

Новые огнеупоры. 2017. № 12



НОВЫЕ

ISSN 1683-4518

ОГНЕУПОРЫ

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ



С Новым Годом!

12

ДЕКАБРЬ 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. (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 (ГЕРМАНИЯ) |
| ЛЕБЕДЕВ Ю. Н. | ФИЛОНОВ М. Р. | |
| ЛУКИН Е. С. | ШЕВЧИК А. П. | |
| | ШЕШУКОВ О. Ю. | |

Научный редактор *Г. Г. Гагарин, Е. В. Костицына*
Художник-дизайнер *Т. П. Кошкина*
Компьютерная верстка *Т. П. Кошкиной*
Корректор *Ю. И. Королёва*

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

Адрес редакции:
119049, Москва, Ленинский проспект, д. 4 (п/я № 217)
Тел.: (495) 955-01-83, (495) 955-01-82
E-mail: ogneupor@imet.ru, 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 18.12.17. Формат 60x84 1/8.
Бумага мелованная.
Цифровая печать. Усл. печ. л. 10,25.
Заказ

Аксельрод Л. М. Черная металлургия, огнеупорные материалы. Реальность и прогнозы.....3

Aksel'rod L. M. Iron and steel industry, refractory materials: reality and estimates.....3

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

RAW MATERIALS

Рытвин В. М., Перепелицын В. А., Пономаренко А. А., Гильварг С. И. Феррохромовые алюминиотермические шлаки — техногенное сырье многофункционального применения. Часть 2. Применение феррохромовых шлаков в огнеупорах и металлургии.....13

Rytvin V. M., Perepelitsyn V. A., Ponomarenko A. A., Gil'varg S. I. Ferro-chromium aluminothermal slags regarded as the multifunctional technogenic feedstock. Part 2. The using of the Ferro-chromium slags in the refractory and metallurgical engineering.....13

ПРОИЗВОДСТВО И ОБОРУДОВАНИЕ

MANUFACTURING AND EQUIPMENT

Харитонов Д. В., Беляков А. В., Анашкин Д. А. Применение инструментов «бережливого производства» для оптимизации выпуска мелких серий изделий из стеклокерамики. 2. Поиск «узких мест» устоявшегося технологического процесса.....20

Kharitonov D. V., Belyakov A. V., Anashkin D. A. The application of «lean production» capabilities for improvement of the glass-ceramics production by small batches. 2. The «bottleneck» identification in the general accepted production method.....20

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

SCIENTIFIC RESEARCH AND DEVELOPMENT

Пивинский Ю. Е., Перепелицын В. А., Дякин П. В., Колобов А. Ю., Прохоренков Д. С. Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 13. Влияние температуры обжига на фазовый состав, структуру и некоторые свойства материалов на основе ВКВС композиционного состава (боксит, электрокорунд, кварцевое стекло).....27

Pivinskii Yu. E., Perepelitsyn V. A., Dyakin P. V., Kolobov A. Yu., Prokhorenkov D. S. The investigation of shaped and non-shaped refractories formation on base of high-alumina HCBS. Part 13. The burning temperature influence on the phase composition, structure and some properties of the materials based on composite HCBS (bauxite, electrocorundum, quartz glass).....27

Кушнерев И. В., Серов Г. В., Тихонов С. М., Кузнецов Д. В., Аксельрод Л. М. Прогнозирование состава и количества неметаллических включений при производстве низколегированных трубных сталей.....36

Kushnerev I. V., Serov G. V., Tikhonov S. M., Kuznetsov D. V., Aksel'rod L. M. The non-metallic inclusion's composition and quantity's prediction in the low-alloyed tube steel production.....36

Орданьян С. С., Несмелов Д. Д., Овсиенко А. И. Фазообразование в процессе реакционного спекания композитов $B_4C-SiC-Si(Al)$42

Ordanian S. S., Nesmelov D. D., Ovsienko A. I. Phase formation during the composite $B_4C-SiC-Si(Al)$ reactive sintering.....42

Гаршин А. П., Кулик В. И., Нилов А. С. Основные направления повышения коррозионно- и жаростойкости огнеупорных волокнисто-армированных керамоматричных композитов.....49

Garshin A. P., Kulik V. I., Nilov A. S. The principal directions of the corrosion and heat resistances increasing for the fibrous-reinforced ceramic-matrix based materials.....49

Сенина М. О., Журба Е. В., Лемешев Д. О., Попова Н. А. Влияние температуры синтеза и добавки оксида галлия на фазовый состав и структуру порошка алюмомагнезиальной шпинели.....60

Senina M. O., Zhurba E. V., Lemeshev D. O., Popova N. A. The influence of the synthesis temperature and gallium oxide addition's influence on the phase composition and structure of the magnesium alumina spinele powder.....60

Кийко В. С., Павлов А. В. Композиционная ($BeO + TiO_2$)-керамика для электронной и других областей техники...64

Kijko V. S., Pavlov A. V. The composite $BeO + TiO_2$ -ceramics for the electronic engineering and other technical applications.....64

Шмурадко В. Т., Пантелеенко Ф. И., Реут О. П., Руденская Н. А., Григорьев С. В., Пантелеенко А. Ф. Электроизоляционные материалы — изделия для сварочного оборудования.....71

Shmuradko V. T., Panteleenko F. I., Reut O. N., Rudenskaya N. A., Grigoriev S. V., Panteleenko A. F. Electrically insulating materials regarded as the welding equipment items.....71

Кузин В. В., Фёдоров М. Ю., Волосова М. А. Оценка чувствительности комплекса характеристик напряженно-состояния границы керамика – покрытие к изменению свойств структурных элементов этой системы.....75

Kuzin V. V., Fedorov M. Yu., Volosova M. A. Estimation of the sensitivity of a complex of characteristics of the stress state of the ceramic-coating boundary to a change in the properties of the structural elements of this system.....75

ИНФОРМАЦИЯ И ХРОНИКА

INFORMATION

Статьи, опубликованные в журнале «Новые огнеупоры» в 2017 г.82

Guide index of the articles published in the journal «Novye огнеупоры» in 2017.....82

Abstracts.....91

Abstracts.....91



УДК 669.1:666.76.001.8

ЧЕРНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ, ОГНЕУПОРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ. РЕАЛЬНОСТЬ И ПРОГНОЗЫ*

4. ДОСТУПНОСТЬ СЫРЬЯ И ТЕНДЕНЦИИ В ЦЕНАХ НА СЫРЬЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ОСНОВНЫХ ВИДОВ ОГНЕУПОРОВ, ИСПОЛЪЗУЕМЫХ В СТАЛЕПЛАВИЛЬНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

В последние 10–15 лет постоянным предметом обсуждения были грядущее истощение природных источников сырья, неравномерное их распределение по регионам мира, олигополия крупных игроков, включая отдельные государства, в первую очередь Китай [20]. Еще недавно считался вероятным рост цен на сырьевые материалы для производства огнеупоров на фоне предсказуемого дефицита основных сырьевых материалов: особо критичной виделась ситуация с графитом, магнезитом, хромрудой, бокситом и глиноземом [36].

В то же время в последнее десятилетие требуется все меньше новой оригинальной футеровки тепловых агрегатов; в этом плане у разработчиков радикально новой техники нет интенсивного движения. Потребители требуют огнеупорные материалы со все более высокими характеристиками для снижения производственных затрат; одновременно растут требования к качеству металла. Известно, что огнеупоры при этом играют не последнюю роль [37], это касается также сырьевых материалов [38]. Систематически обсуждали ограничения в поставке сырья из

* Окончание. Начало опубликовано в № 11 журнала «Новые огнеупоры» за 2017 г. По материалам Международной конференции огнеупорщиков и металлургов (6–7 апреля 2017 г., Москва).

Китая, связанные с квотированием экспорта, лицензированием поставок, регулированием тарифов на электроэнергию и иные источники энергии и т. д.

Практика последнего десятилетия подтверждает тезис: дефицит сырья — рост цены на него. На огнеупорном рынке Европы (отчет Европейской федерации производителей огнеупоров — RPE, 2016 г.) с 2007 по 2015 г. наибольшие темпы роста цен продемонстрировали графит (175 %), боксит (162 %), коричневый корунд (160 %), плавленный корунд (146 %), а также спеченный периклаз (150 %), плавленный периклаз (150 %) (табл. 5). Практически все сырьевые материалы, применяемые в производстве огнеупоров для сталеплавильного производства, и в частности для производства оксидоуглеродистых огнеупоров, росли в цене. Однако реально ситуация не совсем совпала с прогнозом, и уже в 2013 г. рост цен на сырье по многим позициям прекратился и даже наблюдалось их снижение (см. табл. 5). Причина — перепроизводство и снижение потребности.

В декабре 2016 г. в Китае практически для всех сырьевых огнеупорных материалов были сняты все известные ограничения на экспорт, отменены экспортные пошлины на графит, оксид магния как спеченный, так и плавленный (в 2015 г. пошлина составляла на графит 20 %, на оксид магния 10 %). Увеличился объем продаж, одновременно падали цены, рентабельность производства сырьевых огнеупорных материалов снизилась до менее 10 %. Цены на сырье начали снижаться, но этот процесс быстро исчерпал себя. Уже в конце первого квартала 2017 г. ситуация радикально изменяется. Проблемы, связанные с ужесточением экологического контроля на территории КНР, коснулись производства стали и алюминия, графитизированных электродов, диоксида титана и огнеупорных материалов, в первую очередь сырья для их производства, и т. д.

Периклаз спеченный и плавленный

Материалом, важнейшим для производства оксидоуглеродистых огнеупоров (футеровка конвертеров,

Таблица 5. Изменение цены в 2007–2015 гг. (2007 г. — индекс 100), %*

| Материал | 2007 г. | 2008 г. | 2009 г. | 2010 г. | 2011 г. | 2012 г. | 2013 г. | 2014 г. | 2015 г. |
|----------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Шамот | 100 | 103 | 107 | 104 | 113 | 119 | 118 | 123 | 124 |
| Андалузит | 100 | 108 | 122 | 126 | 130 | 130 | 126 | 121 | 114 |
| Боксит | 100 | 146 | 175 | 175 | 171 | 171 | 171 | 168 | 162 |
| Корунд: | | | | | | | | | |
| коричневый | 100 | 137 | 143 | 133 | 143 | 144 | 151 | 134 | 160 |
| белый | 100 | 109 | 116 | 113 | 115 | 116 | 113 | 113 | 114 |
| Табулярный глинозем | 100 | 106 | 112 | 107 | 112 | 113 | 113 | 117 | 116 |
| Карбид кремния | 100 | 116 | 118 | 118 | 134 | 135 | 127 | 128 | 123 |
| Графит | 100 | 132 | 152 | 160 | 227 | 228 | 198 | 194 | 175 |
| Спеченный периклаз | 100 | 131 | 163 | 151 | 176 | 171 | 153 | 148 | 150 |
| Плавленный периклаз | 100 | 125 | 128 | 147 | 158 | 162 | 152 | 148 | 146 |
| Циркон | 100 | 98 | 106 | 107 | 156 | 190 | 140 | 112 | 117 |
| Диоксид циркония | 100 | 97 | 112 | 112 | 134 | 156 | 143 | 141 | 138 |
| Высокоглиноземистый цемент | 100 | 103 | 108 | 107 | 113 | 119 | 119 | 120 | 119 |

* По данным PRE Economic Committee, Krakow, June, 2016.



Л. М. Аксельрод
E-mail: lakselrod@magnezit.com

ДСП, шлаковых поясов, зачастую стен сталеразливочных ковшей) и неформованных материалов (торкрет-массы для горячего ремонта металлургических агрегатов, для рабочего слоя футеровки промежуточных ковшей МНЛЗ и т. д.), является периклаз (в зарубежных стандартах и литературе говорят о магнезите, по российской традиции и согласно российским стандартам речь идет о периклазе). Кроме того, периклаз является основным огнеупорным сырьем для изготовления огнеупоров для цветной металлургии, производства цемента и извести, воздухонагревателей стекловаренных печей и т. д.

Обычно спеченный периклаз высокого качества (DBM) содержит более 96,5 % MgO, его плотность более 3,40 г/см³, плавленный периклаз (FM) имеет плотность более 3,48 г/см³; для некоторых условий применения плотность должна быть не менее 3,50 г/см³. Далее, имеется градация по размеру кристаллов. Например, для производства периклазоуглеродистых изделий для футеровки отдельных зон конвертеров стало обязательным использование крупнокристаллического плавленного периклаза (размер кристаллов >600 мкм, для наиболее жестких условий службы 1000–1200 мкм); важны также отношение CaO/SiO₂, распределение силикатов в межкристаллитной зоне, их характеристики и т. д. Все эти факторы влияют на стойкость футеровки металлургических агрегатов. Возможность выбора сочетания периклаза плавленного и спеченного, использование определенного качества графита, антиоксидантов и углеродистого связующего, а также технологических приемов и оборудования для создания конечного продукта позволяют найти оптимальное соотношение цена/качество для изделий, если говорить о пери-

клазоуглеродистых огнеупорах в футеровке конвертеров, ДСП и сталеразливочных ковшей.

Важно отметить, что в 2015 г., например, цены на плавленный периклаз, экспортируемый на условиях FOB Китай, в силу известных причин (квоты, лицензии, пошлины) были выше; повысились цены также на периклаз аналогичного качества, используемый в собственном производстве на территории Китая. Например, цена (FOB Китай) на экспортируемый плавленный периклаз с 97 % MgO и CaO/SiO₂ = 1:1 составляла 490–510 \$/т, с 97 % MgO и CaO/SiO₂ = 2:1 510–540 \$/т, в то время как на внутреннем рынке 325–370 и 377–405 \$/т соответственно. В этой ситуации изготовитель периклазосодержащих огнеупоров на территории Китая и их экспортер получали существенные ценовые преимущества уже только от цены сырья против предприятия, использующего это сырье в производстве за пределами Китая; аналогичная ситуация была и в отношении спеченного периклаза, графита, белого и коричневого корунда, обожженного боксита — основных материалов для изготовления огнеупоров на экспорт. Такая тактика китайского правительства, а также временно сниженные цены на электроэнергию, льготное кредитование, дешевая рабочая сила, наличие сырья и стремительно развивавшееся производство стали, цемента и иных материалов спровоцировали интенсивное развитие на территории Китая огнеупорных производств совместно со всеми ведущими производителями огнеупоров: RHI (Австрия), «Refratechnik Group» и «Calderys» (обе Германия), «Krosaki» и «Shinagawa» (обе Япония), «Posco» (Южная Корея), «Magnesita» (Бразилия), Группа Магнезит (Россия) и т. д. Производство осуществляется с использованием импортных технологий и под кон-

тролем специалистов материнской компании. Так как вся продукция была брендирована и совладелец предприятия категорически заинтересован в производстве именно высококачественной продукции, этот фактор в немалой степени способствовал усилению конкуренции на китайском рынке и стремлению китайских производителей огнеупоров поднимать качество продукции на мировой уровень, что и было достигнуто.

В 2015 г. доля Китая в мировом производстве плавленного периклаза составила 89 %, каустизированного периклаза (CCM) 73 %. Всего магнезиальных продуктов в 2016 г. произведено в мире 13,32 млн т, в том числе в Китае 8,79 млн т — 66 % (2014 г. 10,1 млн т, 2015 г. 9,8 млн т). В Китае в 2016 г. произведено плавленного периклаза 1,33 млн т (остальной мир произвел 0,16 млн т), а также 3,94 млн т каустизированного периклаза и 3,52 млн т спеченного периклаза высшего и среднего качества (табл. 6) [39]. Производство периклаза различного качества в Китае и в мире в 2015 г. показано на рис. 6 [40].

Экспорт плавленного периклаза в первом полугодии 2016 г. возрос на 10 %, до 23759 т. Это обусловлено ростом требований к качеству оксидоуглеродистых изделий, повышению стойкости футеровки, снижению затрат на производство стали. Согласно прогнозу «Refractories Window» (2016 г.), рынок плавленного периклаза при невмешательстве извне должен расти со среднегодовым темпом 4,1 % в течение 2016–2026 гг. и достигнет 8,2 Bn\$ (в 2016 г. 5,05 Bn\$) в первую очередь за счет плавленного периклаза высокого качества. Прогноз основывался на уровне цен в середине 2016 г. Крупнейшие потребители плавленного китайского периклаза, помимо, разумеется, КНР (данные 2015 г.): Евросоюз (16,4 %), США (14,9 %), Япония (16,3 %), Южная Корея (10,5 %), Россия (16,5 %), Бразилия (6 %), Турция (3,4 %), Индия (3 %) и другие (13 %). Помимо Китая производство плавленного периклаза осуществляется в России (Группа Магнезит), Австралии (Q MAG) и Турции.

Спеченный периклаз с использованием в качестве сырья природного магнезита производится

Таблица 6. Производство периклазовых материалов в 2016 г. в Китае и в остальных странах

| Продукт | Объем производства, млн т | | | Доля в производстве, % | |
|-------------------|---------------------------|---------------|-------|------------------------|---------------|
| | Китай | остальной мир | всего | Китай | остальной мир |
| CCM | 3,94 | 1,43 | 5,37 | 73 | 27 |
| DBM (90–97 % MgO) | 3,52 | 2,94 | 6,46 | 54 | 46 |
| FM (96–98 % MgO) | 1,33 | 0,16 | 1,49 | 89 | 11 |
| Всего | 8,79 | 4,53 | 13,32 | 66 | 34 |

не только в Китае, но и в России, Бразилии, Турции, Австрии, Словакии, Австралии, Мексике, Северной Корее, Греции и Испании. Однако и здесь роль Китая как производителя спеченных периклазовых порошков остается весьма важной. Спеченный высокоплотный периклаз (96,5–98,0 % MgO) производится также обжигом брикета в высокотемпературных шахтных печах в Нидерландах («NedMag»), в Ирландии («Premier Periclase» — RHI), в Японии (UBE); некоторое количество получают в Южной Корее («Posco Refractories») и в США. Сырьем на этих предприятиях являются магниевые соли, извлекаемые из морской воды, или соли (бишофит), выкачиваемые в виде рассола из скважин с глубины несколько сотен метров. Турция наращивает производство периклаза различного качества: введены в эксплуатацию многоподовая печь для каустизации магнезита, а также дополнительные мощности для производства плавленного периклаза (до 70 тыс. т в год). Группа Магнезит, обладая месторождением высококачественного магнезита в Красноярском крае, двумя высокотемпературными шахтными печами и многоподовой печью мощностью 100 тыс. т в дополнение к вращающимся печам, также расширяет производство качественного спеченного периклаза. Помимо Китая в 2016 г. в других странах произведено 4,53 млн т периклаза каустического, спеченного и плавленного [41].

Сдерживание цен на китайский плавленный периклаз вследствие его избытка на рынке в свое время препятствовало развитию соответствующих производств за пределами Китая. Введенное в эксплуатацию в ноябре 2012 г. фирмой RHI (Порсгрунн, Норвегия) производство плавленного периклаза мощностью 85 тыс. т законсервировано в 2016 г. из-за недостаточной экономической эффективности. По информации Roskill [42], цена на китайский плавленный периклаз соответствующего качества, с 2012 г. 660 \$/т (в сегодняшнем эквиваленте 713 \$/т), в июне 2016 г. составила всего 502 \$/т. В этой ситуации RHI оказалось выгоднее обратиться к третьим лицам для восполнения дефицита плавленного периклаза. На «промежуточном финише» в 2015 г. цена на плавленный периклаз

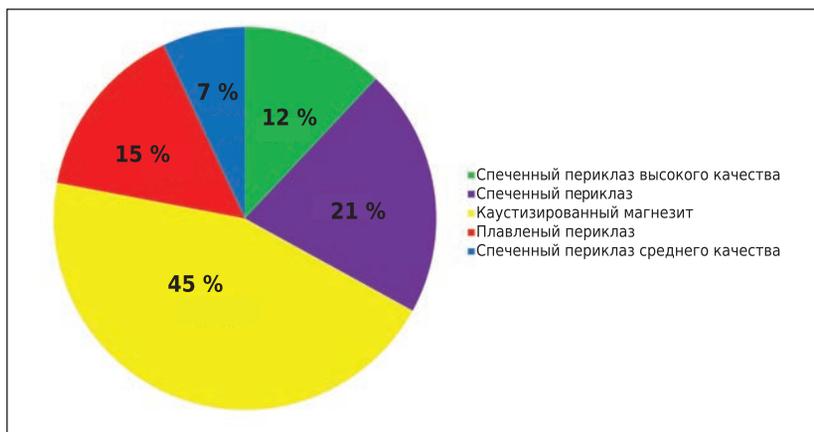


Рис. 6. Производство периклаза различного качества в Китае в 2015 г.

в Роттердаме (Нидерланды) составляла 545 \$/т [43], в то же время в Китае цена на аналогичный продукт (MgO > 97 %) всего 368 \$/т. По экономическим соображениям остается законсервированным производство плавленного периклаза в Канаде («ВауМаг» 14 тыс. т) на дочернем предприятии немецкого производителя огнеупоров фирмы «Refratechnik».

С исчезновением квоты на экспорт оксида магния и другое сырье в конце 2016 г., когда все компании получили возможность экспортировать эти материалы без ограничений и даже при сохранении лицензии на экспорт, можно было ожидать снижения цен на различные продукты, содержащие оксид магния [44]. Действительно, цены в начале января 2017 г. на оксид магния после отмены квот на экспорт снизились на 40 \$/т и более. Объем экспорта магниевых сырьев в январе 2017 г. составил 187 тыс. т, что на 51,6 % больше, чем в декабре 2016 г., и на 125,4 % больше, чем в январе 2016 г. Сложилась жесткая конкуренция между экспортерами сырья. В этой ситуации неизбежны закрытие слабых производителей и для поддержания определенного уровня цен консолидация производства продукции, ориентированной на экспорт. Однако в реальности сразу же снизились цены и маржа, что оставалась у производителей этого сырья, тоже резко снизилась.

В период с 26.11.2016 г. по 26.03.2017 г. цена на обожженный периклаз с 92 % MgO снизилась от 250 до 75 \$/т [45]. Следует отметить, что в 2015 г. экспорт плавленного периклаза из Китая составил 301834

т, к 2014 г. он уменьшился на 18,2 % с падением в деньгах на 20,9 %. В 2016 г. объем экспорта возрос на 3,4 %, в том числе плавленного периклаза на 8,56 %, до 327700 т; экспорт белого и коричневого корунда вырос на 8,1 и 12,69 %, чешуйчатого графита на 3,19 %, а стоимость экспорта огнеупорных материалов возросла только на 0,27 % [46]. То же и с экспортом огнеупорных изделий: объем снизился на 4,51 %, а стоимость упала на 18,87 %. Избыточные мощности оставались основной причиной слабости рынка. В то же время спрос в Китае на DBM и FM упал к концу 2016 г. на фоне снижения удельного расхода огнеупоров, торможения роста производства стали и цементного клинкера.

Избыток предложения на рынке китайского периклаза спровоцировал внутреннюю конкуренцию, сдерживая рост цен. В конечном итоге рентабельность производства периклаза и продукции на его основе, по мнению китайских производителей, не была достаточной; обычно говорилось о 5–7 % рентабельности. Китай, продолжая сохранять доминирующее положение как производитель сырьевых материалов для огнеупорной промышленности, вследствие низких цен на рынке и в условиях падения внутреннего спроса существенно терял в выручке. Едва ли такая ситуация могла продолжаться длительное время. В конце первого – в начале второго квартала 2017 г. резко изменяются цены на магниевое сырье, и в первую очередь на плавленный периклаз, как результат политики китайского правительства.

Модернизация огнеупорной отрасли, как и ситуация в металлургии с падением спроса и управляемым снижением производства для ослабления экологической нагрузки, включает мероприятия по защите окружающей среды. Это один из трендов, жестко регулируемых правительством КНР; он реально реализуется более 5 лет. Это касается не только черной металлургии и огнеупорной отрасли. Достаточно сказать, что в 2016 г. закрыто более 1500 небольших угольных шахт с суммарным объемом добычи до 100 млн т угля, ряд цементных производств, выведены устаревшие мощности по плавке алюминия (320 тыс. т в год); о выводе устаревших мощностей в производстве стали указано выше. Производство периклаза и изделий из него на 90 % сосредоточено в провинции Liaoning, руководство провинции достаточно давно обязалось сократить загрязнение окружающей среды и повысить эффективность производства. За последнюю пятилетку только в районе Dashiqiao были демонтированы 83 печи для производства каустического магнезита, 19 печей плавки периклаза, 29 печей производства спеченного периклаза. Осуществляется переход от использования каменного угля к использованию природного газа, а также современных систем аспирации; одновременно объявлено о строительстве 32 современных печей для выплавки периклаза [47]. В марте 2017 г. китайское правительство и вовсе пошло на беспрецедентные требования к производителям периклаза в уезде Хайджень (Haicheng) провинции Ляонин (Liaoning). Правительством опубликован список из 34 производителей спеченного и плавленного периклаза, которым предписано закрыть 527 единиц производственных мощностей, в том числе 383 печи каустизации (высококачественный каустизированный периклаз — основное сырье в том числе для производства плавленного периклаза), 42 производства плотноспеченного периклаза (вращающиеся печи) и т. д. Объявлено, что соответствующий аудит будет проводиться постоянно специализированной правительственной структурой, которая будет выдавать разрешение на эксплуатацию тех или иных агрегатов. Правительство обратило

также внимание на избыточное использование динамита в горнодобывающей деятельности, уменьшение объема вскрышных работ и снижение доли качественных магнезитов на существующих месторождениях.

Уже в марте 2017 г. цена на качественный плавленный периклаз на внутреннем рынке Китая достигла 800 юаней за тонну с существенным приростом в сравнении с ценами на начало 2017 г. [48]. Правительство КНР определило 30 сентября 2017 г. как дату, к которой должна быть завершена реконструкция предприятий по производству магнезиальной продукции. Причем до настоящего времени новых стандартов на выбросы, в первую очередь пыли и SO₂, не установлено. Требования к пылеочистке будут касаться не только печных агрегатов, но и операций дробления, отсева, хранения и т. д. Естественно, все это по силам только крупным компаниям; неизбежны дополнительные издержки, которые должны быть включены в себестоимость. Один из крупнейших вертикально интегрированных производителей огнеупоров, в том числе основного состава, — фирма «Houying Group» сообщила об инвестировании более 60 млн юаней для решения экологических проблем в производстве каустизированного и спеченного периклаза: около 100 печей будут оборудованы соответствующими системами пылегазоочистки уже к концу мая 2017 г. [49]. Ожидается, что будет создан нормальный рынок без ожесточенной ценовой войны с одновременным уничтожением отсталых производств. Можно также предположить, что принятые решения позволят снизить физический объем экспорта магнезиальных продуктов с увеличением прибыли от его реализации.

По китайским законам помимо центрального правительства управлять объемом добываемого сырья может и правительство провинции; примеры таких шагов уже имеются. Это касается в первую очередь муниципалитетов Yingkow и Dashichao провинции Liaoning. Возможно и просто ограничение в объемах добычи. В краткосрочной перспективе все это может вызвать не только значительное повышение цен на периклаз, в первую очередь на плавленный периклаз высокого

качества, но и создание дефицита этих материалов.

Эксперты зафиксировали проблемы с сокращением производства продукции основного состава вследствие ограничений экологического характера, а также определенных ограничений в добыче высококачественных магнезитов, пригодных для переработки в плавленный периклаз с 97–98 % MgO по состоянию на середину апреля [50]. Старт повышательного ралли роста внутренних цен в первом квартале составил 20 %, затем начали расти экспортные цены на плавленный периклаз, при этом некоторое время оставались фиксированными на каустизированный и плотноспеченный периклаз. По данным журнала «Industrial Minerals», за первые две недели апреля цены на плавленный периклаз (FOB Китай) выросли для FM98 с 650–810 до 750–910 \$, FM97 (CaO/SO₂ >2) с 440–455 до 495–550 \$, FM97 (CaO/SO₂ <2) с 405–420 до 455–480 \$, FM96 с 310–330 до 360–390 \$ [51, 52]. Ассоциация производителей огнеупорных материалов в г. Yingkow (провинция Ляонин) рекомендовала увеличить отпускные цены на огнеупорную продукцию на основе оксида магния, и в первую очередь на плавленный периклаз, объясняя свои рекомендации необходимостью капитальных затрат на модернизацию для решения экологических проблем. В этой информации сообщается, что прежде, чем возобновится нормальное производство периклаза, экологическая инспекция будет «воспитывать» до октября 2017 г. [53].

Ограничения на добычу магнезита, включая запрет на использование динамита как в открытых карьерах, так и в шахтах, которые действуют на протяжении более полугода, создали дефицит сырья, и в первую очередь качественного сырья для производства плавленного периклаза. Дефицит сырья порождает рост цен. В ноябре уже говорят об уровне цен (FOB Китай) на FM96 в пределах 900–1000 \$/т, уровень начала октября 820–860 \$/т; на FM97 в пределах 1400–1800 \$/т (начало октября 965–1000 \$/т); на FM98 в пределах 1800–2000 \$/т (начало октября 1120–1165 \$/т) [54]. На увеличении цен на плавленный периклаз сказались и интенсивный рост цен на графитизированные электро-

ды. Цены на этот обязательный для плавки периклаза (и корунда, и периклазохромита) продукт за полгода выросли в 15–20 раз, и рост цен еще не завершен. Учитывая, что расход электродов составляет 25–35 кг/т плавленного периклаза, можно говорить о существенном росте и этой составляющей себестоимости.

