | 1,12 |

Анализ результатов определения гидрофильности свойств применяемых материалов и шихт позволил установить, что глиноземопенополистирольная смесь имеет гидрофильный характер поверхности. Данное обстоятельство указывает на то, что связь адсорбированных молекул воды с поверхностью материала шихты будет осуществляться посредством действия молекулярных

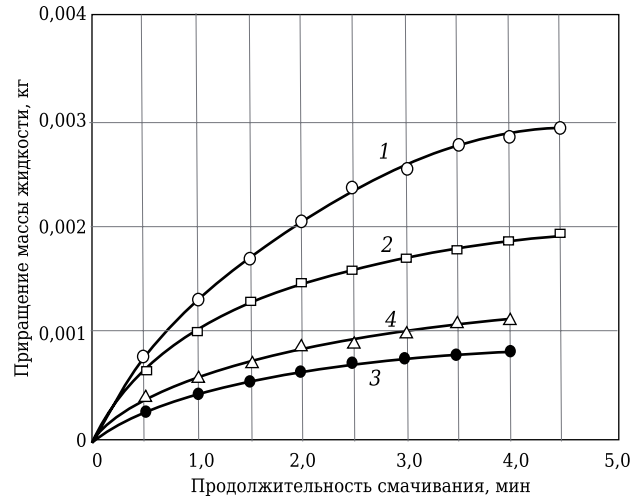


Рис. 1. Кинетика смачивания водой (1, 3) и нормальным гептаном (2, 4) корунда (1, 2) и технического глинозема (3, 4)

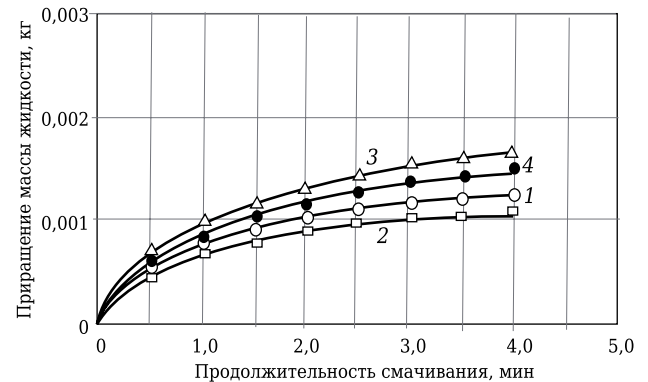


Рис. 2. Кинетика смачивания водой (1, 3) и нормальным гептаном (2, 4) глиноземопенополистирольной смеси (1, 2) и смеси корунда и технического глинозема (3, 4)

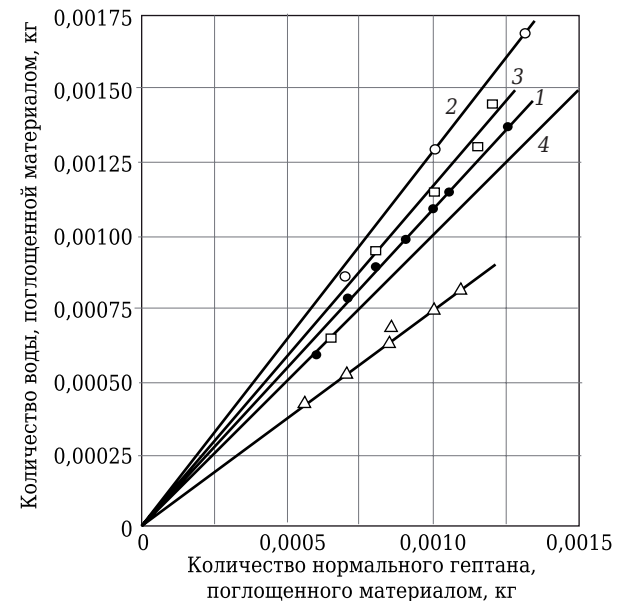


Рис. 3. Графическое определение гидрофильности исходных материалов и шихт: 1 — глиноземопенополистирольная смесь; 2 — корунд; 3 — смесь корунда и технического глинозема; 4 — технический глинозем

сил, причем главным образом за счет ориентационного эффекта. Таким образом, система глиноземопополистирольная смесь – вода обладает определенным термодинамическим стремлением к окомкованию. В то же время формовочная масса является гетерогенной системой, состоящей из мелких твердых частиц различной плотности, воздуха в порах между ними и воды. Физико-химическая природа этих фаз различается, и с изменением количества каждой из них будут изменяться характер их взаимодействия и свойства всей системы в целом.

Основными силами, обеспечивающими сцепление частиц в подобных смесях, являются капиллярные силы. Возникновение этих сил связано с образованием в точках контактов увлажненных частиц системы кольцевых прослоек воды с поверхностью двойной кривизны. Величина стягивающего капиллярного давления  $P$  определяется уравнением Лапласа

$$P = G \left( \frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_1} \right),$$

где  $G$  — поверхностное натяжение жидкости;  $R_2$  и  $R_1$  — радиусы кривизны жидкости в манжете.

Наличие в глиноземопополистирольной массе капиллярных сил подтверждают исследования гидрофильных свойств поверхности применяемых в работе материалов и шихт, основанные на явлении капиллярного подсоса жидкости слоем сыпучего материала. Капиллярные силы, возникающие при смачивании водой мелких капилляров или поверхностей твердых фаз, расположенных достаточно близко друг к другу, являются результирующей сил поверхностного натяжения воды и молекулярных сил взаимодействия жидкой и твердой фаз. Скорость капиллярного всасывания определяется свойствами как самой жидкости, так и слоя сыпучего материала (радиусом капилляра, природой вещества и т. д.). Капиллярная вода обладает обычными физическими свойствами воды, но имеет отрицательное давление, что обуславливает стягивание частиц материала. Характер капиллярного взаимодействия сыпучих материалов оправдывается количеством воды в точ-

ке контакта, формой контакта частиц и количеством контактов в единице объема материала, что, в свою очередь, зависит от гранулометрии исходных сырьевых материалов.

Исследование системы пенополистирол – вода показало, что капиллярное всасывание жидкости слоем пенополистирола крайне затруднено, однако, как указывалось выше, гидратация его зерен облегчена наличием на поверхности значительного количества некомпенсированных зарядов электростатического электричества. При обработке пенополистирола раствором ПАВ происходят смачивание поверхности его зерен и образование вокруг них молекулярных слоев жидкости. Такая система является также гетерогенной. В результате перемешивания или грануляции будут происходить сближение частиц пенополистирола и их агрегация под воздействием капиллярных сил ввиду образования в зонах контакта кольцевых прослоек жидкости.

На основании вышеизложенного следует отметить:

- глиноземопополистирольная смесь относится к гидрофильным системам, характерной чертой которых является интенсивное взаимодействие с водой;

- смачивание поверхности зерен пенополистирола и образование молекулярных слоев жидкости облегчено наличием на их поверхности значительного количества некомпенсированных зарядов электростатического электричества;

- с позиции термодинамики и глиноземопополистирольная система, и пенополистирол склонны к окомкованию, так как они будут стремиться уменьшить свою энергию как за счет уменьшения величины поверхностного натяжения на границе раздела фаз (при взаимодействии с водой), так и за счет уменьшения дисперсности (в результате взаимного сцепления частиц). ■

Получено 02.03.17  
© В. Н. Соков, 2017 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

CICC-10 — 10-я Международная конференция по высокотехнологичной керамике

The Tenth International Conference on High-Performance Ceramics

第十屆先進陶瓷國際研討會

4-7 ноября 2017 г. г. Наньчан, Китай

www.ccs-cicc.com

К. т. н. О. Ю. Сорокин (✉), И. В. Осин, С. А. Евдокимов, В. Д. Шурыгин

ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов», Москва, Россия

УДК 666.3:546.281'261].001.5

# ВЛИЯНИЕ МЕЖФАЗНЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НА СТРУКТУРУ И ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПАЯНОГО СОЕДИНЕНИЯ SiC-КЕРАМИКИ

Определены оптимальные характеристики пористых образцов на основе SiC-порошков, позволяющие получать бездефектные силицированные материалы. На основе данных ДСК-анализа, экспериментов по смачиванию SiC-подложек методом покоящейся капли выбран состав композиции для соединения карбидкремниевой керамики состава  $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$  (38 : 27 : 35 мас. %), позволяющий получать методом искрового плазменного спекания (SPS/FAST) с одновременным индукционным нагревом прочное соединение SiC-керамики без видимых трещин и пор.

**Ключевые слова:** SiC-керамика, искровое плазменное спекание (SPS/FAST), предел прочности на сдвиг, силицирование.

## ВВЕДЕНИЕ

В современных авиационных газотурбинных двигателях (ГТД) температура газа в камере сгорания и перед ротором турбины высокого давления может составлять порядка 1400 °C и выше. Это означает, что корпус сегментной камеры сгорания, рабочие и сопловые лопатки, надроторные вставки являются наиболее теплонагруженными деталями ГТД, которые подвержены также термической усталости, вибрации, газовой коррозии и эрозии, действию газовых нагрузок. В связи с этим наиболее перспективными материалами для изготовления «горячих» деталей ГТД являются керамические материалы, например на основе карбида кремния [1]. Детали ГТД являются сложнопрофильными конструкциями, поэтому целесообразно их получение соединением более простых керамических малоразмерных деталей, полученных, например, методом горячего прессования, искрового плазменного спекания, жидкофазным силицированием, пропиткой кремнийорганическими соединениями, методом CVD (от англ. Chemical Vapour Deposition — химическое осаждение из газовой фазы) и др.

Анализ литературных данных показал, что можно выделить по крайней мере три основных направления, позволяющие получить прочное

соединение карбидкремниевых образцов с рабочей температурой выше 1400 °C [2–4]:

1. Применение кремнийсодержащих полимеров (керамообразующих полимеров-прекурсоров). Основным преимуществом их применения является относительно невысокая температура карбидизации. Как правило, это температура порядка 1000–1200 °C.

2. Получение SiC в шве непосредственно в процессе соединения карбидкремниевых образцов (in situ) при взаимодействии углеродного материала с расплавом Si.

3. Применение стекол системы  $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$  с добавками CaO, SrO,  $\text{La}_2\text{O}_3$ , MgO,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{HfO}_2$  и др. Основные преимущества этого направления: возможность получения газонепроницаемого соединения; стабильность теплофизических и прочностных свойств при температурах выше 1000 °C.

Цель настоящей работы — изучение влияния межфазных физико-химических процессов на структуру и прочностные характеристики паяного SiC-соединения с применением системы  $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$  в качестве композиции для получения сложнопрофильных керамических конструкций.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Получение материалов

Исходными компонентами для получения шихты композиции для соединения карбидкремниевой керамики являлись порошки  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Зернистость исходных порошков определяли с помощью лазерного анализатора размера



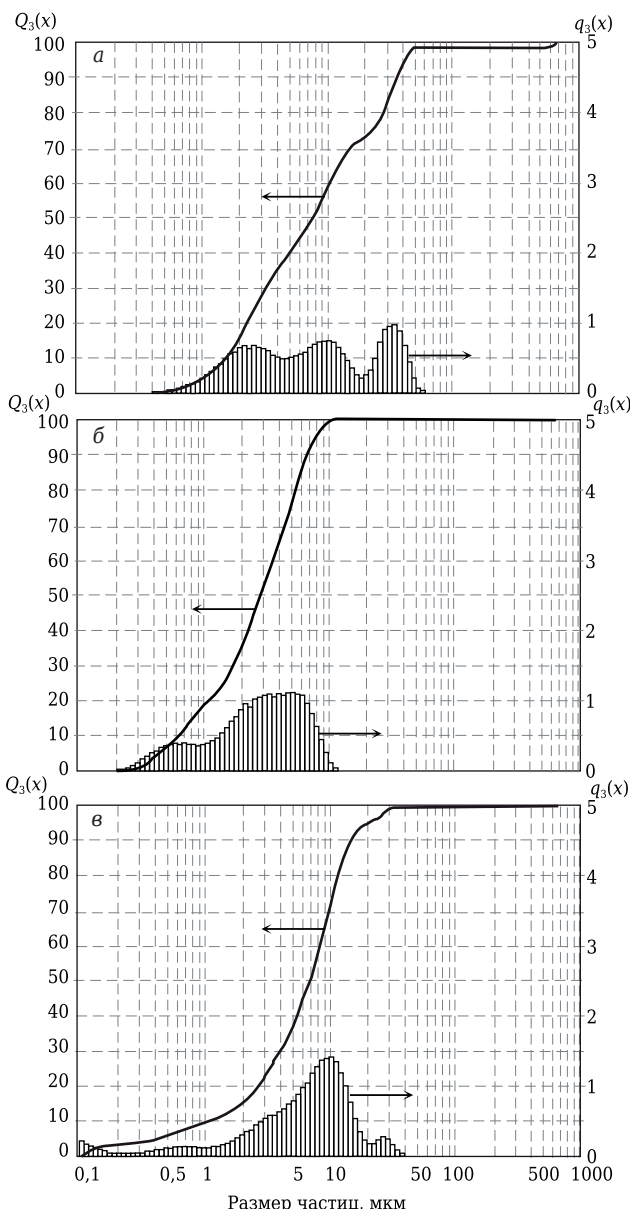
О. Ю. Сорокин  
E-mail: os1981@list.ru

частиц «Analysette 22 MicroTec Plus», Германия. Полученные результаты приведены в таблице и показаны на рис. 1.

Для получения гомогенной композиции для соединения карбидкремниевой керамики проводили совместное измельчение порошков  $\text{SiO}_2$ ,

**Степень чистоты и размер исходных порошков**

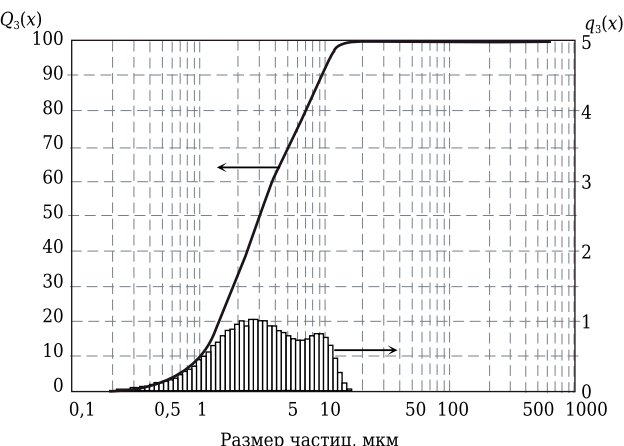
| Показатели            | Кварц<br>молотый                                                   | Оксид<br>алюминия                                               | Оксид<br>иттрия                                                   |
|-----------------------|--------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| Чистота,<br>мас. %    | >98,0 (ГОСТ<br>9077)                                               | >97,0 (ТУ<br>6-09-426-85)                                       | >99,99 (ТУ<br>48-4-191-72)                                        |
| Размер<br>частиц, мкм | <4,0 ~40 %<br>4,0-27,7 ~40 %<br>>27,7 ~20 %<br>$d_{cp} = 17,6$ мкм | <2,0 ~40 %<br>2,0-5,4 ~40 %<br>>5,4 ~20 %<br>$d_{cp} = 3,3$ мкм | <5,6 ~40 %<br>5,6-11,8 ~40 %<br>>11,8 ~20 %<br>$d_{cp} = 8,0$ мкм |



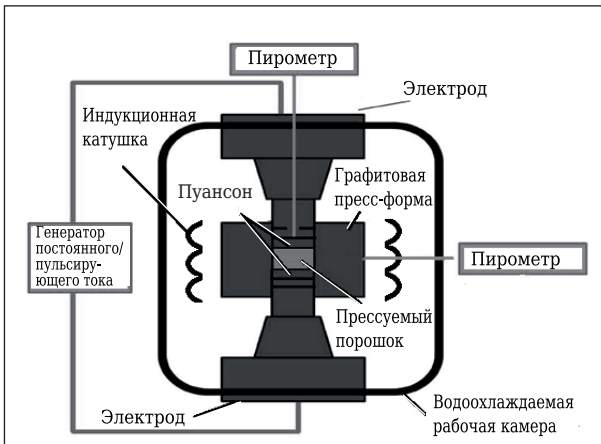
**Рис. 1.** Интегральные  $Q_3(x)$  и дифференциальные  $q_3(x)$  функции распределения частиц по размерам исходных порошков: а —  $\text{SiO}_2$ ; б —  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; в —  $\text{Y}_2\text{O}_3$

$\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , взятых в количестве 38 : 27 : 35 мас. %, в планетарной шаровой мельнице «Retsch PM 400», Германия, не менее 1 ч при частоте вращения размольных стаканов 350 об/мин. Материал размольной гарнитуры —  $\text{ZrO}_2$ . Средний размер частиц шихты после измельчения 3,8 мкм, при этом у 95 % порошка размер частиц составлял не более 10,9 мкм (рис. 2). Для получения пастообразной композиции в полученную шихту добавляли 10 %-ный водный раствор карбоксиметилцеллюлозного клея марки КМЦ-55, а затем тщательно размешивали до получения однородной массы. Пастообразную композицию наносили с помощью шпателя на поверхность соприкосновения карбидкремниевых образцов размерами 40×8×5 мм. Затем образцы помещали в сушильный шкаф при 80 °С и держали в нем не менее 1 ч для удаления влаги.