Ожидается дальнейший рост цен на плавленный и спеченный периклаз на фоне формирующегося дефицита сырьевых материалов. 19-й съезд КПК Китая закончился (24 октября), пока никаких решений, направленных на изменение требований к экологичности процессов производства, нет. Можно также ожидать, что отдельные поставщики могут сорвать сроки поставок из-за отсутствия необходимого количества сырья.

Можно предположить, что в то время как производство плавленного и спеченного периклаза в ближайшее полугодие будет перезапущено, во главу угла становятся проблемы с добычей сырья, в первую очередь сырья высокого качества. Нельзя исключить, что Китай начнет ввозить магнезиальное сырье высшего качества для производства огнеупоров. Это может быть и сырой магнезит, и с большей долей вероятности каустизированный (например, из Австралии). Поэтому на фоне роста цен на периклаз в Китае до уровня цен в Европе в ситуации, когда складские запасы приходят к концу, становится очевидным, что как минимум до середины 2018 г. предстоит работать не только в условиях роста цен, в первую очередь на плавленный периклаз, но и при дефиците плавленного периклаза высокого качества вообще.

Необходимо также отметить, что руководство Китая взяло курс на консолидацию рынка периклаза. В муниципалитете Аньшань (Anshan) провинции Ляонин — центре добычи магнезита и его переработки — создается госкомпания, которая объединит магнезитовые ресурсы провинции. Предполагается, что новая структура позволит контролировать разрешения на добычу магнезита и будет распределять магнезиальную руду между компаниями-участниками. Совет директоров будет определять не только объем производства, но и цену. Это упорядочит и стабили-

зирует рынок, как ожидается. На сегодня в новую структуру объединились 10 компаний [18]. Более того, есть информация, что 80 % производства оксида магния будет контролироваться компанией «China Magnesite Mining Co.», 51 % акций которой будет принадлежать «Haicheng Magnesite Factory», контролируемой государством.

Чем ответят другие игроки на рынке плавленного периклаза?

Уже есть информация о том, что RHI возобновит производство высококачественного плавленного периклаза на своем заводе в Норвегии в ближайшее время (80–85 тыс. т). Группа Магнезит начала строительство цеха плавленного периклаза в Сатке (50 тыс. т) с вводом в эксплуатацию в 2018–2019 гг. в дополнение к имеющимся мощностям модернизированного цеха плавки на Саткинской производственной площадке и цеха плавленного периклаза в Красноярском крае. Важно, что эти производства ориентированы в первую очередь на производство плавленного периклаза высокого качества (97,5–98,5 % MgO).

Графит

Графит, в основном кристаллический, широко используется в производстве многих видов огнеупоров для сталеплавильного производства: для футеровки конвертеров, ДСП, сталеразливочных ковшей, функциональных огнеупоров — стопоров-моноблоков, погружаемых стаканов, труб для защиты струи металла, плит для шибберных затворов (содержат от 5 до 25 % графита), а также огнеупоров для доменного производства. Графит — один из материалов, в производстве которых доминирует Китай.

Долгие годы доминирование Китая как производителя графита способствовало росту цен на него (см. табл. 5). В последние годы наблюдается постепенное снижение цены практически на все марки графита, используемые в огнеупорной промышленности, так как сложилось избыточное предложение [55]. Прогноз на застой цен на графит в 2017 г. был актуален из-за ограниченного спроса на природный чешуйчатый графит и появления на рынке новых его производителей. Так, танзанийская «Magnis Resources» закончила тестирование продукции и намере-

на поставлять чешуйчатый графит на рынок с 2017 г. В 2016 г. введен в эксплуатацию новый графитовый рудник Ansuabe (Мозамбик) компании «Graphit Kropfmuhl GmbH», на котором производство графита должно начаться в мае 2017 г. Канадская компания «NexSource» на Мадагаскаре вводит в эксплуатацию производство, включая фабрику флотации с производством крупночешуйчатого графита до 97–98 % C (<https://roskill.com> (16.10.2017 г.)). Фирма «Walkabout Resources, Ltd» осуществляет добычу чешуйчатого графита в Танзании (40 тыс. т в год в 2017 г.) с реализацией 30 тыс. т в Европу и Китай. Реализуются проекты по производству графита в России, Канаде, Замбии, Австралии, Бразилии; рано или поздно эти производства заработают. Следует отметить, что и в Китае расширяется производство графита. Традиционные лидеры в производстве графита — провинции Шаньдун и Хэйлудзян. К 2020 г. добыча и обогащение графита должны быть организованы и в провинции Сычуань, в которой реализуется ряд новых графитовых проектов, в частности проект по добыче графитовых руд мощностью 3 млн т в год.

Некоторые источники указывают на то, что китайские производители графита поставляют искусственный чешуйчатый графит или добавляют его в природный. Различить без специальных технологий искусственный и природный чешуйчатый графит невозможно. Лаборатория материало-ведения Группы Магнезит обладает методикой, позволяющей различить, в том числе и количественно, эти два вида графита. В то же время исследований о влиянии присутствия искусственного графита на стойкость оксидоуглеродистых огнеупоров найти не удалось.

Экспорт чешуйчатого графита из Китая в 2016 г. возрос на 3,19 % к 2015 г. до 110,2 тыс. т. При этом по состоянию на 13 апреля 2017 г. цена на этот продукт оставалась без изменения с января несмотря на отмену экспортной пошлины; тогда, как и ожидалось, аморфный графит подешевел [52]. Требования о незамедлительном решении экологических проблем были обращены и к производителям графита, но эффект, аналогичный эффекту на рынке периклаза, пока отсутствует.

Однако графит дорожает, и с начала года это подорожание уже составило 25–36 % (Roskillinformation, 31.10.2017 г.). Производство литий-ионных батарей в мире растет, а основной компонент этих батарей — именно высокоочищенный графит. Не исключено, что конкуренция потребителей будет влиять на изменение цен на графит.

В производстве графита в Китае имеет место также объединение ранее жестко конкурировавших предприятий. Семь производителей графита в провинции Цзиси (Tszisi) сообщили в третьем квартале 2017 г. об объединении с целью извлечь выгоду и обеспечить финансирование дополнительных инвестиций для решения проблем экологического регулирования и расширения добычи графитосодержащей руды. Не исключено, что формируемая структура будет управлять и изменением цен на графит.

Белый и коричневый корунд, табулярный глинозем, боксит

Китай является крупнейшим производителем белого (WFA) из глинозема и крупнейшим производителем коричневого корунда (BFA) из боксита. Производство плавящихся материалов, в первую очередь корунда, в Китае снижается с середины 2016 г., так как требования к экологии растут и не всегда дооборудовать производство пылегазоочисткой дешевле, чем закрыть производство, при том что и спрос имеет тенденцию к сокращению. Две тенденции конкурируют: перепроизводство плавящихся глиноземистых материалов, что вызвало падение цен на белый корунд с сентября до конца 2015 г. с 850–900 до 500–650 \$/т в соответствии со снижением внутреннего спроса и подешевевшим глиноземом, и закрытие устаревших «грязных производств». Еще одним фактором, способствующим снижению спроса на плавящийся корунд, является интенсивное освоение производства табулярного глинозема в Китае, особенно широко востребованного в производстве неформованных материалов и функциональных огнеупоров, широко используемых на пердеде выплавки и разлива стали. Сегодня на территории Китая работает несколько высокотемператур-

ных шахтных печей, производящих табулярный глинозем, который не только используется в китайской огнеупорной промышленности, но и поставляется на экспорт. Судя по тому, что к январю 2017 г. с октября 2016 г. цена на белый плавящийся корунд возросла до 750–820 \$/т (все цены на условиях CIF Европа) [52], закрытие производств в сочетании с ростом цен на глинозем оказалось более «эффективным». Сейчас аналогичная модель, но в значительно более жесткой форме, прорабатывается для плавящего периклаза.

Цены на глинозем китайского производства растут. С начала 2017 г. (данные «Industrial Minerals») к ноябрю они выросли на 73 %. По различным оценкам, в 2017 г. ожидается снижение производства глинозема на 1,2–1,5 млн т из-за проблем с обеспечением сырьем. Мощности по производству глинозема в 2017 г. составляют в Китае 69,8 млн т. Повышательный тренд для цен на плавящийся корунд поддерживает и рост цен на графитизированные электроды. Положительным фактором (для торможения цен) является объявленное сокращение производства алюминия в Китае, сырьем для этого производства является глинозем. Кроме того, в производстве глинозема есть и другие игроки. Например, «Emirates Global Aluminium» из Объединенных Арабских Эмиратов и индонезийская «PT Well Harvest Winning Alumina Refinery», которые планируют в 2018 г. ввести в строй мощности по производству 2 млн т глинозема в год каждая.

Поступает и иная положительная информация для потребителей плавящихся продуктов. Так, на «Yingkou Jiamel Refractories Co.», Ltd увеличено производство белого корунда на 35 тыс. т в год, а также плавящейся алюмомагнезиальной шпинели и высокоглиноземистого цемента. На «Yingkou High-Tech Synthetic Refractory Co.», Ltd увеличено производство плавящего периклазохромита на 60 тыс. т в год в интересах производства продукции в Китае, Японии и Индии в первую очередь.

Общеизвестным является факт монопольного владения китайскими компаниями добычи бокситов огнеупорного качества как на территории Китая, так и на территории Гайаны (Южная Америка) и Гвинеи (Африка).

В заботе об окружающей среде в провинции Шаньси (Shansi) — главной территории по производству боксита огнеупорного качества в Китае — в 2017 г. уже сокращена добыча боксита вследствие ограничений в горных работах. Решение руководства провинции Тяньцзинь по передислокации обогатительных фабрик и производства обожженного боксита дальше от столицы также подтолкнуло цены в последние недели августа к росту. Нужно заметить, что добыча, обжиг и плавка боксита осуществляются в ближайших к Пекину провинциях Шаньси, Тяньцзинь (Tianjin) и Хэнань (Henan), что вызывает особое пристальное внимание контролирующих органов. В частности, в провинции Хэнань ввели ограничение на строительство и расширение бокситовых шахт и открытых карьеров в дополнение к повсеместному на территории КНР запрету на использование динамита и вообще взрывных работ. Соответственно имеет место рост цен на обожженный боксит (с опережением на качественный продукт с 88 % Al_2O_3 до 450–480 \$/т, прибавка в сентябре — 50 \$/т). Цены на коричневый корунд в Китае достигли 1,5-летнего максимума. По оценке, на 24 августа цена на BFA достигла 700–750 \$/т (FOB Китай) по сравнению с 620–700 \$/т на начало августа.

Цены на огнеупорные сорта боксита продолжают рост, начатый в мае 2017 г., как следствие ликвидации загрязняющих производств: за две недели рост (сорт с 86 % Al_2O_3) составил от 40 \$/т, достигнув 390–400 \$/т [55], и продолжился до 375–430 \$/т (FOB Xugang) в июне [56].

Проблемы с китайскими бокситами несколько сглажены возросшим потреблением андалузита южноафриканского и перуанского производства. Например, ряд российских предприятий успешно используют этот материал в производстве и формованных и неформованных огнеупоров, в частности БКО.

Как известно, отечественный рынок может быть обеспечен табулярным глиноземом производства Кералита. Табулярный глинозем изготавливается для собственного производства неформованных материалов и на продажу. Белый корунд (WFA) изготавливается в Казахстане на Казогнеупоре. «Бокситогорский

глинозем» анонсировал реконструкцию имеющегося производства плавленного корунда со значительным увеличением объема производства, ориентируясь на сырье собственного производства (предприятие входит в состав ОК РУСАЛ) и на сравнительно дешевую российскую электроэнергию.

Хромруда (хромконцентрат)

Хромруда — один из немногих сырьевых материалов, импортируемых китайскими производителями огнеупоров так же, как и российскими. Речь идет о так называемом хромконцентрате, или хромруде «химического» сорта (>46 % Cr₂O₃). Цены на этот материал весь 2015 г. и до октября 2016 г. были стабильны. С ноября 2016 г. цена на хромит начала расти и выросла более чем на 200 \$/т, достигнув к январю 2017 г. максимума за последние пять лет. С начала 2017 г. уровень цен сохранялся с незначительным снижением к марту на 10–20 \$/т.

Конечно, этот сырьевой материал более интересен для производителей меди, никеля и цинка, но и в черной металлургии хромсодержащие огнеупоры присутствуют, например, в футеровке порционных и циркуляционных вакууматоров.

5. ПРОИЗВОДСТВО ОГНЕУПОРОВ В МИРЕ И В КИТАЕ

С 2011 г. (см. рис. 2) наблюдается снижение производства огнеупоров в мире и в Китае. В 2016 г. производство огнеупоров в Китае снизилось до 24 млн т в сравнении с 26 млн т в 2015 г. Прогноз Ассоциации производителей огнеупорных материалов КНР от декабря 2015 г. на производство огнеупорных материалов в Китае: снижение до 24 млн т к 2017 г. — сбылся уже в 2016 г. Тогда объем производства огнеупоров в Китае составил 23,91 млн т, что на 8,56 % меньше, чем за аналогичный период 2015 г. В том числе производство формованной продукции уменьшилось на 11,08 %, неформованной на 5,19 %. Все это происходит на фоне мирового роста производства стали, пусть и незначительного. В КНР несмотря на замедление экономического роста в 2016 г. возросло производство стали, цемента, листового стекла и цветных металлов на 1,2, 2,5, 5,8 и

2,5 % соответственно. Повысилась и цена на эти продукты на рынке, и прибыль у их изготовителей, но не у производителей огнеупоров вследствие жесткой конкуренции.

Согласно обзору «Refractories Industry Worldwide», 2012–2017 гг. [57], основным драйвером огнеупорного рынка и в 2017 г. является по-прежнему черная металлургия Китая. При решении задачи повышения эффективности производства стали одновременно совершенствуются технические решения, связанные с футеровкой тепловых агрегатов. Процессы совершенствования технологии производства и применения огнеупоров в последнее десятилетие интенсифицировались в Китае, чему способствовали следующие факторы:

– государство своевременно поэтапно стимулировало и стимулирует производство и экспорт высокотехнологичной продукции с высокой добавленной стоимостью: изделий, неформованных огнеупоров;

– жесткая конкуренция производителей огнеупоров на рынках Китая, а также китайских производителей на мировом рынке требует повышения качества огнеупорных материалов и снижения затрат, связанных с использованием огнеупорных материалов потребителями. За последнее десятилетие качество огнеупоров, произведенных на территории Китая, по многим позициям достигло мирового уровня и реально конкурирует, имея более низкую цену, с продукцией любых фирм, в том числе европейских и американских;

– в 2009 г. в Китае было более 2000 огнеупорных предприятий, в 2011 г. в справочнике по предприятиям — производителям огнеупорных материалов значилось около тысячи предприятий, в том числе около 100 предприятий в форме совместных или целиком иностранных фирм. Производство огнеупорных материалов согласно требованиям зарубежных потребителей — это путь к повышению качества продукции [58]. В настоящее время производство огнеупоров в Китае осуществляют все гранды огнеупорной мировой отрасли, причем большинство с сохранением своих брендов;

– развитие собственной научно-исследовательской деятельности в области огнеупоров. Для этого в

КНР есть соответствующие структуры, в том числе Лаоянский институт огнеупоров (фактически головной отраслевой институт) в г. Сиан, Академия наук Китая, кафедры и исследовательские центры в Уханьском университете науки и технологий, Университете Женжоу и Пекинском университете химической технологии и др. Об этом говорит и значительное количество патентов по классификационному классу МКИ: С 04 В, оформляемых в последние 5–7 лет китайскими специалистами. Причем новые решения патентуются не только в Китае, но и в Европейском патентном ведомстве (ЕРВ) и в Международном патентном бюро (WO), в США и других странах, что подчеркивает новизну и оригинальность технических решений. Новые технологии не только создаются, но и интенсивно внедряются. Постоянно совершенствуя и создавая новые эффективные технологии, китайские специалисты решают вопросы качества, энергоэффективности и защиты окружающей среды. Решены также проблемы подготовки кадров как за счет обучения в вузах, так и за счет целевого обучения студентов в профильных университетах Германии, Великобритании и США;

– среди оригинальных технических решений можно выделить интенсивное освоение технологии выполнения футеровки вакууматоров с применением бесхромистых огнеупорных материалов. Как известно, в Китае, Евросоюзе, США, России, Японии футеровка внутренней части патрубков и камеры вакууматора выполняется хромсодержащими огнеупорами, в том числе канала патрубка огнеупорами на основе плавных хромитопериклазовых материалов. Работы по замене хромсодержащих огнеупоров в вакууматорах проводились в Евросоюзе на протяжении 20 лет, а также в Японии и Китае. В двух последних странах они привели к успеху, причем в Китае эти технологии вышли на промышленный уровень [59, 60]. Как известно, такая крупная компания, как «Baostell», на большей части своих вакууматоров в конвертерных цехах (250-т и 300-т конвертеры) в последние годы успешно использует бесхромистые материалы, в том числе в патрубках. Сообщается о разработке огнеупорных материалов для этого агрегата в си-

стемах $MgO-ZrO_2$, $MgO-MgO-Al_2O_3-ZrO_2$, $MgO-MgO-Al_2O_3-TiO_2$; снижение стойкости не отмечено.

Более 15 лет назад фирма RHI, создавшая технологию производства периклазогерцинитовых и периклазогалакситовых огнеупоров для вращающихся печей цементной промышленности, была монополистом в их производстве. За последние 5 лет технологии производство шпинельсодержащих огнеупоров с использованием синтетической шпинели (герцинита $FeO \cdot Al_2O_3$) успешно создана и освоена в Китае. Сегодня многие предприятия в Китае производят периклазогерцинитовые (периклазоплеонастовые) огнеупоры. Введено в эксплуатацию специализированное производство этих изделий мощностью до 80 тыс. т в год. За последнее десятилетие в Китае опубликовано множество статей и патентов по технологии изготовления и эксплуатации периклазогерцинитовых огнеупоров.

Разработаны технологии, созданы производства композитов на основе оксидов и бескислородных соединений (нитридов, карбидов, оксинитридов и оксикарбидов) и материалов в системе $SiC-Si_3N_4$, широко используемых в футеровке доменных печей и алюминиевых электролизеров, в том числе на российских предприятиях;

– интенсивно развивается направление неформованных огнеупоров. Вслед за развитием рынка сбыта новейших синтетических сырьевых материалов европейского производства в Китае размещаются также исследовательские центры европейских компаний, непрерывно работающих над созданием новых технологий, новых материалов, новых технических решений. Речь идет о фирмах «Kerneos» и «Almatis» в первую очередь. Организуется производство разнообразных синтетических сырьевых материалов для производства неформованных огнеупоров. Успешно осваивая мировой опыт, используя стремление потребителей к снижению затрат, китайские специалисты эффективно ведут исследовательские работы, производят неформованные материалы для металлургических и других тепловых агрегатов. Этому свидетельствует увеличивающееся

число публикаций по этой проблематике в периодических изданиях, а также докладов на международных конференциях китайских специалистов, в том числе совместно с авторами из других стран.

Успешно развивается также направление изготовления высококачественных огнеупорных изделий из огнеупорных бетонов (precast), донных фурм для ковшей, металлоприемников и различного рода перегородок для промежуточных ковшей МНЛЗ, в том числе бикерамических, когда в зоне металла работает периклазосодержащий материал, а в зоне шлака — корундосодержащий. В последнем случае отмечено положительное влияние конструкции и на стойкость огнеупорного изделия, и на снижение количества неметаллических включений в стали [61];

– китайская огнеупорная промышленность использует во все большем количестве синтетическое сырье в дополнение к мощной природной сырьевой базе огнеупорной промышленности. Освоено производство табулярного глинозема, синтетического боксита (из молотого боксита с последующим брикетированием и обжигом), герцинита и т. д.;

– в сложившейся экономической ситуации разрабатываются новые технологии, в том числе по использованию низкосортных магнетитов, сокращению потребления электроэнергии на единицу продукции, снижению себестоимости продукции за счет снижения затрат по переделу. Технология, разработанная фирмой «Dongji Group», позволяет сократить потребление электроэнергии на получение 1 т плавленного периклаза от 2900 до 2500 кВт/ч;

– интенсифицируются работы, связанные с рециклингом огнеупорных материалов. В Китае в 2016 г. введено в эксплуатацию специализированное предприятие по переработке 20 тыс. т использованных огнеупоров от агрегатов металлургической компании «Zhanjiang Steel» с производством 40 тыс. т огнеупорных материалов [62] для металлургии.

Несколько слов о развитии огнеупорной промышленности в Индии, потенциально крупнейшей после Китая потребителем огнеупорных материалов. В настоящее

время расширяется и модернизируется производство огнеупоров на предприятиях индийских компаний «IFGL Refractories», «Sail Refractories» и т. д., на совместных предприятиях, производящих огнеупоры, с участием RHI AG — фирма «Orient Refractories», «Vesuvius» Plc. (Великобритания), «Krosaki Harima Corp.» (Япония) — «TATA Refractories», «Calderys» (Германия) — «Calderys India», совместные предприятия «Saint-Gobain» (Франция) и «Sheffield Hi-Tech Refractories» (Германия) и т. д. В Индии организует производство «Seven Refractories» (Германия) — «Seven Refractories Asia», учреждают торговые представительства китайская «China's Pohang Refractories», южнокорейская «Chosun Refractories», VGH (Германия) и др. Мировые практики организации структур по продаже и сервису также внедряются. В частности, сервис развивает «Orient Refractories», которую контролирует RHI. Индия уже на 75 % обеспечивает себя отечественными огнеупорами, имея достаточно ограниченную изначально и ресурсную, и производственную базу.

6. НОВОЕ В ПРОИЗВОДСТВЕ И ПРАКТИКЕ ПРИМЕНЕНИЯ ОГНЕУПОРОВ В РОССИИ

В условиях жесткой конкурентной борьбы на рынке ЕАЭС российские производители огнеупоров не стоят на месте.

Представляется естественным дальнейшее развитие производства оксидоуглеродистых огнеупоров в Группе Магнезит с использованием собственного значительного сырьевого и технологического потенциала. Нарращиваются мощности с вводом в эксплуатацию нового оборудования (печные агрегаты, прессы, смесители), что позволяет не только увеличить объем производства, но и повысить качество и расширить ассортимент производимой продукции. В первую очередь это касается дальнейшего расширения производства плавленного периклаза (96–98 % MgO) и оксидоуглеродистых огнеупоров для футеровки конвертеров, ДСП и сталеразливочных ковшей. Группа Магнезит в последние годы эффективно осуществляет поставку

высокомагнезиальных флюсов (в ассортименте более 50 марок для различных условий эксплуатации на различных агрегатах); расширяется присутствие Группы на рынке огнеупоров для циркуляционных вакууматоров. В настоящее время большая часть поставок огнеупоров на основе плавленной шпинели ($MgO \cdot Cr_2O_3$) на ММК и РУП БМЗ осуществляется с Саткинской производственной площадки; освоено производство корундовых легковесных изделий с наполнителем из сферокорунда с температурой службы до $1700^\circ C$; освоено производство хромитопериклазовых огнеупоров с повышенным содержанием оксида хрома, показавших высокий результат в вельц-печах производства оксида цинка пиролизическим способом и т. д.

◀ Алитер-Акси совместно с Группой Магнезит, а также с Кералитом и Боровичский комбинат огнеупоров успешно освоили производство корундосодержащих и иных огнеупорных неформованных материалов, в том числе для днищ сталеразливочных ковшей. Продукция этих предприятий успешно замещает импортные корундопериклазовые бетоны в днищах сталеразливочных ковшей в электросталеплавильных и конвертерных цехах. Динур осваивает производство цирконистых стаканов-дозаторов для сортовых МНЛЗ; первые партии уже отгружены потребителям.

◀ Богдановичское ОАО «Огнеупоры» освоило производство легковесных изделий с температурой применения до $1500^\circ C$, плотностью от 0,6 до 1,3 г/см³ и теплопроводностью 0,30–0,65 Вт/(м·К), а также производит алюмосодержащие флюсы. Расширяется ассортимент неформованных огнеупоров: бетонов как теплоизоляционных, так и плотных, торкрет-масс, изделий из огнеупорных бетонов. Организовано производство футерованных бетоном крышек промежуточных ковшей МНЛЗ.

◀ Боровичский комбинат огнеупоров проводит успешные испытания продукции под брендом Borcast в футеровке крышек открытий желобов и шлаковых желобов в доменном производстве, длинномерных монолитных фурм для доводки металла в сталераз-

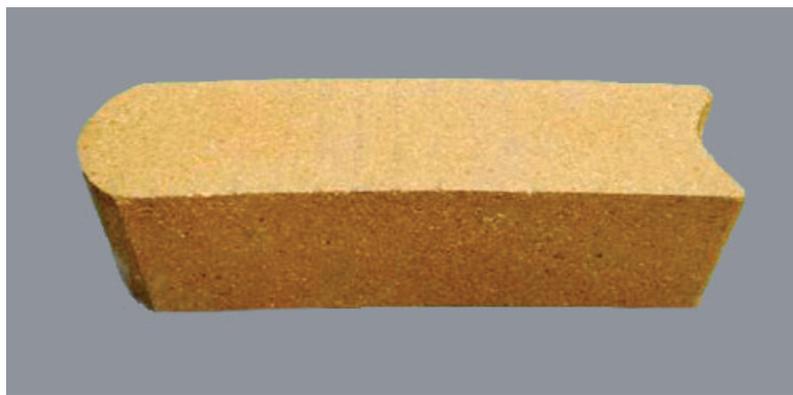


Рис. 7. Высокоглиноземистое изделие SU-формата для арматурного слоя футеровки сталеразливочных ковшей

ливочных ковшах, бетонов для арматурной футеровки промежуточных ковшей МНЛЗ. Освоено производство ковшевых изделий SU-формата для как арматурного (рис. 7), так и рабочего слоя футеровки сталеразливочных ковшей.

◀ Сухоложский огнеупорный завод в дополнение к расширению производственной линейки теплоизоляционных материалов, в первую очередь на основе волокна с температурой применения до $1450^\circ C$, организовал производство шамотных изделий для чугуно-возных ковшей и высокоглиноземистых изделий марок МКРС-45 и МЛС-62, а также легковесных марки МЛТ-1,3 с рекомендуемой температурой применения до $1550^\circ C$ и огнеупорных сухих смесей марок БОСС-FLOW-MgO-1 и БОСС-FLOW-MgO.

◀ Вслед за организацией производства микросилики (>96 % SiO_2) на НТЦ «Эверест» (г. Липецк) освоено производство золы рисовой шелухи для теплоизоляции мениска расплава металла с перспективой развития до 2 тыс. т этого материала в год.

Расширяется круг производителей высокомагнезиальных флюсов, в том числе с использованием брусита [63, 64], и алюминийсодержащих [22].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Развитие технологий в производстве огнеупорных материалов традиционно следует за развитием технологий в отраслях, потребляющих эту продукцию.

2. Все тенденции в развитии огнеупорной промышленности, прису-

щие огнеупорной отрасли в мире, так или иначе имеют место в российской огнеупорной отрасли.

3. 19-й съезд Компартии Китая, который завершился 24 октября 2017 г., определил стратегию развития КНР на ближайшие годы, в том числе поставлена задача укрупнения и укрепления китайских госкорпораций. Не исключено, что добыча и переработка сырьевых материалов, используемых в производстве огнеупоров, будет сконцентрирована под государственным управлением.

4. Китай продолжает сохранять доминирующее положение как производитель сырьевых материалов для производства огнеупорной продукции и огнеупорных материалов, в первую очередь для металлургии. В 2017 г. реально увеличенные цены на сырьевые материалы для производства огнеупоров на 50–250 % с соответствующим ростом цены на конечную продукцию (изделия, неформованные огнеупоры).

5. Изменение цен на сырье, используемое в производстве огнеупорных материалов, изменение цен на огнеупорные материалы вообще носит долговременный и прогрессирующий характер, по меньшей мере в 2017–2018 гг. Есть вероятность, что процесс продолжится и в последующие годы.

6. Увеличивается конкуренция между производителями огнеупорных материалов в мире, в том числе и в России, как части глобального рынка огнеупоров. Это способствует давлению потребителей в вопросах цены и одновременно вынуждает производителей огнеупоров искать экономичные

решения повышения качества огнеупоров, стойкости футеровки.

7. В черной металлургии затраты на огнеупоры составляют 2–3 % в себестоимости продукции. Рост этих затрат на 50 и даже на 100 %, что, конечно, неприятно, не должен стать глобальной проблемой, так как российские металлурги сейчас имеют высокую рентабельность (20 % и более по EBITDA). Можно ожидать, что все потребители огнеупоров пострадают в равной мере и на конкурентном рынке значительное удорожание огнеупорных материалов не даст кому-либо преимуществ.

8. Рост цен на огнеупоры провоцирует стремление к интенсивной оптимизации использования огнеупорных материалов, футеровки. Сле-

дует ожидать расширения применения огнеупорных бетонов, а также, возможно, и доломитовых (известковопериклазовых) огнеупоров в футеровке сталеразливочных ковшей.

9. Потребитель должен более тщательно с экономической точки зрения, в том числе оптимизируя комплекс мероприятий, влияющих на общую стоимость владения огнеупорными материалами (ТСО), подходить к определению требований к стойкости футеровки, к использованию ультравысококачественных огнеупоров и к оценке роли ухода за футеровкой в процессе ее эксплуатации.

10. При этом снижение доли затрат на огнеупоры в себестоимости конечной продукции за счет использования

более качественных огнеупорных материалов, эффективного инжиниринга, оптимальных технических решений и специальных мер в период эксплуатации тепловых, металлургических агрегатов остается важнейшей задачей потребителя.