Процесс соединения карбидкремниевых образцов проводили на установке гибридного искрового плазменного спекания FCT Н-НР D 25 (FCT, Германия) в вакууме (в атмосфере азота) по следующему режиму: комбинированный нагрев (режим искрового плазменного спекания SPS/FAST с одновременным индукционным нагревом), скорость нагрева до 100 °С/мин, выдержка при конечной температуре до 45 мин, усилие прессования не менее 15 кН. Более подробная информация по конструктивным особенностям установки и режимам спекания керамических материалов приведена в публикациях [4, 5]. Изменение температуры графитовой пресс-формы и карбидкремниевых образцов фиксировали с помощью двух пирометров марки IGA6, расположенных, как показано на рис. 3, сбоку и сверху рабочей камеры установки. После соединения карбидкремниевых образцов охлаждение рабочей камеры происходило при избыточном давлении азота или в вакууме.



**Рис. 2.** Интегральная  $Q_3(x)$  и дифференциальная  $q_3(x)$  функции распределения частиц по размерам смеси порошков  $\text{SiO}_2$  (38 мас. %)— $\text{Al}_2\text{O}_3$  (27 мас. %)— $\text{Y}_2\text{O}_3$  (35 мас. %) после совместного измельчения

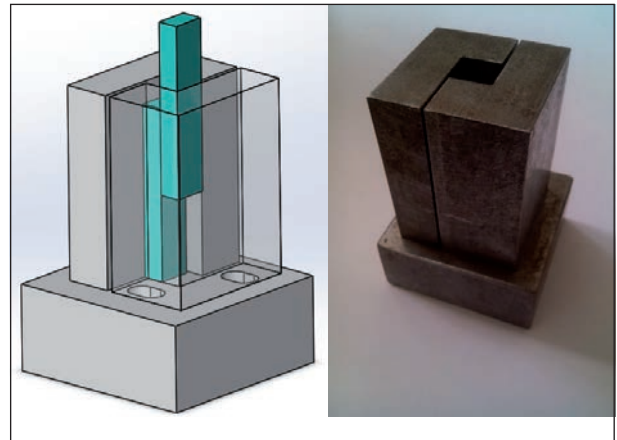


**Рис. 3.** Схема рабочей камеры гибридной установки истрогового плазменного спекания

### Методы исследований

Основные физико-химические характеристики (краевой угол смачивания, температура размягчения/плавления) в системе расплав – карбидкремниевая подложка определяли методом покоящейся капли с помощью нагревающего микроскопа «Misura 3 HSML 1600-30» («Expert System Solutions» S.r.l., Италия) в токе аргона. Высокотемпературные физико-химические процессы на поверхности SiC-образцов оценивали на образцах, спрессованных из порошков  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Y}_2\text{O}_3$  на спиртовой связке. Диаметр образцов 2 мм, высота 3 мм. Непосредственно перед проведением измерений основных физико-химических характеристик поверхность SiC-образцов шлифовали с помощью алмазных кругов, а затем определяли степень шероховатости с помощью профилометра «HOMMEL TESTER T500» («Hommel-Etamic», Германия).

Предел прочности на сдвиг нахлесточного соединения SiC-образцов определяли по стандарту ФГУП ВИАМ СТО 1-595-30-487-2015 на испытательной машине «Zwick Z100», Германия. Для испытания образцов на сдвиг была изготовлена специальная оснастка (рис. 4). Открытую пористость и кажущуюся плотность образцов определяли на лабораторных аналитических весах ANDGR-200, Япония, гидростатическим взвешиванием по ГОСТ 2409. Прочность при разрушении  $\sigma_p$ , МПа, вычисляли по формуле  $\sigma_p = P_p / (b \cdot l)$ , где  $P_p$  — нагрузка при разрушении, Н;  $b$  — ширина нахлесточного соединения, мм;  $l$  — длина нахлесточного соединения, мм. Микроструктуру шва нахлесточного соединения SiC-образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии («Hitachi SU 8010»). Элементный состав оценивали методом микрорентгеноспектрального анализа (Oxford Instruments X-Max<sup>N</sup>). Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) SiC-образцов измеряли при нагревании со скоростью 5 К/мин



**Рис. 4.** Оснастка для измерения предела прочности на сдвиг нахлесточного соединения SiC-образцов

в среде аргона в диапазоне от 20 до 800 (1400) °С на dilatометре DIL 402 C «NETZSCH». Термическое поведение исследуемых материалов на воздухе исследовали с использованием прибора синхронного термического анализа «STA 449 C Jupiter» фирмы «Netzsch».

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для изучения процесса соединения SiC-материалов были использованы SiC-образцы размерами 82×8×5 мм. Технология получения образцов включала стадию подготовки шихты, «теплого» прессования, обжига, стадию пропитки расплавом кремния пористых образцов. В состав шихты вводили порошок карбида кремния, углеродный наполнитель в виде мелкодисперсного графита/кокса с максимальным размером зерна не более 50 мкм, фенолформальдегидное связующее [6, 7]. Пропитка пористых образцов расплавом Si включает ряд физико-химических процессов: смачивание углеродного материала и SiC расплавом Si с его одновременным растеканием по их поверхности, капиллярную пропитку, взаимодействие углерода с расплавом Si, образование вторичного SiC, изменение вязкости расплава Si за счет насыщения углеродом, тепловые эффекты, возникающие при силицировании, и др. [8, 9]. Проведенные эксперименты по получению SiC-образцов различной пористости показали, что на полноту пропитки влияют общий объем пористости образцов и распределение пор по эквивалентным диаметрам.

Увеличение плотности пористых образцов, прошедших стадию отжига при температуре не ниже 900 °С для удаления связующего, приводит к уменьшению среднего диаметра транспортных пор и, как следствие, к появлению дефектов в виде недопропитанных областей (рис. 5). Уменьшение среднего размера зерна при одинаковом



Рис. 5. Поперечное сечение SiC-образцов

значении плотности (постоянстве открытой пористости) также приводит к появлению недопротитанных областей. Проведенные исследования микроструктуры пористых образцов для силицирования с помощью электронного микроскопа показали, что значение критического диаметра транспортных пор, при котором еще происходит их полная пропитка, около 1 мкм.

В ходе исследований было также установлено, что при среднем размере частиц шихты 3,8 мкм открытая пористость SiC-материала должна составлять  $(20 \pm 2) \%$ . В этом случае его структура получается равномерной и без видимых дефектов. Измеренное значение ТКЛР полученных SiC-образцов составляет  $(5,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$  1/K в диапазоне от 20 до 1400 °C (рис. 6, а), что хорошо согласуется с ТКЛР карбидкремниевой керамики, производимой различными компаниями:  $4,9 \cdot 10^{-6}$  1/K — Rocar® SiC («CeramTec»),  $5,0 \cdot 10^{-6}$  1/K — EKasic®-G («3M Technical Ceramics») [7, 9].

Как известно, для получения прочного соединения необходимо соблюдение нескольких условий, среди которых основными являются: близость

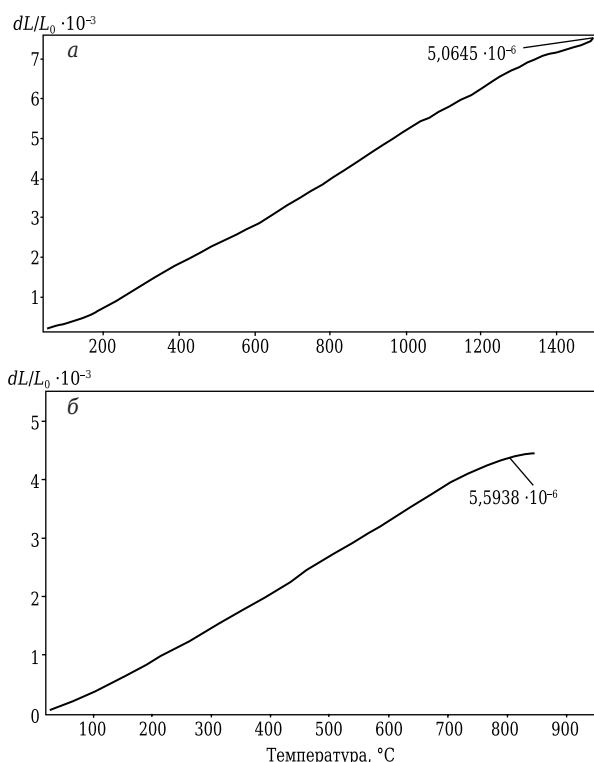


Рис. 6. Типичные значения ТКЛР SiC-образца (а) и композиции (б) для соединения SiC-керамики состава  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  (38 : 27 : 35 мас. %)

значений ТКЛР соединяемых материалов и материала образующегося шва (желательно не более 10 %); хорошее смачивание композицией для соединения материала-подложки, т. е. значение краевого угла смачивания ниже 90 град. Проведенный анализ литературных данных показал, что значения ТКЛР образующихся соединений в системе  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  могут изменяться в достаточно широком диапазоне: от  $3,96 \cdot 10^{-6}$  1/K для  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  до  $9,26 \cdot 10^{-6}$  1/K для  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  [10]. Наибольшей схожестью по значению ТКЛР с карбидкремниевой керамикой обладают тройные системы  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ .

В работе [11] газонепроницаемое соединение карбидкремниевой керамики получали с помощью лазерного нагрева, причем наилучшее значение показала тройная система оксидов  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ , взятых в соотношении 38:27:35 мас. %. Для уточнения применимости этой системы для соединения карбидкремниевых образцов с помощью установки гибридного искрового плазменного спекания было измерено значение ТКЛР в диапазоне до 800 °C. Полученное значение составило  $(5,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$  1/K (рис. 6, б), что примерно менее чем на 10 % превышает значение ТКЛР полученной карбидкремниевой керамики. Это обстоятельство способствует уменьшению уровня внутренних напряжений в контактной области при изменении температурного поля и, следовательно, приводит к снижению вероятности появления термических трещин в образованном шве [12].

Как известно, шероховатость смачиваемой поверхности вызывает отклонение измеряемого краевого угла смачивания по сравнению со значением для гладкой поверхности [13]. В этом случае для расчета эффективного угла смачивания используют соотношение Венцеля – Дерягина  $\cos \theta_{\text{ш}} = K \cos \theta_0$ , где  $K$  — коэффициент шероховатости;  $\theta_{\text{ш}}$  и  $\theta_0$  — краевые углы смачивания шероховатой и идеально гладкой поверхности. Проведенные эксперименты по смачиванию SiC-образцов со степенью шероховатости  $Ra = 3$  (0,5) расплавом состава  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  (38 : 27 : 35 мас. %) не выявили заметных различий в конечных значениях краевых углов смачивания (16 и 14 град соответственно, рис. 7, 8). Как следует из рис. 8, в начале эксперимента  $\theta = 96$  град. Не-

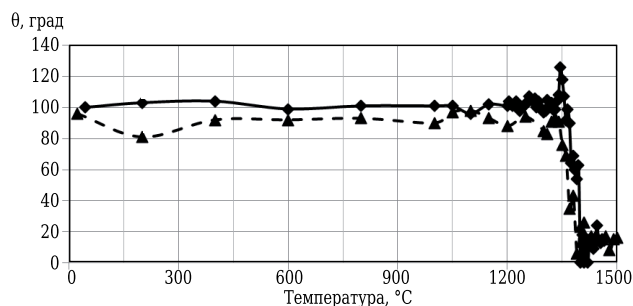
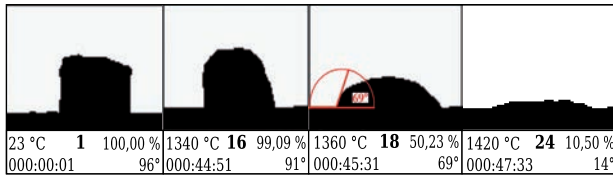


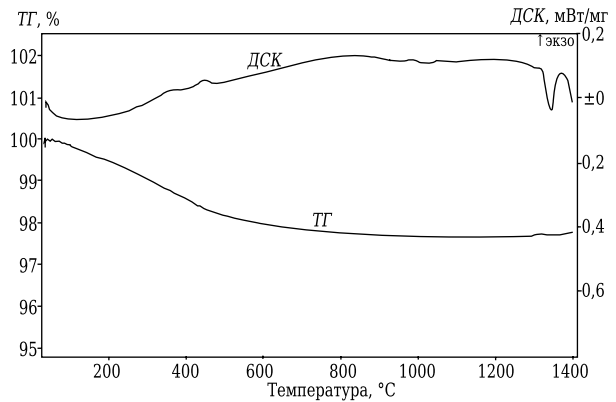
Рис. 7. Температурная зависимость краевого угла смачивания  $\theta$  SiC-образцов со степенью шероховатости  $Ra = 3$  (♦) и  $Ra = 0,5$  (▲) расплавом состава  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  (38 : 27 : 35 мас. %)



**Рис. 8.** Изображения № 1, 16, 18 и 24 капли состава  $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$  (38 : 27 : 35 мас. %) на поверхности SiC-образца в ходе проведения эксперимента: слева сверху — температура эксперимента, слева снизу — длительность эксперимента; справа сверху — процент от высоты образца в исходном состоянии, справа снизу — краевой угол смачивания

которые различия в температурных зависимостях краевого угла смачивания до температуры 1200 °C могут быть вызваны невозможностью получения образцов строго цилиндрической формы. Затем по мере повышения температуры при 1340 °C происходят размягчение образца (соответствует снижению высоты образца на 5 %) и его плавление. Интенсивное растекание расплава по поверхности SiC наблюдается выше 1400 °C.

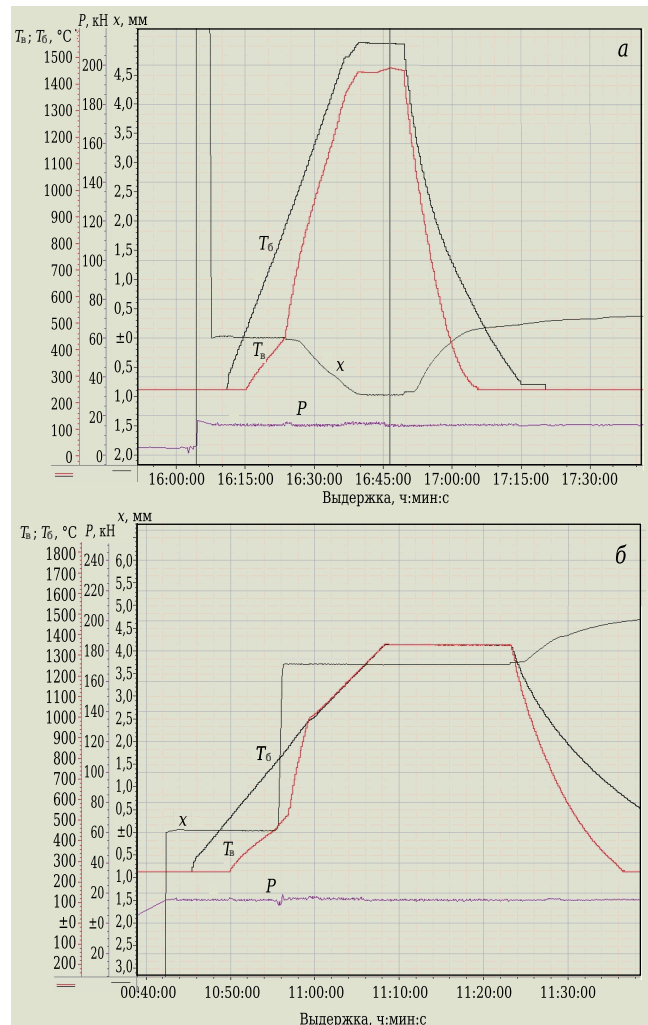
Полученные результаты ДСК- и ТГ-анализов композиции для соединения SiC-керамики состава  $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$  также подтверждают температуру начала ее плавления — 1350 °C (рис. 9). В связи с этим температура проведения процесса соединения карбидкремневой керамики не ниже 1350 °C. С помощью алмазного диска образцы разрезали на две половины, соединение которых осуществляли по схеме внахлестку. Для определения влияния режима нагрева на качество соединения SiC-керамики исследуемые образцы разделяли на две группы. Соединение первой группы образцов проводили в установке FCT H-HP D 25 в режиме SPS/FAST, второй — в режиме SPS/FAST с одновременным индукционным нагревом (рис. 10). Как следует из рис. 10, а, изменение температуры между верхним пуансоном и боковой стенкой пресс-формы различается приблизительно на 100 °C, что косвенным образом указывает на предпочтительное протекание электрического тока по стенкам графитовой пресс-формы. Быстрый нагрев со скоростью около 100 °C/мин не позволяет добиться уменьшения разности температур  $\Delta T$  бокового и верхнего пирометров по объему пресс-формы, что в конечном счете приводит к формированию неравномерного и неплотного шва между карбидкремневыми образцами. Напротив, проведение процесса соединения карбидкремневой керамики в режиме SPS/FAST с одновременным индукционным нагревом, а также снижение скорости нагрева позволяют добиться равномерного распределения поля температур и свести практически к нулю значение  $\Delta T$  (рис. 10, б). Было установлено также, что наиболее оптимальной продолжительностью выдержки является 5–15 мин, при этом в зоне шва не наблюдается появление дефектов в



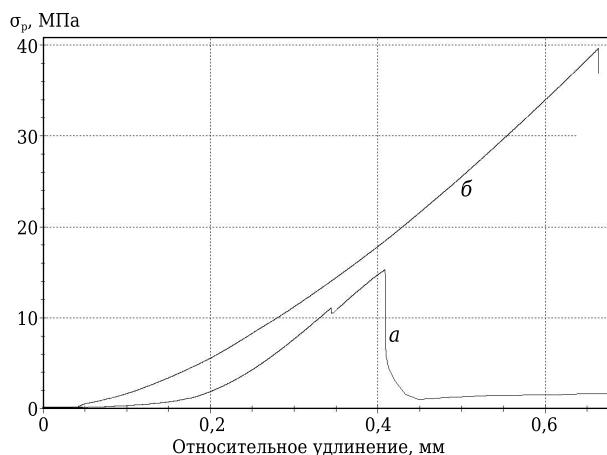
**Рис. 9.** Результаты ДСК- (верхняя зависимость) и ТГ- (нижняя зависимость) анализов композиции для соединения SiC-керамики состава  $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$  (38 : 27 : 35 мас. %)

виде трещин и отслоений, микроструктура шва наиболее однородная.

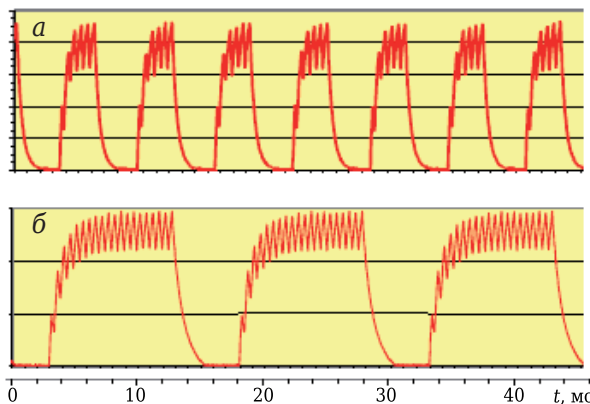
Полученные значения предела прочности на сдвиг подтверждают сильное влияние градиен-



**Рис. 10.** Соединение SiC-образцов в режиме SPS/FAST (а) и в режиме SPS/FAST с одновременным индукционным нагревом (б):  $T_b$  и  $T_c$  — показания верхнего и бокового пирометра;  $P$  — усилие прессования;  $x$  — перемещение пуансона



**Рис. 11.** Типичный график зависимости напряжение – относительное удлинение SiC-образцов, полученных в режиме SPS/FAST (а) и в режиме SPS/FAST с одновременным индукционным нагревом (б)

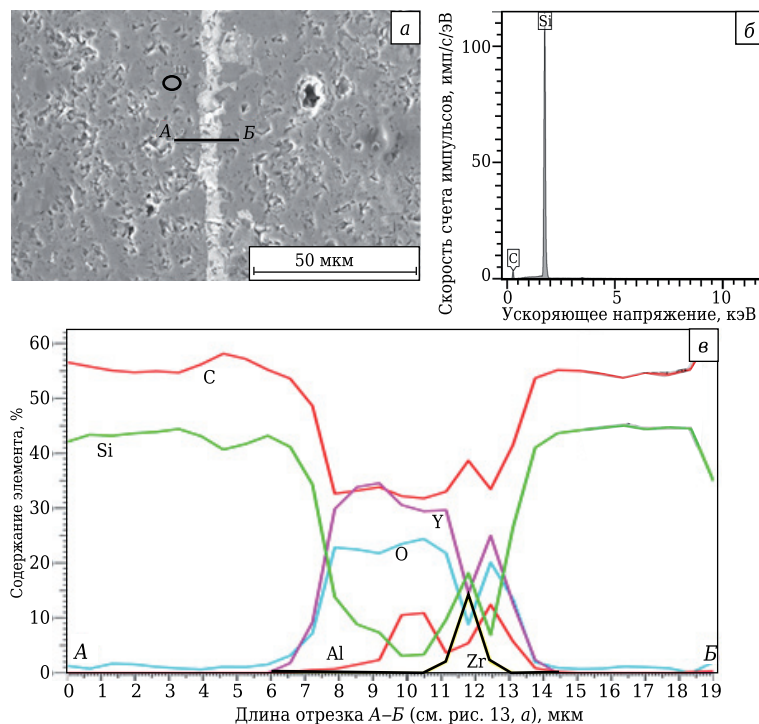


**Рис. 12.** Модуляция формы импульсов в образцах 1-й (а) и 2-й серии (б)

та температур внутри пресс-формы на качество полученного шва. Значение предела прочности на сдвиг  $\sigma_p$  в случае соединения SiC-керамики в режиме SPS/FAST с одновременным индукционным нагревом практически в 3 раза больше, чем  $\sigma_p$  соединения, полученного в режиме SPS/FAST, и составляет  $(43 \pm 5)$  и  $(13 \pm 3)$  МПа соответственно (рис. 11).

Следует отметить, что в ходе экспериментов по соединению карбидкремниевых образцов были проведены серии, в которых генератор импульсов постоянного тока установки Н-HPD 25-SD генерировал короткие импульсы постоянного тока (1-я серия:  $t_{on} = 3$  мс,  $t_{off} = 3$  мс; 2-я серия:  $t_{on} = 15$  мс,  $t_{off} = 5$  мс, рис. 12) для максимально полной эксплуатации желаемого SPS-эффекта (здесь  $t_{on}$  — длительность импульса постоянного тока, мс;  $t_{off}$  — длительность межимпульсного интервала, мс). Тем не менее заметных отклонений по значениям  $\sigma_p$  нахлесточных соединений SiC-образцов отмечено не было.

Проведенное исследование зоны шва показало, что микроструктура соединения SiC-керамики однородная, без видимых трещин и пор. Толщина шва равномерная и составляет 4–7 мкм по всей площади соединения (рис. 13). Результаты микрорентгеноспектрального анализа подтвердили присутствие элементов Si, Al, Y, O, а также C, Zr в зоне шва. Присутствие циркония, по всей видимости в виде соединения  $ZrO_2$ , связано с неизбежным намолом при применении размольной гарнитуры из диоксида циркония.



**Рис. 13.** Микроструктура зоны шва (а), результаты энергодисперсионного микрорентгеноспектрального анализа SiC-образца в области 111 (б), концентрационные кривые распределения Si, Al, Y, O, C, Zr вдоль линии А–Б (в)

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлено, что появление дефектов в образцах после процесса силицирования в виде недопропитанных областей связано с уменьшением среднего диаметра транспортных пор и снижением объема открытой пористости образцов. Показано, что при среднем размере частиц шихты 3,8 мкм значение открытой пористости должно составлять  $(20 \pm 2) \%$ , средний диаметр транспортных пор должен быть не менее 1 мкм. В этом случае структура полученного SiC-материала получается равномерной и без видимых дефектов.

2. На основе результатов ДСК-анализа, экспериментов по смачиванию SiC-образцов каплей состава  $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$  (38:27:35 мас. %) определена температура проведения процесса соединения карбидкремниевой керамики — выше 1350 °C.

3. Методом покоящейся капли определены температурные зависимости краевого угла смачивания SiC-образцов расплавом состава  $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ , показана хорошая их смачиваемость выше 1350 °C ( $\theta = 12 \div 14$  град).

## Библиографический список

1. **Singh, M.** Microstructure and mechanical properties of reaction-formed joints in reaction-bonded silicon carbide ceramics / *M. Singh* // *J. Mater. Sci.* — 1998. — Vol. 33, № 24. — P. 5781–5787.
2. **Zheng, J.** Green state joining of silicon carbide using polymer precursors. PhD Dissertation. Iowa State University, 2000. — 128 p.
3. *Advances in brazing: science, technology and applications* / ed. by Dušan P. Sekulić, 2003. — 619 p.
4. **Сорокин, О. Ю.** Метод гибридного искрового плазменного спекания: принцип, возможности, перспективы применения / *О. Ю. Сорокин, С. С. Солнцев, С. А. Евдокимов, И. В. Осин* // *Авиационные материалы и технологии.* — 2014. — № S6. — С. 11–16. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s6-11-16.
5. **Сорокин, О. Ю.** Керамические композиционные материалы с высокой окислительной стойкостью для перспективных летательных аппаратов (обзор) / *О. Ю. Сорокин, Д. В. Гращенков, С. С. Солнцев, С. А. Евдокимов* // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн.* — 2014. — № 6. — Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 01.04.2017). DOI: dx.doi.org/10.18577/2307-6046-2014-0-6-8-8.
6. **Гнесин, Г. Г.** Карбидокремниевые материалы / *Г. Г. Гнесин.* — М.: Металлургия, 1977. — 216 с.
7. Официальный сайт компании CERAMTEC [Электронный ресурс]. — Германия. — Режим доступа: <http://www.ceramtec.com> (дата обращения 01.06.2016).
8. **Сорокин, О. Ю.** К вопросу о механизме взаимодействия углеродных материалов с кремнием (обзор) / *О. Ю. Сорокин* // *Авиационные материалы и технологии.* — 2015. — № 1. — С. 65–70. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-65-70.
9. Официальный сайт компании 3M Technical Ceramics [Электронный ресурс]. — Германия. — Режим доступа: <http://www.esk.com> (дата обращения 01.06.2016).

4. Установлено, что проведение процесса соединения карбидкремниевой керамики в режиме SPS/FAST с одновременным индукционным нагревом позволяет свести практически к нулю значение градиента температуры  $\Delta T$  по объему пресс-формы и, как следствие, добиться прочного однородного соединения без видимых трещин и пор с пределом прочности на сдвиг  $\sigma_p = (43 \pm 5)$  МПа.

5. Установлено, что ТКЛР тройной системы оксидов  $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$  выше ТКЛР SiC-керамики не более чем на 10 % —  $(5,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$  и  $(5,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$  1/К соответственно. Это способствует снижению уровня внутренних напряжений в области шва при возможных теплосменах нахлесточного соединения SiC-образцов.

\*\*\*

*Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 14.1: Конструкционные керамические композиционные материалы («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 г.») [14–16].*

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-00253 мол\_а.*

10. **Shelby, J.** Formation and properties of yttrium-alumosilicate glasses / *J. Shelby, S. Minton, C. Lord, M. R. Tuzzolo* // *Phys. Chem Glasses.* — 1992. — Vol. 3. — P. 93–98.
11. **Herrmann, M.**  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ -based glass-ceramic fillers for the laser-supported joining of SiC / *M. Herrmann, W. Lippmann, A. Hurtado* // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2014. — Vol. 34. — P. 1935–1948.
12. **Няфкин, А. Н.** Исследование влияния состава гетерогенных систем с высоким содержанием карбидной фазы на теплофизические свойства / *А. Н. Няфкин, О. И. Гришина, А. А. Шавнев* [и др.] // *Авиационные материалы и технологии.* — 2014. — № S6. — С. 28–34. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s6-11-16.
13. **Сумм, Б. Д.** Физико-химические основы смачивания и растекания / *Б. Д. Сумм, Ю. В. Горюнов.* — М.: Химия, 1976. — 232 с.
14. **Каблов, Е. Н.** Инновационные разработки ФГУП ВИАМ ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» / *Е. Н. Каблов* // *Авиационные материалы и технологии.* — 2015. — № 1. — С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
15. **Каблов, Е. Н.** Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года / *Е. Н. Каблов* // *Авиационные материалы и технологии.* — 2012. — № S. — С. 7–17.
16. **Каблов, Е. Н.** Контроль качества материалов — гарантия безопасности эксплуатации авиационной техники / *Е. Н. Каблов* // *Авиационные материалы и технологии.* — 2001. — № 1. — С. 3–8. ■

Получено 19.04.17

© О. Ю. Сорокин, И. В. Осин, С. А. Евдокимов, В. Д. Шурыгин, 2017 г.

Дина Х. А. Бесиса<sup>1,2</sup> (✉), д. т. н. Эмад М. М. Эвайс<sup>1</sup>, Ясер М. З. Ахмед<sup>1</sup>,  
Фуад И. Элхосини<sup>3</sup>, Т. Фенд<sup>4</sup>, к. т. н. Д. В. Кузнецов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Центральный металлургический научно-исследовательский институт (CMRDI), отделение огнеупорных и керамических материалов, г. Каир, Египет

<sup>2</sup> НИТУ «МИСиС», кафедра функциональных наносистем и высокотемпературных материалов, Москва, Россия

<sup>3</sup> Университет АйнШамс, химическое отделение, факультет науки, г. Каир, Египет

<sup>4</sup> Немецкий аэрокосмический центр Линдер Хоэ (Linder Höhe), г. Кёльн, Германия

УДК 620.22-419.8:[666.3:546.281'261

## ВЛИЯНИЕ АТМОСФЕРЫ СПЕКАНИЯ НА ПРОИЗВОДСТВО КОМПОЗИТОВ ИЗ SiC/AlN-КЕРАМИКИ

Для разработки нового карбид/нитридного керамического материала, обладающего высокими способностью к спеканию и плотностью и пригодного для применения в условиях высоких температур и в области солнечной энергетики, в данной работе исследовали влияние различной атмосферы спекания на производство плотных SiC/AlN-керамических композитов. Было изготовлено несколько SiC/AlN-компози- тов (0–40 мас. %) путем спекания без воздействия давления при 2080 °С в течение 2 ч со спекающей добавкой 2,5 % смеси ( $Y_2O_3 + Al_2O_3$ ). Исследовали влияние атмосферы аргон/вакуум и азот/вакуум на интенсивность реакций и уплотнение SiC/AlN-компози- тов. Результаты показали, что при спекании SiC/ AlN-керамики в азотной атмосфере увеличиваются потери массы, что приводит к ухудшению парамет- ров ее уплотнения. И, наоборот, спекание в атмосфере аргона способствует и спеканию, и процессам уплотнения, т. е. аргон является более подходящей газовой средой для спекания SiC/AlN-керамики. Полученные без воздействия давления спеченные SiC/AlN-компози- ты могут применяться в условиях высоких температур.

**Ключевые слова:** SiC/AlN-компози- ты, атмосфера спекания, спекание без воздействия давле- ния, рентгеновская дифракция XRD, параметры уплотнения.

### ВВЕДЕНИЕ

Карбидкремниевая керамика является при- влекательным материалом для применения в инжиниринге, в области высоких температур и др. Материалы из такой керамики обладают высокими сопротивляемостью к механическим воздействиям, прочностью, модулем Юнга, термостойкостью, коэффициентом Зеебека, от- личной абсорбцией, хорошими электронными свойствами, повышенными сопротивлением ползучести и стойкостью к окислению. Кро- ме того, эти материалы являются высокотем- пературными полупроводниками с широкой энергетической зоной и обладают отличными характеристиками надежности при высоких температурах. К сожалению, карбид кремния все еще имеет ограничения по надежности и прочности в некоторых агрессивных средах [1],

поэтому в SiC необходимо вводить фазу, облада- ющую высокой прочностью, отличными механи- ческими и термическими свойствами.

Нитрид алюминия в этом отношении являет- ся привлекательным керамическим материалом. Он обладает такими уникальными характери- стиками, как высокая теплопроводность, низкий ТКЛР, повышенные термостойкость, стойкость к коррозии и окислению, электрическое удельное сопротивление и механическая прочность. Поэто- му AlN может применяться в условиях высоких температур, например в качестве огнеупора в ме- таллургии, а также в полупроводниковых устрой- ствах, таких как радиаторы-теплоотводы (heat sinks), в абразивных материалах, в уплотнителях и заполнителях (seals, filler materials), в оптоэлек- тронике, в диэлектрических слоях оптических за- поминяющих устройств, в электронных подлож- ках и кристаллодержателях (chip carriers) — там, где важен высокий показатель теплопроводности. Однако возможности применения AlN под нагруз- кой ограничены из-за низкой прочности [2–4]. Пу- тем комбинирования карбидов и нитридов можно



Дина Х. А. Бесиса  
E-mail: dina\_hussien2002@yahoo.com

создать новый материал с невиданными свойствами и преодолеть таким образом недостатки этих двух материалов по отдельности, соединив их различные характеристики в одну структуру.

SiC/AlN-керамические композиты могут применяться во многих областях, в том числе в электронных усилителях (в трубках блуждающих волн), клистродах, электронных инструментах и высокотемпературных полях. Кроме того, электрические свойства (AlN + SiC)-керамики дают возможность применять ее как СВЧ-поглотитель в усилителях высокой мощности и в сверхвысокочастотных компонентах, в сенсорных материалах, в элементах термоэлектрического преобразования и в современных материалах с широкой энергетической зоной. Кроме того, тонкие пленки из SiC/AlN используют для производства широкого диапазона радиочастотных резонаторов и фильтров, которые применяют в телекоммуникационном оборудовании и датчиках [5–8].

Нитрид алюминия существует в шестиугольной кристаллической структуре (2H) с прочными ковалентными связями. Карбид кремния также является ковалентным соединением, существующим либо в кубической структуре ( $\beta$ -SiC, 3C), либо в различных шестиугольных или ромбоэдрических политипах ( $\alpha$ -SiC, например, 2H, 4H, 6H, 15R и 21R). Параметры кристаллической решетки, показатели теоретической плотности и молекулярный вес 2H SiC и 2H AlN почти одинаковы [5]. Обнаружено, что SiC и AlN могут вступать в реакции с образованием серии пространственных (2H) твердых растворов в диапазоне 1800–2100 °C и в широком композиционном диапазоне, так как обладают похожей структурой и одинаковыми высокотемпературными свойствами [6–14]. Это может способствовать улучшению механических свойств и прочности [15]. Более того, установлено [16], что AlN способен замедлять рост зерна SiC и даже укреплять его микроструктуру.

Благодаря большой важности SiC/AlN-керамических композитов их свойства и синтез привлекают внимание ученых в течение последнего десятилетия. Были применены несколько методов для изготовления SiC/AlN-керамических композитов, например механическое смешивание порошков SiC и AlN или порошков  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и  $\text{Al}_4\text{C}_3$  с последующим горячим прессованием [16, 17]; исследовали углеродно-термическое восстановление  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [15, 18]. Тем не менее эти методы не обеспечивают достаточную степень чистоты конечного продукта и массовость производства. В последнее время используют другие методы для производства карбид/нитридных композитов, такие, например, как химическое осаждение из паров, молекулярно-пучковая эпитаксия из газовой пушки с участием плазмы, плазменное спекание и CVC [7, 19–23]. Но все эти методы сложны и дороги.