11. Усиливается внимание к роли огнеупоров в производстве «чистой стали».

12. Необходимо перейти к оценке результатов службы огнеупоров в тепловых агрегатах в режиме онлайн с использованием искусственного интеллекта — управлять экономически эффективной корректировкой технологических процессов, происходящих в металлургических агрегатах, и осуществлять в этот период уход за их футеровкой.

Библиографический список

36. Critical raw materials for the EU. Report of the ad hoc working group on defining critical raw materials. EU-Commission, DC Enterprise and Industry, Brussels, 2010K.

37. **Аксельрод, Л. М.** Роль огнеупоров в производстве «чистой стали» / Л. М. Аксельрод, И. В. Кушнерев // Сб. тр. XIV Международного конгресса сталеплавыльщиков, г. Электросталь, 17–21 октября 2016 г. — С. 36–47.

38. **Baaske, A.** Refractory raw materials-developments, trends, availability / A. Baaske, R. Dubers, I. Fandrich // Refractories Worldforum. — 2012. — Vol. 4, № 1. — P. 27–34.

39. By IM Staff/(<http://www.indmin.com/Article/3580038/Issue/965951/Chinese-magnesia-and-refractories-The-new-normal/html>)

40. <http://www.indmin.com/Article/3656806/Issue/97347/China-magnesia-and-refractories-The-new-normal/html>

41. **Flook, R.** Chinese magnesia and refractories — the new normal / R. Flook, I. Wilson // Industrial Minerals. — 2016. — September. — P. 49–55.

42. Roskill information service enquiries@roskill.com; Roskill Weekly Round-up, 24.08.2016.

43. <http://www.indmin.com/Article/35390531/Issue/95808/Magnesia-A-Sino-Soviet-split.html> (дата обращения: 19.03.2017).

44. www.indmin.com/Article/3656806/Issue/97347/China-revises-minerals-export-tariffs-in2017.html (дата обращения: 09.03.2017).

45. <http://www.indmin.com/Article/367344/Issue/97667/Prices-April-2017.html> (дата обращения: 03.04.2017).

46. <http://www.indmin.com/Article/3712671/Issue/97781/Chinas-refractory-customers-show-strength-in-2016-but-refractories-output-falls.html> (дата обращения: 05.05.2017).

47. <http://www.indmin.com/Article/3579424/Issue/96595/Chinas-refractories-market-Manageddecline.html> (дата обращения: 09.03.2017).

48. <http://www.indmin.com/Article/3669503/Issue/97413/IM-in-Liaoning-Chinas-magnesia-supply-set-to-remain-tight-until-H2.html> (дата обращения: 18.03.2017).

49. <http://www.indmin.com/Article/3720496/Issue/97913/Chinese-magnesia-industry-must-meet-new-standards-or-face-shutdown.html> (дата обращения: 14.05.2017).

50. <http://www.indmin.com/Article/367344/Issue/97667/Prices-May-2017.html> (дата обращения: 11.05.2017).

51. <http://www.indmin.com/Article/3711749/Issue/97781/IM-Prices-May-2017.html> (дата обращения: 20.05.2017).

52. <http://www.indmin.com/Article/367344/Issue/97667/Prices-May-2017.html> (дата обращения: 11.05.2017).

53. <http://www.indmin.com/Article/3730175/Issue/98111/Prices.html> (дата обращения: 13.07.2017).

54. <http://www.indmin.com/Article/3571034/Issue/96428/Price-analysis-Graphite-and-barite.html> (дата обращения: 09.03.2017).

55. <http://www.indmin.com/Article/3758163/Chinese-fused-magnesia-prices-extend-rally-after-holidays.html> (дата обращения: 03.11.2017).

56. <http://www.indmin.com/Article/3725657/Issue/98011/Chinese-bauxite-spot-prices-rocket-higher.html> (дата обращения: 28.06.2017).

57. <http://www.refractories-worldforum.com/global-news/729-steel-industry-and-china.html> (дата обращения: 09.06.2013).

58. **Jie-Hua, Liu.** Problems in China's refractories industry and future sustainable development / Liu Jie-Hua // Ibid. — 2011. — Vol. 3, № 1. — P. 37–40.

59. **Пен, Ч.** Обоснование выбора и разработка альтернативных огнеупоров для установок вакуумирования RH в Китае / Ч. Пен, Т. В. Ярушина // Новые огнеупоры. — 2015. — № 4. — С. 3–5.

60. **Li, H.** Development and application of chrom-free refractory material for RH degasser / H. Li, J. Liu, H. Feng, L. Zhang // China's Refractories. — 2016. — Vol. 23, № 4. — P. 1–5.

61. **Peizhong, Yan.** Research on continuous casting tundish / Peizhong Yan, Ning Tang, Yixing Ye // China's Refractories. — 2012. — № 1. — P. 26–30.

62. www.china-refractories.com (дата обращения: 09.03.2017).

63. **Возчиков, А. П.** Применение высокомагнезиального флюса «Флюмаг» в сталеплавильном производстве / А. П. Возчиков, К. Н. Демидов, Т. В. Борисова [и др.] // Сталь. — 2017. — № 4. — С. 16–20.

64. **Зуев, М. В.** Комплекс технологических и технических решений снижения энерго- и материалоемкости процесса выплавки стального продукта в современных ДСП / М. В. Зуев, А. А. Бабенко, С. П. Бурмасов [и др.] // Металлург. — 2014. — № 7. — С. 45–49. ■

Получено 07.11.17

© Л. М. Аксельрод, 2017 г.

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

¹ ОАО «УК «РосСпецСплав-Группа МидЮрал», г. Екатеринбург, Россия

² ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет», г. Екатеринбург, Россия

УДК 666.168.054.82.017

ФЕРРОХРОМОВЫЕ АЛЮМИНОТЕРМИЧЕСКИЕ ШЛАКИ — ТЕХНОГЕННОЕ СЫРЬЕ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНОГО ПРИМЕНЕНИЯ. Часть 2. Применение феррохромовых шлаков в огнеупорах и металлургии*¹

Обобщены сведения и приведены результаты комплексных исследований феррохромовых алюминотермических шлаков, проводимых на протяжении нескольких десятилетий как отечественными специалистами, так и авторами статьи. Отражен опыт применения и рассмотрены перспективные направления использования феррохромового шлака.

Ключевые слова: феррохромовый алюминотермический шлак, техногенное сырье, самораспадающийся феррохромовый алюминотермический шлак (СФАШ).

ПОЛУЧЕНИЕ ЛЕГИРОВАННОЙ ШПИНЕЛИ И ГЛИНОЗЕМИСТОГО ЦЕМЕНТА

Главной ценностью самораспадающегося феррохромового алюминотермического шлака (СФАШ) является легированная хромсодержащая шпинель, относительная концентрация которой в крупной фракции составляет $88,0/18,2 = 4,8$, т. е. почти в 5 раз выше, чем в дисперсной части. Вторая по количеству фаза — шеннонит, наоборот, сконцентрирована в дисперсной составляющей; его относительная концентрация $53,1/6,1 = 8,7$. В этой же фракции сосредоточены мервинит и периклаз. Металлическая фаза находится преимущественно в крупной фракции.

Силикатные минералы имеют специфические индивидуальные физико-химические свойства: температуру плавления, плотность, ТКЛР, твердость, прочность, полиморфные превращения при изменении температуры и др. В связи с этим направления рециклинга феррохромового алюминотермического шлака определяются в первую очередь фазовым составом его силикатной составляющей. Присутствие высокоосновных силикатов и алюминатов кальция, обла-

дающих высокой гидравлической активностью, обуславливают повышенную величину pH (>8,5).

Безотходная технология утилизации СФАШ базируется на использовании комплекса физико-химических свойств и коммерческой стоимости входящих в его состав минералов. Физико-химические свойства минералов СФАШ приведены в табл. 1. Видно, что физические и химические свойства главных минеральных составляющих — шпинели, силикатов и алюминатов кальция существенно различаются, особенно показатели твердости и гидратационной активности. В связи с силикатной природой и многокомпонентностью химического состава СФАШ имеет относительно малую огнеупорность — 1530 °С в валовой пробе, что ограничивает его использование в качестве высокотемпературного сырьевого материала.

Наиболее ценные свойства (огнеупорные, абразивные, химические и др.) имеет шпинель. Плавленная шпинель, являющаяся ценным высокоогнеупорным минералом ($T_{пл} = 2135$ °С), относится к числу важнейших исходных синтетических материалов для производства высокопрочных современных огнеупоров. По твердости шпинель заметно превосходит абразивный гранат и уступает только алмазу, карбиду кремния и корунду. Месторождения шпинели, пригодные для промышленной добычи, в природе отсутствуют. Традиционным промышленным способом получения плавленной шпинели уже более 50 лет является плавление смеси магнезиаль-

*¹ Окончание. Часть 1 опубликована в журнале «Новые огнеупоры» № 10 за 2017 г.



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

Таблица 1. Химический состав и главные свойства минералов феррохромового алюминотермического шлака

| Минерал | Содержание оксида (теоретическое), мас. % | | | | | Температура плавления, °С | Плотность, г/см ³ | Твердость | | Химические свойства |
|--|---|------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|---------------------------|------------------------------|-----------|---------------------------------|-------------------------------|
| | CaO | MgO | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | Cr ₂ O ₃ | | | по Моосу | абсолютная, 10 ² МПа | |
| Шпинель (MgO · Al ₂ O ₃) | – | 28,4 | 71,6 | – | – | 2135 | 3,58 | 8,0 | 140–150 | Инертна ко всем реагентам |
| Магнохромит (MgO · Cr ₂ O ₃) | – | 20,8 | – | – | 79,2 | 2330 | 4,39 | 5,5–6,0 | 70–86 | Нерастворим во всех кислотах |
| Шеннонит (γ-Ca ₂ SiO ₄) | 65,2 | – | – | 34,8 | – | 2130 | 2,97 | 5,0–5,5 | 50–70 | Гидратируется очень медленно |
| Периклаз | – | 100 | – | – | – | 2826 | 3,58 | 5,5–6,0 | 75–88 | Растворяется во всех кислотах |
| Майенит (12CaO · 7Al ₂ O ₃) | 48,5 | – | 51,5 | – | – | 1455 | 2,68 | 4,0–4,5 | 40–45 | Высокая скорость гидратации |
| Моноалюминат кальция (CaO · Al ₂ O ₃) | 35,4 | – | 64,6 | – | – | 1610 | 2,94 | 5,0 | 55–60 | Гидратируется быстро |
| Мервинит (3CaO · MgO · 2SiO ₂) | 51,2 | 12,2 | – | 36,6 | – | 1575 | 3,34 | 5,0–5,5 | 50–70 | Гидравлически инертен |
| Феррохром [Cr, Fe] | – | – | – | – | 100 | 1650–1730 | 8,30 | 6,5–7,0 | 90–110 | Химически инертен |

ного сырья (каустического магнезита, брусита, спеченного периклаза, магнезии) и глинозема. Главный недостаток этого способа — высокая себестоимость производства, обусловленная как стоимостью сырьевых материалов, особенно технического глинозема, так и удельными затратами электроэнергии на плавку и последующую механическую переработку слитка или блока (дробление, измельчение). Стоимость плавленной шпинели отечественного производства превышает 30 тыс. руб./т.

Альтернативный и более дешевый способ получения плавленной шпинели предлагает использование в качестве исходного сырья плавленных техногенных шпинельсодержащих материалов, в частности СФАШ [1]. Извлечение шпинели из СФАШ осуществляется малоэнергоёмкими запатентованными способами [2]. В результате использования СФАШ и простейшей технологии себестоимость производства монокристаллической плавленной легированной шпинели снижается почти на два порядка. Кроме того, в отличие от традиционной синтетической плавленной шпинели, получаемой из смеси MgO и Al₂O₃, плавненная шпинель в СФАШ содержит в кристаллической решетке Cr₂O₃ в виде твердого раствора. Присутствие Cr₂O₃ в шпинели положительно влияет на коррозионную стойкость шпинельных огнеупоров при службе в агрессивных средах.

В связи с наличием высокоосновных алюминатов кальция (12CaO·7Al₂O₃ и CaO·Al₂O₃) СФАШ обладает вяжущими свойствами, является аналогом глиноземистого цемента, но с очень малыми сроками схватывания и твердения. Для регулирования сроков схватывания вяжущего рекомендуется использовать сухие суперпластификаторы С-3 или гиперпластификаторы на поликарбоксилатной основе, например Melflux М 1641, которые снижают нормальную плотность, увеличивают прочность цементного камня при

пропаривании, позволяют снизить тонкость помола вяжущего.

ПРИМЕНЕНИЕ ФЕРРОХРОМОВОГО ШЛАКА В ПИРОМЕТАЛЛУРГИИ АЛЮМИНИЯ

Алюминий относится к числу относительно легкоплавких цветных металлов. Температура его плавления 660 °С. В связи с этим температура в металлургических плавильных агрегатах (алюминиевые электролизеры, отражательные печи, миксеры и др.), как правило, составляет 800–900 °С. Для футеровки таких низкотемпературных тепловых агрегатов традиционно используют дешевые алюмосиликатные огнеупоры, чаще всего шамотные с содержанием Al₂O₃ 35–45 %. Однако имеющийся в этих изделиях кремнезем (50–60 %) интенсивно восстанавливается до кремния (T_{пл} = 1420 °С), что приводит к загрязнению алюминия кремнием. Получение чистых марок алюминия в печах, футерованных муллитокремнеземистыми огнеупорами, невозможно из-за алюминотермического восстановления кремнезема по реакции 4Al + 3SiO₂ = 3Si + 2Al₂O₃. Аналогично происходит также восстановление примесных оксидов железа: 2Al + Fe₂O₃ = 2Fe + Al₂O₃.

Теорией и практикой эксплуатации футеровки плавильных агрегатов алюминиевой отрасли установлено, что алюмофобными свойствами обладает ограниченное число доступных искусственных минералов (соединений): корунд, периклаз, шпинель MgAl₂O₄, бонит CaO·6Al₂O₃, β-глинозем Na₂O·(10–12)Al₂O₃, карбид кремния, барит, флюорит и некоторые другие силикаты и оксиды [3, 4]. Спеченные и особенно плавненные алюмофобные, но дефицитные высокоогнеупорные материалы системы MgO–Al₂O₃, широко применяемые в сталеплавильном производстве (температура службы 1500–1750 °С), использовать в пирометаллургии алюминия нецелесо-

образно, так как температура службы этих материалов в данном случае примерно в 2–3 раза ниже их огнеупорности.

Группой сотрудников Восточного института огнеупоров (ВостИО) и Всесоюзного института алюминиевой, магниевой и электродной промышленности (ВАМИ) в 1985 г. предложено в качестве дешевого футеровочного алюмофобного материала использовать феррохромовый алюмотермический шлак (ФАШ) производства Ключевского завода ферросплавов (КЗФ). Сырьевыми материалами при получении алюминия являются глинозем (82 %), фторсоли (11 %), анодная масса (7 %). В каждом из этих компонентов присутствует SiO₂, который при электролизе переходит в металл в виде кремния. Установлено, что в расчете на 1 т из глинозема переходит 0,3 кг (0,03 %), из фторсолей 0,02 кг (0,002 %), из анодной массы 0,32 кг (0,032 %) кремния. После электролиза содержание кремния увеличивается на 0,011–0,016 %, а в товарной продукции на 0,02–0,03 % больше, чем в алюминии-сырце. Наибольшее количество кремния переходит из алюмосиликатных материалов футеровки ковшей и печей-миксеров. Футеровка печных агрегатов выполняется из штучного шамота с содержанием кремния от 55 до 72 %. Пористость

шамота обеспечивает развитый контакт огнеупора с металлом, что приводит к потере металла и загрязнению расплава кремнием.

Результаты обследования промышленных печных агрегатов при разливке технического алюминия различных марок показали, что увеличение примеси кремния зависит от температуры расплава и длительности его контакта с футеровкой. При этом высокая температура (800–900 °С) и длительная выдержка металла в печи приводят к росту содержания кремния до 0,01–0,03 %. Для снижения содержания кремния в алюминии на внутреннюю поверхность печного агрегата наносят слои пастообразной обмазки, состоящей из смеси молотого шлака безуглеродистого феррохрома и различных функциональных добавок. Были разработаны и испытаны в лабораторных и промышленных условиях два состава обмазки. Обмазка 1 имела простой вещественный состав: ФАШ и увлажнитель, в качестве которого использовали водно-спиртовую барду (в. с. б.) плотностью 1,25 г/см³ в количестве 1–3 %, обмазка 2 содержала помимо ФАШ и в. с. б. добавку огнеупорной глины и глиноземистого цемента. Химический состав исходных компонентов, вещественный состав и некоторые свойства обмазок приведены в табл. 2, 3.

Таблица 2. Химический состав компонентов для изготовления обмазки

| Компонент | Метод определения состава | Содержание оксида, мас. % | | | | | | | |
|--|----------------------------|--------------------------------|-------|------------------|--------------------------------|-------|------------------|--------------------------------|---------|
| | | Al ₂ O ₃ | CaO | SiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | MgO | TiO ₂ | Cr ₂ O ₃ | MnO |
| Шлак от производства безуглеродистого феррохрома | По данным КЗФ | 50–60 | 17–25 | 0,8–2,0 | 0,5–2,0 | 10–20 | – | 6–8 | Не опр. |
| | Рентгеноспектральный, ВАМИ | 56,90 | 21,60 | 1,62 | 0,42 | 16,90 | 0,31 | 4,85 | » » |
| | Химический, ВАМИ | 53,50 | 19,10 | 1,21 | 0,57 | 16,90 | – | 4,40 | » » |
| Цемент глиноземистый (ГОСТ 969) | » » | 31,40 | 33,20 | 6,60 | 3,40 | 1,80 | 3,20 | 0,07 | 0,05 |
| Глина марки ПШКА (ТУ 8-90-74) | » » | 32,40 | 0,33 | 49,40 | 3,10 | 0,56 | 1,80 | 0,02 | 0,01 |
| Обмазка для футеровки шамотного тигля | Рентгеноспектральный, ВАМИ | 49,90 | 14,90 | 10,10 | 1,40 | 12,10 | 0,79 | 0,22 | 0,04 |
| | Химический, ВАМИ | 44,86 | – | 7,95 | 1,25 | – | – | 3,80 | – |

Таблица 3. Состав и свойства смесей для обмазок 1 и 2

| Смесь шихт | Содержание, % | | Содержание, %, в шлаке фракции, мм | | | | | Предел прочности при сжатии, МПа | Огнеупорность, °С |
|------------|-------------------|--|------------------------------------|---------|---------|---------|------|----------------------------------|---|
| | огнеупорная глина | глиноземистый цемент (CaO·Al ₂ O ₃) | <0,1 | 0,1–0,3 | 0,3–0,4 | 0,4–1,0 | >2,0 | | |
| 1*1 | – | – | 100 | – | – | – | – | 1,00 | 1500 |
| 2 | – | – | – | 100 | – | – | – | 0,80 | 1500 |
| 3 | – | – | – | – | 100 | – | – | Не опр. | 1500 |
| 4 | – | 55 | 45 | – | – | – | – | 4,14 | 1670 (глина), 1500 (шлак) |
| 5 | – | 55 | – | 45 | – | – | – | 2,00 | |
| 6*2 | 15 | 5 | 80 | – | – | – | – | 21,0 | 1670 (глина), 1400 (глина), 1500 (шлак) |
| 7*2 | 15 | 5 | – | – | 80,0 | – | – | 6,70 | 1500 (шлак) |
| 8*2 | 15 | 5 | 20 | 10 | 10 | 20 | 20 | 3,63 | 1500 (шлак) |
| 9 | 20 | – | 80 | – | – | – | – | 1,80 | 1500 (шлак) |

*1 Для обмазки 1.

*2 Для обмазки 2; остальные смеси (2–5 и 9) имели более низкие показатели.

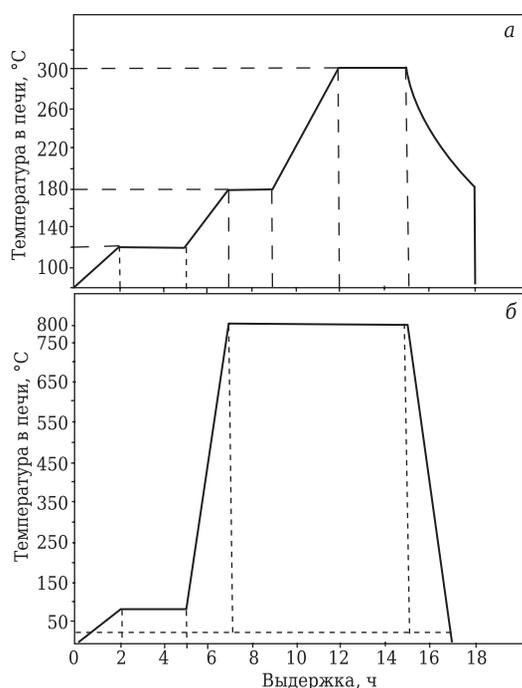
Для лабораторных испытаний обмазки 1 шлак измельчали до мелкой фракции (160–200 мкм), разбавляли в. с. б. плотностью 1,25 г/см³ и полученную жидкотекучую массу наносили на поверхность тигля. Затем тигель сушили и обжигали по режимам, показанным на рисунке. Плавку проводили на алюминии марки А-7 при температуре металла 800 °С, выдержке 2 и 4 ч. Результаты анализа металла на примеси приведены в табл. 4.

Твердение раствора и бетонов с использованием шлака феррохрома должно проходить в воздушно-сухих условиях при температуре 16–18 °С. При эксплуатации конструктивных элементов, изготовленных с использованием шлака феррохрома, должна быть исключена фильтра-

ция влаги через цементный камень. Эксплуатация конструктивных элементов, изготовленных с использованием шлака феррохрома, в водонасыщенном состоянии может привести к значительному снижению прочности бетона.

После извлечения шпинели феррохромовый шлак может использоваться для формования мелких блоков при строительстве каменных зданий. Небольшие сроки схватывания могут позволить использовать безопалубочное формование блоков, а быстрый набор прочности дает возможность получать готовую продукцию в течение суток. При твердении блоков не требуется тепловая обработка, что также сделает производство экономичным. В связи с тем, что в настоящее время требуются стеновые мелкие блоки с низкой теплопроводностью, необходимо в качестве заполнителя использовать вспученные пенополистирольные гранулы. СФАШ обладает вяжущими свойствами, что позволяет использовать его в качестве заменителя глиноземистого цемента. После извлечения шпинели силикатно-алюминатная составляющая шлака является многофункциональным минеральным сырьем для применения в качестве пигмента (стекло, цветные цементы, глазури и др.), компонента силикатного кирпича, буровых растворов, отвердителя жидкостекольных смесей в литейном производстве, строительных растворов, нейтрализаторов кислых стоков, наполнителя резины и пластмасс, чистящих средств и другой продукции.

На основании изучения вещественного и химического составов, микроструктуры и свойств минералов СФАШ производства КЗФ разработана принципиально новая технология получения плавленной легированной шпинели Mg(Al,Cr)₂O₄. Шлак крупностью 120–150 мм дробили и измельчали до фракции мельче 0,1 мм (см. табл. 3), затем добавляли глину марки ПШКА и глиноземистый цемент. Полученную смесь тщательно перемешивали, добавляли водно-спиртовую барду плотностью 1,25 г/см³ и наносили ее на внутреннюю поверхность тигля. Тигель с обмазкой подвергали сушке и обжигу по общепринятым режимам (см. рисунок). В обожженный тигель загружали алюминий различных марок и плавил. Режим плавки в основном оставался постоянным, т. е. температура металла примерно 800 °С. Такой режим обоснован тем, что при 800 °С и выше резко возрастает интенсивность перехода кремния из футеровки в металл. Одна плавка продолжалась с 5-ч выдержкой металла в печи для выявления зависимости прироста кремния от длительности пребывания металла в миксере. Две плавки проведены для определения стойкости огнеупорной массы к воздействию теплосмен. Результаты анализа алюминия марок А-999, А-8 и А-7 до и после плавки показали, что



Режимы сушки (а) и обжига (б) тигля со шлаковой обмазкой

Таблица 4. Изменение химического состава алюминия марки А-7 при испытании обмазки 1

| Номер опыта | Вещественный состав обмазки, % | Метод анализа* | Состав металла, % | | |
|-------------|---|----------------|-------------------|-------|--------|
| | | | Fe | Si | Cr |
| 1 | 78 % шлака (160 мкм), 22 % в. с. б. | Р | 0,071 | 0,153 | 0,0010 |
| | | С | 0,070 | 0,177 | 0,0010 |
| 2 | То же | Р | 0,066 | 0,151 | 0,0020 |
| | | С | 0,065 | 0,150 | 0,0020 |
| 3 | 39 % шлака (160 мкм), 39 % шлака (200 мкм), 22 % в. с. б. | Р | 0,070 | 0,150 | 0,0030 |
| | | С | 0,070 | 0,155 | 0,0015 |
| 4 | То же | Р | 0,073 | 0,148 | 0,0020 |
| | | С | 0,070 | 0,155 | 0,0017 |
| 5 | 78 % шлака (160 мкм), 22 % в. с. б. | Р | 0,071 | 0,159 | 0,0020 |
| | | С | 0,070 | 0,155 | 0,0015 |
| 6 | То же | Р | 0,071 | 0,168 | 0,0030 |
| | | С | 0,070 | 0,158 | 0,0011 |

* Р — рентгеноспектральный; С — спектральный.

металл практически не загрязняется примесями (табл. 5). После проведения серии опытов повреждений в обмазке не обнаружено и тигли пригодны к дальнейшей эксплуатации. Обмазка 1 за время проведения опытов, как и обмазка 2, осталась неповрежденной. Если тигли или печь подвергались предварительному обжигу, то оба состава обмазки можно использовать для работы без повторных сушки и обжига.

На основании экспериментальных исследований, выполненных в ВАМИ и ВостИО, установлено, что использование ФАШ в пирометаллургии алюминия не только обеспечивает достаточную износостойчивость огнеупорного покрытия плавильных агрегатов, но и позволяет устранить загрязнение чистых марок металла примесями, особенно кремнием, железом и марганцем. Следовательно, монокремнеземистый ФАШ может заменить синтетический корунд и шпинель в производстве чистого алюминия и сплавов на его основе. Экономическая целесообразность широкого использования ФАШ в футеровках и покрытиях взамен дорогих и дефицитных «чистых» синтезированных высокоогнеупорных материалов определяется тем, что стоимость последних как минимум на порядок больше.

АЛЮМОФОБНАЯ ОГНЕУПОРНАЯ МАССА

В 80-х годах прошлого столетия ВостИО была поставлена задача разработки малозатратной технологии производства огнеупоров для тепловых агрегатов цветной металлургии. С этой целью сотрудники специализированной лаборатории огнеупоров проанализировали структуру себестоимости традиционных магнезиальношпинелидных изделий, применяемых также и в цветной металлургии, несмотря на значительно более низкий эксплуатационный температурный уровень в пирометаллургии алюминия, меди, цинка и других цветных металлов. Было установлено, что более 80 % затрат приходится на стоимость исходных сырьевых материалов и высокотемпературный

обжиг изделий. На основании этого в качестве приоритетных направлений были выбраны три: максимальное использование техногенного минерального сырья, безобжиговая технология и производство неформованных огнеупоров (огнеупорных смесей, масс, композиций) [5].

При выборе техногенного сырья предпочтение было отдано плавленным материалам: доменным, сталеплавильным и ферросплавным шлакам. Однако все перечисленные шлаки, имеющие силикатную минеральную основу, оказались непригодными для пирометаллургии легких металлов в связи с интенсивным коррозионным (химическим) износом вследствие металлотермического восстановления кремнезема до элементарного кремния по реакции $2Me + SiO_2 \rightarrow Si + 2MeO$. Аналогичная окислительно-восстановительная реакция происходит также на контакте расплавленного алюминия с футеровкой из динаса и шамота: $4Al + 3SiO_2 \rightarrow 3Si + 2Al_2O_3$.

В отличие от всех силикатных шлаков алюминотермические шлаки имеют практически бескремнистый алюминатный (глиноземистый) вещественный состав, не реагируют с металлическим алюминием и сплавами на его основе, т. е. обладают наибольшей алюмофобностью среди всех техногенных материалов (кроме лома периклазовых, корундовых и шпинельных изделий). Безобжиговая технология сухих смесей, особенно для низкотемпературной службы, всегда предусматривает введение в состав огнеупорной массы легкоплавких спекающих добавок, наличие которых способствует формированию керамической структуры и в то же время не оказывает отрицательного влияния на качество выплавляемого металла.

В качестве техногенного сырья выбран шлак безуглеродистого феррохрома следующего химического состава, %: Al_2O_3 55–60, MgO 9–18, CaO 12–18, SiO_2 1,0–1,5, Cr_2O_3 2,5–3,1, FeO 0,2–0,8. Минеральный состав шлака, %: шпинель $Mg(Al,Cr)_2O_4$ 40–70, майенит $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ 12–20, алюминат кальция $CaO \cdot Al_2O_3$ 15–20. В

Таблица 5. Изменение химического состава алюминия при взаимодействии с обмазкой 2 на основе шлака безуглеродистого феррохрома

| № п/п | Марка металла | Состав металла, % | | | | | | | |
|-------|---------------|-------------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | Fe | Si | Cu | Zn | Ti | Cr | Mg | Mn |
| 1 | A-999: | | | | | | | | |
| | до плавки | – | 0,004 | 0,001 | 0,002 | – | 0,002 | 0,001 | 0,015 |
| | после плавки | 0,001 | 0,004 | 0,002 | 0,002 | – | 0,003 | 0,001 | 0,014 |
| | | 0,006 | 0,0035 | 0,002 | 0,002 | – | 0,002 | 0,005 | 0,004 |
| | | 0,001 | – | 0,002 | 0,002 | 0,001 | 0,004 | 0,002 | 0,004 |
| | | 0,002 | 0,003 | 0,001 | 0,002 | 0,004 | 0,001 | 0,004 | 0,004 |
| 2 | A-8: | | | | | | | | |
| | до плавки | 0,120 | 0,100 | 0,010 | 0,040 | 0,020 | – | – | – |
| | после плавки | – | 0,002 | 0,001 | 0,001 | – | 0,002 | 0,002 | 0,002 |
| 3 | A-7: | | | | | | | | |
| | до плавки | 0,160 | 0,160 | 0,010 | 0,040 | 0,020 | – | – | – |
| | после плавки | 0,090 | 0,132 | 0,003 | 0,009 | 0,140 | – | 0,008 | 0,011 |

качестве интенсификаторов спекания использовали смесь борной кислоты и гидросиликата. Гидросиликат является одним из группы глинистых минералов: каолинит, монтмориллонит, монтсермит и др. Алюмофобная огнеупорная масса имеет следующий вещественный состав, мас. %: шлак безуглеродистого феррохрома 85–95, гидроалюминат 3–10, борная кислота 2–5 [5].

Огнеупорная масса обеспечивает оптимальный фазовый состав, описываемый системой $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. В этой системе существует ряд низкоплавких эвтектик с температурой 740–960 °С. В связи с наличием легкоплавких эвтектик в интервале 750–1000 °С в массе образуется алюмоборосиликатный расплав, интенсифицирующий формирование плотной керамической структуры материала. Аллюминатный состав и расплавонепроницаемая структура предотвращают химическое взаимодействие и капиллярную пропитку массы расплавленным алюминием и сплавами на его основе. Наличие в огнеупорной массе гидроалюмосиликата в сочетании с борной кислотой дополнительно способствует формированию керамической структуры при умеренных температурах (650–750 °С) за счет реакций в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

Определены физико-химические свойства огнеупорной массы. Предел прочности при сжатии после обжига при 800 °С 23–26 МПа, при 1000 °С 36–71 МПа. Линейные изменения (усадка) при 800 °С 0,10–0,36 %, при 1000 °С 0,15–0,24 %. Открытая пористость после обжига при 1000 °С 20–27 %. Термостойкость (1300 °С – воздух) 26–38 теплосмен. Определение устойчивости к расплавленному алюминию (марка А-7) выполнено статическим тигельным методом при максимальной температуре 800 °С и выдержке 3 ч. После испытаний тигли разрезали, определяли глубину пропитки и разъедания. Глубина пропитки оказалась незначительной (0,1–0,2 мм), коррозия практически отсутствовала.

Экспериментальные исследования показали, что данная огнеупорная масса может применяться в качестве набивной футеровки для плавильных агрегатов и транспортировки расплавленного алюминия.

ОГНЕУПОРНАЯ ТОРКРЕТ-МАССА

Для ремонта и механизированного изготовления монолитной футеровки ряда обжиговых тепловых агрегатов (например, наливной и набивной футеровки печей для обжига железорудных окатышей на горно-обогажительных комбинатах) широко применяют смеси различных заполнителей с высокоглиноземистыми и глиноземистыми цементами. Наиболее высокие показатели огнеупорности и окислостойкости имеет, безусловно, огнеупорная масса, представленная смесью полифракционного корундового запол-

нителя и высокоглиноземистого цемента. Однако в связи с высокой стоимостью и дефицитом исходных компонентов такая масса имеет ограниченное применение, особенно при эксплуатационной температуре ниже 1000 °С. В связи с этим наиболее широкое использование имеют огнеупорные массы с преимущественно алюмосиликатным заполнителем и кальцийалюминатным цементом (ГЦ или ВГЦ) [6].

В ВостИО разработана огнеупорная торкрет-масса, в которой заполнитель (фракция <5 мм) представлен шамотом марки ЗМКР по ТУ 14-8-145-75, а в качестве вяжущего компонента — отвалный шлак производства безуглеродистого феррохрома КЗФ, подвергнутый тонкому измельчению до удельной поверхности частиц не менее 0,4 м²/г. Вещественный состав огнеупорной массы, мас. %: шамот (Al_2O_3 33–80 мас. %) 60–85, шлак производства безуглеродистого феррохрома 15–40. Огнеупорная масса характеризуется следующими свойствами: термостойкость (1300 °С – воздух) 26–33 теплосмены, предел прочности при сжатии после обжига при 1300 °С 18,9–22,3 МПа, ТКЛР $3,8 \cdot 10^{-6}$ /град, усадка в интервале 100–1350 °С 0,5–0,8 %. В отличие от огнеупорной массы аналогичного применения с корундовым заполнителем, содержащим 81–86 % Al_2O_3 , разработанная торкрет-масса имеет почти в 2 раза меньший ТКЛР, что предопределяет повышение ее термостойкости почти в 10 раз. Снижение ТКЛР массы обусловлено образованием в составе керамической связки, формирующейся при нагревании массы, минерала кордиерита $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$, характеризующегося низким тепловым расширением ($2,5 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹). Высокотемпературный синтез кордиерита и частично других алюмосиликатов в результате взаимодействия шамота с тонкомолотым шлаком безуглеродистого феррохрома сопровождается положительным изменением объема, что в значительной степени компенсирует усадку и обеспечивает объемопостоянство материала.

Для получения торкрет-массы не требуются дорогие и дефицитные высокоглиноземистые и глиноземистые цементы.

КЕРАМИЧЕСКАЯ МАССА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КИСЛОТУПОРОВ

Группой авторов Самарской академии государственного и муниципального управления под руководством Е. С. Абдрахимовой разработана керамическая масса для получения кислотоупорных изделий, включающая небогащенный каолин (50–80 мас. %) и шлак от выплавки безуглеродистого феррохрома (20–50 мас. %) [7]. Шлак феррохрома имеет следующий химический состав, мас. %: SiO_2 5,6, Al_2O_3 54,8, Fe_2O_3 1,85, CaO 13,8, MgO 14,7, Cr_2O_3 5,3, R_2O 2,3. Фазовый состав шлаков представлен аллюминатами

$\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ и $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, а также алюмомагнезиальной хромсодержащей шпинелью. Огнеупорность шлаков 1580–1620 °С, температура деформации под нагрузкой 0,3 МПа: начало размягчения 1280–1300 °С, начало разрушения 1500–1550 °С.

В качестве глинистого компонента для производства кислотоупоров использовали каолиновую глину следующего состава, мас. %: каолинит 45–50, полевой шпат 20–30, кварц 10–20, кальцит 2–4, оксиды железа 1–3, органические примеси (гумусовые вещества) 1,8–2,0. Усредненный химический состав необогащенного каолина, мас. %: SiO_2 69,8, Al_2O_3 16,38, Fe_2O_3 3,10, CaO 3,02, MgO 1,42, R_2O 0,20; $\Delta m_{\text{прк}}$ 5,08. По суммарному содержанию ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$) необогащенный каолин относится к полукислым глинам с высоким содержанием красящих оксидов ($\text{Fe}_2\text{O}_3 > 3\%$), по содержанию частиц размерами менее 0,005 мм 35–38 % — 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 100–120 °С.

Библиографический список

1. **Перепелицын, В. А.** Комплексная переработка феррохромового алюминотермического шлака / В. А. Перепелицын, В. М. Рывин, В. Г. Куталов, А. Ю. Колотов // Огнеупоры и техническая керамика. — 2013. — № 9. — С. 25–27.
2. **Пат. 2417201 Российская Федерация, МПК С 04 В 35/443.** Плавный материал на основе магнезиальной шпинели и способ его получения / Перепелицын В. А., Куталов В. Г., Арзамасцев Н. Н., Рывин В. М., Юмагулов М. Х., Гильварг С. И., Игнатенко В. Г.; заявитель и патентообладатель ООО «ВОСТИО-УРАЛ»; заявл. 26.01.09; опубл. 27.04.11, Бюл. № 22.
3. **Перепелицын, В. А.** Износоустойчивость огнеупоров в пирометаллургии алюминия / В. А. Перепелицын, В. И. Сизов, В. М. Рывин, В. Г. Игнатенко // Новые огнеупоры. — 2007. — № 9. — С. 15–19.
4. **Бюхель, Г.** Бонит — новый сырьевой материал, предлагающий новые возможности в производстве огнеупоров / Г. Бюхель, А. Бур, Д. Гириш, Р. П. Рэчер // Новые огнеупоры. — 2006. — № 7. — С. 66–73.

Керамическая масса имеет следующие физико-механические свойства: предел прочности при изгибе 54,5–70,2 МПа, морозостойкость 87–115 циклов, термостойкость 15–22 теплосмены, кислотостойкость 98,9–99,0 %.

Необогащенный каолин представляет собой смесь гидралоумосиликата — каолинита $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, кварца SiO_2 , полевых шпатов и других минералов. При обжиге керамической массы происходит химическое взаимодействие минералов каолина с фазовыми составляющими феррохромового шлака с образованием кордиерита $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$, анортита $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$, диопсида $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ и алюмосиликатного стекла. В результате спекания формируется плотная и прочная микроструктура кислотоупорного изделия. Керамический кислотоупор отличается от серийных изделий аналогичного назначения более высокими термостойкостью и морозостойкостью вследствие повышенного содержания глинозема.

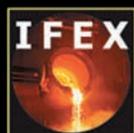
Таким образом, использование шлака безуглеродистого феррохрома улучшает важнейшие функциональные свойства кислотоупорного изделия, расширяет минерально-сырьевую базу керамического производства.

5. **А. с. 1578110 СССР, МКИ С 04 В 33/20.** Огнеупорная набивная масса / В. А. Перепелицын, В. Н. Тонков, В. И. Сизов, Е. Е. Гришенков; заявл. 22.08.88; опубл. 15.07.90, Бюл. № 26.
6. **А. с. 1079638 СССР, МКИ С 04 В 33/22.** Огнеупорная масса / И. Н. Сорокин, В. А. Перепелицын, Д. С. Рутман, А. Л. Попов, Л. В. Рейхардт, В. А. Гурьева, Н. Д. Юрьева, Н. И. Марьевич, В. Г. Афонин, Н. М. Гришин, В. В. Шаповал, В. К. Устинов; заявл. 15.12.82; опубл. 15.03.84, Бюл. № 10.
7. **Пат. 2430064 Российская Федерация, МПК С 04 В 13/138.** Керамическая масса для получения кислотоупоров / Абдрахимова Е. С., Семенычев В. К., Абдрахимов В. З.; заявл. 15.03.10; опубл. 27.09.11, Бюл. № 27. ■

Получено 03.07.17

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

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



IFEX 2018

14-я Международная выставка оборудования и технологий для литейной промышленности

10–12 января 2018 г.

г. Ахмедабад, Индия

<http://www.ifexindia.com>

Д. т. н. **Д. В. Харитонов**^{1,2}, д. х. н. **А. В. Беляков**² (✉), **Д. А. Анашкин**^{1,2}

¹ АО «Обнинское научно-производственное предприятие «Технология» имени А. Г. Ромашина», г. Обнинск Калужской обл., Россия

² ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», Москва, Россия

УДК 666.266.6.001.8

ПРИМЕНЕНИЕ ИНСТРУМЕНТОВ «БЕРЕЖЛИВОГО ПРОИЗВОДСТВА» ДЛЯ ОПТИМИЗАЦИИ ВЫПУСКА МЕЛКИХ СЕРИЙ ИЗДЕЛИЙ ИЗ СТЕКЛОКЕРАМИКИ. 2. Поиск «узких мест» устоявшегося технологического процесса*¹

Приведены примеры использования инструментов «бережливого производства» (диаграмма Парето, причинно-следственная диаграмма Исикавы и т. п.) для анализа проблем, возникающих при мелкосерийном наукоемком производстве изделий из стеклокерамики. Реализация данного подхода позволила установить, что причины основной части брака при механической обработке обожженных изделий находятся на предшествующих стадиях технологии, прежде всего на стадиях литья заготовок и их сушки. Проведение комплекса технологических мероприятий привело к резкому уменьшению брака, что существенно повысило производительность без увеличения парка оборудования и численности персонала.

Ключевые слова: «бережливое производство», стеклокерамика, карта создания потока ценности (VSM), производственная система, коэффициент запуска $K_{зап}$.

В публикации [1] представлен краткий анализ развития философии производственных систем, выявлены их основные сильные и слабые стороны. Это позволило обосновать выбор «бережливого производства», как весьма перспективного метода для оптимизации выпуска мелких серий изделий из стеклокерамики. Обоснована перспективность использования инструментов и принципов «бережливого производства» для повышения производительности путем борьбы с потерями от брака.

В настоящей работе рассмотрены конкретные примеры использования инструментов «бережливого производства» на примере мелкосерийного наукоемкого производства изделий из керамических материалов, функционирующего в АО «ОНПП «Технология» им. А. Г. Ромашина». Одним из видов деятельности этого производства является изготовление крупногабаритных керамических изделий радиотехнического назначения для авиации и ракетной техники.

Можно выделить пять основных стадий технологического процесса изготовления керами-

ческих изделий: приготовление шликера, включающее подготовку сырья, его мокрый помол в шаровых мельницах с последующей стабилизацией полученного водного шликера; формование заготовки — сборку формовочного комплекта, формование заготовки из водных шликеров методом литья в гипсовые формы, сушку отформованной заготовки в форме, извлечение ее из формы, подвялку, сушку гипсовой формы, зачистку заготовки перед обжигом; обжиг заготовки; механическую обработку заготовки до необходимых геометрических размеров и профиля; сборку керамической оболочки с переходным металлическим шпангоутом [2].

Для анализа производства и выявления источника потерь была построена карта создания потока ценности (Value Stream Mapping — VSM), являющаяся важным инструментом «бережливого производства» [3], поскольку позволяет выявить источники потерь и предложить комплекс мер по их устранению. Это наиболее распространенный метод выявления потерь в потоке изготовления определенного продукта, который является обязательным при выстраивании потока. Он направлен на минимизацию потерь и улучшение синхронности работы. Кроме того, VSM — это достаточно простая и наглядная графическая схема, изображающая материальные и информационные потоки, необходимые для предоставления продукта или услуги конечному потребителю, которая дает возможность увидеть «узкие места»

*¹ Продолжение. Часть 1 статьи опубликована в журнале «Новые огнеупоры» № 11 за 2017 г.



А. В. Беляков

E-mail: av_bel@bk.ru

потока и на основе его анализа выявить источники потерь в процессе производства.

М. Ротер отмечает, что поток создания ценности — это все действия, как добавляющие, так и не добавляющие ценность, необходимые для того, чтобы провести продукт через следующие основные потоки операций: производственный поток — от сырья до готовой продукции, поток проекта — от концепции до выпуска первого изделия [3]. Такой взгляд на поток создания ценности означает, что картирование позволяет совершенствовать весь процесс в целом, а не заниматься оптимизацией отдельных частей. Построение VSM — это инструмент, который позволяет увидеть и понять материальные и информационные потоки в ходе создания ценности (рис. 1).

Для большей наглядности в работе приведена упрощенная карта для одного из серийных изделий. Это связано с тем, что участки в цехе — это фактически отдельные цехи. Это обусловлено несколькими факторами:

1. Крайняя специфичность производимых операций и, как следствие, большое количество уникальных инструментов, оснастки, оборудования и станков. В процессе изготовления керамических изделий используется 25 видов оборудования и более 100 типов различной оснастки, работники выполняют более 70 различных операций.

2. Сложная структура управления и контроля, обусловленная разными графиками ра-

бот, широким спектром выполняемых операций и жесткими требованиями ОТК.

Для оценки пропускной способности производства того либо иного изделия необходимо оценить пооперационное время такта его производства на одном комплекте оборудования или оснастки. Возьмем для примера один из типов изделий, находящихся в настоящее время в серийном производстве. При расчете пренебрежем такой операцией, как приготовление шликера, поскольку эта операция характерна для всех изготавливаемых изделий на данном производстве и, как правило, при этом используют один и тот же шликер. Длительность цикла получения заготовок на одном формовочном комплекте включает: 1 — формование заготовки методом литья из водного шликера; 2 — извлечение заготовки из формы; 3 — подвялку отформованной заготовки; 4 — сушку гипсовой формы. С учетом того, что операции 3 и 4 проходят параллельно, один формовочный комплект может выдать одну заготовку через каждые T часов. Учитывая, что процесс длится непрерывно (т. е. круглосуточно), в месяц с одного формовочного комплекта можно получить до N_{ϕ} заготовок.

Операция обжига — одна из самых длительных: длительность цикла обжига изделий из материала ОТМ-357-О вдвое больше длительности цикла изготовления заготовки на участке формования и составляет $200\% \times T$ часов. Но в отличие от других операций (формования, механической

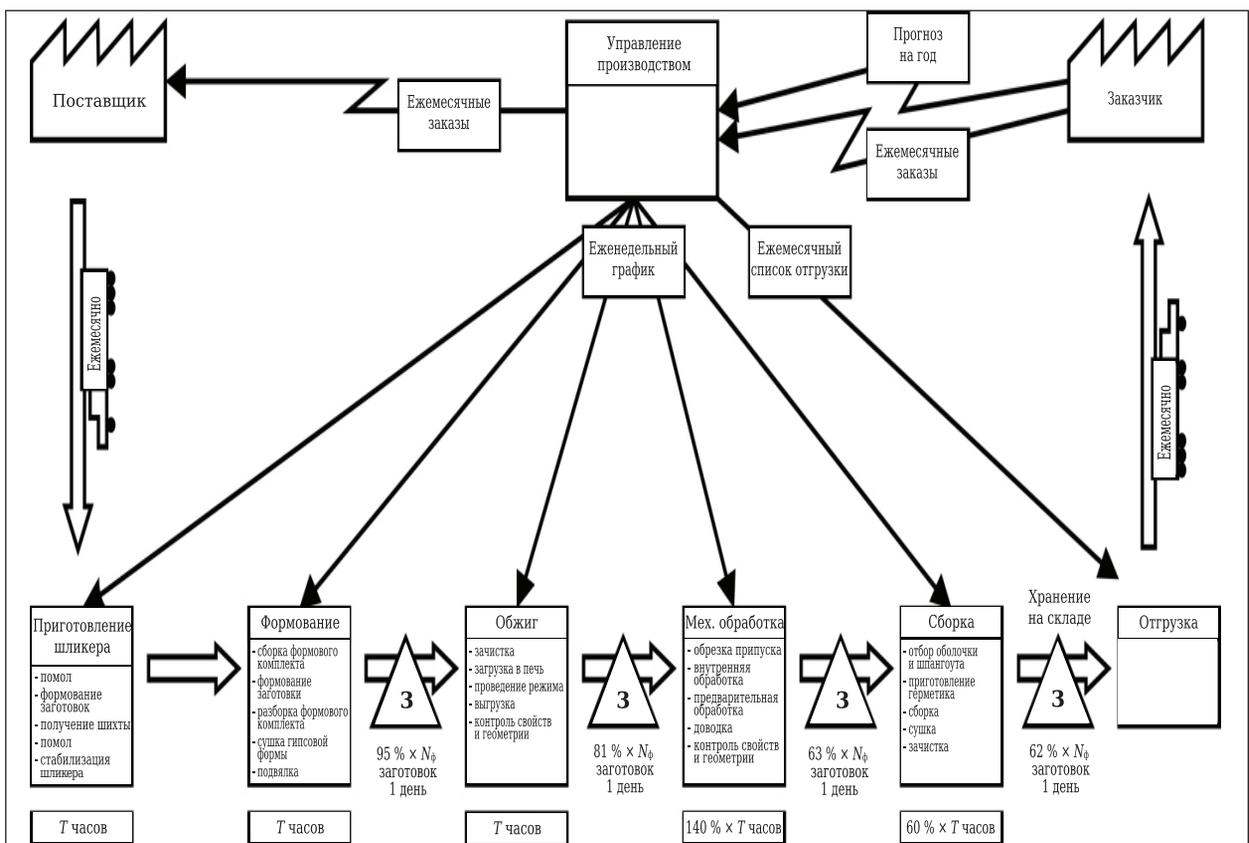


Рис. 1. Упрощенная карта создания потока ценности (VSM) для изделия из материала ОТМ-357-О

обработки и сборки) в печь можно за один раз загрузить несколько изделий. Таким образом, данный участок согласно ТОС*² не является «узким местом» в системе, и на данном участке можно получить те же N_{ϕ} заготовок в месяц. В отличие от операций формования и обжига, при которых оснастка и оборудование работают под пассивным контролем работников, обслуживающих одновременно достаточно большой парк оборудования и оснастки, станок для механической обработки без присмотра оставить нельзя. Станок в течение 1 сут работает 16 ч (две смены), длительность цикла обработки изделия на участке механической обработки увеличивается на 33 % из-за 8 ч простоя станка и составляет $133 \% \times T$ часов, что позволит обработать примерно $67 \% \times N_{\phi}$ заготовок. Операция сборки представляется наименее критичной во всей технологической цепочке. Длительность цикла одного сборочного стапеля составляет порядка $60 \% \times T$ часов, что обеспечивает сборку всех дошедших до данной операции изделий.

Представленные данные по длительности циклов достаточно условны, так как в расчет не принимались затраты времени на периодическое изготовление новых гипсовых форм (взамен вышедших из строя), обслуживание печей и станков. Исходя из представленных данных, при наличии одного комплекта оснастки и оборудования пропускная способность составляет $67 \% \times N_{\phi}$ изделий в месяц. В то же время при данных подсчетах не были учтены технологические потери.

Одной из основных проблем любого наукоемкого производства, особенно работающего в сфере оборонно-промышленного комплекса (ОПК), являются высокие требования к качеству выпускаемой продукции, когда любое отклонение (например, присутствие на изделиях высотой до 1500 мм и диаметром до 500 мм одной раковины размером 0,5 и глубиной 1 мм, отклонение от заданного контура изделия на 0,1 мм и т. д.) приводит к переводу изделия в брак. Все это вызывает необходимость введения большого количества контрольных операций на каждом технологическом этапе производства изделия (от входного контроля сырья до приемо-сдаточных испытаний). На сегодня при производстве каждого изделия осуществляется более 50 контрольных

операций. Для примера: при производстве керамических изделий санитарно-технического назначения, как правило, проводят выборочную проверку одного изделия из партии.

Необходимость выполнения таких жестких требований к изделиям, изготавливаемым в рамках ОПК, приводит к достаточно высокому уровню технологических потерь (брака). В связи с этим в производстве керамических изделий радиотехнического назначения для оценки стабильности технологического процесса широко используют так называемый коэффициент запуска $K_{\text{зап}}$, который равен отношению количества запущенных в работу заготовок (т. е. количества отформованных) к количеству годных изделий, переданных на склад. Как сложилось из многолетней практики, для оценки работоспособности технологического процесса используют пооперационные $K_{\text{зап}}$, при этом общий $K_{\text{зап}}$ равен перемножению пооперационных коэффициентов:

$$K_{\text{зап}} = K_{\phi} \cdot K_o \cdot K_{\text{м.о}} \cdot K_c = \frac{N_{\phi}}{N_o} \cdot \frac{N_o}{N_{\text{м.о}}} \cdot \frac{N_{\text{м.о}}}{N_c} \cdot \frac{N_c}{N} = \frac{N_{\phi}}{N},$$

где K_{ϕ} , K_o , $K_{\text{м.о}}$, K_c — коэффициенты запуска на операциях формования, обжига, механической обработки и сборки соответственно; N_{ϕ} — количество отформованных заготовок; N_o — количество заготовок, переданных на обжиг; $N_{\text{м.о}}$ — количество заготовок, переданных на механическую обработку; N_c — количество заготовок, переданных на сборку; N — количество изделий, переданных на склад.

При этом брак фиксируют на той операции, на которой он был обнаружен. В зависимости от материала заготовки, ее габаритов, особенностей технологического процесса $K_{\text{зап}}$ в мелкосерийном устоявшемся производстве достигает значений 1,5–2,5, т. е. для получения 100 годных изделий необходимо сформовать от 150 до 250 заготовок. Для примера рассмотрим реальные (усредненные) $K_{\text{зап}}$ для указанного выше изделия, изготавливаемого в 2015–2016 гг. (см. таблицу). Исходя из приведенных данных, можно утверждать, что на одном комплекте оснастки и оборудования максимальное количество изделий в месяц составит $62 \% \times N_{\phi}$.

Таким образом, после завершения формования 100 заготовок примерно 5 оказываются забракованными сразу из-за обнаружения критических дефектов. И на операцию обжига, соответственно, передаются уже примерно 95 заготовок ($95 \% \times N_{\phi}$). После обжига бракуется около 14 заготовок и дальше на механическую обработку передается примерно 81 заготовка ($81 \% \times N_{\phi}$).

*² Теория ограничений систем (ТОС) — это философия совершенствования производственной системы путем использования набора инструментов, правил, методик решения проблем. Создана израильским физиком Элиаху Голдраттом.

Существующая методика расчета $K_{\text{зап}}$

| Показатель | Операция | | | | Общий $K_{\text{зап}}$ |
|-----------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | формование | обжиг | механическая обработка | сборка | |
| $K_{\text{зап}}$ | 1,05 | 1,17 | 1,28 | 1,03 | 1,62 |
| Количество годных заготовок | $95 \% \times N_{\phi}$ | $81 \% \times N_{\phi}$ | $63 \% \times N_{\phi}$ | $62 \% \times N_{\phi}$ | $62 \% \times N_{\phi}$ |

При механической обработке выявляется еще примерно 18 бракованных заготовок и на участок сборки передается примерно 63 заготовки ($63\% \times N_{\Phi}$) с наименьшим $K_{\text{зап}}$ (1,03); на выходе получается примерно 62 готовых изделия ($62\% \times N_{\Phi}$).

В ситуации, когда точно неизвестно, сколько готовых изделий получится на выходе, а цикл производства длителен, существенно затрудняется планирование, что стимулирует перепроизводство. Это приводит к росту необходимых площадей для хранения заготовок на промежуточных операциях, росту трудозатрат на перемещение заготовок, дестабилизирует производственный процесс, осложняет борьбу с браком и т. д. Таким образом, снижение $K_{\text{зап}}$ позволяет достичь ряда задач: уменьшить трудозатраты, расходы на хранение и перемещение, упростить выявление и устранение причин образования дефектов, ускорить производственный цикл (повысить производительность), уменьшить количество отходов и снизить расходы общества, связанные с дефектной продукцией. Снижение общего $K_{\text{зап}}$ только на 0,1 дает огромный позитивный экономический эффект в сотни миллионов рублей в год. При этом необходимо учитывать, что приведенные данные рассчитаны, исходя из максимальной загрузки оборудования, работающего практически без перерыва, что, в свою очередь, приводит к необходимости существенно увеличения количества персонала, занятого не только для работы непосредственно на оборудовании, но и на его обслуживание. Опираясь на полученные данные, можно рассчитать пропускную способность производства, а также сколько и какого оборудования нужно дополнительно купить, установить, наладить и запустить. Следует учитывать, что все это оборудование имеет разную стоимость, занимает разную площадь и требует разного количества персонала для обслуживания. Кроме того, у разных видов оборудования могут значительно различаться затраты времени для закупки и запуска.

Необходимого увеличения производительности часто достигали экстенсивным путем. Покупали новые станки и оснастку, изменяли графики работ и нанимали новых работников, высвобождали ранее нерационально используемые площади. Но производственные площади конечны, а строительство нового корпуса — крайне длительный и дорогой способ увеличения полезной площади, который сложно реализуем из-за ограничения площади территории самого предприятия. Более многообещающим является интенсивный путь повышения производительности за счет ее увеличения в рамках существующих производственных мощностей и уже нанятых рабочих. Наиболее перспективным направлением признано уменьшение количества технологических потерь (брака), так как это один из самых быстрых и дешевых способов повышения

производительности в условиях мелкосерийного выпуска изделий, к которым предъявляют особо жесткие требования, и очень сложно обеспечить высокую стабильность процесса из-за широкой номенклатуры постоянно меняющихся изделий.

При «бережливом производстве» его анализ принято начинать с конца, начиная с зоны отгрузки товара клиенту [4]. В данном исследовании эти операции не представляют интереса. Анализ брака и выявление причин его возникновения следует начать с операции сборки, которая предшествует отправке готового изделия на склад; $K_{\text{зап}}$ на этапе сборки у исследуемых изделий составляет 1,03. В работах [5–7] изучены причины возникновения технологических потерь на данном этапе технологической цепочки, устранение которых позволило достаточно надежно стабилизировать технологию и приблизить $K_{\text{зап}}$ практически к 1.

Следующая операция, которая предшествует сборке, — механическая обработка заготовки. Именно на этом участке наибольший $K_{\text{зап}}$ вследствие брака, и, что самое важное, именно данный участок является «узким местом» в производственной цепочке, и его устранение (расшивка) экстенсивным способом требует наибольшего количества средств и полезных площадей. Поэтому на уменьшение количества брака и повышение производительности на участке механической обработки было направлено много внимания и усилий [2], подробно изучены пути и механизмы повышения производительности и уменьшения дефектов. Но даже учет проделанных исследований, внедрение выработанных рекомендаций и приобретение современных станков с ЧПУ не позволили существенно уменьшить $K_{\text{зап}}$ и устранить это «узкое место» в связи с постоянно растущим планом выпуска изделий.