Спекание без воздействия давления является простым и недорогим методом, но с его помощью получить композиты высокой плотности без спекающих добавок невозможно. Спекрующие добавки необходимы для получения в ходе спекания жидкой фазы, которая улучшает спекаемость и способствует процессу уплотнения материала [15–17]. В настоящей работе исследовали влияние различной атмосферы спекания на уплотнение SiC/AlN-керамических композитов. Методом спекания без воздействия давления были изготовлены различные композиты с разным содержанием AlN (0–40 %). Спекание проводили при 2080 °C в течение 2 ч с применением спекающей добавки 2,5 % смеси ( $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ ). Исследовали влияние различной атмосферы спекания, а именно аргон/вакуум и азот/вакуум, на интенсивность химических реакций и уплотнение SiC/AlN-композитов.

## ХОД ЭКСПЕРИМЕНТА

Материалы высокой степени чистоты (99,99 %) AlN,  $\alpha$ -SiC и  $\beta$ -SiC (поставщик — гонконгская компания «Teru Refractory Co.» Ltd, Китай) использовали в качестве исходных сырьевых материалов. Микроструктура исходных порошков показана на рис. 1, их характеристика приве-

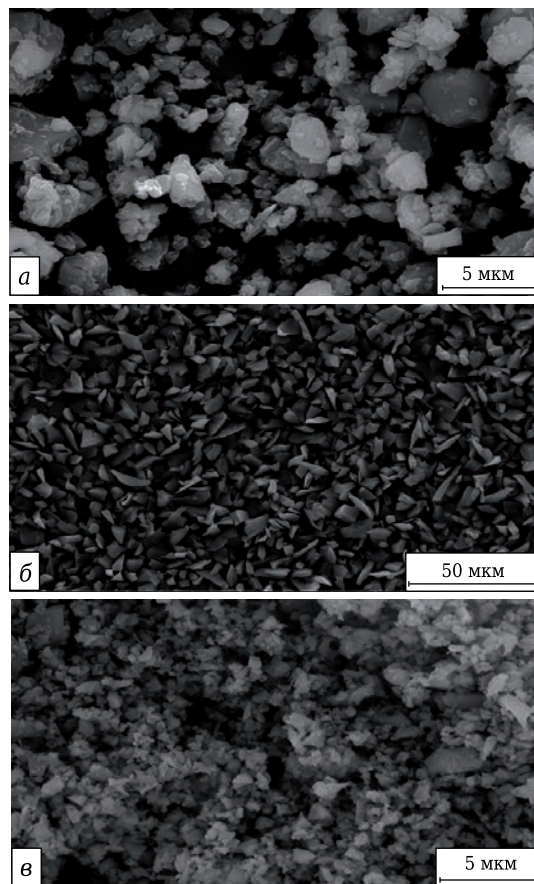


Рис. 1. Микроструктура исходных порошков AlN (а),  $\beta$ -SiC (б) и  $\alpha$ -SiC (в), полученная на растровом электронном микроскопе с автоэлектронной эмиссией (FESEM)

### Характеристики исходных порошков

| Порошок       | Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г | Средний размер частиц, мкм |
|---------------|-----------------------------------------|----------------------------|
| AlN           | 3,47                                    | 4,48                       |
| $\alpha$ -SiC | 1,89                                    | 7,21                       |
| $\beta$ -SiC  | 16,11                                   | 1,50                       |

дена в таблице. Порошки  $Y_2O_3$  и  $Al_2O_3$  были добавлены в качестве спекающей добавки в количестве 2,5 мас. % от общего количества SiC и AlN для того, чтобы увеличить плотность полученных композитов. Были изготовлены SiC/AlN-композиты с содержанием AlN 0, 10, 20, 30 и 40 % (соответственно образцы 0YA, 1YA, 2YA, 3YA и 4YA). Каждая смесь состояла из 50 %  $\beta$ -SiC + 50 %  $\alpha$ -SiC. Смесь порошков каждого композита (~100 г) измельчали в шаровой планетарной мельнице с шарами из  $ZrO_2$  в 100 %-ном растворе этанола в течение 5 ч. Полученную однородную смесь высушивали при 60 °C в течение 24 ч. На прессе KPD-30 А (Испания) были изготовлены образцы в виде цилиндров диаметром 20 и высотой 5 мм. Отпрессованные образцы были спечены без воздействия давления при 2080 °C в течение 2 ч в высокотемпературной графитовой печи в разных атмосферах (азот/вакуум, аргон/вакуум). Скорость нагрева 10 °C/мин. Степень чистоты газов была очень высока (99,99 %). Давление было немного выше, чем давление окружающей среды. На рис. 2 показаны спеченные SiC/AlN-композиты.



Рис. 2. SiC/AlN-композиты после спекания при 2080 °C в течение 2 ч

Фазовый состав образцов исследовали с помощью рентгеновского дифрактометра «Brucker D8-Advance» с  $Cu K\alpha$ -излучением (1,5406 Å). Открытую пористость и кажущуюся плотность образцов определяли методом Архимеда. Относительная плотность была рассчитана по теоретической плотности AlN (3,26 г/см<sup>3</sup>), SiC (3,21 г/см<sup>3</sup>),  $Al_2O_3$  (3,69 г/см<sup>3</sup>) и  $Y_2O_3$  (5,03 г/см<sup>3</sup>) по правилу смешения. Микроструктуру исходных порошков и полученных композитов исследовали в обратно рассеянных электронах (back scattered electron — BSE) на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе (FESEM) модели TM-1000 фирмы «Hitachi».

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3 показаны рентгенограммы SiC/AlN-композитов с разным содержанием AlN (0–40 мас. %). Результаты рентгенофазового анализа

композитов, спеченных в атмосфере аргон/вакуум, показали, что в образце 0YA в качестве основных фаз 2H и 6H содержится карбид кремния в шестиугольной кристаллической структуре, а фазы  $\beta$ -SiC отсутствуют. Это означает, что все фазы 3C  $\beta$ -SiC (50 мас. % было добавлено в качестве исходного материала) были замещены фазами 6H  $\alpha$ -SiC, что подтверждает трансформацию  $\beta \rightarrow \alpha$  в SiC при спекании при высоких температурах [24–26]. Однако по мере увеличения содержания AlN в образцах 1YA–4YA интенсивность фаз SiC снижается, а AlN постепенно усиливается. Из рис. 3, а видно, что AlN существует в шестиугольной кристаллической структуре (2H). Кроме того, дифракционные пики твердых растворов 2H SiC/AlN увеличиваются по мере роста содержания AlN. Это указывает на усиление реакций твердого раствора между AlN и SiC при более высоком содержании AlN.

Кроме того, было обнаружено, что в композитах 0YA и 1YA при  $2\theta \sim 38$  град присутствуют только фазы 6H. Однако начиная с композита 2YA и до 4YA этот пик сдвигается с 2H AlN с образованием разделенного пика 2H–6H. Вероятно, этот разделенный пик имеет отношение к твердому раствору SiC/AlN, что согласуется с данными других исследований. Это объясняет увеличение интенсивности пика по мере роста содержания AlN. Такое же поведение наблюдается при  $2\theta \sim 63$ –64 град. Это подтверждает тот факт, что AlN может растворяться не только в 2H SiC, но и в 6H SiC с образованием твердого раствора. Таким образом, в SiC/AlN-

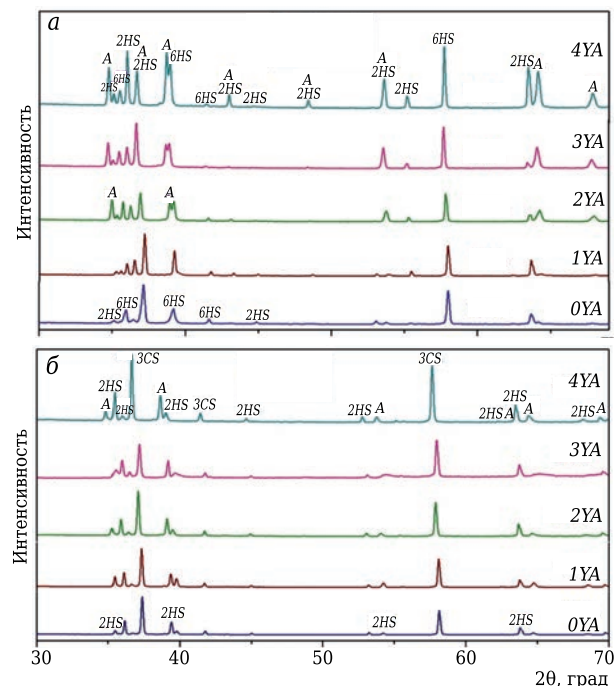


Рис. 3. Рентгенограммы SiC/AlN-композитов (образцы 0YA–4YA), спеченных в атмосфере аргон/вакуум (а) и азот/вакуум (б): 2H — 2H  $\alpha$ -SiC; 6H — 6H  $\alpha$ -SiC; A — AlN

композитах интенсифицируется образование и твердого раствора  $2H$ , и твердого раствора  $6H$ .

С другой стороны, на рентгенограммах композитов, спеченных в атмосфере азот/вакуум, обнаруживаются  $AlN$  и комбинация фаз  $\alpha$ - и  $\beta$ - $SiC$  (см. рис. 3, б).  $AlN$  и  $\alpha$ - $SiC$  существуют в шестигульной кристаллической структуре  $2H$ , а  $\beta$ - $SiC$  — в кубической  $3C$ . Это означает, что азот оказывает сильное воздействие на трансформацию  $\beta$ - $SiC \rightarrow \alpha$ - $SiC$  и предотвращает ее. Следовательно,  $\beta$ - $SiC$  сохраняет свою кубическую кристаллическую структуру под воздействием атмосферы азота [27], причем интенсивность различных полученных фаз слабее в образцах, спеченных в атмосфере аргон/вакуум. Более того, дифракционный пик твердых растворов  $2H$   $SiC/AlN$  имеет разделенную форму при  $2\theta \sim 38$  град. Это означает, что в полученных композитах отсутствуют единственная фаза и заверченный твердый раствор, так как атмосфера азота препятствует образованию полностью растворенного твердого раствора  $SiC/AlN$ . Кроме того, никакие жидкие фазы при введении спекающей добавки в обоих композитах, спеченных в азоте и аргоне, не обнаруживаются. Это объясняется исчезновением жидких фаз в процессе спекания либо при кристаллизации жидкой фазы, либо при ее испарении.

Параметры уплотнения, а также относительная плотность различных  $SiC/AlN$ -композитов (0YA–4YA) показаны на рис. 4. Обнаружено, что по мере увеличения содержания  $AlN$  кажущаяся и относительная плотность  $SiC/AlN$ -композитов снижается, а открытая пористость возрастает. У композита 0YA со 100 %  $SiC$  обнаружен самый высокий показатель плотности, а у композита 4YA с 40 %  $AlN$  показатель плотности самый низкий. Это объясняется переносом массы  $AlN$  в композитах с преобладанием  $AlN$ .  $AlN$  испаряется легче, чем  $SiC$ , и перенос массы происходит путем конденсации паров при высокой температуре [28]. В отличие от переноса массы диффузией по границам зерен перенос массы путем конденсации паров сопровождается ростом зерен без уплотнения. Этим объясняется снижение кажущейся плотности композита при увеличении содержания в нем  $AlN$ .  $AlN$  значительно влияет на потери массы, происходящие в ходе спекания  $SiC/AlN$ -композитов [29]. Обнаружено, что потери массы разных  $SiC/AlN$ -композитов увеличиваются по мере роста содержания  $AlN$  при высоких температурах спекания ( $>2000$  °C) [29].

После анализа параметров уплотнения различных  $SiC/AlN$ -композитов, спеченных в двух разных атмосферах (рис. 5), было замечено, что композиты, спеченные в аргоне, имеют наилучшие показатели плотности (2,66 г/см<sup>3</sup> у композита 0YA, что составляет примерно 80,2 % показателя теоретической плотности) и пористости

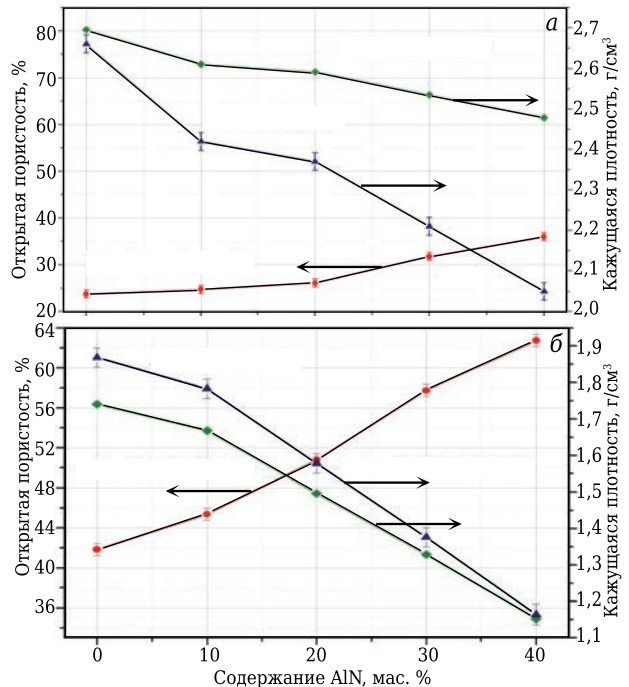


Рис. 4. Параметры уплотнения  $SiC/AlN$ -композитов, спеченных в атмосфере аргон/вакуум (а) и азот/вакуум (б): ▲ — кажущаяся плотность; ◆ — относительная плотность; ● — открытая пористость

(23,7 % у того же композита). И наоборот, параметры уплотнения образцов, спеченных в азоте, оказались невысокими. У образца 0YA был получен самый высокий показатель плотности — 1,8 г/см<sup>3</sup> и самый низкий показатель пористости — 41,8 %. Показатели относительной плотности у этих образцов не превышают 56,5 % теоретической плотности. Более низкие показатели плотности и более высокие показатели пористости образцов, спеченных в азоте, объясняются большими потерями массы при спекании в атмосфере азота [30–32] по реакции разложения



$SiO_2$  является продуктом окисления  $SiC$  и растворения кислорода в  $AlN$  и  $SiC$ , а свободный

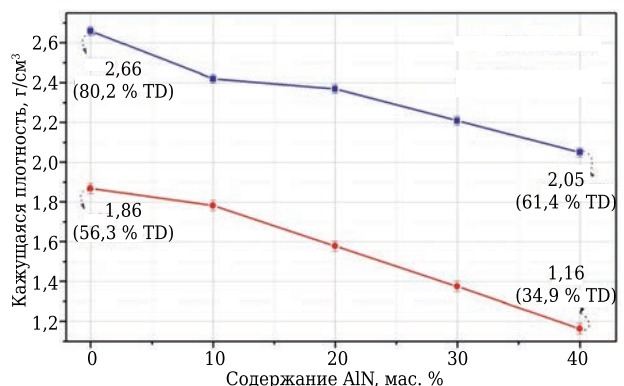


Рис. 5. Сравнение показателей кажущейся плотности  $SiC/AlN$ -композитов, спеченных в атмосфере аргон/вакуум (■) и азот/вакуум (●)

углерод присутствует в SiC. Кроме того, SiC может также вступать в реакцию с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (который присутствует в AlN), что способствует потере массы в ходе реакции



Следовательно, можно утверждать, что способность вступать в реакции и получаемые параметры уплотнения разных SiC/AlN-композиций зависят от атмосферы, в которой происходит спекание. Наиболее оптимальными условиями для получения низкопористых плотноспеченных SiC/AlN-композиций являются условия спекания при 2080 °C в течение 2 ч в атмосфере аргон/вакуум с добавкой 2,5 % смеси ( $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ ).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Спеканием без воздействия давления были изготовлены карбид/нитридные керамические материалы высокой плотности. Исследовано влияние различных атмосфер спекания

— аргон/вакуум и азот/вакуум на интенсивность реакций и параметры уплотнения SiC/AlN-композиций. Обнаружено, что атмосфера спекания очень сильно влияет на свойства полученных композиций. При использовании азота снижаются образование твердого раствора SiC/AlN-композиций, а также трансформация  $\beta\text{-SiC} \rightarrow \alpha\text{-SiC}$ ; увеличиваются потери массы; снижаются показатели уплотнения. И, напротив, атмосфера аргона способствует спеканию и уплотнению, т. е. является наиболее подходящей средой для получения высококачественных SiC/AlN-керамических композиций. Анализ с применением рентгеновского дифрактометра (XRD) образцов, спеченных в аргоне, подтвердил трансформацию  $\beta \rightarrow \alpha$  в SiC появлением 4H SiC. Полученные SiC/AlN-композиции обладают уникальными свойствами, позволяющими использовать их в высокотемпературных областях.

\*\*\*

Работа была выполнена в рамках проекта Министерства образования и науки РФ № RFMEFI57814X0044.