Для анализа сложившейся ситуации были применены инструменты «бережливого производства»: диаграмма Исикавы и диаграмма Парето. Ниже кратко представлены специфика и назначение используемых инструментов «бережливого производства». Диаграмма Исикавы*³ предназначена для определения и структурирования причинно-следственных связей между объектом анализа и влияющими на него факторами, что позволяет правильно направить усилия для решения проблем или достижения определенных целей [8]. Впервые в производстве эта методика стала использоваться в 1952 г. на металлургическом заводе «Кавасаки». Но свое название она получила благодаря Дж. М. Джуран только в 1962 г. после выхода Руководства по управлению качеством [9]. Диаграмма Парето

*³ Исикава Каору — родился в 1915 г. в семье известного промышленника. Считается автором метода «Диаграмма Исикавы». В 1962 г. ввел понятие «кружки качества». В 1981 г. стал членом исполкома ISO [9].

то*⁴ — инструмент, позволяющий распределить усилия для разрешения возникающих проблем и выявить основные причины, с которых нужно начинать действовать. Автор метода Джозеф Джуран*⁵. Он указал, что в большинстве случаев подавляющее число дефектов и связанных с ними потерь возникает из-за относительно небольшого числа причин, проиллюстрировав это с помощью диаграммы, которая получила название диаграммы Парето. Идею принципа Парето Джуран изложил в первом издании своего справочника по качеству в 1951 г. [10].

Перед началом построения диаграмм необходимо определиться с типом дефектов, от которых необходимо избавиться. Согласно действующим на предприятии стандартам различают следующие основные дефекты, обнаруживаемые на этапе механической обработки: *трещины* (рис. 2, *a*) — нарушение сплошности материала, длина и глубина которого существенно превышает ширину; *открытая пора* (раковина) (рис. 2, *b*) — углубление любой формы и размера как на обработанной, так и на необработанной поверхности; *разнотонность* (*разноцветность*) (рис. 2, *c*) — часть поверхности,

отличающаяся по цвету (оттенку) от остальной поверхности изделия; *скол* (рис. 2, *d*) — нарушение поверхности в результате скалывания части материала; *включение* (рис. 2, *e*) — включение, отличающееся от основного материала по химическому составу и структуре; *неравноплотность* — неоднородность структуры и плотности материала по поверхности; *недолив* — не полностью заполненная шликером гипсовая форма, приводящая к несформированной верхней части заготовки.

Анализ данных показал, что трещины и раковины составляют почти 80 % всех дефектов и их минимизация позволит получить наибольший экономический эффект и повысить производительность более чем на 20 %. Для данных дефектов была построена диаграмма Исикавы (рис. 3), позволившая визуализировать и упростить понимание взаимосвязи дефектов заготовок со всеми возможными причинами их образования. Для поиска причин возникновения критических дефектов анализировали: работу персонала; методы выполнения операции; используемые станки, оборудование, инструменты и оснастку, используемые в производстве и контроле материалы и сырье; методики, применяемые для контроля; методы управления; окружающую среду; условия на рабочих местах. Для каждого направления анализа были построены гистограммы, контрольные карты и диаграммы рассеивания. Анализировали контрольные листы, результаты аттестации и паспорта изделий, вплоть до анализа количества больничных листов.

Анализ критериев, связанных с контролем, методами управления и окружающей средой, не выявил каких-либо отклонений и нарушений. Изучение работы персонала не выявило существенного различия в количестве образующихся дефектов,

*⁴ Вильфредо Парето — родился 15 июля 1848 г. в Париже. С 1893 г. и до конца жизни — профессор политической экономии Лозаннского университета в Швейцарии [11].

*⁵ Джозеф Джуран — родился 24 декабря 1904 г. в городе Браила, Румыния [12]. За свои 103 года жизни получил более 30 медалей, почетных званий и наград, среди которых самой ценной является японский орден Sacred Treasure, который был вручен ему в 1981 г. императором Хирохито в знак признания выдающегося вклада в развитие управления качеством [13].

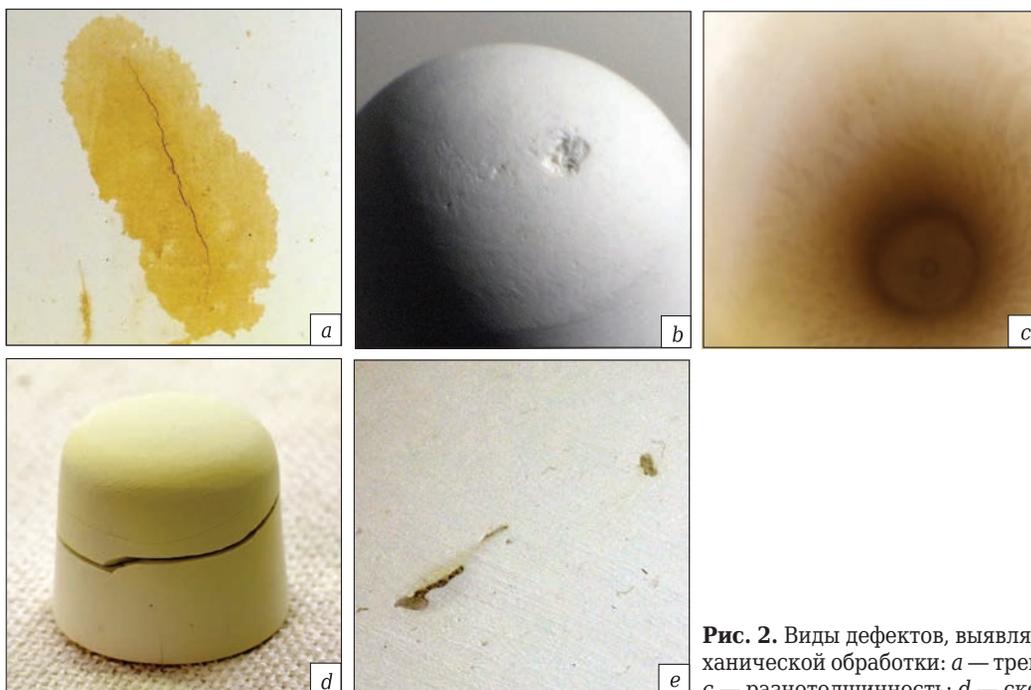


Рис. 2. Виды дефектов, выявляемых на участке механической обработки: *a* — трещина; *b* — раковина; *c* — разнотолщинность; *d* — скол; *e* — включение

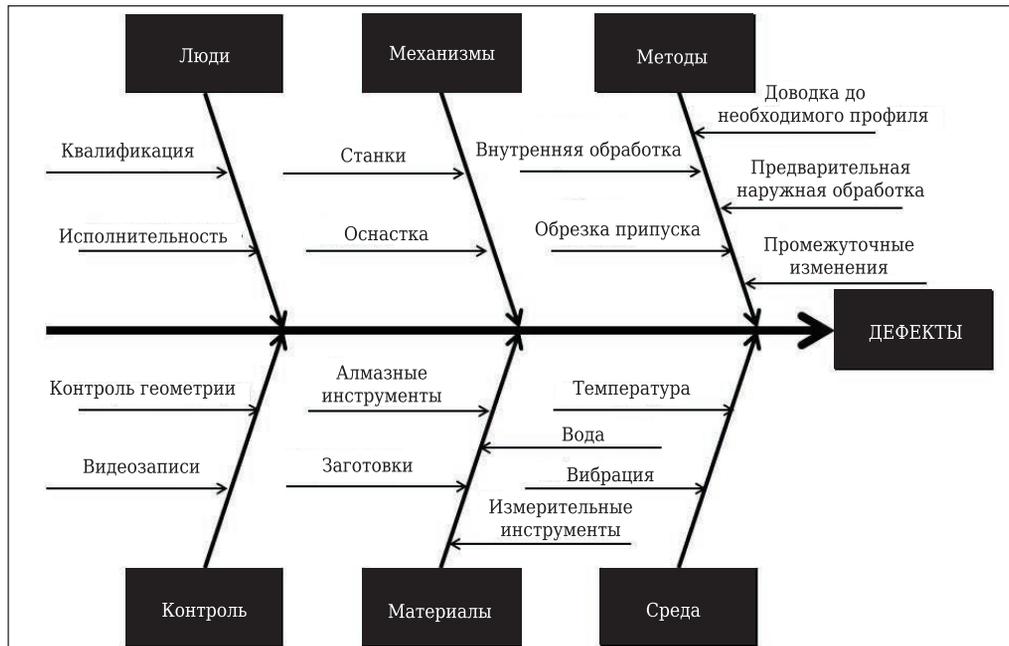


Рис. 3. Диаграмма Исикавы

за исключением нескольких выбросов, связанных с небрежностью работников. Была проведена аттестация и разработана матрица компетенции работников. Результаты работы станков также не показали статистически достоверных различий. Наибольшее количество выявленных проблем было связано с изделиями, поступающими на механическую обработку после обжига. Поры (раковины) и трещины проявлялись в процессе механической обработки. Исследование пор показало, что они возникали еще на этапе формования (отливки) заготовки. Анализ причин возникновения трещин оказался более сложным. Результаты исследования характера разреза трещин показали, что примерно половина из них возникала в процессе или после обжига. Но оставшаяся половина трещин закладывалась на участке формования и могла быть связана с целым рядом причин: частично вследствие напряжений, возникающих при нарушении равномерности набора массы из-за некачественного гипса; из-за некачественной оснастки, что приводит к формированию заготовок с разнотолщиной; плохой зачистки рабочей поверхности формы. Было выявлено также, что напряжения возникают вследствие ударов при извлечении сердечника из заготовки после ее формования, при извлечении самой заготовки из формы или при перемещении заготовки между операциями. Анализ трещин, возникающих во время обжига, показал, что причиной значительной части дефектов являются нарушения на стадии сушки, когда в печь помещались не до конца высушенные заготовки.

Проведенный анализ и исследования показали, что 95 % брака, выявленного на стадии механической обработки, возникает на предыдущих операциях. Это поставило под сомнение целесо-

образность дальнейшего использования исторически сложившейся методики оценки источников брака (так как она не учитывает возможность того, что предпосылки брака создаются на предыдущих стадиях технологии), а также существующую модель определения $K_{зап}$ на отдельных участках, исходя из принципа «кто обнаружил брак, тот и виноват». При старой модели учета брака пытались совершенствовать и оптимизировать операции механической обработки, что не только не давало существенного увеличения выхода годной продукции, но и дополнительно демотивировало сотрудников и создавало конфликтные ситуации в коллективе. При этом повышение производительности реализовывали экстенсивным способом за счет увеличения парка станков, занимаемых площадей и нанимаемых работников. Новая предлагаемая методика расчета $K_{зап}$ приведена ниже:

| Операция..... | Формование | Обжиг | Механическая обработка | Сборка | |
|-----------------|------------|-------|------------------------|--------|--------------|
| $K_{зап}$ | 1,20 | 1,28 | 1,03 | 1,03 | 1,62 (общий) |

После полного анализа процессов и изменения методики расчета $K_{зап}$ стало очевидно, что для повышения выхода готовой продукции без увеличения парка дорогих и габаритных станков искать причины брака следует на операциях, предшествующих механической обработке. Это обусловлено тем, что технология механической обработки имеет высокую степень автоматизации и хорошо отработана и дальнейшего снижения $K_{зап}$ можно достичь только за счет повышения дисциплины работников и стабилизации работы станочного парка. А с точки зрения оптимизации технологии для снижения дефектов оптимальнее

сконцентрировать внимание на операциях приготовления шликера, формования и обжига.

Успешная реализация этой идеи позволит сэкономить на закупках новых станков, избежать необходимости поиска новых площадей, отказаться от найма новых работников, ускорить цикл производства, уменьшить межоперационные запасы и убрать большую часть негативных последствий вынужденного перепроизводства заготовок на операциях, предшествующих механической обработке. Конкретные меры, принятые технологами для достижения данного состояния производства, являются темой для отдельной статьи.

Методы и инструменты «бережливого производства» позволили найти «узкие места» в технологии и обратить внимание технологов на те ее стадии, которые вносят наиболее значительный вклад в появление брака. Этот подход дал возможность определить дефекты, которые вносят основной вклад в брак при механической обработке, а его предпосылки создаются на предыдущих стадиях технологии. На основании этой информации были сформулированы требования к технологам по выявлению и устранению причин брака. Технологи на основании принципа наследования

структурных элементов выявили, что брак, проявляющийся при механической обработке, закладывается на предыдущих стадиях. Изменение параметров процессов на технологических стадиях, которые ответственны за образование дефектов, привело к увеличению выхода годной продукции и сокращению длительности цикла этих операций.

При традиционном подходе найти причину дефектов механической обработки было сложно. При многостадийной технологии работающие на каждой стадии сотрудники не заинтересованы в выявлении дефектов собственной продукции, которые проявляются на последующих стадиях. Тем более выявлять дополнительные (не указанные в регламенте) и часто сложные в определении дефекты. Это дополнительные затраты труда и возможность снижения зарплаты за обнаруженный на их стадии брак. Таким образом, применение принципов «бережливого производства» дает возможность эффективно выявлять наиболее «узкие места» в существующих технологиях керамики и ставить перед технологами конкретные задачи, успешное решение которых позволяет повысить производительность при минимальном увеличении затрат.

(Продолжение следует)

Библиографический список

1. **Пивинский, Ю. Е.** Кварцевая керамика и огнеупоры. В 2 т. Т. I. Теоретические основы и технологические процессы / Ю. Е. Пивинский, Е. И. Суздальцев ; под ред. Ю. Е. Пивинского. — М. : Теплоэнергетик, 2008. — 672 с.
2. **Ротер, М.** Учитесь видеть бизнес-процессы : практика построения карт потоков создания ценности / М. Ротер, Дж. Шук. — М. : Альпина Бизнес Букс, 2008. — 144 с.
- Rother, M.** Learning to see: value stream mapping to add value and eliminate MUDA / M. Rother, J. Shook. — Cambridge : Learn Enterprise Institute, Inc., 1998. — 112 p.
3. Lean или не Lean, вот в чем вопрос? Бережливое производство или «сосед по даче напевал»? [Электронный ресурс] — Режим доступа: <http://www.leaninfo.ru/2015/12/28/lean-ili-ne-lean-vot-v-chem-vopros-berezhlivoe-proizvodstvo-ili/>. Свободный. — Загл. с экрана (23.08.2017).
4. **Суздальцев, Е. И.** Влияние площади склейки на прочность клеевого соединения при сдвиге / Е. И. Суздальцев, Е. В. Миронова // Новые огнеупоры. — 2014. — № 4. — С. 44–46.
- Suzdaltsev, E. I.** Influence of the size of a patch on the shear strength of an adhesive joint / E. I. Suzdaltsev, E. V. Mironova // Refractories and Industrial Ceramics. — 2014. — Vol. 55, № 2. — P. 148–150.
5. **Суздальцев, Е. И.** Влияние толщины клеевого шва и шероховатости металлической подложки на прочностные свойства клеевого соединения металл – керамика / Е. И. Суздальцев, Е. В. Миронова, П. Ю. Якушкин [и др.] // Все материалы. Энциклопедический справочник. — 2013. — № 8. — С. 50–58.
6. **Суздальцев, Е. И.** Влияние технологических факторов на качество соединения керамики и металла герметиками виксинт U-2-28(НТ) и виксинт U-1-18(НТ) / Е. И. Суздальцев, Е. В. Миронова // Новые огнеупоры. — 2013. — № 12. — С. 40–43.
- Suzdaltsev, E. I.** Effect of processing factors on ceramic and metal joint quality with sealants viksint U-2-28(NT)

- and viksint U-1-18 (NT) / E. I. Suzdaltsev, E. V. Mironova // Refractories and Industrial Ceramics. — 2014. — Vol. 54, № 6. — P. 502–505.
7. Стандарт ОАО «РЖД» «Методы и инструменты улучшений. Диаграмма Исикавы»: СТО 1.05.515.3–2009. — Введ. 01–07–2009. — Москва, 2009. — 18 с. [Электронный ресурс] — Режим доступа: <http://oac.rgotups.ru/misc/files/40.45.10.pdf>. Свободный. — Загл. с экрана (23.08.2017).
8. **Исикава, К.** Японские методы управления качеством / К. Исикава. — М. : Экономика, 1988. — 199 с.
- Ishikawa, K.** What is total quality control? The Japanese way / K. Ishikawa. — New York : Prentice Hall, 1985. — 215 p.
9. The Non-Pareto Principle ; Mea Culpa. Juran [Электронный ресурс] J.М.б.м.: Selected Papers, — 1975.— 3 p. — Режим доступа: <https://www.projectsmart.co.uk/docs/the-non-pareto-principle.pdf> свободный. — Загл. с экрана (21.08.2017).
10. **Блауг, М.** 100 великих экономистов до Кейнса / М. Блауг. — СПб. : Экономическая школа, 2005. — 352 с.
- Blaug, M.** Great economists before keynes: an introduction to the lives and work of one hundred great economists of the past / M. Blaug. — Brighton (Sussex) : Wheatsheaf books, 1986. — 286 p.
11. **Соколова, О. Ф.** Гуру качества: методические указания для практических (семинарских) занятий по дисциплине «Управление качеством» для студентов направления 080200.62 «Менеджмент» всех форм обучения : монография / О. Ф. Соколова. — Ульяновск : УлГТУ, 2013. — 51 с. [Электронный ресурс] — Режим доступа: <http://venec.ulstu.ru/lib/disk/2013/120.pdf>. Свободный. — Загл. с экрана (23.08.2017).
12. **Juran, J. M.** Godfrey. Juran's Quality Handbook ; 5th edition / J. M. Juran, A. Blanton. — New York : McGraw-Hill Professional, 2000. — 1730 p. ■

Получено 28.08.17

© Д. В. Харитонов, А. В. Беляков, Д. А. Анашкин, 2017 г.

Д. т. н. Ю. Е. Пивинский¹ (✉), д. г.-м. н. В. А. Перепелицын², П. В. Дякин³,
А. Ю. Колобов⁴, Д. С. Прохоренков⁵

¹ ООО НВФ «Керамбет-Огнеупор», Санкт-Петербург, Россия

² ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет», г. Екатеринбург, Россия

³ ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», Санкт-Петербург, Россия

⁴ ОАО «Динур», г. Первоуральск, Россия

⁵ ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет имени В. Г. Шухова», г. Белгород, Россия

УДК 666.762.11:691.5].004.12

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ФОРМОВАННЫХ И НЕФОРМОВАННЫХ ОГНЕУПОРОВ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫХ ВКВС. Часть 13. Влияние температуры обжига на фазовый состав, структуру и некоторые свойства материалов на основе ВКВС композиционного состава (боксит, электрокорунд, кварцевое стекло)*

Изучено влияние температуры обжига в интервале 800–1640 °С на изменение фазового состава, структуры и некоторых свойств образцов материала, полученного на основе ВКВС композиционного состава. Дилатометрическим методом при скорости неизотермического нагрева 300 °С/ч установлены четыре интервала температур, соответствующих обычно тепловому расширению (до 800 °С), спеканию, сопровождаемому усадкой (800–1150 °С), муллитизации, сопровождаемой ростом (1150–1400 °С), и спеканию замуллитизированного материала (1400–1500 °С). С применением комплекса методов исследований (РФА, дилатометрического анализа, оптической и электронной микроскопии) охарактеризованы фазовый состав и структура материалов в отмеченных интервалах температур обжига. После обжига при 1400–1640 °С материал содержал муллит 38–42 %, корунд 50–55 %, стеклофаза и соединения титана — остальное.

Ключевые слова: боксит китайский, плавный электрокорунд, кварцевое стекло, плавный кварц, муллит, кристобалит, корунд, тиацит, мокрое измельчение, ВКВС, спекание, муллитизация.

В настоящей статье поставлена задача изучения фазового состава, структуры и некоторых свойств материала образцов на основе ВКВС указанного композиционного состава после их обжига в интервале 900–1640 °С. При этом приведены и сопоставлены данные исследований фазового состава методами РФА, оптической и электронной микроскопии. Кроме того, проведены дилатометрические исследова-

ния, а также установлены показатели истинной плотности образцов. Сопоставление результатов каждого из указанных методов позволило определить фазовый состав материалов, обожженных при различных температурах.

СПЕКАНИЕ И МУЛЛИТИЗАЦИЯ В РЕЖИМЕ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОГО НАГРЕВА

В предшествующих статьях [1–5] настоящей серии было показано, что эффективным методом изучения процессов спекания и вторичного муллитобразования образцов на основе высокоглиноземистых ВКВС является определение изменений линейных размеров образцов в процессе их неизотермического нагрева при помощи высокотемпературного дилатометра системы Netzsch Dil 402 (Германия). При этом во всем интервале температур (до 1500 °С) скорость нагрева была постоянной и составляла 5 °С/мин, или 300 °С/ч.

* Продолжение. Части 1–3 статьи опубликованы в журнале «Новые огнеупоры» № 8, 10, 12 за 2015 г., части 4–8 — в № 2, 4, 6, 10 и 12 за 2016 г., части 9–12 — в № 2, 4, 8 и 10 за 2017 г.



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

На рис. 1 показаны зависимости относительного изменения линейных размеров образца на основе ВКВС композиционного состава от температуры в процессе как первичного (а) и вторичного (б) нагрева до 1500 °С (кривые 1), так и последующего охлаждения (кривые 2).

По характеру изменений линейных размеров образца в процессе первичного нагрева до 1500 °С по аналогии с предыдущими исследованиями [1–5] можно выделить четыре области температур. На интервале I до 800 °С отмечается линейное увеличение размеров, определяемое ТКЛР материала. В интервале II от 800 до 1150 °С протекает процесс спекания, сопровождаемый усадкой образца. В интервале III (1150–1400 °С) происходит значительный рост образца, обусловленный муллитизацией материала и уменьшением истинной плотности материала в ее процессе. На заключительном, четвертом этапе повышения температуры (интервал IV) от 1400 до 1500 °С отмечается процесс спекания замуллитизированного материала, сопровождаемый значительной усадкой.

С учетом практически прямолинейной зависимости ТКЛР высокоглиноземистых материалов от температуры усадку и рост в процессе нагрева оценивали [1, 3] с помощью экстраполированной прямой теплового расширения материала после 800 °С. Из разницы между прямой и кривой 1 следует, что при первичном неизо-термическом нагреве образца на рис. 1 до 1000, 1100 и 1150 °С усадка в процессе спекания, про-

текающего в этом интервале температур, составляет 0,2, 0,3 и 0,33 % соответственно. При повышении температуры нагрева до 1250 °С усадка уменьшается до 0,2 %, а при 1300 °С вследствие усиления муллитизации начинает заметно расти (0,12 %). С учетом предшествующей усадки фактический рост составляет 0,45 %. Максимальное значение роста (0,85 %) отмечается при нагреве образца до 1400 °С, а с учетом предшествующей усадки рост составляет 1,18 %. В интервале 1400–1500 °С происходит спекание предварительно замуллитизированного материала, что сопровождается значительной (0,46 %) усадкой. В процессе последующего охлаждения с 1500 до 1400 °С (кривая 2) усадка увеличивается до 0,72 %, что в значительной степени компенсирует предшествующий рост образца. Поэтому итоговый рост образца после охлаждения составляет около 0,3 %.

Можно предположить (см. рис. 1, а), что в процессе неизо-термического нагрева до 1500 °С достигается практически полное образование вторичного муллита [7]. С учетом скорости нагрева 5 °С/мин (или 300 °С/ч) образец пребывает в интервале II (первичное спекание и усадка) около 1 ч, а в интервале III (муллитизация) — около 40 мин. Косвенным доказательством того, что за указанный период в интервале III (см. рис. 1) происходит практически полная муллитизация материала, являются данные о влиянии повторного изотермического нагрева того же образца до 1500 °С на изменение линейных размеров (см. рис. 1, б). При повторном нагреве образца до 1300 °С материал характеризуется прямолинейной зависимостью теплового расширения, что указывает на отсутствие в этом интервале температур как спекания, так и муллитизации, сопровождаемых усадкой и ростом соответственно. Только в интервале 1300–1500 °С происходит значительная усадка, которая дополнительно увеличивается при охлаждении с 1500 до 1400 °С. Данные по усадке охлажденного после повторной термообработки образца, как это следует из разницы кривых 1 и 2 на рис. 1, б, составляет 0,83 %. Общая усадка образца с ее учетом после первичного нагрева (см. рис. 1, а) составляет 1,15 %.

По данным ДТА при 1000 °С (см. рис. 1) ТКЛР одного и того же образца [3, 5] существенно различается в процессе первичного нагрева (0,77 %) и в процессе охлаждения после нагрева до 1500 °С, сопровождаемого муллитизацией (0,68 %). Если для исходного образца, содержащего до 80 % корунда, ТКЛР близок к ТКЛР корунда (0,80 %), то его существенное уменьшение до 0,68 % при охлаждении свидетельствует о значительном содержании в материале муллита, характеризуемого ТКЛР в преимущественном интервале 0,45–0,50 % [3]. В процессе повторно-го нагрева образца (см. кривую 1, рис. 1, б) ТКЛР

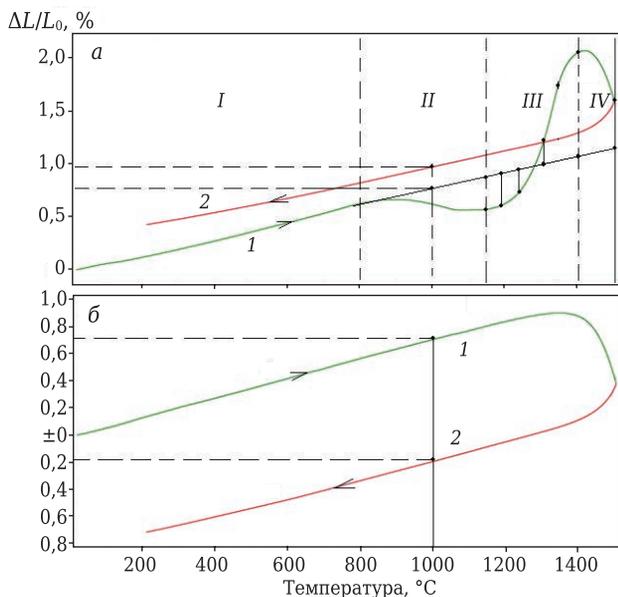


Рис. 1. Зависимость относительного изменения линейных размеров $\Delta L/L_0$ образца на основе ВКВС композиционного состава от температуры первичного (а) и вторичного (б) нагрева в dilatометре при скорости ее повышения 5 °С/мин (1) и последующего произвольного охлаждения (2): I — линейного расширения; II — преобладающей усадки; III — преобладающего роста; IV — спекания и усадки замуллитизированного материала

также соответствует 0,68 %. Это указывает на то, что муллитизация достигается уже в процессе первичного неизотермического нагрева до температуры 1500 °С. Следует отметить, что приведенные показатели ТКЛР образцов замуллитизированного состава (0,68 %) заметно выше аналогичных значений для материалов, изученных в предшествующих работах [1–6]. Это объясняется тем, что в настоящем исследовании содержание Al_2O_3 в исходном составе было заметно выше, а SiO_2 — ниже, чем в предыдущих работах. И поэтому содержание муллита, определяющего показатели теплового расширения, в данном случае существенно ниже, чем в предыдущих работах [1–5].

Исходя из предположения аддитивного характера теплового расширения керамики двухфазного состава (корунд и муллит), на рис. 2 графически охарактеризована взаимосвязь относительного теплового расширения (ТР) материалов при 1000 °С и соотношения фаз. При этом ТР при 1000 °С для корунда составляет 0,8 %, а для муллита, в зависимости от наличия примесей и ряда других факторов ТР преимущественно колеблется в пределах 0,45–0,50 % [3]. Исходя из того, что по данным ДТА (см. рис. 1) ТР составляет 0,68 % то, как это показано пунктирными линиями на рис. 2, содержание муллита в изученном замуллитизированном материале может колебаться в пределах 37–43 %. Эти показатели ТР вполне согласуются с фазовым составом материала, определенным и другими методами.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОБЖИГА НА ИСТИННУЮ ПЛОТНОСТЬ И ПОРОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Известно, что процесс вторичного муллитообразования сопровождается значительным объемным ростом (около 8 %) вследствие того, что истинная плотность $\rho_{ист}$ муллита (около 3,15 г/см³) заметно ниже по сравнению с исходными компонентами [7, 8]. В связи с этим истинная плотность материала, изменяющаяся в зависимости от температуры обжига, является весьма информативной характеристикой его фазового состава. На рис. 3 показано влияние температуры обжига образцов на $\rho_{ист}$, определенную пикнометрическим методом (см. рис. 3, а), кажущуюся плотность $\rho_{каж}$ (см. рис. 3, б) и относительную плотность $\rho_{отн}$ (см. рис. 3, в).