## Библиографический список

1. **Pan, Y.-B.** Preparation and properties of SiC–AlN– $\text{Y}_2\text{O}_3$  multiphase ceramics / Y.-B. Pan, S. H. Tan, D. L. Jiang // J. Chin. Inorg. Mater. — 1995. — Vol. 10, № 2. — P. 189–192.
2. **Sheppard, M. L.** Aluminium nitride: a versatile but challenging material / M. L. Sheppard // Am. Ceram. Soc. Bull. — 1990. — Vol. 69, № 11. — P. 1801–1812.
3. **Prochaska, G. W.** Aluminum nitride: A review of the knowledge base for physical property development / G. W. Prochaska, G. R. Miller // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. — 1990. — Vol. 167. — P. 215–227.
4. **Chen, K. X.** Microstructure and thermo-kinetics analysis of CS AlN / K. X. Chen, C. C. Ge, J. T. Li, W. B. Cao // J. Mater. Res. — 1999. — Vol. 14, № 5. — P. 1944–1948.
5. **Teusel, I.** Pressureless sintering of aluminium nitride/silicon carbide ceramics / I. Teusel, C. Rossel // J. Mater. Sci. Lett. — 1992. — Vol. 11. — P. 205–207.
6. **Huang, J.-L.** Investigation of SiC–AlN system: part I. Microstructure and solid solution / J.-L. Huang, J.-M. Jih // J. Mater. Res. — 1995. — Vol. 10, № 3. — P. 651–658.
7. **Rafaniello, W.** Investigation of phase stability in the system SiC–AlN / W. Rafaniello, M. R. Plichta, A. V. Virkar // J. Am. Ceram. Soc. — 1983. — Vol. 66, № 4. — P. 272–276.
8. **Li, J.-F.** Preparation and mechanical properties of SiC–AlN ceramic alloy / J.-F. Li, R. Watanabe // J. Mater. Sci. — 1991. — Vol. 26, № 17. — P. 4813–4817.
9. **Lubis, A. H.** Microstructure-property relations of hot-pressed silicon carbide-aluminum nitride compositions at room and elevated temperatures / A. H. Lubis, N. L. Hetch, G. A. Graves, R. Ruh // J. Am. Ceram. Soc. — 1999. — Vol. 82, № 9. — P. 2481–2489.
10. **Pan, Y.** In-situ characterization of SiC–AlN multiphase ceramics / Y. Pan, S. Tan, D. Jiang [et al.] // J. Mater. Sci. — 1999. — Vol. 34, № 21. — P. 5357–5360.
11. **Li, J.-F.** Pressureless sintering and high-temperature strength of AlN–SiC ceramics / J.-F. Li, R. Watanabe // J. Ceram. Soc. Jpn, Int. Ed. — 1994. — Vol. 102, № 1188. — P. 727–731.
12. **Xu, Y. R.** Microstructure and mechanical properties of hot-pressed silicon carbide-aluminum nitride compositions / Y. R. Xu, A. Zangvil, M. Landon, F. Thevenot // J. Am. Ceram. Soc. — 1992. — Vol. 75, № 2. — P. 325–333.
13. **Huang, J.-L.** Investigation of SiC–AlN system: Part II. Mechanical properties / J.-L. Huang, J.-M. Jih // J. Am. Ceram. Soc. — 1996. — Vol. 79, № 5. — P. 1262–1264.
14. **Pan, Y.-B.** SiC–AlN particulate composites / Y.-B. Pan, J.-H. Qiu, M. Kawagoe [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 1999. — Vol. 19, № 9. — P. 1789–1893.
15. **Culter, I. B.** New materials in the Si–C–Al–O–N and related systems / I. B. Culter, P. D. Miller, W. Rafaniello // Nature (London). — 1978. — Vol. 275, Oct. 5. — P. 434, 435.
16. **Ruh, R.** Composition and properties of hot-pressed SiC–AlN solid solutions / R. Ruh, A. Zangvil // J. Am. Ceram. Soc. — 1982. — Vol. 65, № 5. — P. 260–265.
17. **Tsukuma, K.** A new compound  $\text{Si}_3\text{Al}_4\text{N}_4\text{C}_3$  with the wurtzite structure in the system  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{–Al}_4\text{C}_3$  / K. Tsukuma, M. Shimada, M. Koizumi // J. Mater. Soc. Lett. — 1982. — Vol. 1, № 1. — P. 9.
18. **Rafaniello, W.** Fabrication and characteristics of SiC–AlN alloys / W. Rafaniello, K. Cho, A. V. Virkar // J. Mater. Sci. — 1981. — Vol. 16. — P. 3479–3488.
19. **Iangvil, A.** Phase relationships in the silicon carbide-aluminum nitride system / A. Iangvil, R. Ruh // J. Am. Ceram. Soc. — 1988. — Vol. 71, № 10. — P. 884–890.
20. **Jenkins, I.** Growth of solid solutions of aluminum nitride and silicon carbide by metal organic chemical vapor deposition / I. Jenkins, K. G. Irvine, M. G. Spencer [et al.] // J. Cryst. Growth. — 1993. — Vol. 128, № 1–4. — P. 375–378.
21. **Kern, R. S.** Solid solutions of AlN and SiC grown by plasma-assisted, gas-source molecular beam epitaxy / R.

S. Kern, L. B. Rowland, S. Tanaka, R. F. Davis // J. Mater. Res. — 1993. — Vol. 8, № 7. — P. 1477–1480.

22. **Xue, H.** Synthesis of AlN–SiC composites and solid solutions by field-activated self-propagating combustion / H. Xue, Z. A. Munir // J. Eur. Ceram. Soc. — 1997. — Vol. 17, № 15/16. — P. 1787–1792.

23. **Carrillo-Heian, E. M.** Reactive synthesis and phase stability investigations in the aluminum nitride-silicon carbide system / E. M. Carrillo-Heian, H. Xue, M. Chyanagi, Z. A. Munir // J. Am. Ceram. Soc. — 2000. — Vol. 83, № 5. — P. 1103–1107.

24. **Heuer, A. H.**  $\beta \rightarrow \alpha$  transformation in polycrystalline SiC: I. Microstructural aspects / A. H. Heuer, G. A. Fryburg, L. U. Ogbuji [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. — 1978. — Vol. 61, № 9/10. — P. 406–412.

25. **Ogbuji, L. U.**  $\beta \rightarrow \alpha$  transformation in polycrystalline SiC: III. The thickening of  $\alpha$  plates / L. U. Ogbuji, T. E. Mitchell, A. H. Heuer // J. Am. Ceram. Soc. — 1981. — Vol. 64, № 2. — P. 91–99.

26. **Malinge, A.** Pressureless sintering of beta silicon carbide nanoparticles / A. Malinge, A. Coupé, Y. Le Petitcorps, R. Pailler // J. Eur. Ceram. Soc. — 2012. — Vol. 32, № 16. — P. 4393–4400.

27. **Malinge, A.** Pressureless sintered silicon carbide tailored with aluminium nitride sintering agent / A.

Malinge, A. Coupé, S. Jouannigot [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2012. — Vol. 32, № 16. — P. 4419–4426.

28. **Camcohub, T. B.** Handbook of high melting point compound / T. B. Camcohub. — China Industry Publisher, 1965.

29. **Mandal, S.** Gas pressure sintering of SiC–AlN composites in nitrogen atmosphere / S. Mandal, K. Dhargupta, S. Ghatak // J. Ceram. Int. — 2002. — Vol. 28, № 2. — P. 145–151.

30. **Lee, J. K.** Formation of solid solution between SiC–AlN during liquid phase sintering / J. K. Lee, H. Tanaka, H. Rim // Mater. Lett. — 1996. — Vol. 29, № 1–3. — P. 1–6.

31. **Lee, J. K.** Preparation of SiC–AlN composites by liquid phase sintering and microstructure / J. K. Lee, H. Tanaka, S. Otani // J. Ceram. Soc. Japan. — 1995. — Vol. 103, № 1201. — P. 873–877.

32. **Grande, T.** Effect of weight loss on liquid phase sintered silicon carbide / T. Grande, H. Sommerset, E. Hagen, K. Wiik, M.-A. Einarsrud // J. Am. Ceram. Soc. — 1997. — Vol. 80, № 4. — P. 1047–1052. ■

Получено 16.06.17

© Дина Х. А. Бесиса, Эмад М. М. Эвайс, Ясер М. З. Ахмед, Фуад И. Элхосини, Т. Фенд, Д. В. Кузнецов, 2017 г.

Пер. — С. Н. Клявлиева  
(ОАО «Комбинат «Магнезит»)

#### НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

## 15-Й ВСЕМИРНЫЙ КОНГРЕСС

26–29 сентября 2017 г.

г. Сантьяго, Чили

## И ОБЪЕДИНЕННАЯ МЕЖДУНАРОДНАЯ ТЕХНИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО ОГНЕУПОРАМ



### ОСНОВНЫЕ ТЕМЫ

- Испытания огнеупоров
- Новые установки и оборудование
- Монолитные огнеупоры
- Огнеупоры для сталелитейной промышленности
- Сырьевые материалы и глобальные вопросы
- Огнеупоры для стекольной промышленности
- Огнеупоры для цементной промышленности
- Моделирование огнеупоров
- Нефтехимия
- Огнеупоры для энергетики и переработки отходов
- Экономия энергии за счет применения огнеупоров
- Бескислородные огнеупорные системы
- Огнеупоры для химических процессов
- Разработки основных огнеупоров
- Образование в области огнеупоров
- Огнеупоры для цветной металлургии
- Безопасность, окружающая среда, переработка огнеупоров

<http://www.expoclub.ru/db/exhibition/view/7983/>  
<http://unitecr2017.org>

К. т. н. С. Н. Галышев<sup>1</sup>, к. т. н. П. М. Бажин<sup>2</sup> (✉), д. ф.-м. н. А. М. Столин<sup>2</sup>,  
к. т. н. Ф. Ф. Мусин<sup>1</sup>, к. т. н. П. В. Соловьев<sup>1</sup>, В. В. Астанин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный авиационный технический университет», г. Уфа, Россия

<sup>2</sup> ФГБУН «Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук», г. Черноголовка, Россия

УДК 620.22-419.8:[666.3:822/824'261

## ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ОТЖИГ КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ МАХ-ФАЗЫ СИСТЕМЫ Ti-Al-C

Приведены результаты исследования влияния отжига при температуре образования МАХ-фазы системы Ti-Al-C на структуру и фазовый состав композитного материала МАХ/TiC, полученного методом свободного СВС-сжатия. Установлена зависимость между временем задержки перед приложением нагрузки при свободном СВС-сжатии и параметрами структуры полученных материалов. Показано, что термообработка при 1350 °С обеспечивает снижение доли TiC в готовом материале, при этом изменение доли карбида прямо пропорционально его исходной дисперсности.

**Ключевые слова:** самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), свободное СВС-сжатие, МАХ-фаза, система Ti-Al-C, композит.

### ВВЕДЕНИЕ

Материалы на основе МАХ-фаз в последние годы находят все большее применение в промышленности. Это обусловлено уникальным набором свойств МАХ-фаз ( $M_{n+1}AX_n$ ), которые на уровне кристаллической решетки представляют собой чередование интерметаллидных МА и карбидных или нитридных МХ слоев, где М — переходный металл; А — элемент А-подгруппы Периодической системы элементов Д. И. Менделеева; Х — углерод или азот. Такое строение МАХ-фаз обуславливает совокупность полезных металлических и керамических свойств в одном материале. Благодаря строению МАХ-фаз материалы на их основе способны отвечать самым высоким требованиям, связанным с высокими температурами, воздействием агрессивных сред и термоциклированием [1–5]. Такая способность МАХ-фаз делает возможным их применение в самых разнообразных передовых отраслях, таких как авиационное двигателестроение, ракетная, электрохимическая и электротехническая промышленность.

Свойства материалов на основе МАХ-фаз изменяются в широком диапазоне в зависимости от фазового состава. Так, для высокотемпературного применения материалов на основе системы Ti-Al-C присутствие в материале TiC крайне нежелательно. Это связано с большой разницей

ТКЛР карбидной и МАХ-фаз, в результате чего присутствие карбидной фазы приводит к охрупчиванию материала при повышенных температурах. Напротив, если говорить о применении таких материалов в областях, не требующих высокотемпературных свойств, например в качестве покрытий для электротехнических контактов [6], присутствие TiC способно значительно повысить износостойкость материала. В этом случае имеет смысл говорить о дисперсно-упрочненном композите, в котором материалом матрицы являются МАХ-фазы, а карбидные включения выполняют функцию армирующего компонента. Возможность варьировать содержание карбидной фазы представляет несомненный интерес с точки зрения управления эксплуатационными характеристиками композита МАХ/TiC.

Наиболее распространенными методами получения материалов на основе МАХ-фаз на сегодняшний день являются методы порошковой металлургии [7]. Из-за ряда недостатков, присущих им, а именно больших временных и энергетических затрат, множества технологических стадий, более перспективным представляется набор методов, основанных на СВС-технологии, которая позволяет получать тугоплавкие соединения за десятки секунд с минимальными энергозатратами [8]. Это означает, что СВС-технология является более ориентированной на массового потребителя, что, в свою очередь, является важной экономической характеристикой технологии композитных материалов.

Фазообразование в системе Ti-Al-C в процессе СВС, и формирование соединений  $Ti_{x+1}AlC_x$  в частности, происходит при большой скорости



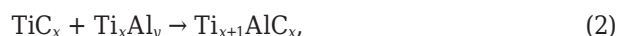
П. М. Бажин  
E-mail: olimp@ism.ac.ru

и высокой температуре реакции горения, что обуславливает некоторое отличие от процесса равновесной кристаллизации этих соединений. В первую очередь при взаимодействии титана с сажей образуется карбид титана. Благодаря высокой экзотермичности реакции его образования происходит плавление алюминия и оставшегося титана. Титаноалюминиевый расплав, взаимодействуя с поверхностью сажи, формирует реакционную поверхность, в результате чего происходят насыщение расплава углеродом и последующее выделение зерен карбида титана из расплава. При этом фазы  $Ti_{x+1}AlC_x$  формируются как непосредственно из расплава, так и при взаимодействии расплава с карбидом титана [9]. При этом, вероятнее всего, если последующее охлаждение происходит при достаточно высоких скоростях, не весь карбид титана успевает взаимодействовать с титаноалюминиевым расплавом, оставаясь, таким образом, в объеме синтезированного материала. В результате этого происходит формирование композита MAX/TiC.

Исследование равновесного процесса образования соединений  $Ti_{x+1}AlC_x$  с помощью метода дифференциально-термического анализа при медленном нагреве в интервале 25–1400 °C выявило две стадии процесса фазообразования в системе Ti–Al–C [9]. Показано [9], что на первой стадии происходит образование интерметаллидных соединений типа  $Ti_xAl_y$  по реакции



Вторая стадия характеризуется образованием TiC с последующим его взаимодействием с интерметаллидами и расплавом алюминия с образованием тройных соединений  $Ti_{x+1}AlC_x$  по реакциям:



Таким образом, можно предположить, что содержанием TiC в композите на основе системы Ti–Al–C можно управлять двумя способами. Во-первых, при необходимости увеличения содержания TiC следует повысить скорость охлаждения непосредственно после синтеза и, напротив, снизить ее, если требуется уменьшение доли TiC в материале. Так, было показано [10], что спонтанное охлаждение образцов на воздухе вместе с прессом непосредственно после свободного СВС-сжатия приводит к получению материала на основе MAX-фаз типа  $Ti_{x+1}AlC_x$  в композиции с 20 % TiC. Вторым способом уменьшения TiC в готовом материале, по всей видимости, является отжиг при температуре, близкой к температуре образования MAX-фазы, по реакциям (2) и (3), однако на сегодняшний день этот вопрос изучен не в полной мере и требует дополнительных исследований.

Таким образом, цель настоящей работы — определение влияния высокотемпературного отжига на содержание TiC в композите MAX/TiC, полученном методом свободного СВС-сжатия.

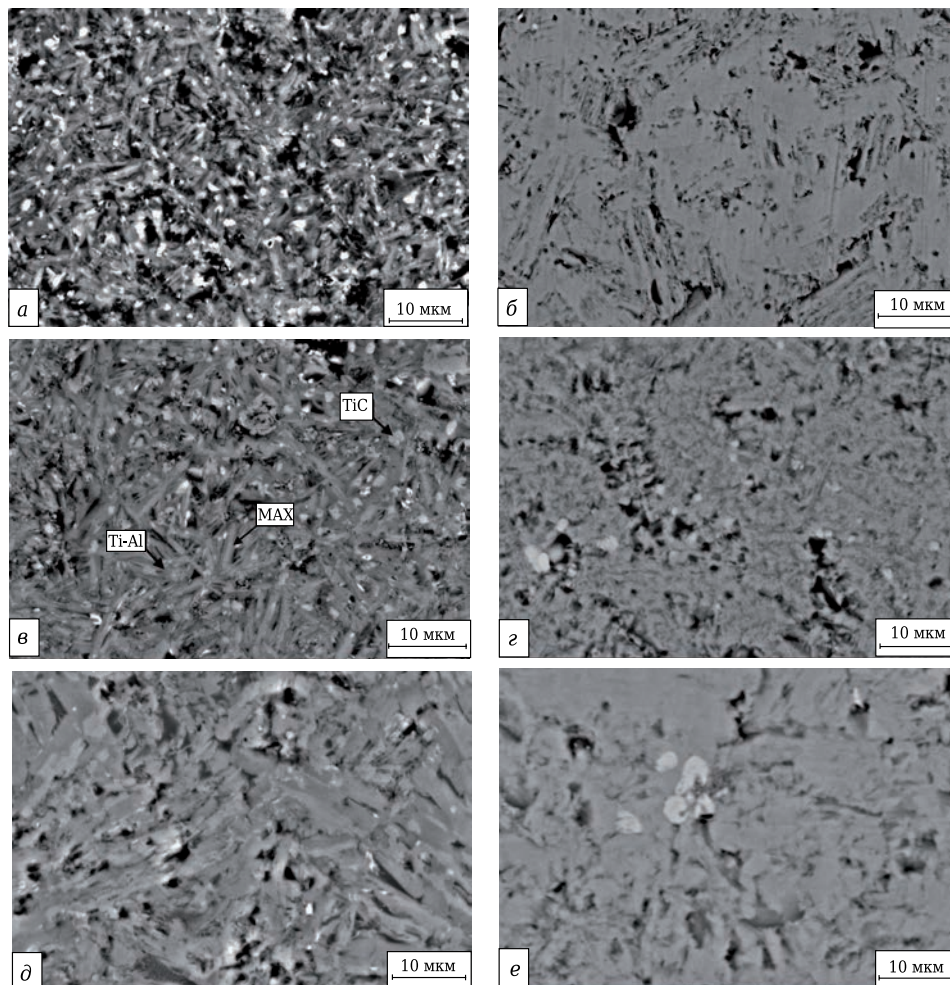
## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ

В качестве исходных материалов были использованы порошки титана (ПТМ), алюминия (АСД-4) и сажи. Состав шихты соответствовал стехиометрическому составу MAX-фазы  $Ti_2AlC$ . Исходные размеры шихтовой заготовки цилиндрической формы составляли 30 мм по высоте и 30 мм в диаметре, относительная плотность 60 %. Для получения образцов материала был использован метод свободного СВС-сжатия [11], который заключается в сочетании процессов горения и высокотемпературного сдвигового деформирования. Основным технологическим параметром, определяющим структуру и свойства получаемого материала, является время между окончанием синтеза и началом деформации материала — время задержки. Этот параметр варьировали от 0 до 10 с с шагом в 2 с. Нагрузка была постоянной и составляла 15 МПа.

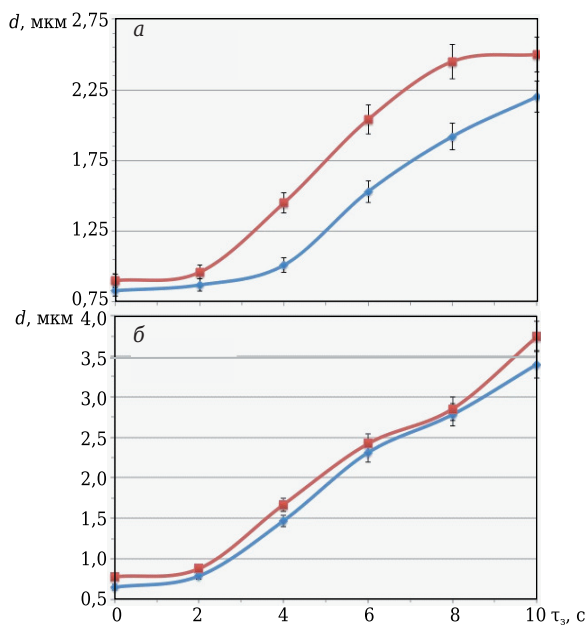
Были получены две серии образцов при разном времени задержки. Одна из серий была подвергнута отжигу при 1350 °C в воздушной атмосфере в течение 3 ч с последующим охлаждением в воде. Далее полученные образцы были разрезаны, отполированы и отшлифованы. Микроструктуру нетравленных образцов до (PS — parent sample) и после отжига (HT\_1350 — heat treatment 1350 °C) исследовали с помощью растрового электронного микроскопа LEO-1450 в комбинации с энергодисперсионным микроанализатором «INCA Energy» (EDS system). Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометре ДРОН-3, микротвердость измеряли методом Виккерса с помощью микротвердомера «Duramin-2».

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Образцы до отжига имеют структуру, характерную для материалов на основе MAX-фаз системы Ti–Al–C, полученных методом свободного СВС-сжатия (рис. 1). Светлые округлые включения частиц TiC в композиции с более темными вытянутыми зернами MAX-фазы располагаются в интерметаллидной матрице Ti–Al. Области черного цвета — поры. Увеличение времени задержки от 0 до 10 с приводит к росту среднего размера карбидных частиц от 0,76 до 2,25 мкм и зерен MAX-фаз от 0,75 до 3,4 мкм (рис. 2, линии PS\_TiC и PS\_MAX соответственно). Это можно объяснить более длительным пребыванием материала при высокой температуре синтеза и, как следствие, коагуляцией структурных составляющих. Отжиг при 1350 °C также приводит к заметному росту карбидных частиц (рис. 2), что свидетельствует об активном протекании диф-



**Рис. 1.** Микроструктура образцов, полученных при разном времени задержки: а, б — 0; в, г — 4 с; д, е — 10 с. Образцы до (а, в, д) и после отжига (б, г, е)



**Рис. 2.** Зависимость среднего размера  $d$  частиц от времени задержки  $\tau$  до (●) и после отжига (■): а — карбидные частицы; б — МАХ-фаза

фузии внутри материала. Размер зерен МАХ-фазы остается практически без изменений, что указывает на стабильность их структуры при высоких температурах.

Результаты количественного металлографического анализа показали, что увеличение времени задержки перед приложением нагрузки приводит к уменьшению содержания  $\text{TiC}$  от 27 до 11 % (рис. 3, а). При этом содержание МАХ-фазы увеличивается от 36 до 54 %. Это является прямым подтверждением того, что более длительное пребывание при высокой температуре, близкой к температуре синтеза, обеспечивает более полное протекание процессов фазообразования. Последующий отжиг при 1350 °С приводит к значительному снижению содержания  $\text{TiC}$  и увеличению содержания МАХ-фазы (см. рис. 3). Причем вне зависимости от времени задержки содержание МАХ-фазы после отжига во всех образцах достигает  $(62 \pm 1) \%$ , тогда как изменение содержания  $\text{TiC}$ , очевидно, зависит от времени задержки, при котором был получен материал. Наибольшее снижение содержания  $\text{TiC}$  наблюдается в образцах с минимальным временем задержки, т. е. с более дисперсными

карбидными включениями. Это указывает на то, что протекание реакций (2) и (3) происходит более полно в материале с более дисперсной карбидной фазой, что является вполне закономерным, так как микрочастицы с меньшим радиусом кривизны поверхности являются менее термодинамически стабильными, а значит, в большей степени реакционно-способными.

Результаты рентгенофазового анализа хорошо согласуются с данными металлографического анализа. Интенсивность пиков, соответствующих карбидной фазе TiC после отжига, становится меньше (рис. 4). Полученные данные также хорошо согласуются с результатами измерения микротвердости (рис. 5), которая определяется содержанием самой твердой фазы — TiC ( $HV = 30$  ГПа). Образцы, содержащие большее количество TiC, обладают большей микротвердостью. Тогда как микротвердость образца с минимальным содержанием карбида, полученного при  $\tau_3 = 0$  с последующим отжигом, сопоставима с микротвердостью чистых МАХ-фаз ( $HV_{Ti_3AlC_2} = 4,9$  ГПа,  $HV_{Ti_2AlC} = 4,5$  ГПа).

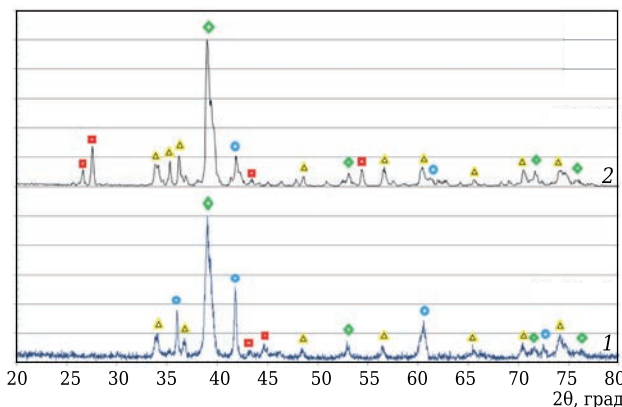


Рис. 4. Рентгенограммы исходного (1) и закаленного образца (2), полученных при  $\tau_3 = 6$  с:  $\Delta$  —  $Ti_3AlC_2$ ;  $\diamond$  —  $Ti_2AlC$ ;  $\circ$  — TiC;  $\square$  —  $Ti_xAl_y$

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлена зависимость между временем задержки перед приложением нагрузки при свободном СВС-сжатии и параметрами структуры композита МАХ/TiC. Увеличение времени задержки от 0 до 10 с приводит к росту размера карбидных включений от 0,76 до 2,25 мкм и зерен МАХ-фазы от 0,75 до 3,4 мкм и уменьшению содержания TiC от 27 до 11 %; содержание МАХ-фазы при этом увеличивается от 36 до 54 %.

2. Показана возможность управления структурой композита МАХ/TiC с помощью высокотемпературного отжига:

- отжиг при 1350 °С приводит к коагуляции карбидных частиц. Размер частиц МАХ-фазы остается без изменений;

- термообработка обеспечивает снижение доли TiC в готовом материале, причем уменьше-

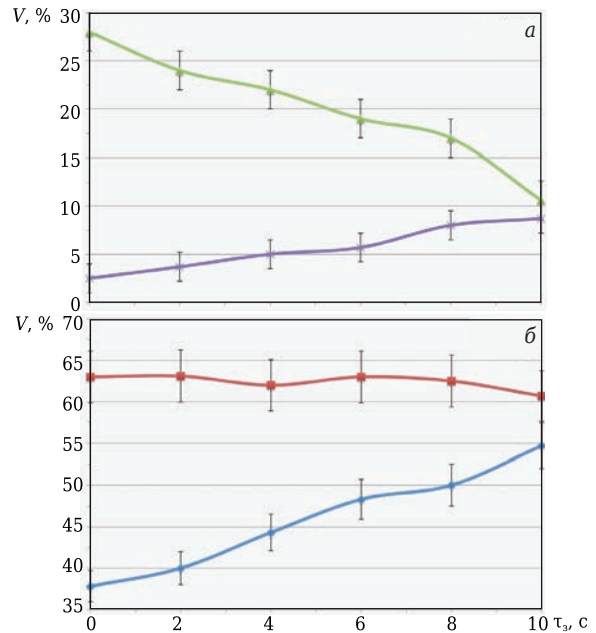


Рис. 3. Зависимость объема  $V$  структурных составляющих в композите от  $\tau_3$  до (●) и после отжига (■): а — карбид титана; б — МАХ-фаза

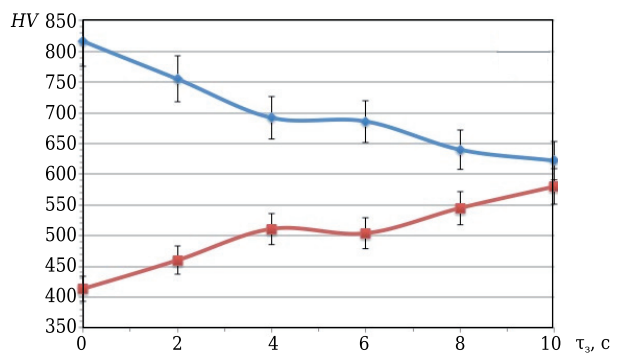


Рис. 5. Зависимость  $HV$  материала от  $\tau_3$  до (●) и после отжига (■)

ние доли TiC напрямую зависит от его исходной дисперсности. Диапазон возможного содержания TiC в композите составляет от 3 до 27 %.

\*\*\*

Коллектив авторов выражает глубокую благодарность Владимиру Васильевичу Астанину за плодотворное обсуждение полученных результатов. Авторы также выражают благодарность сотрудникам центра коллективного пользования «Нанотех» Уфимского государственного авиационного технического университета за помощь в проведении исследований. Данная работа выполнена при финансовой поддержке со стороны Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках базовой части государственного задания № 11.6454.2017/БЧ образовательным организациям высшего образования.

# Библиографический список

1. **Tomoshige, R.** Thermal properties of various Ti-Al-C composites prepared by hot shock compaction utilizing combustion synthesis / R. Tomoshige, H. Tanaka // Archives of metallurgy and materials. — 2014. — Vol. 59, № 4. — P. 1575–1578.
2. **Prikhna, T. A.** Mechanical properties of materials based on MAX phases of the Ti-Al-C system / T. A. Prikhna, S. N. Dub, A. V. Starostina [et al.] // Journal of superhard materials. — 2012. — Vol. 34, № 2. — P. 102–109.
3. **Starostina, A. V.** Synthesis of ternary compounds of the Ti-Al-C system at high pressures and temperatures / A. V. Starostina, T. A. Prikhna, M. V. Karpets [et al.] // Journal of superhard materials. — 2011. — Vol. 33, № 5. — P. 307–314.
4. **Novikov, A. S.** Poluchenie, svoistva i perspective pimeneniya MAX-materialov na osnove titana [Preparation, properties and application MAX-titanium-based materials] / A. S. Novikov, A. G. Paikin, V. A. Shulov // Uprochnyaushie tehnologii i pokritia — Hardening and coating technology (in Rus.). — 2006. — № 11. — P. 24–34.
5. **Barsoum, M. W.** The MAX phases: unique new carbide and nitride materials / M. W. Barsoum, T. El-Raghy // The Scientific Research Soc. American Scientist. — 2001. — Vol. 89. — P. 334–343.
6. **Исберг, П.** Новое соединение позволяет уменьшить износ контактов / П. Исберг, Т. Лильенберг, Л. Хульт-

ман, У. Янсон // АББРевю. — 2004. — № 1. — С. 64–66.

7. **Масленникова, Г. Н.** Керамические материалы / Г. Н. Масленникова, Р. А. Мамаладзе, С. Мидзута ; под ред. Г. Н. Масленниковой. — М. : Стройиздат, 1991. — 320 с.
8. **Мержанов, А. Г.** Процессы горения и синтез материалов / А. Г. Мержанов ; под ред. В. Т. Теллепы, А. В. Хачояна. — Черноголовка : ИСМАН, 1998. — 512 с.
9. **Левашов, Е. А.** Самораспространяющийся высокотемпературный синтез керамических материалов на основе  $M_{n+1}AX_n$  фаз в системе Ti-Cr-Al-C / Е. А. Левашов, Ю. С. Погосев, Д. В. Штанский, М. И. Петржик // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. — 2008. — № 3. — С. 91–98.
10. **Галышев, С. Н.** Влияние масштабного фактора на формуемость, фазовый состав и микроструктуру материала на основе МАХ-фазы системы Ti-Al-C / С. Н. Галышев, Н. Г. Зарипов, П. М. Бажин, А. М. Столин // Перспективные материалы. — 2015. — № 11. — С. 63–70.
11. **Galyshchev, S. N.** Hot forging of MAX compounds SHS-produced in the Ti-Al-C system / S. N. Galyshchev, A. M. Stolin, D. Vrel [et al.] // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. — 2009. — Vol. 18, № 3. — P. 194–199. ■

Получено 11.04.17

© С. Н. Галышев, П. М. Бажин, А. М. Столин, Ф. Ф. Мусин, П. В. Соловьев, В. В. Астанин, 2017 г.

## НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



## ICR — Международный коллоквиум по огнеупорам 18–19 октября 2017 г. г. Аахен, Германия

### Темы:

- Сырье
- Технология переработки
- Энергия
- Логистика
- Огнеупоры службы футеровки
- Защита окружающей среды
- Ответственность производителя
- Управление качеством

[WWW.ic-refractories.eu](http://WWW.ic-refractories.eu)



Д. т. н. **В. В. Кузин** (✉), к. т. н. **С. Ю. Фёдоров**, д. т. н. **С. Н. Григорьев**

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

УДК 666.3:546.28'171]:[621.923.4:621.921.34

# ПРОЕКТИРОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ДЕТАЛЕЙ ИЗ $\text{Si}_3\text{N}_4$ -КЕРАМИКИ С УЧЕТОМ ТРЕБУЕМОЙ ДЕФЕКТНОСТИ КРОМОК

Изучены особенности формирования морфологии кромок образцов  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -керамики при плоском алмазном шлифовании, определены виды и геометрические параметры выкрашиваний. На основе выявленной взаимосвязи глубины шлифования, продольной и поперечной подач с геометрическими параметрами этих выкрашиваний определена необходимость проектирования технологического процесса изготовления деталей и инструментов из  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -керамики с учетом дефектности кромок.

**Ключевые слова:**  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -керамика, алмазное шлифование, морфология и дефектность кромок, выкрашивание.

## ВВЕДЕНИЕ

**Р**ост объема применения керамики на основе нитрида кремния для изготовления деталей и инструментов определяет необходимость проектирования технологических процессов их обработки с учетом экономии материальных и энергетических ресурсов [1]. Решение этой задачи предполагает выбор режимных условий алмазного шлифования труднообрабатываемой керамики, обеспечивающих экстремальное значение одного из критериев оптимизации технико-экономического характера при выполнении ряда накладываемых технологических ограничений [2, 3].

Практика изготовления и эксплуатации деталей и инструментов из нитридной керамики показывает, что в качестве одного из критериев оптимизации следует использовать уровень дефектности кромок на изготовленных деталях [4]. В этой связи необходим детальный анализ технологической системы для применения многокритериальной оптимизации с возможностью изменения ее критериев при технологической подготовке производства инновационных керамических изделий [5–7]. Особую актуальность при этом приобретает построение модели алмазного шлифования высокотвердой и прочной нитридной керамики, в которой в деталях учтены факторы, влияющие на качество изготовленных изделий.

Для создания такой модели имеются многочисленные экспериментальные закономер-

ности [8–13]. Однако результаты этих исследований не учитывают дефектность кромок деталей из керамики на основе нитрида кремния после алмазного шлифования. В настоящем исследовании, являющемся продолжением работ [14, 15], поставлена цель — изучить влияние режимов алмазного шлифования на дефектность кромок образцов  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -керамики при плоском алмазном шлифовании для проектирования высокоэффективных технологических процессов.

## МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Экспериментальные исследования выполняли по известной методике [14]. Физико-механические свойства и структура этой керамики приведены в статье [10]. В работе принята следующая нумерация кромок образцов: кромки, расположенные параллельно направлению продольной подачи стола станка, — № 1 (ближняя к оператору) и № 2 (дальняя от оператора), кромки, расположенные параллельно направлению поперечной подачи, — № 3 (справа от оператора) и № 4 (слева от оператора).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование кромок образцов  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -керамики после шлифования показало наличие на них многочисленных выкрашиваний шириной до 80 мкм, причем их границы на шлифованной поверхности (ШП) и боковой поверхности (БП) равноудалены от «идеальной» кромки. Угол скалывания  $\beta$  составляет 40–50° на всех исследуемых кромках, а интенсификация режима шлифования не приводит к его заметному изменению. Морфологический рисунок противоположных кромок № 1 / 2 или № 3 / 4 практически



В. В. Кузин  
E-mail: kyzena@post.ru

одинаков, а перпендикулярных кромок (например, № 1 и 3) имеет многочисленные различия (рис. 1). Выкрашивания на кромках № 1 / 2 образцов  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -керамики после шлифования характеризуются более четкими контурами, чем на кромках № 3 / 4. Непосредственная близость выкрашиваний, образовавшихся на кромках образцов, с дефектами на ШП свидетельствует о высокой сложности процесса шлифования керамики и взаимосвязи физических явлений в ее поверхностном слое.

Установлено, что морфологический рисунок противоположных кромок № 1 / 2 формируется выкрашиваниями-сколами, образовавшимися в результате однократного действия нагрузки. Выделены два вида сколов: крупные сколы 1 ромбической формы и сколы 2 эллипсовидной формы, вытянутые в цепочки разной длины (см. рис. 1, а). Выкрашивания этих видов хаотично чередуются по всей длине кромок обработанных образцов, причем контуры этих выкрашиваний на ШП имеют четкий вид, а на БП — более плавные очертания.

Выкрашивания на кромках № 3 / 4 имеют разную форму, размеры и природу происхождения. Крупные выкрашивания 3, имеющие эллипсовидную форму и образовавшиеся в результате скола керамики, значительно превышают по ширине выкрашивания 4 вытянутой формы.

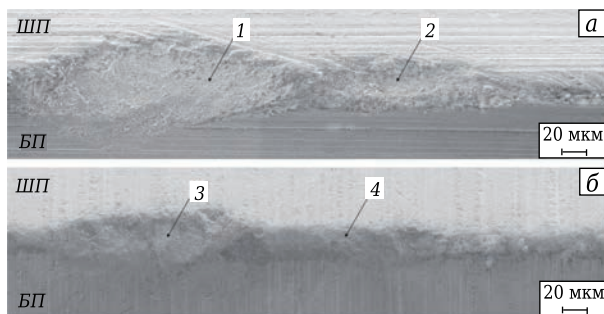


Рис. 1. Морфология кромок № 1 / 2 (а) и № 3 / 4 (б) образцов  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -керамики после шлифования

Образование этих выкрашиваний произошло в результате действия циклических нагрузок на локальные участки шлифованной поверхности. Природа образования этих выкрашиваний определяется вырывами конгломератов зерен из керамического каркаса. Округление границ между выкрашиваниями на ШП и БП придают морфологии кромок № 3 / 4 определенную сглаженность рельефа.

Анализ микрофотографий (рис. 2) показывает глубокую взаимосвязь процессов, протекающих на шлифуемой поверхности и кромках образцов под действием нагрузок, генерируемых в результате многочисленных ударных воздействий алмазных зерен на керамику. Видно, что крупные выкрашивания на кромках № 1 и 3 образовались в непосредственной близости от впадин и углублений, имеющих на ШП керамических образцов. Наиболее удаленный участок границы скола на кромке № 1 связан со впадиной 1, причем совокупность углублений 2 образована в результате роста трещин с поверхности керамики в ее внутренний объем (см. рис. 2, а). Можно предположить, что именно эти трещины инициируют скол керамики на кромке образца. Облегчает разрушение нитридной керамики присутствие поверхностного дефектного слоя 3, образовавшегося при шлифовании. Достаточно ровная поверхность скола 4, выходящая со стороны ШП в направлении БП, свидетельствует о скоротечности и стабильности этапа катастрофического роста образовавшихся трещин. Морфология крупного выкрашивания на кромке № 3 образца  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -керамики показана на рис. 2, б. Видно, что граница этого скола на ШП связана с углублениями 5 и 6. Многочисленные поперечные трещины, образовавшиеся в поверхностном слое ШП и растущие от ШП в направлении БП, образуют рельефную поверхность выкрашивания. Морфологический рисунок этой поверхности формируют многочисленные выступы 7 в центральной части выкрашивания и ступеньки 8 на БП.

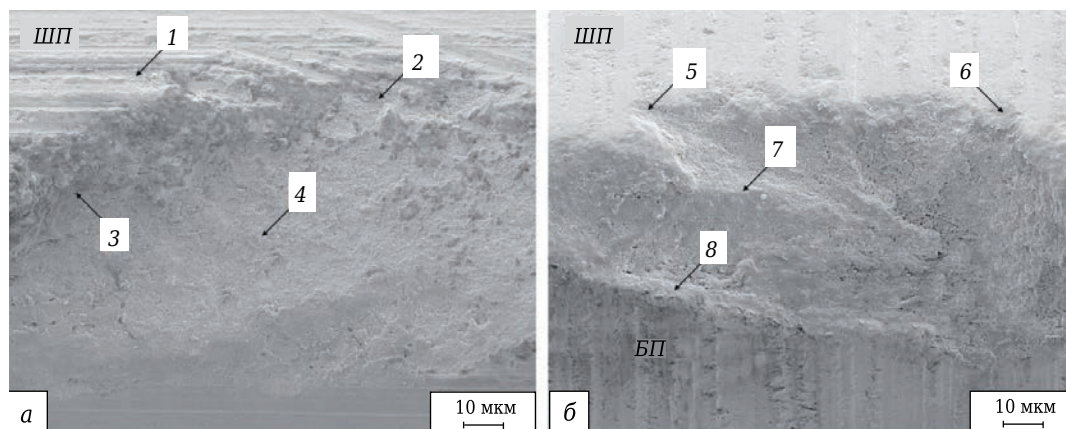


Рис. 2. Морфология поверхности выкрашиваний на кромках № 1 (а) и № 3 (б) образцов  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -керамики

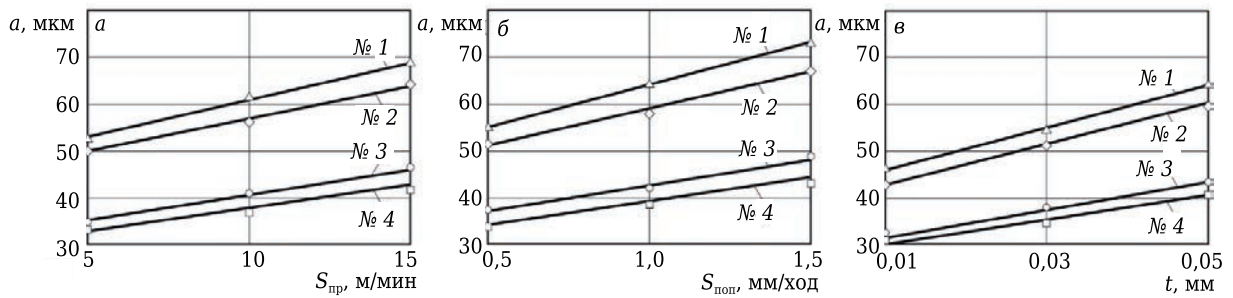


Рис. 3. Влияние  $S_{\text{пр}}$  (а),  $S_{\text{поп}}$  (б) и  $t$  (в) на среднюю ширину  $a$  выкрашиваний на кромках № 1 – № 4

Влияние параметров режима шлифования на среднюю ширину  $a$  выкрашиваний на разных кромках образцов  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -керамики показано на рис. 3. Видно, что параметры режима шлифования существенно влияют на  $a$  на всех кромках образцов, причем интенсификация режима шлифования приводит к увеличению средней ширины выкрашиваний.

Установлено, что с повышением  $S_{\text{пр}}$  в диапазоне 5–15 м/мин ( $S_{\text{поп}} = 0,8$  мм/ход,  $t = 0,04$  мм)  $a$  увеличивается от 53 до 69, от 50 до 64, от 35 до 46 и от 33 до 43  $\mu\text{m}$  на кромках № 1 – № 4 соответственно (см. рис. 3, а). При увеличении  $S_{\text{поп}}$  в диапазоне 0,5–1,5 мм/ход ( $S_{\text{пр}} = 12$  м/мин,  $t = 0,04$  мм)  $a$  возрастает от 55 до 73, от 51 до 67, от 37 до 48 и от 34 до 44  $\mu\text{m}$  на кромках № 1 – № 4 соответственно (см. рис. 3, б). С повышением  $t$  в диапазоне 0,01–0,05 мм ( $S_{\text{пр}} = 12$  м/мин,  $S_{\text{поп}} = 0,8$  мм/ход)  $a$  увеличивается от 46 до 64, от 43 до 60, от 31 до 43 и от 29 до 41  $\mu\text{m}$  на кромках № 1 – № 4 соответственно (см. рис. 3, в). В основе этих зависимостей находится разный уровень критических локальных напряжений, сформированных комплексом внешних нагрузок при врезании алмазного круга в керамический образец и выходе с его поверхности.

Следует отметить, что средняя ширина выкрашиваний на образцах  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -керамики меньше, чем на образцах  $(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiC})$ -керамики, но больше, чем на образцах  $\text{Y-TZP}$ -керамики [14, 15]. Сравнительный анализ зависимостей, выявленных в этих работах, позволяет утверждать о значительном влиянии структуры и свойств керамических материалов на уровень дефектности кромок изготовленных деталей. С использованием этих зависимостей определены основные требования к процессу алмазного шлифования  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -керамики, позволяющие

выбирать его рациональный режим на основе принципа системного единства.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что при плоском алмазном шлифовании образцов из  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -керамики на их кромках образуются выкрашивания, определяющие морфологию кромок. Ориентация кромок образца относительно продольной и поперечной подачи стола станка при шлифовании влияет на размеры выкрашиваний. Среднее значение ширины выкрашиваний на кромках № 1 / 2 больше, чем на кромках № 3 / 4, в 1,5 раза. Установлено, что на кромках № 1 / 2 выкрашивания имеют вид сколов разной формы, а выкрашивания на кромках № 3 / 4 образованы за счет вырывов крупных конгломератов зерен из керамического каркаса. Угол скалывания для выкрашиваний на кромках № 1 / 2 и № 3 / 4 составляет 40–50°.

С интенсификацией режима шлифования среднее значение ширины  $a$  выкрашиваний увеличивается на всех кромках образцов  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -керамики. С увеличением  $S_{\text{пр}}$  от 5 до 15 м/мин и  $S_{\text{поп}}$  от 0,5 до 1,5 мм/ход  $a$  повышается на всех кромках в 1,3 раза. Увеличение  $t$  от 0,01 до 0,05 мм приводит к возрастанию  $a$  в 1,4 раза на всех кромках образцов. Эти результаты наглядно демонстрируют необходимость проектирования технологических процессов изготовления деталей из  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -керамики с учетом требуемой дефектности кромок на основе принципа системного единства.

\*\*\*

Настоящая работа поддерживается Министерством образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания МГТУ «СТАНКИН» в сфере научной деятельности (задание 9.1372.2017/4.6).

## Библиографический список

1. Григорьев, С. Н. Решение задач технологического перевооружения машиностроения / С. Н. Григорьев // Вестник МГТУ Станкин. — 2008. — № 3. — С. 5–9.
2. Zhang, B. High efficiency and precision grinding of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramic balls aided by magnetic fluid support using diamond wheels / B. Zhang, T. Uematsu, A. Nakajima // JSME Int. J. Series C. — 1998. — Vol. 41, № 3. — P. 499–505.
3. Кузин, В. В. Технология механической обработки деталей из высокоогнеупорной керамики на основе нитрида кремния / В. В. Кузин // Новые огнеупоры. — 2006. — № 8. — С. 19–24.
4. Kuzin, V. V. Technology for machining high-refractory ceramic parts based on silicon nitride / V. V. Kuzin // Refractories and Industrial Ceramics. — 2006. — Vol. 47, № 4. — P. 204–208.

4. Кузин, В. В. Повышение эксплуатационной стабильности режущих инструментов из нитридной керамики за счет оптимизации условий их заточки / В. В. Кузин // Вестник машиностроения. — 2003. — № 12. — С. 41–45.

**Kuzin, V. V.** Increasing the operational stability of nitride-ceramic cutters by optimizing their grinding conditions / V. V. Kuzin // Russian Engineering Research. — 2003. — Vol. 23, № 12. — P. 32–36.

5. Pfeiffer, W. Influence of grinding parameters on strength-dominating near-surface characteristics of silicon nitride ceramics / W. Pfeiffer, T. Hollstein // J. Eur. Ceram. Soc. — 1997. — Vol. 17. — P. 487–494.

6. Кузин, В. В. Технологические особенности алмазного шлифования деталей из нитридной керамики / В. В. Кузин // Вестник машиностроения. — 2004. — № 1. — С. 37–41.

**Kuzin, V. V.** Technological aspects of diamond grinding of the nitride ceramics / V. V. Kuzin // Russian Engineering Research. — 2004. — Vol. 24, № 1. — P. 23–28.

7. Xie, Z.-H. Role of microstructure in the grinding and polishing of a-sialon ceramics / Z.-H. Xie, R. J. Moon, M. Hoffman [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2003. — Vol. 23. — P. 2351–2360.

8. Kuzin V. A model of forming the surface layer of ceramic parts based on silicon nitride in the grinding process / V. Kuzin // Key Engineering Materials. Precision Machining. — 2012. — Vol. 496. — P. 127–131.

9. Zheng, Y. Relationship between flexural strength and surface roughness for hot-pressed  $\text{Si}_3\text{N}_4$  self-reinforced ceramics / Y. Zheng, J. M. Vieira, F. J. Oliveira [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2000. — Vol. 20. — P. 1345–1353.

10. Кузин, В. В. Взаимосвязь режимов алмазного шлифования с состоянием поверхности  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -керамики / В. В. Кузин, С. Ю. Фёдоров, С. Н. Григорьев // Новые огнеупоры. — 2017. — № 1. — С. 67–70.

**Kuzin, V. V.** Correlation of diamond grinding regimes with  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -ceramic surface quality / V. V. Kuzin, S. Yu. Fedorov, S. N. Grigor'ev // Refractories and Industrial Ceramics. — 2017. — Vol. 58, № 1. — P. 78–81.

11. Martin-Gil, M. Mechanical grinding of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  to be used as an electrode in lithium batteries / M. Martin-Gil, M. E. Rabanal, A. Varez [et al.] // Materials Letters. — 2003. — Vol. 57. — P. 3063–3069.

12. Kuzin, V. Surface defects formation in grinding of silicon nitride ceramics / V. Kuzin, S. Grigoriev, S. Fedorov, M. Fedorov // Applied Mechanics and Materials. — 2015. — Vols. 752/753. — P. 402–406.

13. Jiang, M. On the finishing of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  balls for bearing applications / M. Jiang, R. Komanduri // Wear. — 1998. — Vol. 215. — P. 267–278.

14. Кузин, В. В. Закономерности формирования морфологии кромок образцов  $\text{Al}_2\text{O}_3$ —TiC-керамики при алмазном шлифовании / В. В. Кузин, С. Ю. Фёдоров, С. Н. Григорьев // Новые огнеупоры. — 2017. — № 5. — С. 63–67.

15. Кузин, В. В. Уровень дефектности кромок образцов Y-TZP-керамики после алмазного шлифования / В. В. Кузин, С. Ю. Фёдоров, С. Н. Григорьев // Новые огнеупоры. — 2017. — № 7. — С. 63–65. ■

Получено 15.08.17

© В. В. Кузин, С. Ю. Фёдоров,  
С. Н. Григорьев, 2017 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

INTERNATIONAL CONFERENCE ON  
**SINTERING 2017**

12-16 ноября 2017 г.  
г. Сан-Диего, Калифорния, США

**SINTERING 2017 — Международная конференция по спеканию 2017**

**ТЕМЫ:**

- Фундаментальные аспекты спекания
- Моделирование спекания в нескольких масштабах
- Спекание многослойных материалов и систем
- Микроструктурная эволюция процессов спекания
- Новые процессы спекания (полевые, лазерные и т. д.)
- Явление спекания при производстве добавок
- Спектральное спекание (например, горячее прессование, горячее изостатическое прессование, спекание)
- Спекание наноструктурированных материалов
- Спекание электронных материалов
- Спекание в новых энергетических и биологических приложениях
- Химические взаимодействия при спекании
- Измерения in situ и анализ спекания
- Симпозиум в честь 50-летия профессора Рэндалла М. Германа, внесшего большой вклад в науку о спекании
- Другие темы, связанные со спеканием

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

## ПАМЯТИ ИВАНА ФИЛИППОВИЧА КУРУНОВА

**31** августа 2017 г. после долгой болезни скончался доктор технических наук, главный доменщик ПАО «НЛМК» **Иван Филиппович Курунов**. И. Ф. Курунов родился в 1939 г. в Сатке Челябинской обл. Всю свою жизнь Иван Филиппович посвятил доменному производству. За многолетнюю трудовую деятельность он прошел путь от газовщика доменного цеха Саткинского металлургического завода до главного доменщика НЛМК.