Показатели $\rho_{ист}$ зависят от температуры обжига, определяющей фазовый состав материала. Из рис. 3, а следует, что $\rho_{ист}$ после обжига при 1000 °С составляет 3,51 г/см³ и заметно увеличивается (до 3,55 г/см³) после обжига при 1150 °С. Отмеченное увеличение плотности материала в этом интервале температур обусловлено тем, что одним из составляющих исходных

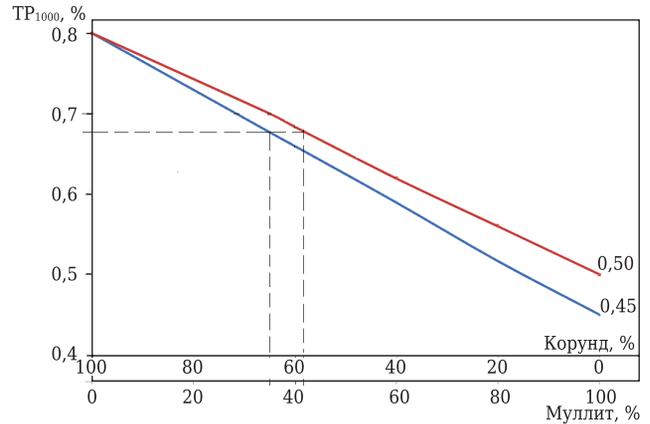


Рис. 2. Влияние содержания в материале корунда и муллита на ТР при 1000 °С. Пунктирными линиями показано ориентировочное содержание муллита и корунда при условии значения ТР = 0,68 % (см. рис. 1)

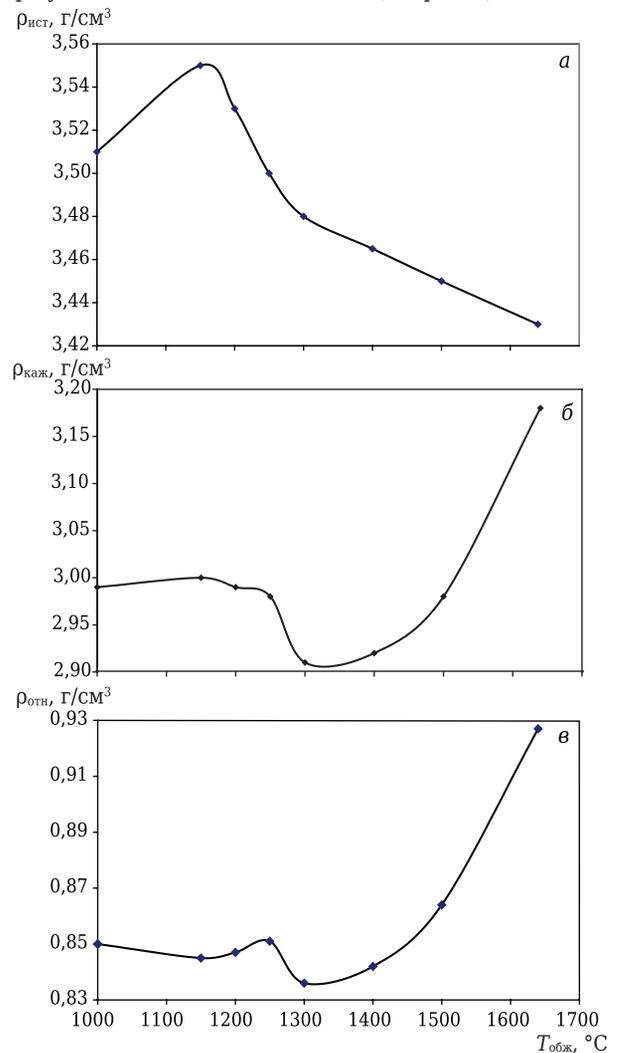


Рис. 3. Влияние температуры обжига $T_{обж}$ на $\rho_{ист}$ (а), $\rho_{каж}$ (б) и $\rho_{отн}$ (в) образцов на основе ВКВС композиционного состава

компонентов композиционного материала является высокодисперсный плавленный кварц, который при температурах обжига выше 1000 °С из-

за большого количества примесей, ускоряющих кристаллизацию аморфного SiO_2 (Na_2O , K_2O , CaO , Fe_2O_3), приводит практически к полной кристобалитизации плавленного кварца [9, 10]. Процесс кристобалитизации сопровождается увеличением плотности кремнеземистого стекла с 2,20 до 2,32 г/см³ с соответствующим увеличением объема (около 5,5 %). Объемная доля ВДКС в материале составляет около 15 %. Этот фазовый переход SiO_2 обуславливает рост $\rho_{\text{ист}}$ в этом интервале температур.

Увеличение температуры обжига до 1200, 1250, 1300 и 1400 °C сопровождается понижением $\rho_{\text{ист}}$ до 3,53, 3,50, 3,48 и 3,46 г/см³ соответственно. В этом интервале температур уже в значительной степени проявляется эффект муллитизации материала, что и определяет

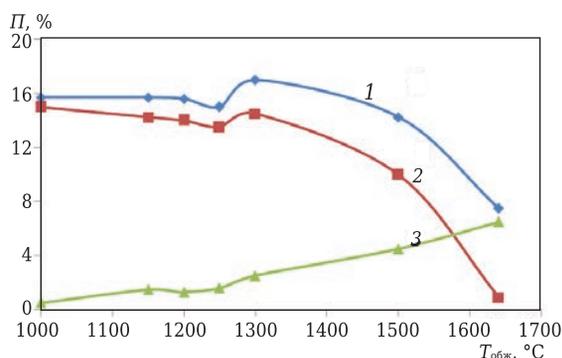
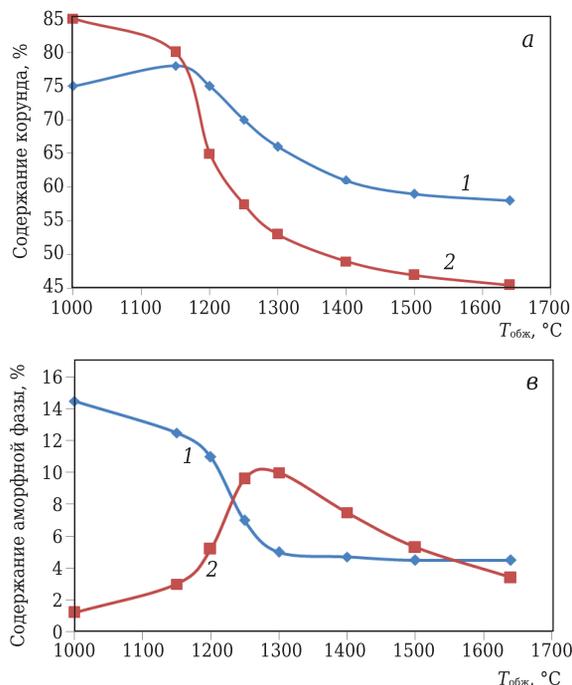


Рис. 4. Зависимость показателей общей (1), открытой (2) и закрытой (3) пористости образцов на основе ВКВС композиционного состава от температуры их обжига



снижение $\rho_{\text{ист}}$. После обжига образцов при 1500 и 1640 °C значения $\rho_{\text{ист}}$ понижаются до 3,45 и 3,43 г/см³ соответственно.

Из сопоставления данных по $\rho_{\text{каж}}$ и $\rho_{\text{ист}}$ обожженных образцов, а также показателей их открытой пористости $P_{\text{отк}}$ впервые в данной серии исследований [1–8, 11, 12] стало возможным определить относительную плотность $\rho_{\text{отн}}$ (рис. 3, в), а соответственно, и влияние температуры на истинную $P_{\text{ист}}$, открытую $P_{\text{отк}}$ и закрытую пористости $P_{\text{з}}$ образцов. На рис. 4 показано влияние температуры обжига на показатели пористости образцов.

Из рис. 4 следует, что между кривыми 1 и 2 рис. 3, соответствующими $P_{\text{ист}}$ и $P_{\text{отк}}$, наблюдается постепенно увеличивающаяся разница по мере повышения $T_{\text{обж}}$. Эта разница соответствует показателю $P_{\text{з}}$. Если до 1200 °C она не превышает 1,5 %, то после 1500 и 1640 °C повышается до 4,5 и 7,0 % соответственно.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОБЖИГА НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СТРУКТУРУ

Детальные исследования влияния температуры обжига образцов на их фазовый состав и структуру материала выполнены методом РФА, а также оптической и электронной микроскопии (рис. 5).

Из приведенных данных следует, что резкое изменение содержания корунда и муллита по указанным методам анализа наблюдается в интервале 1150–1500 °C, что обусловлено процес-

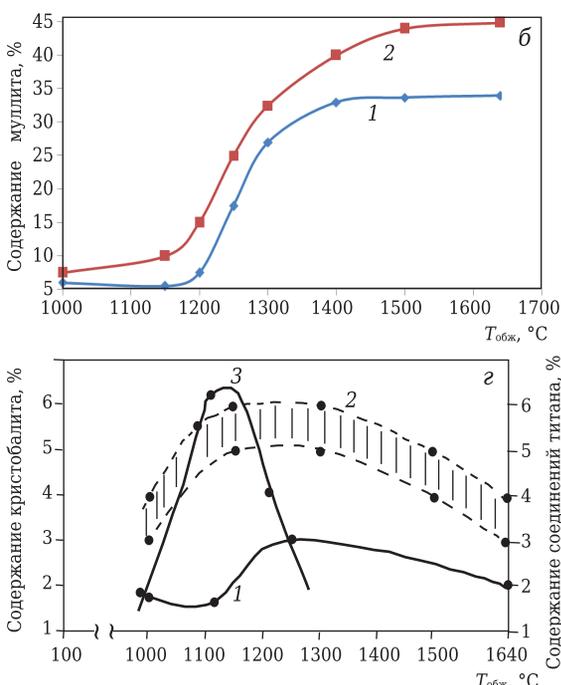


Рис. 5. Влияние температуры обжига с выдержкой 1 ч в области температур 1000–1500 °C и 2 ч при 1640 °C на содержание в фазовом составе образцов в соответствии с данными РФА (кривые 1) и оптического микроскопического анализа (кривые 2): а — корунда; б — муллита; в — аморфной фазы; г — соединений титана (кривая 1) и область значений соединений титана (кривая 2) по данным микроскопических исследований и кристобалита (кривая 3) по данным РФА

сом муллитизации. Между тем из приведенных на рис. 5, а, б данных следует, что между кривыми 1 и 2 отмечается существенная разница показателей содержания основных фаз материала. Так, в интервале 1500–1640 °С показатели содержания корунда по данным РФА (кривая 1) примерно на 15 % ниже, чем по микроскопическим исследованиям (кривая 2). Примерно 10 %-ная разница отмечается и по содержанию муллита, которое в интервале температур, соответствующем состоянию замуллитизированного материала (выше 1500 °С), находится в пределах от 34 % (кривая 1) до 45 % (кривая 2).

Содержание аморфной фазы (стеклофаза + высокодисперсные частицы кварцевого стекла) по данным РФА в области низких температур обжига составляет 14,5–12,5 %, что соответствует данным об объеме содержащейся в формовочной системе ВДКС и ее химическом составе (см. рис. 5, в). Резкое уменьшение содержания аморфной фазы при этом наблюдается при повышении температуры обжига до 1200–1300 °С. Это связано с преимущественной кристобалитизацией частиц ВДКС. Из рис. 5, г следует, что содержание кристобалита после обжига при 1000 °С составляет только 2 % (начальная стадия кристобалитизации), а при повышении $T_{обж}$ до 1100 и 1150 °С его содержание увеличивается до 6,5 %. Существенное уменьшение содержания кристобалита до 3 и 4 % после обжига при 1250 и 1200 °С указывает на то, что в этом интервале температур уже в значительной мере проявляется эффект муллитизации с участием SiO_2 в форме кристобалита. По данным микроскопического анализа максимальное содержание аморфной фазы (около 10 %) характерно для интервала 1250–1300 °С. При повышении температуры до 1500–1640 °С содержание аморфной фазы, представленной стеклофазой, находится в пределах 3,5–5,0 % (см. рис. 5, г, кривые 1 и 2).

Следует отметить, что значительное влияние на спекание и микроструктуру материала оказывают содержащиеся в боксите и корунде соединения титана в виде титалита $Al_2O_3-TiO_2$, рутила TiO_2 и гематита Fe_2O_3 (в боксите), а также TiO_2 , Ti_2O_5 , Ti_3O_5 (в титанистом корунде). С помощью микроскопа установлено, что в образцах после обжига при 1000 и 1150 °С отмечаются процессы окисления низших оксидов титана как в виде самостоятельных соединений, так и в виде твердого раствора в корунде. Образующиеся оксиды находятся в активной форме (эффект Хедвала) и в значительной степени входят в состав жидкой фазы, интенсифицирующей спекание и формирование структуры материала. Образовавшийся TiO_2 реагирует с высокодисперсными частицами корунда, и при этом синтезируется вторичный титалит: $Al_2O_3 + TiO_2 \rightarrow Al_2TiO_5$. Из рис. 5, г (кривые 1, 2) следует, что по данным РФА содержание соединений титана

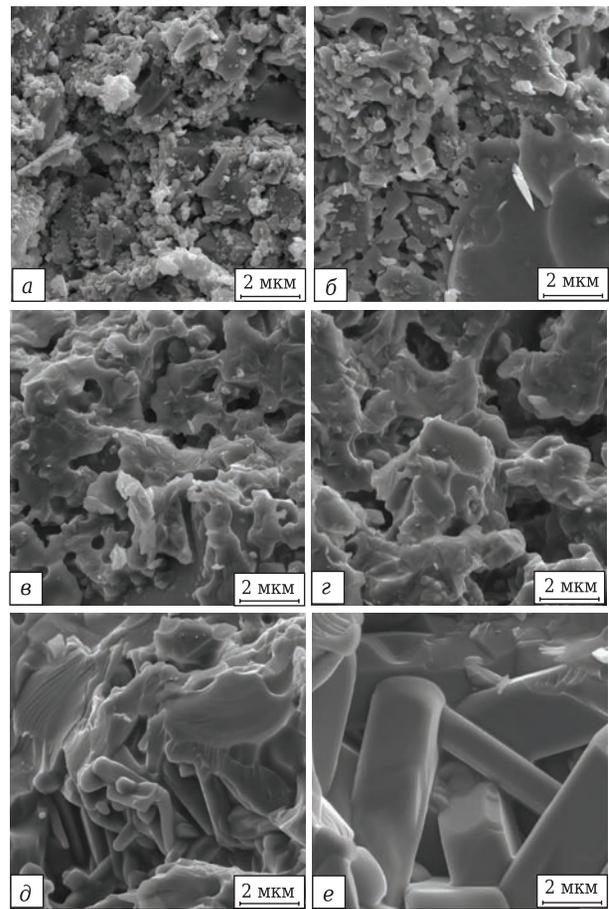


Рис. 6. Структура сколов образцов на основе ВКВС композиционного состава после обжига при температурах, °С: а — 900; б — 1000; в — 1150; г — 1250; д — 1400; е — 1640

не превышает 3 %, а согласно данным микроскопии в интервале 1150–1300 °С достигает 5–6 % и понижается до 3–4 % при максимальной температуре обжига.

Исследования структуры образцов, обожженных при различных температурах, после испытания их на предел прочности при изгибе $\sigma_{изг}$ проведены в центре высоких технологий БГТУ им. В. Г. Шухова при помощи сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения «Tescan Mira 3» (Чехия). На рис. 6 показаны структуры сколов образцов, обожженных в интервале температур 900–1640 °С, увеличение на всех снимках было $\times 5000$.

Из рис. 6, а следует, что на начальной стадии спекания и упрочнения материала отмечается припекание высокодисперсных частиц плавящего кварца (ВДКС) к более крупным зернам корунда или боксита, что сопровождается ростом $\sigma_{изг}$ до 40 МПа [6]. При повышении температуры обжига до 1000 °С (рис. 6, б) происходит существенное упрочнение структуры за счет образования примесного эквивалентного расплава в системе $R_2O-RO-Al_2O_3-SiO_2$ ($T_{энт} \approx 900-950$ °С), $\sigma_{изг}$ при этом повышается до 80 МПа [6]. Содер-

жание жидкой фазы при 1000 °С составляло ~10 %. При этой температуре отмечается начальная стадия синтеза вторичного муллита (наномуллита) с размером частиц 100–300 нм, которые эпитаксически нарастают на поверхности кристаллов первичного муллита, как на затравках кристаллизации. Следует отметить, что в процессе неизотермического нагрева в ходе ДТА образование вторичного муллита при этой температуре не зафиксировано. При повышении температуры обжига до 1150 °С (см. рис. 6, в) фиксируются тонкопленочные агрегатные сростки вторичного муллита с зернами корунда, что сопровождается образованием пористой микроструктуры (см. рис. 6, в, темное — поры, светлое — минералы). Следует отметить, что при 1150 °С усадка образцов составляет 0,33 %, а $\sigma_{изг}$ 130 МПа [6]. Из рис. 6, г следует, что для образца, обожженного при 1250 °С, характерен интенсивный синтез муллита и его срастание с зернами корунда в единый кристаллический агрегат. Этой температуре обжига соответствует некоторое понижение показателя усадки по сравнению с усадкой при 1150 °С (с 0,33 до 0,22 %), что указывает на повышение интенсивности образования муллита, сопровождаемое ростом образца. При этой температуре обжига достигается максимальное значение $\sigma_{изг}$ = 147 МПа [6]. Для материала, обожженного при 1400 °С (см. рис. 6, д), характерны завершение процесса синтеза вторичного муллита, при котором рост образца составляет до 1,33 % [6], а также начальная стадия его рекристаллизации с образованием идиоморфных кристаллов муллита — удлиненные кристаллы призматической формы с длиной ребра 5–8 мкм и корунда — зерна произвольной формы.

Для материала с максимальной температурой обжига 1640 °С характерны спекание замуллитизированного материала с усадкой 2,2 % [6], а также его рекристаллизация (старение), что сопровождается ростом кристаллов муллита (по длине) до 30 мкм. Несмотря на то, что при 1640 °С достигается максимальная плотность материала ($\rho_{отн}$ = 0,925, $P_{отк}$ = 0,9 %) [6], $\sigma_{изг}$ снижается до 75 МПа, что обусловлено существенной рекристаллизацией муллита [13–15].

Исследования структуры образцов проведены в ОАО «Динур» с использованием оптического микроскопа «Olympus BX41M-LED» (Япония), позволяющего проводить исследования при увеличении в 1000 раз. Для подготовки шлифов были использованы те же образцы, которые были изучены на электронном микроскопе (рис. 6).

На рис. 7 показана микроструктура изученных образцов, обожженных в интервале 1000–1640 °С. На рис. 8 в качестве визуального подтверждения изменения фазового состава по мере повышения температуры обжига представлены рентгенограммы исходного образца после сушки при 120 °С и обжига при 1150, 1250 и 1640 °С.

Сопоставление рентгенограмм исходного образца после сушки при 120 °С (см. рис. 8, а) и обжига при 1150 °С показало, что находящиеся в составе материала высокодисперсное кварцевое стекло и свободный кремнезем частично преобразовываются в кристобалит, а частично взаимодействуют с Al_2O_3 с образованием вторичного муллита (см. рис. 8, б). Далее при увеличении температуры обжига до 1250 °С (см. рис. 8, в) наблюдается уменьшение образования кристобалита, что предполагает его взаимодействие с Al_2O_3 с образованием вторичного муллита.

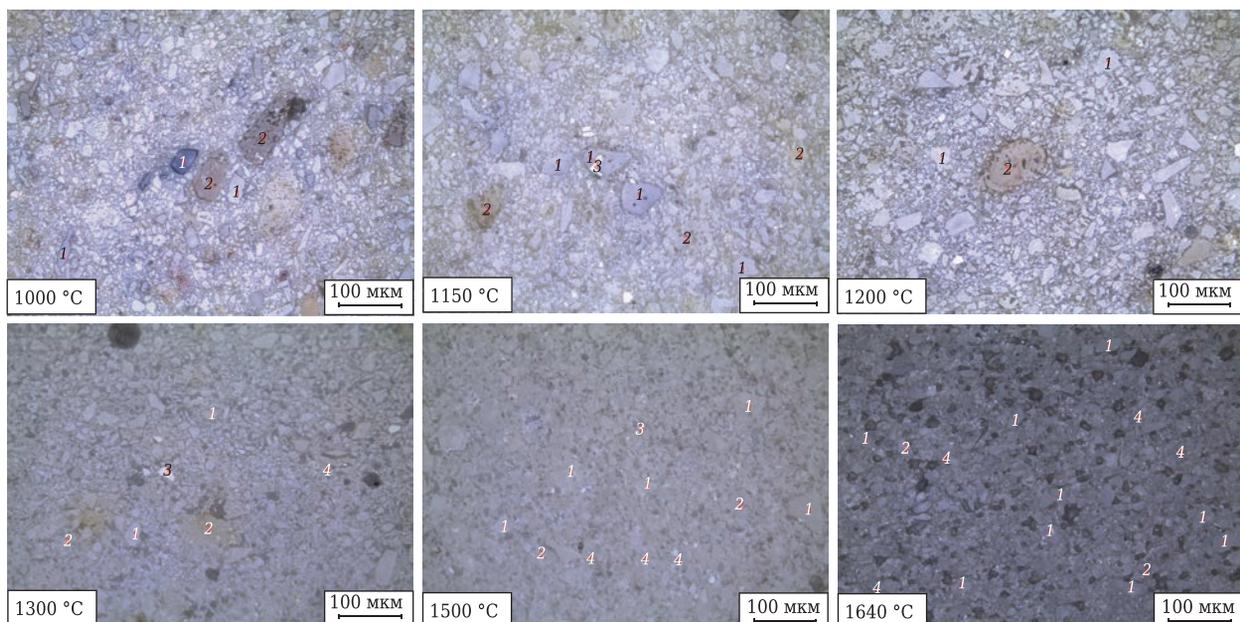


Рис. 7. Микроструктура образцов на основе ВКВС композиционного состава после обжига при разных температурах: 1 — корунд; 2 — остаточный боксит; 3 — соединения титана; 4 — муллит вторичный. ×200

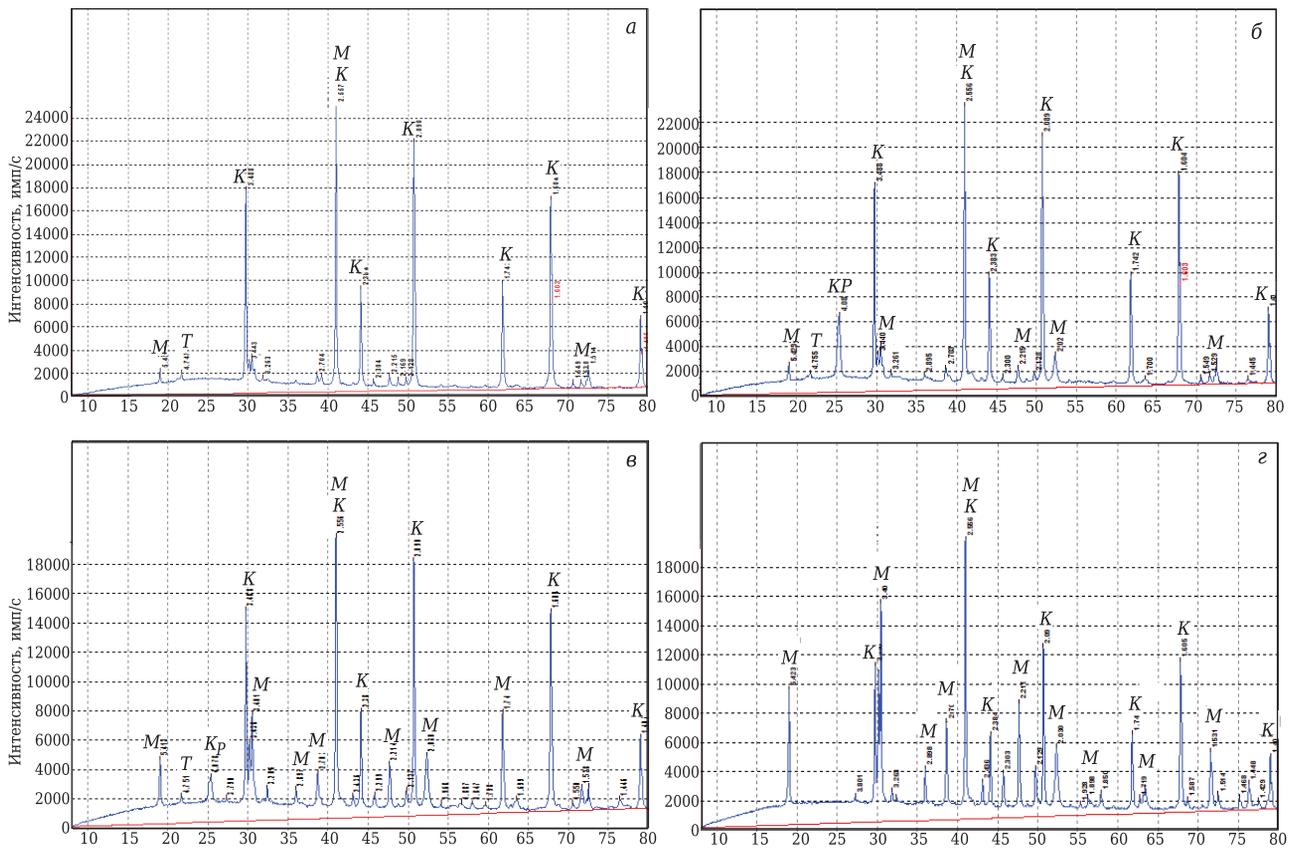


Рис. 8. Рентгенограммы образцов на основе ВКВС композиционного состава после сушки при 120 °С (а) и обжига при температурах, °С: б — 1150; в — 1250; г — 1640; обозначения: К — корунд (Al_2O_3); М — муллит ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$); Т — титалит (Al_2TiO_5); Кр — кристобалит (SiO_2)

Дальнейшее увеличение температуры обжига приводит к увеличению содержания вторичного муллита, и после обжига образца при 1640 °С основными фазами являются корунд и муллит (см. рис. 8, г). На основании анализа рентгенограмм можно сделать вывод, что первоначальный (исходный) фазовый состав материала, представленный в основном корундом (см. рис. 8, а), с повышением температуры обжига «перерождается» в корундомуллитовый (см. рис. 8, г).

С учетом анализа результатов всех проведенных исследований образцов на основе ВКВС композиционного состава (см. рис. 5–8) можно предположить, что формирование плотной и прочной структуры материалов происходит в процессе спекания с одновременным участием твердофазных и жидкофазных процессов [13–15], начинающихся с температуры около 1000 °С. Указанная температура близка к эвтектической в системе $R_2O-RO-R_2O_3-TiO_2-SiO_2$. Эта система образуется за счет примесей, содержащихся в исходном составе (Na_2O , CaO , MgO , Fe_2O_3 , TiO_2). Процесс интенсивного образования вторичного муллита в интервале 1150–1500 °С осуществляется как по твердофазному, так и по жидкофазному механизму [13–15]. При этом все примеси

концентрируются в стеклофазе силикатного состава (система $R_2O-CaO-MgO-Fe_2O_3-SiO_2$).

С учетом того, что в интервале 1500–1640 °С содержание стеклофазы, в которой содержится около 70 % SiO_2 , составляет около 4 % (см. рис. 5, в), можно предположить, что около 3 % SiO_2 не входит в состав муллита. Поэтому можно считать, что основная часть SiO_2 ($14 - 3 = 11$ %) в процессе муллитизации переходит в муллит. С учетом того, что молярное соотношение $Al_2O_3 / SiO_2 = 2,55$, «расход» Al_2O_3 на образование муллита в материале по расчету составляет 39 %, что находится в ранее рассмотренных пределах (см. рис. 2, 5). При исходном содержании Al_2O_3 в исходном составе 81 % конечное содержание «несвязанного» корунда в материале при 1500–1640 °С, по всей видимости, составляет ~50 %, что находится в пределах значений, показанных на рис. 5, а. Остальная доля Al_2O_3 (31 %) переходит в муллит (28 %), титалит и стеклофазу (3 %).

В интервале 1400–1640 °С происходит собирательная рекристаллизация вторичного муллита и коалесценция пор [13, 14]. При этом поры закрытого типа увеличиваются в размерах симбатно температуре обжига. Этот процесс сопро-

вождается существенным ростом P_3 (см. рис. 4, кривая 3). Видно, что при 1300, 1500 и 1640 °C показатели P_3 составляют 2,5, 4,5 и 7,0 % соответственно, а $P_{отк}$ отличается более значительно: 14,5, 10,0, 0,8 % соответственно.

Рекристаллизация муллита сопровождается ростом его кристаллов примерно в 10 раз — от 0,5 мкм до 6 мкм (по длине кристаллов призматической формы). Известно [13–15], что процесс существенной рекристаллизации (термическое старение структуры керамики) сопровождается значительным уменьшением $\sigma_{изг}$. Термическое старение характеризуется изменением структуры и свойств керамики при длительном воздействии высокой температуры. Происходит оно за счет рекристаллизации, а избыточная энергия поверхности кристаллов способствует процессу старения [13, 14]. Известно также, что керамические материалы, полученные на основе высокодисперсных систем, характеризуются быстрым ростом кристаллов и существенным изменением поровой структуры, что вызывает охрупчивание керамики, вызванное резким уменьшением предела допустимой деформации. Это, в свою очередь, сопровождается уменьшением как кратковременной, так и длительной прочности материала [14, с. 214]. Данный эффект в различной степени касается практически всех материалов, изученных в настоящей серии публикаций [1–6]. В данном случае отмеченная особенность выражена наиболее существенно. Так, несмотря на то, что показатель общей пористости после обжига при 1250 и 1640 °C составляет 15 и 7,5 % (см. рис. 4, кривая 1), значения $\sigma_{изг}$ образцов при тех же режимах обжига составляют 150 и 75 МПа со-

ответственно [6]. Таким образом, вследствие рекристаллизации, даже несмотря на двукратное уменьшение общей пористости, прочность по показателям $\sigma_{изг}$ уменьшается в 2 раза.