Более 40 лет Иван Филиппович преподавал в Московском институте стали и сплавов. Заслуги профессора И. Ф. Курунова в подготовке квалифицированных специалистов для металлургических предприятий страны отмечены нагрудным знаком «За отличные успехи в работе в области высшего образования СССР», ему присвоено звание Почетного работника высшего профессионального образования РФ.

Научная деятельность Ивана Филипповича Курунова в области аглодоменного производства оказала значительное влияние на повышение эффективности первых переделов на предприятиях отечественной металлургии. Он — автор четырех монографий, более 270 научных статей, обладатель 120 авторских свидетельств и патентов на изобретения. В 2016 г. И. Ф. Курунов вошел в список 100 самых цитируемых российских ученых-металлургов.

На НЛМК Иван Филиппович пришел в 2000 г. Сначала работал экспертом в управляющей компании, а с 2005 г. — главным доменщиком. Он принимал участие в проектировании и строительстве доменной печи «Россиянка» и ряда других значимых объектов НЛМК. По инициативе и под руководством Ивана Филипповича разработаны и внедрены технологии, позволившие снизить себестоимость чугуна и экологическую нагрузку доменных цехов комбината. Среди по-



следних реализованных проектов — внедрение технологии вдувания пылеугольного топлива в доменные печи. Сейчас компания приступает к строительству фабрики брикетирования — это проект, главным идеологом и разработчиком которого был И. Ф. Курунов.

Ивана Филипповича всегда отличала активная жизненная позиция: занятие плаванием, увлечение горными лыжами, восхождение на Эльбрус вызывали у всех чувство искреннего уважения. Интеллектуал, всегда бодрый и подвижный, с крепким рукопожатием и открытой улыбкой — таким он останется в нашей памяти: учитель, коллега, друг, товарищ, настоящий Человек. Уход из жизни Ивана Филипповича Курунова — огромная потеря.

**Коллективы ПАО «НЛМК», МИСиС, института «Черметинформация», редакция журнала «Бюллетень научно-технической и экономической информации «Черная металлургия», редакционная коллегия и редакция журнала «Новые огнеупоры», друзья и коллеги выражают глубокое соболезнование семье Ивана Филипповича, его родным и близким. Память о нем надолго останется в сердцах тех, кто его знал и работал с ним.**

# ПАМЯТКА ДЛЯ АВТОРОВ

## ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

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

## RULES OF DRAWING UP OF ARTICLES

- It is necessary to state in the article the aim of the research work, to cite factual data, to give their analysis and conclusions. The text of the article should be supplemented with a short abstract and key words. To make out the manuscript, use the 12th font size in 1.5 intervals. The recommended maximum number of pages of the manuscript (A4) is 15. Formulas formed by an individual line should be typed using the Equation Editor. Please use the DOI number in the bibliographic list. Don't make references to sources which are difficult of access. Figures should be distinct, simplified and not overloaded with inscriptions. It is desirable not to scribe a graticule on the diagrams (with the exceptions of nomograms).
- Scientific degree, address and telephone of every author should be given in the article. All the materials of the articles are required to be present 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 format TIF (tone images — 300 dpi, stroke images — 600 dpi), JPEG, EPS. Images (with the exception of Excel diagrams), introduced into files of format DOC are not accepted as originals because they don't ensure the required standard polygraphic quality.
- Providing the article to Editorial office the authors thereby convey the copyright of publication to the publisher. The authors get either one copy of the article in format PDF. It is 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.

- Журнал приветствует, если авторы, в тех случаях, когда это возможно и применимо, помещают данные, подтверждающие результаты их исследований, на общедоступных ресурсах (репозиториях). Авторам и редакторам, которые не располагают предпочитаемыми репозиториями, рекомендуется ознакомиться со списком таких ресурсов, представленным издательством «Springer Nature», а также с политикой издательства в отношении исследовательских данных.

### - Список ресурсов

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

### - Политика в отношении исследовательских данных

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

Общие репозитории, такие как figshare и Dryad, также могут быть использованы. Массивы данных, которым репозитории присваивают DOI (идентификаторы цифровых объектов), могут приводиться в списках цитируемых источников. Ссылки на данные должны включать минимум информации, рекомендованной DataCite: авторы, название, издатель (название репозитория), идентификатор.

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

«Springer Nature» предоставляет службу поддержки в отношении исследовательских данных для редакторов и авторов, с которой можно связаться по адресу [researchdata@springernature.com](mailto:researchdata@springernature.com). Эта служба дает рекомендации по соответствию политике в области исследовательских данных и поиску ресурсов для их размещения. Она независима от редакций журналов, книг и конференций и не дает советов по рукописям.

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

### • List of Repositories

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

### • Research Data Policy

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

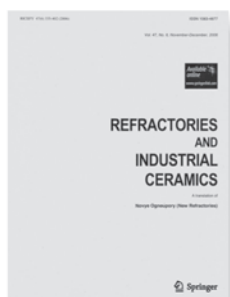
General repositories — for all types of research data — such as figshare and Dryad may also be used.

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

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

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

## ВНИМАНИЕ!



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

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

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

Редакция

## ABSTRACTS

UDC 666.762.37:[621.746.329:66.043.1

### **The influence of the operational factors on the steel-teeming ladle's working lining resistance**

Kondrukevitch A. A., Ryabii D. V. // New Refractories. — 2017. — No 9. — P. 3–9.

The causes of the crack formation in the periclase-carbonaceous, alumina-periclase-carbonaceous and in the spinel-periclase-carbonaceous refractories as well as the partial influence of the flux-cored wire and of the inert gas blowing on the working lining resistance are regarded in the article in relation to the metallurgical enterprise which produces the low alloyed, carbonaceous and low silicon kind of metals. The steel-teeming ladle turn-over rate was more than 4,5 per day, 100 percent of the smelts were treated at the ladle furnace plants, the metal was open-jet cast at CCM. According to the results of this work the governing factors and the degree of their influence on the steel-teeming ladle's lining resistance were estimated. Ill. 9. Ref. 9. Tab. 2.

**Key words:** lining, periclase-carbonaceous refractories, ladle-furnace plant, steel-teeming ladle, thermal stresses.

UDC 666.76:669.1.043.1

### **The forming of highly effective advanced refractory materials and brickworks for the melting facilities**

Slovikovskii V. V., Gulyaeva A. V. // New Refractories. — 2017. — No 9. — P. 10–15.

The causes are investigated of the converters' tuyere area and rotary kilns' reaction zone low resistivity. The penetration method for the liquid binding of conventional refractories by means of various binders was developed, and the effective refractory mixtures, adhesives, gun mixtures and lining designs were worked out. The gunning machine design was proposed. The probation and implementation of the above mentioned measures allowed to increase both the converters' and rotary kilns' lining resistance by a factor of 1,5–2,0 at the non-ferrous metal industry and to decrease the amount of repairs and of metal waste. Ill. 7. Ref. 11. Tab. 2.

**Key words:** refractory production, lining, brick mortars, slag resistance, «brickwork fragment», refractory impregnation by means of phosphate binders and mattes, heat conducting refractory mixtures, high-temperature adhesives, self-propagating high temperature synthesis (SHS), gun mixture.

UDC 669.168.002.33:666.76.001.8

### **Titanium-alumina slag regarded as the multifunctional industrial raw material with the high alumina content. Part 2. The using of ferrotitanium slag for the refractory production in metallurgy and in other segments of industry**

Rytvin V. M., Perepelitsyn V. A., Ponomarenko A. A., Gil'varg S. I. // New Refractories. — 2017. — No 9. — P. 16–27.

The review of the research works on the titanium-alumina slags since 1940s is given in the article. It is shown that the sintering titanium-alumina addition improves the functional properties of both the refractories with various compositions, and magnesite (periclase) powder, as well as of some kinds of refractory concretes. The slag can serve as the secondary raw material for  $\text{TiO}_2$  preparation, and also can be used for the acid-resistant ware production. Ill. 5. Ref. 21. Tab. 14.

**Key words:** titanium-alumina slag, magnesite (periclase) products, periclase-spinel refractories, alumina-silicate

refractories, blast-furnace hearth lining, chrome-periclase concretes, acid-resistant ware.

UDC 621.867.2.001.24

### **The contact parameters definition for the tubular conveyor's belt with the ball support**

Tauger V. M., Davydov S. Ya., Valiev N. G., Filatov M. S. // New Refractories. — 2017. — No 9. — P. 28–31.

It was shown that the durability and motion resistance of the tubular conveyor belt depend on the belt deformation at the place of contact with the balls. The deformation of the tubular conveyor belt with the ball support is regarded in the article. On base of the strength of material factors and the elasticity theory the formulas were derived which allow to calculate the belt bending under the supporting balls influence both in the transverse and longitudinal cross sections by means of the specific physical and mechanical characteristics substitution. Ill. 7. Ref. 6. Tab. 1.

**Key words:** tabular belt conveyor (TBC), ball supports, elastic deformation, tension force, elasticity module, belt's thickness.

UDC 666.94:666.368

### **Oxidation-resistance nanoreinforced periclase-carbonaceous (PC) refractories. Part 5. The aggregate's grain composition optimization by means of both the simplex-lattice design and the batch's components complex modification**

Borisenko O. N., Semchenko G. D., Povshuk V. V., Vasyuk O. A. // New Refractories. — 2017. — No 9. — P. 32–35.

The simplex-lattice experimental design was used to investigate the influence of the periclase aggregate's fraction composition on the PC refractories properties, the latter have been prepared when using the heat treated at 180 and 1350 °C batch components' complex modification. The periclase aggregate's fraction composition have been optimized so that the predefined PC refractories properties could have been achieved for the oxidation resistance hardening at the expense of the  $\text{Al} + \text{SiC} + \text{Ni}(\text{NiO})$  forming out of the  $(-\text{CH}_3)-(\text{SiO}_2)_n-\text{Ni}(\text{NiO})-\text{C}$  organic-inorganic complex, the inorganic nickel salt having been used as the source of this complex. Ill. 1. Ref. 10. Tab. 1.

**Key words:** periclase-carbon (PC) refractories, phenol-formaldehyde resin (PFR), modification,  $(-\text{CH}_3)-(\text{SiO}_2)_n-\text{Ni}(\text{NiO})-\text{C}$  complex, simplex-lattice experimental design.

UDC 666.3-127:546.281'261

### **High-porosity permeable cellular silicon-carbide mullite-doped ceramics**

Belyakov A. V., Zo E Mo U, Popova N. A., Kornilov R. A. // New Refractories. — 2017. — No 9. — P. 36–39.

The SiC-based high-porosity cellular ceramic material (HPCM) was prepared using of both 20 % of the pre-synthesized mullite as the binding addition, and the 1, 2, and 3 mass percent of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (above 100 % relative to mullite). HPCM was obtained by means of the foamed polyurethane matrix doubling and further sintering at 1350 and 1450 °C. It had the open permeable porosity about 95 %. The ultimate compression strength of the obtained material was less than 0,15 MPa, and that of the sintered prisms simulating the bridges was less than 0,15 MPa. With both of the  $\text{Y}_2\text{O}_3$  and the temperature increase the strength grew up. Ill. 4. Ref. 15. Tab. 1.

**Key words:** foamed polyurethane (FPU), silicon carbide, mullite, high-porosity cellular material (HPCM), permeable porosity, filter elements.

UDC 666.3-127:546.62-31

**The structure and physical and mechanical properties of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ceramics prepared with the using of the filtration combustion method**

Ivanov D. A., Shlyapin S. D., Val'vano G. E., Fedorova L. V. // New Refractories. — 2017. — No 9. — P. 40–43.

The process solution which allows to prepare the highly porosity Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ceramics with the using of filtration combustion (FC) method is proposed in the article. The method is based on the oxidizing exothermal reaction (under the FC) of the aluminum powder particle PAP-2, which is mixed with the technical alumina spherulites (the material of type I), or with the kaolinic fibers (the material of type II). Depending on the PAP-2's volume ration, the sintered material of type I has both the open porosity between 38 and 50 %, and the ultimate bending stress between 10 and 50 MPa. The elevated material's thermal stability which was estimated by the relative cracking resistance loss after the thermal cycling consisting in the heating up to 850 °C with the following air flow cooling (at 18 °C) to fall within 12–15 % and didn't change after five successive cycles. The material of II type is the ultra-lightweight heat insulating with the density of 0,25–0,50 g/cm<sup>3</sup>, having the collapse resistance within 0,10–0,15 MPa, and the heat conductivity between 0,06–0,16 Watt/(m·K) at the temperature between 20 and 1000 °C. Ill. 3. Ref. 10. Tab. 3.

**Key words:** porous alumina-oxide ceramics, self-propagating high-temperature synthesis (SHS), filtration combustion (FC) method, powder blank (PB), ultra-lightweight thermal insulation.

UDC 666.762.11-492.3-127

**Highly porous granulated corundum aggregate prepared out of alumina-polystyrene-foam mixture. Part 3. The machine pelletizing process' theoretical background for alumina-polystyrene-foam mixtures**

Sokov V. N. // New Refractories. — 2017. — No 9. — P. 44–46.

The alumina-polystyrene-foam mixture's pelletizing process is defined by the physical-mechanical and physical-chemical bonds of the material. Also this process is governed decisively by the molecular and capillare forces which significance is defined by both the specific properties of the pelletized stuff, the layer structure and by the moisture amount. The hydrophilic surface properties of the investigated system were determined and its hydrodynamic tendency to the pelletization was studied. Ill. 3.

**Key words:** alumina-polystyrene-foam mixture, pelletization, wetting, molecular and capillare forces, thin-film water, wetting coefficient.

UDC 666.3:546.281'261].001.5

**The influence of the physical and chemical processes on the SiC-ceramics high-temperature brazed joint strength properties**

Sorokin O. Yu., Osin I. V., Evdokimov S. A., Shurygin V. D. // New Refractories. — 2017. — No 9. — P. 47–53.

The optimum characteristics were determined for the SiC-powder ceramics porous specimen's, the characteristics allowing preparation of the faultless siliconized materials. On base of the differential scanning calorimetric analysis data and through the SiC-substrate layer wetting experiments by the sessile drop method the composition formula for the silicon-carbide ceramics SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (38 : 27 : 35 mass %) was established. This composition enables to produce the strength joint of the SiC-ceramics without the well defined cracks and pores by means of the spark plasma (SPS/FAST) sintering method along with the induction heating. Ill. 13. Ref. 16. Tab. 1.

**Key words:** SiC-ceramics, spark-plasma sintering (SPS/FAST), ultimate shear stress, siliconizing.

UDC 620.22-419.8:[666.3:546.281'261

**Effect of sintering atmospheres on the processing of SiC/AlN ceramic composites**

Besisa Dina H. A., Ewais Emad M. M., Ahmed Yasser M. Z., Elhosiny Fouad I., Fend Th., Kuznetsov D. V. // New Refractories. — 2017. — No 9. — P. 54–59.

In an attempt to provide a new advanced carbide/nitride ceramic material with high sinterability and density for high temperature and solar energy applications. This work inspected the effect of different sintering atmospheres on the processing of near-fully dense SiC/AlN ceramic composites. Several SiC/AlN (0–40 wt. %) composites were produced by pressureless sintering at a temperature of 2080 °C/2h using sintering additive of 2,5 % yttria+alumina. Influences of argon/vacuum and nitrogen/vacuum atmospheres on the reaction response and the densification behavior of SiC/AlN composites were examined and analyzed. Results reported that, sintering of SiC/AlN ceramics in nitrogen atmosphere increases the mass loss of the different composites during sintering and lead to dropping in their densification parameters. However, sintering in argon atmosphere promotes both of sintering and densification processes, which makes argon the more convenient gas atmosphere for SiC/AlN ceramics sintering. The pressureless sintered SiC/AlN composites are expected to be used in high temperature applications. Ill. 5. Ref. 32. Tab. 1.

**Key words:** SiC/AlN composites, sintering atmosphere, pressureless sintering, XRD, densification parameters, microstructure.

UDC 620.22-419.8:[666.3:822/824'261

**The high-temperature annealing of the composite based on the MAX-phase of the Ti–Al–C system**

Galyshv S. N., Bazhin P. M., Stolin A. M., Musin F. F., Soloviev P. V., Astanin V. V. // New Refractories. — 2017. — No 9. — P. 60–64.

The investigating results are given for the influence of the annealing at the temperature of the MAX-phase formation in the Ti–Al–C system on the MAX/TiC composite's structure and phase constitution, the composite had been prepared by means of the free self-propagating high-temperature synthesis (SHS) compression. The dependence was established between the delay time before the load application under the free SHS-compression and the structural parameters of the resulting materials. It was shown that the heat treatment at 1350 °C provides the TiC fraction reducing in the resulting material, the changing of the carbide fraction varying directly proportional to its initial degree of dispersion. Ill. 5. Ref. 11.

**Key words:** self-propagating high-temperature synthesis (SHS), free SHS compression, Ti–Al–C system, composite.

UDC 666.3:546.28'171]:[621.923.4:621.921.34

**The manufacturing method for the Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-ceramics components production the required edges defectiveness taken into account**

Kuzin V. V., Fedorov S. Yu., Grigoriev S. N. // New Refractories. — 2017. — No 9. — P. 65–68.

The special aspects of the edge morphology's formation were investigated under the diamond grinding for the Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-ceramics species, the crumbling types and geometrical parameters were defined. The interrelation between the grinding depth, the longitudinal and transverse motion and the crumbling geometrical parameters was revealed, and on base of this interrelation it was shown that the edges defectiveness should be taken into account when developing the Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-ceramics components and instruments manufacturing method. Ill. 3. Ref. 15.

**Key words:** Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-ceramics, diamond grinding, edges morphology and defectiveness, crumbling.