Как это показано в предшествующей статье [6], по отношению к аналогичным показателям предела прочности при сжатии $\sigma_{сж}$ образцов рассматриваемого состава этот эффект не проявляется или проявляется в значительно меньшей степени. Это следует из того, что для образцов после обжига при 1500 и 1640 °C $\sigma_{сж}$ составляет 600 и 750 МПа соответственно, что значительно выше аналогичных значений $\sigma_{сж}$ после обжига при 1200–1300 °C [6]. По всей видимости, это отличие обусловлено тем, что при испытаниях образцов на предел прочности при изгибе действуют растягивающие силы, а при сжатии — сжимающие. В данном случае наблюдается закономерный рост $\sigma_{сж}$ по мере понижения пористости материала [6].

Таким образом, изучено влияние температуры обжига образцов на основе ВКВС композиционного состава (боксит, электрокорунд, ВДКС) на фазовый состав, структуру и некоторые их свойства. Образцы, характеризующиеся исходным содержанием Al_2O_3 81 %, SiO_2 14 % (остальное — примеси TiO_2 , CaO , MgO , Fe_2O_3 и др.), после обжига в интервале 1400–1640 °C характеризуются общим содержанием муллита 38–42 % и корунда 50–55 % (остальное — соединения титана и стеклофаза). В процессе высокотемпературного обжига отмечается рекристаллизация материала, сопровождаемая ростом кристаллов муллита примерно в 10 раз.

(Продолжение следует)

Библиографический список

1. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 3. Влияние температуры обжига на спекание и муллитизацию материалов, полученных на основе ВКВС композиционного состава / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, Л. В. Острыakov // Новые огнеупоры. — 2015. — № 12. — С. 25–33.
2. **Пивинский, Ю. Е.** Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 3. Effect of firing temperature on sintering and mullitization of materials prepared on the basis of composite HCBS / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, L. V. Ostryakov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 56, № 6. — P. 648–655.
3. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 4. Влияние добавок огнеупорной глины на свойства ВКВС композиционного состава, отливок и материалов на их основе / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2016. — № 2. — С. 25–33.
4. **Пивинский, Ю. Е.** Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 4. Effect of refractory clay addition

- on properties of compound composition HCBS, castings and materials based on them / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // Refractories and Industrial Ceramics. — 2016. — Vol. 57, № 1. — P. 70–76.
3. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 5. Влияние температуры обжига на свойства материалов, полученных из композиционных ВКВС с добавкой огнеупорной глины / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, Л. В. Острыakov // Новые огнеупоры. — 2016. — № 4. — С. 25–33.
4. **Пивинский, Ю. Е.** Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 5. Effect of firing temperature on properties of materials prepared from composite HCBS with addition of refractory clay / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, L. V. Ostryakov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2016. — Vol. 57, № 2. — P. 180–184.
4. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 6. О процессе муллитизации и тепловом расширении материалов на основе ВКВС композиционного состава / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, А. Ю. Колобов // Новые огнеупоры. — 2016. — № 6. — С. 31–38.

Pivinskii, Yu. E. Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 6. Mullitization and thermal expansion of materials based on compound composition HCBS / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, A. Yu. Kolobov // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2016. — Vol 57, № 3. — P. 297–303.

5. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 9. Получение и свойства смешанных ВКВС состава: плавленный бокситокорунд, кварцевое стекло, реактивный глинозем. Дилатометрические исследования материалов на их основе / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, А. Ю. Колобов // *Новые огнеупоры*. — 2017. — № 2. — С. 39–45.

Pivinskii, Yu. E. Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 9. Preparation and properties of mixed HCBS composition: fused bauxite-corundum, quartz glass, reactive alumina. Dilatometric study of materials based on them / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, A. Yu. Kolobov // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2017. — Vol. 58, № 1. — P. 103–108.

6. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 12. ВКВС композиционного состава: боксит, электрокорунд, кварцевое стекло и некоторые свойства материалов на их основе / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, Л. В. Остряков // *Новые огнеупоры*. — 2017. — № 10. — С. 15–21.

7. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 7. О спекании и вторичном муллитобразовании материалов на основе ВКВС композиционного состава в процессе неизотермического нагрева и изотермического обжига / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // *Новые огнеупоры*. — 2016. — № 10. — С. 42–51.

Pivinskii, Yu. E. Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 7. Sintering and secondary mullite formation of material based on composite-composition HCBS during thermal heating and isothermal heating / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2016. — Vol. 57, № 5. — P. 536–544.

8. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 10. Влияние температуры обжига на свойства материалов, полученных на основе ВКВС смешанного состава: плавленный бокситокорунд, кварцевое стекло, реактивный глинозем / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, А. М. Гороховский, Л. В. Остряков // *Новые огнеупоры*. — 2017. — № 4. — С. 37–43.

Pivinskii, Yu. E. Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 10. Effect of firing temperature on properties of materials prepared based on mixed composition HCBS from fused bauxite-corundum, quartz glass and reactive

alumina / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, A. M. Gorokhovskii, L. V. Ostryakov // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2017. — Vol. 58, № 2. — P. 227–232.

9. **Пивинский, Ю. Е.** Кварцевая керамика и огнеупоры. Т. I. Теоретические основы и технологические процессы / Ю. Е. Пивинский, Е. И. Суздальцев ; под ред. Ю. Е. Пивинского. — М. : Теплоэнергетик, 2008. — 672 с.

10. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленного кварца. Часть 10. О некоторых свойствах кристобалитсодержащих материалов / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, А. Ю. Колобов // *Новые огнеупоры*. — 2016. — № 5. — С. 27–33.

Pivinskii, Yu. E. Research in the area of preparing materials based on fused quartz HCBS. Part 10. Some properties of cristobalite containing materials / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, A. Yu. Kolobov // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2016. — Vol. 57, № 3. — P. 252–257.

11. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 8. Влияние температуры обжига на свойства материалов, полученных на основе смешанных ВКВС состава: боксит, кварцевое стекло, реактивный глинозем / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // *Новые огнеупоры*. — 2016. — № 12. — С. 26–35.

Pivinskii, Yu. E. Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 8. Effect of firing temperature on properties of materials based on mixed HCBS composition bauxite, quartz glass and reactive alumina / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2017. — Vol. 57, № 6. — P. 637–644.

12. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 11. ВКВС композиционного состава: плавленный корундобоксит, спеченный боксит, кварцевое стекло и некоторые свойства материалов на их основе / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, А. Ю. Колобов // *Новые огнеупоры*. — 2017. — № 8. — P. 57–63.

13. **Андрианов, Н. Т.** Термическое старение керамики / Н. Т. Андрианов, Е. С. Лукин. — М. : Металлургия, 1979. — 100 с.

14. **Андрианов, Н. Т.** Химическая технология керамики / Н. Т. Андрианов, В. Л. Балкевич, А. В. Беляков [и др.] ; под ред. И. Я. Гузмана. — М. : РИФ Стройматериалы, 2012. — 496 с.

15. **Бакунов, В. С.** Оксидная керамика: спекание и ползучесть / В. С. Бакунов, А. В. Беляков, Е. С. Лукин, У. Ш. Шаяхметов. — М. : РХТУ имени Д. И. Менделеева, 2007. — 584 с. ■

Получено 28.02.17

© Ю. Е. Пивинский, В. А. Перепелицын,
П. В. Дякин, А. Ю. Колобов,
Д. С. Прохоренков, 2017 г.

К. т. н. **И. В. Кушнерёв**¹ (✉), д. т. н. **Г. В. Серов**², к. т. н. **С. М. Тихонов**²,
к. т. н. **Д. В. Кузнецов**², к. т. н. **Л. М. Аксельрод**¹

¹ ООО «Группа «Магнезит», Москва, Россия

² ФГАОУ ВО «НИТУ «МИСИС», Москва, Россия

УДК 666.762.32.043.1.017:621.746.329.017]:620.193

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СОСТАВА И КОЛИЧЕСТВА НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ ТРУБНЫХ СТАЛЕЙ

Проведено термодинамическое моделирование образования неметаллических включений в процессе внепечной обработки и затвердевания низколегированной малоуглеродистой стали, предназначенной для применения в коррозионно-активных средах. Установлены закономерности влияния на состав включений добавок легирующих элементов, периклазовой футеровки, кальцийсодержащих материалов и присутствия серы в расплаве. Определены условия снижения количества коррозионно-активных неметаллических включений.

Ключевые слова: термодинамическое моделирование, коррозионно-активные неметаллические включения (КАНВ), внепечная обработка стали, раскисление стали, затвердевание стали.

ВВЕДЕНИЕ

Углеродистые и низколегированные стали, используемые для нефтепромысловых трубопроводов, часто не выдерживают проектных сроков эксплуатации из-за коррозионных разрушений металла. Среди причин, ухудшающих коррозионные свойства стали, отмечают ее химический состав, чистоту по вредным примесям (S, P, H) и неметаллическим включениям, а также микро- и макроструктуру готового металла. Особая роль отведена неметаллическим включениям. Показано [1–6], что основным фактором, определяющим скорость коррозии углеродистых и низколегированных сталей независимо от марки, является присутствие в них коррозионно-активных неметаллических включений (КАНВ). К ним относят неметаллические включения на основе алюминатов кальция ($m\text{CaO}\cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$) и алюмомагнезиальную шпинель (MgAl_2O_4). Широкое использование присадок алюминия и кальция в жидкий металл при современных способах раскисления и внепечной обработки, длительное пребывание жидкой стали в ковшах с периклазовой футеровкой приводят к загрязнению выплавляемой стали КАНВ.

Одним из источников магнийсодержащих включений считается футеровка основного состава сталеразливочных и промежуточных

ковшей. Взаимодействие алюминия, растворенного в металле, с MgO-содержащей футеровкой с образованием на конечной стадии оксидного композита в виде твердого раствора шпинели MgAl_2O_4 может описываться через образование газообразных Mg и Al_2O [1]. Формирование неметаллических включений на основе шпинели в присутствии микролегирующих добавок имеет некоторые особенности.

Цель настоящей работы — термодинамическое моделирование процессов образования и эволюции неметаллических включений при производстве углеродистых и низколегированных сталей трубного сортамента, поиск возможностей модифицирования неметаллических включений.

ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ И ПОРЯДОК ПРОВЕДЕНИЯ РАСЧЕТОВ

Для моделирования был использовано программное обеспечение FactSage™ 7.0, позволяющее рассчитывать термодинамическое равновесие и строить фазовые диаграммы сложных многокомпонентных систем методом минимизации свободной энергии системы [7]. Широкие возможности визуализации позволяют наглядно представлять результаты расчетов и делают удобной их интерпретацию. При проведении расчетов использовали модуль Equilib и базы данных, содержащие сведения о расплавах на основе железа, оксидных и сульфидных растворах, соединениях со структурой шпинели и чистых веществах.



И. В. Кушнерёв
E-mail: ikushnerev@magnezit.com

Исходные данные для расчета

| Объект исследования | Содержание, мас. % | | | | | | | | | | | | | |
|--|--------------------|------|------|------|-------|-------|------|-------|-------|-------|------|------|------|--|
| | C | Si | Mn | Ni | S | P | Cr | V | Ti | Nb | O | Al | Cu | |
| Сталь низколегированная | 0,13 | 0,23 | 0,63 | 0,14 | 0,003 | 0,007 | 0,56 | 0,047 | 0,025 | 0,005 | – | 0,03 | 0,17 | |
| Полупродукт, предварительно раскисленный | 0,13 | 0,23 | 0,63 | – | 0,003 | 0,007 | – | – | – | – | 0,01 | – | – | |

В качестве объекта исследования была выбрана низколегированная трубная сталь, ее химический состав приведен в таблице. При расчетах процесс образования неметаллических включений состоял из нескольких стадий. Вначале полупродукт, выплавленный в кислородном конвертере или дуговой печи, отправляют в сталеразливочный ковш с периклазосодержащей футеровкой и производят предварительное раскисление (см. таблицу), в результате чего формируются первые неметаллические включения. Затем сталеразливочный ковш подают на внепечную обработку стали (окончательное раскисление и легирование), в процессе которой образуются новые включения и трансформируются ранее образованные. Завершающая обработка кальцийсодержащими материалами модифицирует неметаллические включения перед разливкой стали.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

На рис. 1 показано количество жидких и твердых продуктов раскисления в полупродукте в зависимости от концентрации алюминия ([Al]) в металле. Раскисление алюминием полупродукта, содержащего Si и Mn, приводит к формированию неметаллических включений на основе корунда. При [Al] < 0,007 % можно ожидать появления жидких продуктов раскисления. Их количество достигает максимума при [Al] = 0,003 %. При [Al] > 0,007 % начинают преобладать твердые продукты раскисления, количество которых достигает максимума при [Al] = 0,015÷0,020 %. Повышение [Al] до более высоких значений обеспечивает раскисленность расплава с получением в качестве продукта Al₂O₃.

Расчетный состав жидких продуктов раскисления в области их стабильности ([Al] < 0,007 %) показан на рис. 2. До введения Al включения представляют собой раствор на основе FeO, SiO₂ и MnO. По мере увеличения [Al] в системе происходит постепенное обогащение расплава оксидом алюминия. При [Al] < 0,003 % состав твердых продуктов раскисления находится в нестабильном состоянии и представляет собой смесь FeO, MnO и Al₂O₃ с постепенным увеличением доли последнего по мере роста [Al]. При [Al] > 0,007 % в области стабильности твердые неметаллические включения полностью представлены оксидом алюминия.

Из-за длительного контакта стали с футеровкой сталеразливочного ковша в процессе моделирования учитывали возможность их хи-

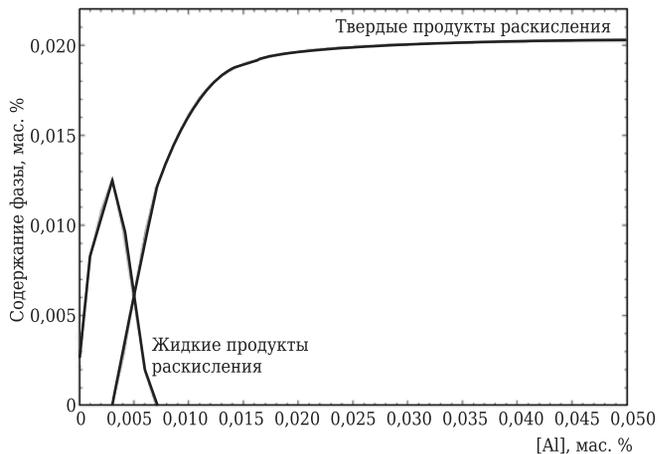


Рис. 1. Содержание жидких и твердых продуктов реакции раскисления в полупродукте в зависимости от [Al] в стали при 1600 °C

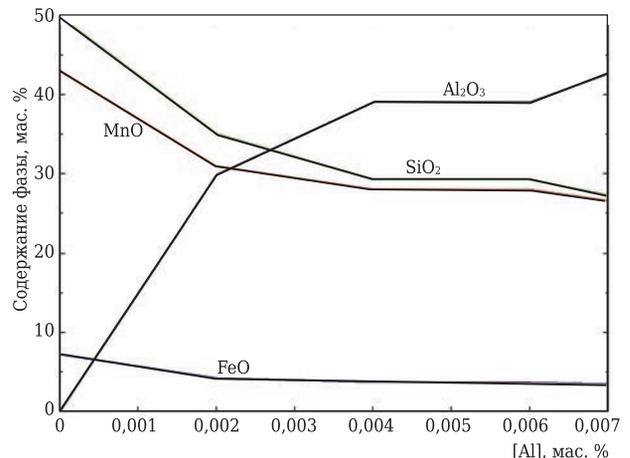


Рис. 2. Изменение состава жидких продуктов раскисления в зависимости от [Al] в стали при 1600 °C

мического взаимодействия. Оценивали взаимодействие с футеровкой на основе периклаза, принимая ее состав как 100 % MgO.

Расчет равновесия в системе с избытком MgO (рис. 3) показывает возможность полной трансформации включений корунда в алюмомагнезиальную шпинель. Максимальное количество включений при расчете прогнозируется при [Al] = 0,015÷0,020 % в металле. Следовательно, периклазовая футеровка сталеплавильного оборудования создает предпосылки появления в расплаве КАНВ на основе алюмомагнезиальной шпинели, существенно снижающих коррозионную стойкость готового проката [6]. Анализ состава шпинели показывает (рис. 4), что с увеличением [Al] до 0,010 мас. % происходит посте-

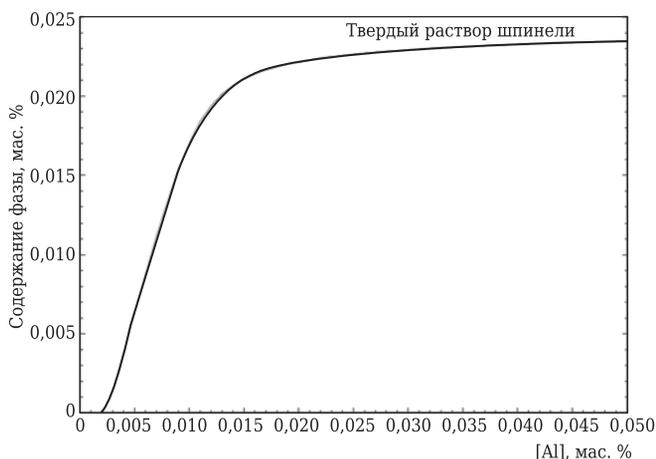


Рис. 3. Результаты взаимодействия Al_2O_3 с MgO футеровки в зависимости от $[Al]$ в стали при $1600\text{ }^\circ C$

пенное замещение ферритов магния $MgFe_2O_4$, характерных для расплава с ультранизким содержанием алюминия, на $MgAl_2O_4$ с различным распределением ионов в структуре*. При $[Al] > 0,010$ мас. % в стали можно ожидать формирование включений полностью на основе алюмомагнезиальной шпинели.

При производстве трубных марок стали используют микролегирующие добавки V , Nb и Ti , влияющие на структурообразование и дисперсионное упрочнение проката. Одновременно эти добавки могут участвовать в образовании неметаллических включений. Моделирование влияния микролегирования на состав продуктов раскисления и взаимодействие с футеровкой проводили с учетом одновременного введения добавок V , Nb и Ti до уровня марочного содержания (см. таблицу). Результаты расчетов показывают (рис. 5), что микролегирование приводит к внедрению в состав неметалличе-

* Расчет в FactSage выполнен в соответствии с моделью распределения энергии компонентов (Compound Energy Formalism [8]).

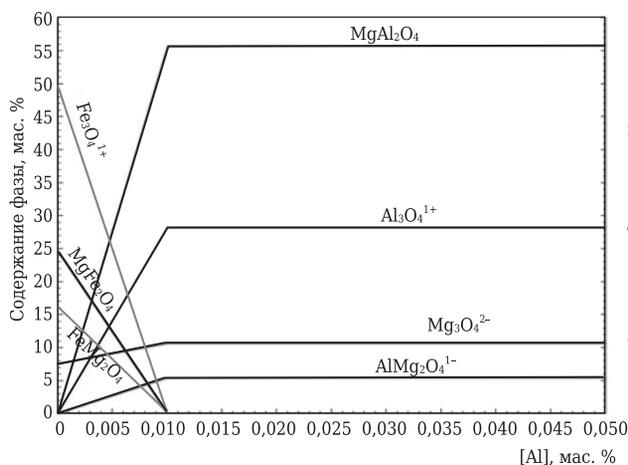


Рис. 4. Изменение состава шпинели в зависимости от $[Al]$ в стали при $1600\text{ }^\circ C$

ских включений на основе шпинели продуктов раскисления, полученных в результате взаимодействия с Ti . При этом следует отметить, что в расчетном составе неметаллической фазы значимые количества V и Nb не были обнаружены, что можно объяснить более высоким сродством Ti к кислороду, чем у двух других. Повышение содержания алюминия ($[Al] > 0,04\text{ }%$) практически не приводит к дальнейшему увеличению доли неметаллических включений. Расчеты показали увеличение доли $MgAl_2O_4$ от 82 до 95 % и снижение содержания $MgTi_2O_4$ от 18 до 5 % в растворе шпинели по мере увеличения $[Al]$ до 0,02 %, после чего наблюдается выход на практически стабильный уровень содержания алюмомагнезиальной шпинели (96–98 %).

Обработка стали кальцийсодержащими материалами в завершение внепечной обработки традиционно направлена на изменение морфологии неметаллических включений для получения жидких продуктов реакций, а также частичную десульфурацию стали. В затвердевшем металле такие включения имеют глобулярную форму, что более благоприятно сказывается на механических свойствах конечной продукции по сравнению с твердыми недеформируемыми или хрупкими включениями, дробящимися в процессе обработки металла давлением. В низколегированной трубной стали недеформируемыми включениями могут быть продукты раскисления алюминием — Al_2O_3 , а также $MgAl_2O_4$. Кроме того, жидкие неметаллические включения лучше укрупняются за счет коалесценции и легче удаляются, чем кластеры твердых частиц Al_2O_3 .

Расчеты модифицирования для различных значений $[Al]$ в стали показывают (рис. 6), что в стали модельного состава при модифицировании кальцием происходит трансформация твердых титаносодержащих алюминатов со структурой шпинели в жидкие включения. Следует отметить, что полная трансформация твердых титаносодержащих шпинелей происходит при достаточно высоком содержании кальция в стали. Так, при $[Al]$ на уровне 0,010 % для получе-

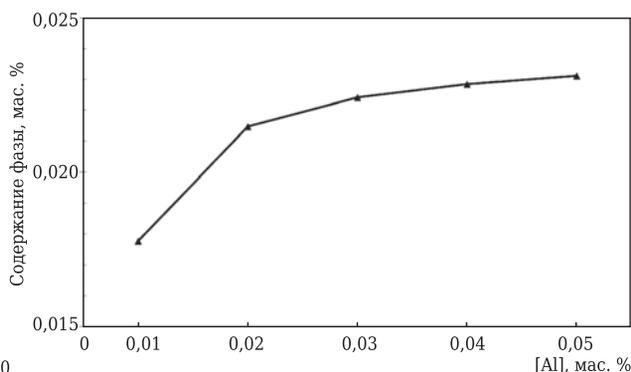


Рис. 5. Изменение количества продукта раскисления после введения легирующих элементов V , Nb и Ti в зависимости от $[Al]$ в стали при $1600\text{ }^\circ C$

ния полностью жидких включений необходимо обеспечить [Ca] на уровне 46 ppm (см. рис. 6, а). При этом увеличение [Al] до 0,05 % приводит к росту расчетного содержания кальция, необходимого для перевода всех твердых включений в жидкие, до 60 ppm (см. рис. 6, б).

Характер изменения состава жидких включений в зависимости от количества кальция при модифицировании показан на рис. 7. Если содержание MgO существенно уменьшается при повышении [Ca] до 50 ppm (с 37 до 23 %), то на количество Al₂O₃ и оксидов титана [Ca] влияет менее значимо. При увеличении [Ca] в металле до 5 ppm изменение состава включений происходит с интенсивным замещением компонентов шпинели на CaO. Дальнейшее увеличение [Ca] приводит к закономерному росту доли CaO в основном за счет замещения MgO.

Известно, что образование неметаллических включений происходит в результате химического связывания сверхравновесного кислорода, а также в процессе затвердевания стали в результате снижения растворимости различных химических элементов в металлическом расплаве. По классификации В. И. Явойского и сотрудников [9], ко второй группе могут быть отнесены так называемые вторичные (формируются при охлаждении до температуры ликвидуса), третичные (кристаллизационные, формирующиеся при охлаждении до температуры затвердевания стали) и четвертичные (послекристаллизационные, формирующиеся при охлаждении до комнатной температуры) неметаллические включения. В этой связи в дополнение к термодинамическому анализу образования и трансформации продуктов раскисления в процессе обработки стали провели моделирование процессов, протекающих при затвердевании стали. При этом рассматривали две группы низколегированной стали с содержанием серы 30 и 3 ppm. Состав стали для моделирования затвердевания, мас. %: С 0,13, Si 0,23, Mn 0,63, Ni 0,14, S 0,0003 или 0,0030, P 0,007, Cr 0,56, V 0,047, Ti 0,025, Nb 0,005, O 0,01, Al 0,03, Cu 0,17. Полученные результаты (рис. 8) показывают закономерное выделение новых твердых неметаллических фаз по мере снижения температуры от 1550 °С до температуры ликвидуса и ниже.

Первоначально происходит увеличение количества включений на основе магнезиальной шпинели. При этом изменение растворимости компонентов расплава, происходящее между линиями ликвидуса и солидуса, приводит к резкому уменьшению количества стабильных жидких включений и росту массы твердых включений, представленных алюмомагнезиальной шпинелью (рис. 9, а) и соединением 3CaO·MgO·2Al₂O₃ (см. рис. 8). Одновременно с этим происходит выделение сульфидов в виде CaS. Жидкие продукты реакции (рис. 9, б) представляют собой раствор на основе CaO и Al₂O₃ достаточно посто-

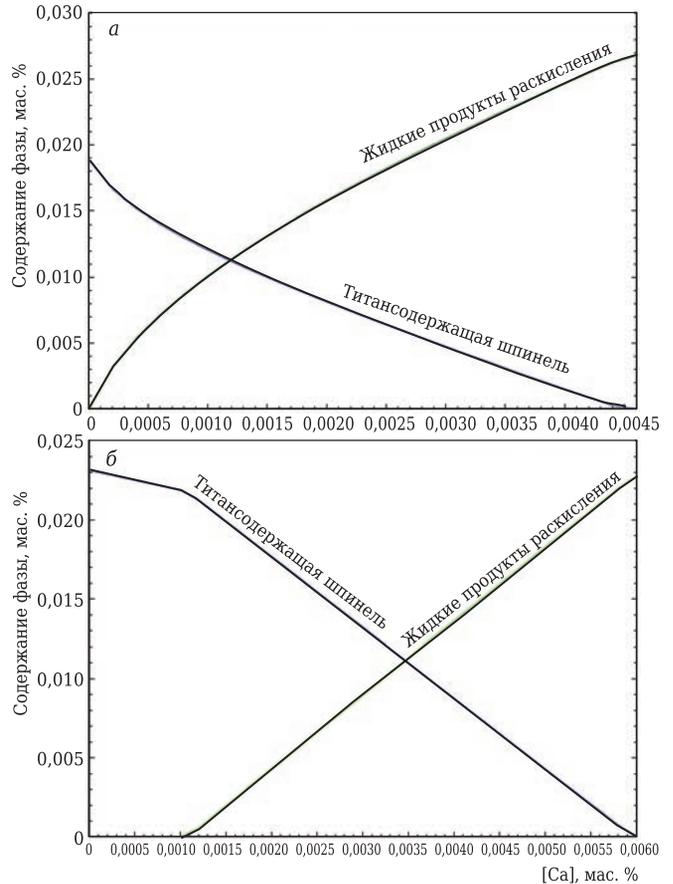


Рис. 6. Результаты модифицирования кальцием продуктов раскисления при [Al] в стали 0,01 % (а) и 0,05 % (б) и температуре 1600 °С

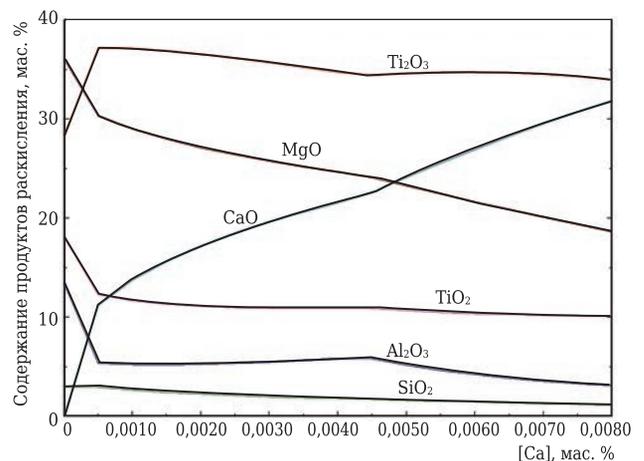


Рис. 7. Изменение состава жидких продуктов раскисления после модифицирования кальцием при [Al] в стали 0,05 % и температуре 1600 °С

янного состава, за исключением интервала затвердевания стали, в котором они резко теряют стабильность с выделением их компонентов в виде твердых соединений: алюмомагнезиальной шпинели и 3CaO·MgO·2Al₂O₃. Отсутствие в продуктах реакции соединений титана связано с особенностями методики проведения расчета затвердевания, в результате чего при заданных

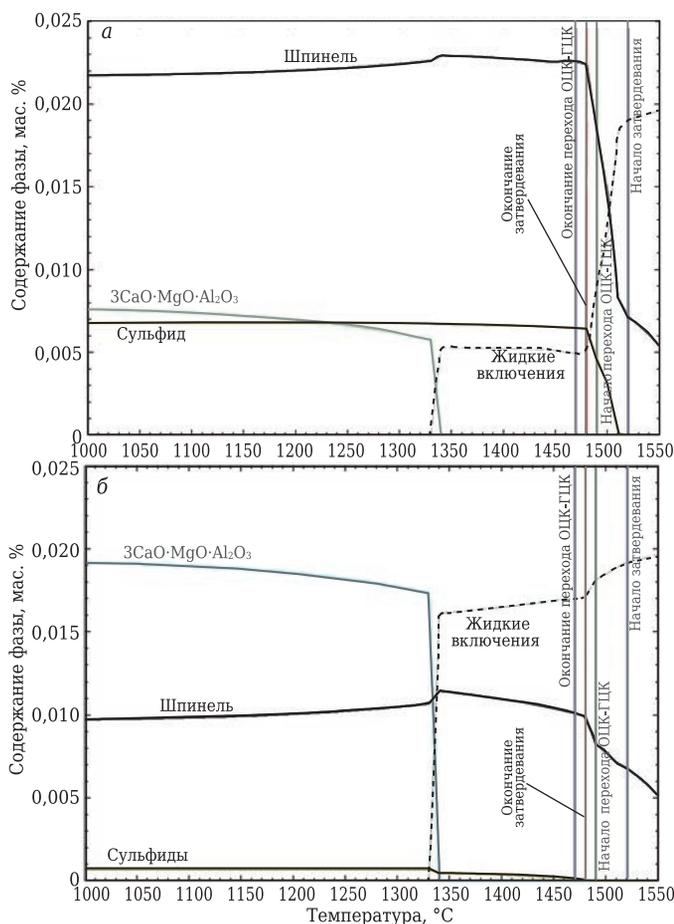


Рис. 8. Продукты реакций в процессе затвердевания стали с 30 ppm S (а) и 3 ppm S (б)

условиях более стабильными оказались соединения с кальцием без оксидов титана.

При рассмотрении полученных результатов обращает на себя внимание почти 7-кратное уменьшение массового содержания сульфида кальция при снижении содержания серы от 30 до 3 ppm до начала обработки кальцийсодержащими материалами (см. рис. 8). Кроме того, низкое содержание серы благодаря присутствию в металлическом расплаве большего количества не вступившего во взаимодействие с серой кальция ведет к количественному преобладанию жидких включений над шпинельными, что должно благоприятно сказываться на их морфологии в затвердевшем металле — получении глобулярных включений.

Результаты термодинамического моделирования образования и трансформации неметаллических включений при производстве низколегированных трубных сталей позволяют заключить:

- присутствие алюминия в жидкой стали существенно влияет на состав и массу образующихся неметаллических включений. Образование твердых продуктов раскисления при 1600 °C и содержания кислорода в стали на уровне 100 ppm начинается уже при [Al] = 0,0030 % и

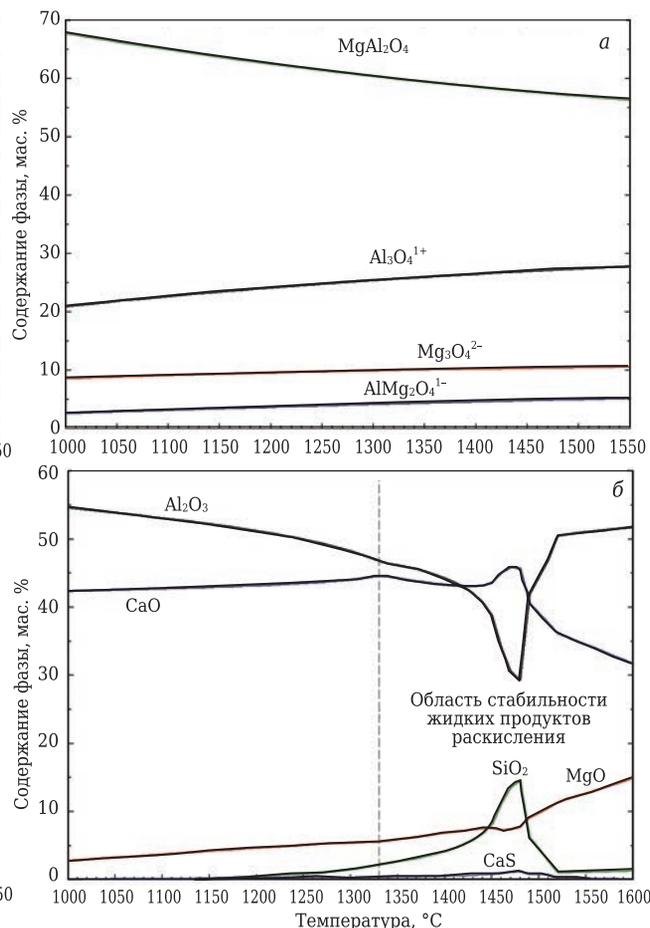


Рис. 9. Изменение состава твердого раствора шпинели (а) и жидких продуктов реакций (б), образующихся в процессе затвердевания стали с 30 ppm S

выходит на максимальные значения при [Al] = 0,015÷0,020 % в расплаве. Основой неметаллических включений является Al_2O_3 ;

- взаимодействие расплава с магниезальной футеровкой сталеразливочного и промежуточного ковшей может приводить к образованию неметаллических включений на основе алюмомагнезальной шпинели;

- определено участие Ti в модифицировании включений алюмомагнезальной шпинели при [Al] не более 0,02 %. Повышение [Al] > 0,02 % приводит к резкому увеличению доли $MgAl_2O_4$ в составе включений и уменьшению доли $MgTi_2O_4$;
- обработка стали кальцийсодержащими материалами на заключительном этапе внепечной обработки позволяет трансформировать твердые шпинельные включения в жидкие при повышенном расходе кальция;

- установлено влияние содержания серы в обрабатываемом металле на химический и фазовый составы включений, образующихся в процессе затвердевания металлического расплава.

Рекомендуется:

- для снижения количества КАНВ производить раскисление стали при пониженном содержании Al ($\leq 0,01$ %);

– при выплавке стали с повышенным содержанием Al применять модифицирование неметаллических включений кальцием для получения максимально большого объема жидких включений и их последующего удаления;

– использовать в шихте на выплавку материалы с пониженным содержанием серы для снижения количества сульфидов кальция и магнезиальной шпинели, формирующихся в процессе затвердевания стали.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Термодинамическое моделирование процесса формирования неметаллических включений

Библиографический список

1. **Зайцев, А. И.** Новые типы неблагоприятных неметаллических включений на основе $MgO-Al_2O_3$ и металлургические факторы, определяющие их содержание в металле. Часть 1 / А. И. Зайцев, И. Г. Родионова, Г. В. Семернин [и др.] // *Металлург.* — 2011. — № 2. — С. 50–55.
2. **Григорович, К. В.** Влияние технологии раскисления трубных сталей на состав и количество неметаллических включений / К. В. Григорович, Т. В. Шibaева, А. М. Арсенкин // *Металлы.* — 2011. — № 5. — С. 164–170.
3. **Родионова, И. Г.** О роли неметаллических включений в ускорении процессов локальной коррозии нефтепромысловых трубопроводов из углеродистых и низколегированных сталей / И. Г. Родионова, О. Н. Бакланова, А. И. Зайцев // *Металлы.* — № 5. — 2004. — С. 13–18.
4. **Пышминцев, И. Ю.** Влияние неметаллических включений на стойкость нефтепромысловых трубопроводов к локальной коррозии / И. Ю. Пышминцев, И. В. Костицына, Д. А. Мананников [и др.] // *Черная металлургия.* — 2010. — № 1. — С. 55–60.
5. **Mantovani, M. C.** Interaction between molten steel and MgO-based tundish lining: a potential source of non-

при производстве низколегированных малоуглеродистых сталей позволило подтвердить возможность образования неметаллических включений на основе магнезиальной шпинели при взаимодействии расплава с периклазовой футеровкой сталеплавильного оборудования. Определены условия обработки стали кальцием на заключительном этапе внепечной обработки, которые позволяют трансформировать твердые шпинельные включения в жидкие. Установлены закономерности влияния содержания серы в обрабатываемом металле на содержание различных форм включений, образующихся в процессе затвердевания металлического расплава.

metallic inclusions / M. C. Mantovani, L. Z. Moraes, E. F. Jr. Cabral [et al.] // *Unitecr* 2011. — 31-E-5.

6. **Зайцев, А. И.** Комплексные неметаллические включения и свойства стали / А. И. Зайцев, В. С. Крапошин, И. Г. Родионова [и др.]. — М. : Металлургиздат, 2015. — 79 с.

7. **Jung, I.-H.** Overview of the applications of thermodynamic databases to steelmaking processes / I.-H. Jung // *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry.* — 2010. — Vol. 34. — P. 332–362.

8. **Cacciamani, G.** An introduction to the calphad method and the compound energy formalism / G. Cacciamani // *Technology in Metallurgy, Materials and Mining.* Jan./Mar. 2016. — Vol. 13, № 1. — P. 16–24.

9. **Явойский, В. И.** Рафинирование и кристаллизация стали. Ч. I / В. И. Явойский, С. А. Близунов, Л. С. Горохов, А. Ф. Вишкарев. — М. : Наука, 1974. — С. 1–15. ■

Получено 17.10.17

© И. В. Кушнёрев, Г. В. Серов, С. М. Тихонов, Д. В. Кузнецов, Л. М. Аксельрод, 2017 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

2-я Глобальная конференция и выставка Cemprocess
Оптимизация в цементной промышленности

global PROCESS OPTIMISATION
IN CEMENT MANUFACTURE
cemprocess
CONFERENCE & EXHIBITION

23–24 мая 2018 г.

Лондон, Великобритания



www.globalcement.com

УДК 666.3:546.28].046.44

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В ПРОЦЕССЕ РЕАКЦИОННОГО СПЕКАНИЯ КОМПОЗИТОВ $B_4C-SiC-Si(Al)$

Проанализировано формирование фаз в процессе реакционного спекания материалов на основе карбида бора в присутствии расплавов кремния, алюминия или смеси кремния с алюминием. Рассмотрено межфазное взаимодействие, приведены данные о температурах плавления (разложения) и кристаллографические данные о кристаллических фазах в рассматриваемых системах. Обсуждены способы уменьшения содержания Si и Al_4C_3 в составе реакционно-спекенного материала из-за их негативного влияния на его физико-химические свойства.

Ключевые слова: реакционное спекание, реакционно-спекенные материалы на основе карбида бора, пропитка, борокарбиды, расплав.

ВВЕДЕНИЕ

Карбиды бора и кремния широко используются при разработке материалов, для эксплуатации которых важны их уникальные физические свойства — твердость, износостойкость, жаростойкость и жаропрочность. Порошковая (керамическая) технология получения ковалентных карбидов осложняется их трудной спекаемостью, что требует применения таких приемов, как горячее прессование и электроимпульсное спекание (SPS) [1–4]. Однако создание крупногабаритных и сложных по форме изделий с применением указанных методов проблематично.

Разработаны методы реакционного спекания, основанные на возможности пропитывать прессовки из порошков $SiC-C$, B_4C , B_4C-C , B_4C-SiC или $B_4C-SiC-C$ расплавом кремния [5–12]. Эффективность пропитки определяется общей пористостью прессовки, размером пор, способных наполняться расплавом, а также смачиваемостью частиц карбидов и углерода жидким кремнием. Температура расплава кремния превышает $1450\text{ }^\circ\text{C}$, что не исключает протекания сложных процессов взаимодействия между компонентами неравновесной системы. Также известны методы пропитки пористых заготовок из порошка B_4C и смеси B_4C-SiC расплавом Al [13–17] и Al совместно с Si [18]. При взаимодействии B_4C с расплавом Al также вероятно проте-

кание сложных процессов, сопровождающихся образованием новых фаз. Возможность пропитки B_4C расплавом Al связана в первую очередь с низкой температурой плавления Al ($660\text{ }^\circ\text{C}$), но ограничена плохой смачиваемостью в системе $B_4C-Al_{ж}$ при температуре ниже $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

Анализ фазовых равновесий и свойств кристаллических фаз в объеме системы Al–B–C–Si представляет важную для практики задачу, так как является необходимым условием для рационального планирования и проектирования свойств, структуры и состава реакционно-спекенных композитов B_4C/Si (рис. 1, разрез I), B_4C-SiC/Si (см. рис. 1, разрез I'), B_4C/Al (см. рис. 1, разрез II), B_4C-SiC/Al (см. рис. 1, разрез II'), $B_4C/Al-Si$ (см. рис. 1, разрез III) и $B_4C-SiC/Al-Si$ (см. рис. 1, разрез III').

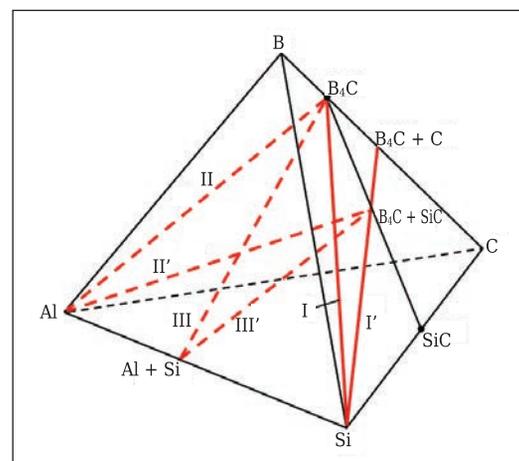


Рис. 1. Разрезы «исходный состав прессовки – пропитывающий расплав» в системе Al–B–C–Si



С. С. Орданьян

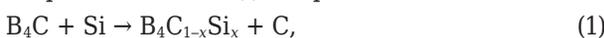
E-mail: ceramic-department@yandex.ru

ФАЗЫ В СИСТЕМЕ В–С–Si

В соответствии со строением системы В–С–Si (рис. 2), В₄С сосуществует с углеродом, SiC и силицидами бора: изоструктурным карбиду бора SiB₃, а также SiB₆ и SiB_n, где n ≈ 23–36 [19] (табл. 1).

В процессе реакционного спекания происходит пропитка прессовки из смеси В₄С + С заданного состава расплавом Si, количество которого в пропитываемом образце определяется параметрами его пористой структуры — объемом пор и их размерными характеристиками. Температура процесса пропитки (1450–1800 °С) может существенно превышать температуру плавления кремния 1414 °С. Это связано с необходимостью снижения вязкости расплава Si и улучшения смачивания В₄С и С для облегчения капиллярной пропитки.

Точка В₄С + С на треугольнике концентраций (см. рис. 2) и в тетраэдре Al–В–С–Si (см. рис. 1) соответствует условному исходному составу пропитываемой заготовки. Разрез Si–(В₄С + С) (см. рис. 1 и 2, разрез I') пересекает область трехфазного равновесия В₄С–SiC–SiB₃, что предопределяет появление в образце новых фаз в зависимости от количества введенного расплава Si. В объеме образца, пропитанного расплавом Si (T > 1450 °С), помимо SiC и В₄С появляются дополнительные частицы SiC и силицидов бора различной стехиометрии, между которыми при выдержке устанавливается равновесие. На фазовой диаграмме в пределах области В₄С–SiC–SiB₃ (SiB₆, SiB_n) протекают сложные реакции взаимодействия Si_ж с В₄С и С. Появляется SiC при взаимодействии введенных С и Si; В₄С взаимодействует с расплавом Si с образованием твердого раствора В₄С_{1-x}Si_x и выделением С, который является основой для возникновения вторичного высокодисперсного SiC:



Постоянное вытеснение углерода из В₄С кремнием приводит к образованию твердого рас-

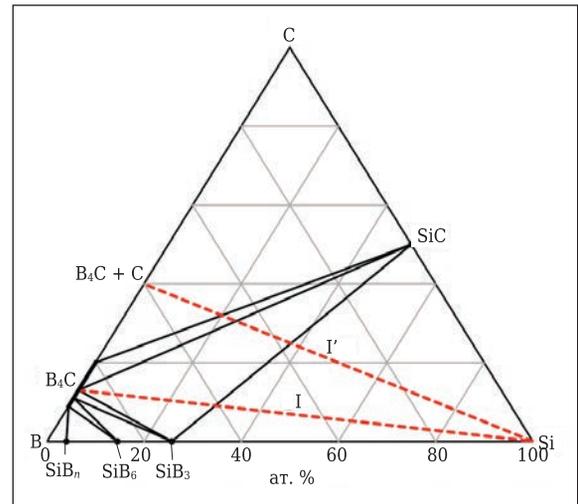


Рис. 2. Треугольник концентраций В–С–Si с выделенными разрезами Si–В₄С и Si–(В₄С + С)

твора по разрезам В₄С–SiB₃, В₄С–SiB₆ и В₄С–SiB_n и, как следствие, области сосуществования SiC с фазой переменного состава В₄С_{1-x}Si_x. Следовательно, в системе (см. рис. 2) появляется квазибинарный разрез SiC–SiB₃, в котором реализуется плавление по эвтектическому механизму.

Если реакционному спеканию подвергать объекты из чистого В₄С (см. рис. 1 и 2, разрез I), то в продуктах реакции появляются фазы высокодисперсного SiC и твердого раствора В₄С_{1-x}Si_x вплоть до «чистого» SiB_{3...n} при соответствующем составе (при отсутствии кинетических ограничений).

В реальных условиях исходные составы содержат свободный С (см. рис. 1 и 2, разрез I' Si – В₄С + С), и равновесие в системе при заданных условиях (дисперсности SiC и температуре пропитки) не достигается, так как часть введенного Si остается в свободном состоянии и содержит примеси В и С. Кристаллизуясь в порах, остаточный Si негативно влияет на физико-механические свойства материала, снижая его твердость и трещиностойкость. Снижение количества свободно-

Таблица 1. Стабильные кристаллические двойные и тройные фазы в системе В–С–Si [6, 19–28]

| Фаза | Температура плавления (разложения), °С | Пространственная группа | Параметры элементарной ячейки, нм | Плотность, г/см ³ | Твердость, ГПа |
|--|--|-------------------------|--|------------------------------|----------------|
| В ₄ С (В ₁₃ С ₂) | 2450 | R $\bar{3}m$ | a = 0,5651÷0,5607; c = 1,2196÷1,2095 | 2,52 | HV 40–49 |
| В ₁₂ (В,С,Si) ₃ * | Нет данных | R $\bar{3}m$ | a > 0,5617; c > 1,2137 | 2,33 | HV 12 |
| α-SiC (6H) | 2760–2830 | P6 ₃ /mc | a = 0,30807; c = 1,51174 | 3,22 | HV 31–33 |
| β-SiC (3C) | 2000 | R $\bar{4}3m$ | a = 0,43581 | | |
| SiB ₃ (SiB _{2,89}) | 1270 | R $\bar{3}m$ | a = 0,632÷0,635; c = 1,269÷1,275 | 2,52 | HV 53,52 |
| SiB ₆ | 1850 | Pnmm | a = 1,4397; b = 1,8318; c = 0,9911 | 2,43 | HK 19,1 |
| SiB _n (n ≈ 23) | 2037 | R $\bar{3}m$ | a = 1,101; c = 2,390 | | Нет данных |

* Твердый раствор на основе В₄С.

го Si до содержания 8–10 об. % возможно путем уменьшения пористости исходных прессовок до оптимального значения ~ 25 % [6, 29].

В составе реакционно-спеченных композитов на основе B_4C практически отсутствуют фазы силицидов бора. Это связано с механизмом взаимодействия B_4C с расплавом кремния по реакции (1): B_4C растворяется в расплаве Si; в момент достижения перенасыщения раствора на поверхность «первичного» зерна B_4C осаждаются высокодисперсные частицы твердого раствора $B_4C_{1-x}Si_x$. Выделяющийся при этом C расходуется на образование SiC по реакции (2). Процесс растворения – осаждения продолжается до тех пор, пока формирующаяся оболочка $B_4C_{1-x}Si_x$ не изолирует ядро B_4C от расплава Si, прервав тем самым взаимодействие по реакциям (1) и (2). В результате конечный состав оболочки представлен фазами $B_4C_{1-x}Si_x$, SiC и элементарным Si [6, 29, 30]. Морфология этого слоя зависит от условий процесса реакционного спекания и от вида источника углерода: свободного C или углерода в составе B_4C . В последнем случае формируется структура, самоармированная пластинчатыми частицами SiC и обладающая повышенными физико-механическими характеристиками [6, 31].

ФАЗЫ В СИСТЕМЕ В–С–АІ

Диаграмма состояния системы В–С–АІ [32–35] (рис. 3) имеет более сложное строение, чем рассмотренная выше система В–С–Si. Можно вы-

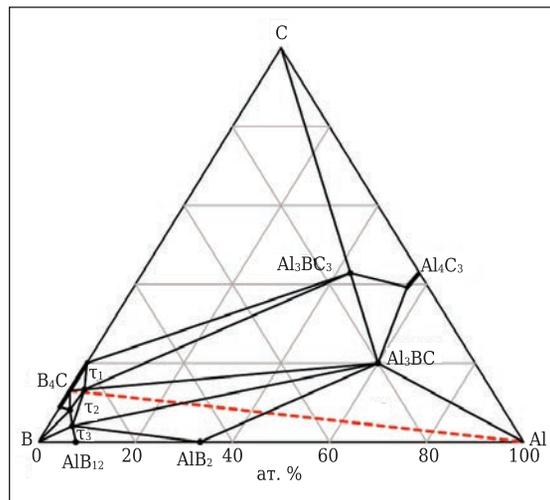


Рис. 3. Треугольник концентраций В–С–АІ с выделенным разрезом АІ–В₄С

делить несколько областей трехфазного равновесия между B_4C и борокарбидами алюминия различной стехиометрии.

Двойные и тройные фазы (табл. 2) в системе В–С–АІ имеют существенные различия в температурах плавления (разложения). Например, для AlB_2 температура разложения по перитектической реакции:



составляет 956 °С, тогда как Al_4C_3 перитектически разлагается при 2156 °С:

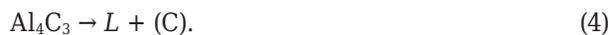


Таблица 2. Стабильные кристаллические двойные и тройные фазы в системе АІ–В–С*1 [21, 23, 36–43]

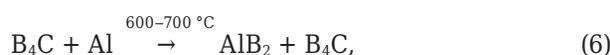
| Фаза | Температура плавления (разложения), °С | Пространственная группа | Параметры элементарной ячейки, нм | Плотность, г/см³ | Твердость, ГПа |
|---|--|-------------------------|---|------------------|--|
| AlB_2 | 956 | $R\bar{6}/mmm$ | $a = 0,3006;$ $b = 0,3252$ | 3,19 | $HV\ 14-23$ |
| $\alpha-AlB_{12}$ | 2050 | $R4_2,2$ | $a = 1,0158;$ $c = 1,4270$ | 2,65 | $HK\ 19,6,$ $HV\ 37$ |
| Al_4C_3 | 2156 | $R\bar{3}m$ | $a = 0,3338;$ $c = 2,5117$ | 2,36 | $HM\ 10,0-14,3$ |
| Al_3BC_3 (τ_4 , « $Al_8B_4C_7$ ») | 1835–1900 | $R\bar{3}c1$ | $a = 0,58997;$ $c = 1,5890$ | 2,66 | $HV\ 20,7$ (0,25 Н), $HV\ 18,2$ (0,5 Н) |
| Al_3BC (τ_5) | 1100 | $R\bar{3}c1$ | $a = 0,6050;$ $c = 1,1540$ | 2,83 | Нет данных |
| $Al_{2,1}B_{5,1}C_8$ (τ_1) | Нет данных | $Cmcm$ | $a = 0,5690;$ $b = 0,8881;$ $c = 0,9100$ | 2,54 | $HK\ 22,6$ (2 Н), $HK\ 26$ (5 Н) |
| $AlB_{40}C_4$ (τ_2) | » » | $R\bar{3}m$ | $a = 0,5642;$ $c = 1,2367$ | 2,52 | $HV\ 35$ |
| $Al_3B_{46}C_2$ (τ_3) | 650*2 | $Imma$ | $a_0 = 1,2407;$ $b_0 = 1,2623;$ $c_0 = 1,0144$ $a = 1,234;$ $b = 1,263;$ $c = 0,508$ | 2,60 | $HV\ 25,7-30,5$ (1 Н), $HV\ 33,6$ (2 Н) |
| | Нет данных | $R4_2/nmm$ | $a = 0,885;$ $c = 0,508$ | | Нет данных |

Примечание. В скобках указана нагрузка.

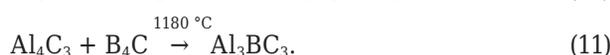
*1 Информация о фазах в системе В–С приведена в табл. 1.

*2 Температура перехода в высокотемпературную модификацию.

Это обуславливает существенную зависимость фазового состава реакционно-спеченных материалов в системе $V_4C-Al_{ж}$ не только от исходного состава, но и от температуры спекания. По данным [18, 35–37] можно предложить следующие условные схемы образования фаз в зависимости от температуры реакционного спекания:



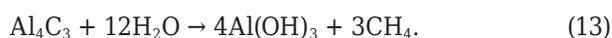
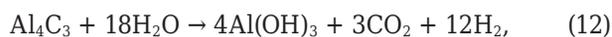
Однако в реальных условиях реакционное спекание при температурах ниже 1100 °С практически невозможно вследствие высокого значения угла смачивания V_4C расплавом Al. В связи с этим пропитку проводят при ~1200 °С, что обуславливает появление в составе конечного материала как низкотемпературных, так и более тугоплавких фаз, в том числе образовавшихся при взаимодействии продуктов реакций (5)–(9) между собой [37]:



В ряде случаев для достижения требуемого фазового состава реакционное спекание материалов в системе V_4C-Al проводят в два этапа: 1) пропитка расплавом Al при T_1 ; 2) отжиг при температуре изотермической выдержки T_2 . Как отмечается в [12], для обеспечения достаточно низких значений угла смачивания α V_4C расплавом Al температура пропитки должна приближаться к 1200 °С. Так, при $T_1 = 1000$ °С за время 100 мин угол смачивания изменяется от $\alpha = 100 \div 110^\circ$ до $\alpha = 20 \div 30^\circ$, тогда как при $T_1 = 1200$ °С за то же время угол смачивания снижается от $\alpha = 30^\circ$ до значений, близких к нулю. Темпера-

тура T_2 , наоборот, не должна превышать 1200 °С, чтобы исключить формирование нежелательных фаз, в частности Al_4C_3 , по реакциям (9) и (10).

Присутствие в структуре фазы Al_4C_3 приводит к разрушению материала под действием влаги воздуха вследствие гидролиза:



Образование обладающих большей стойкостью к влаге боридов и борокарбидов алюминия позволяет исключить негативное влияние гидролиза Al_4C_3 .

ФАЗЫ В СИСТЕМАХ Al–B–Si и Al–C–Si

В системе Al–B–Si подтверждено существование только одного тройного соединения Al_3SiB_{48} [44] (табл. 3), изоструктурного высокотемпературной модификации фазы $Al_3V_{48}C_2$. В системе Al–C–Si существуют пять тройных фаз (см. табл. 3): Al_4SiC_4 , $Al_4Si_2C_5$, Al_8SiC_7 , $Al_4Si_3C_6$ и $Al_4Si_4C_7$ [45–47].

В бинарной системе Al–Si при концентрации кремния $12,2 \pm 0,1$ ат. % расплав появляется при 577 ± 1 °С [48] за счет эвтектического взаимодействия:



Следовательно, при пропитке расплавом Al + Si прессовки из V_4C или смеси $V_4C + SiC$ по разрезам III или III' (см. рис. 1) возможно появление жидкой фазы при температуре ниже температуры плавления Al. Как сообщается в [18], добавление Si в расплав Al снижает химическую активность C (растворенного в расплаве или входящего в состав V_4C) по отношению к Al, что обеспечивает ингибирование нежелательной реакции образования Al_4C_3 .

В процессе пропитки расплавом Al + Si прессовки из V_4C (см. рис. 1, разрез III) или смеси $V_4C + SiC$ (см. рис. 1, разрез III') вероятно протекает большого количества химических реакций, включая описанные выше (1), (2) и (5)–(9). Минув промежуточные стадии, можно записать условную реакцию образования карбидов алю-

Таблица 3. Стабильные кристаллические двойные и тройные фазы в системах Al–Si–B [44] и Al–C–Si*1 [45–50]

| Фаза | Температура плавления (разложения), °С | Пространственная группа | Параметры элементарной ячейки, нм | Плотность, г/см ³ | Твердость, ГПа |
|----------------|--|-------------------------|-----------------------------------|------------------------------|---------------------|
| Al_4SiC_4 | 2037 | $R\bar{6}_3mc$ | $a = 0,325;$ $c = 4,01$ | 3,03 | $HV 12,7-13,1^{*2}$ |
| Al_8SiC_7 | 2000–2100 | Нет данных | $a = 0,331;$ $c = 1,924$ | Нет данных | Нет данных |
| $Al_4Si_2C_5$ | 1970 | $R\bar{3}m$ | $a = 0,328;$ $c = 2,180$ | 3,04 | » » |
| Al_3SiB_{48} | 1500 | PA_2/nm | $a = 0,891;$ $c = 0,505$ | Нет данных | $HV 24, 34$ |

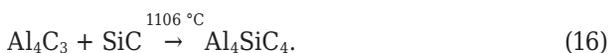
*1 Информация о фазах в системах C–Si и B–Si приведена в табл. 1; о фазах в системах Al–B и Al–C — в табл. 2.

*2 Твердость поликристалла с относительной плотностью 99 %.

миния и кремния и твердого раствора на основе V_4C :



Образующиеся карбиды, в свою очередь, могут вступать во взаимодействие с образованием стабильной, не склонной к гидролизу фазы Al_4SiC_4 [49, 51]:



Полностью процесс превращения Al_4C_3 в Al_4SiC_4 завершается к $1600^\circ C$. В связи с этим целесообразно получение материала в два этапа (пропитка с последующим отжигом), аналогично описанному выше реакционному спеканию материалов V_4C/Al .

Однако вследствие большого количества конкурирующих процессов образование Al_4SiC_4 не является основным механизмом связывания Al_4C_3 , что подтверждается экспериментальными данными. Конечный фазовый состав реакционно-спекенного материала $V_4C/Al-Si$, по данным [19], включает следующие основные фазы: V_4C , SiC , $Al_8B_4C_7$ (Al_3BC_3), AlB_{12} , Al , AlB_2 , Si . Нежелательная фаза Al_4C_3 полностью отсутствует в рентгеновских спектрах при использовании 40 % избытка Si в начальном расплаве.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Фазовый состав реакционно-спекенных материалов на основе V_4C зависит как от состава исходной прессовки и пропитывающего распла-

ва, так и от условий термообработки. Важным требованием к пористости исходных прессовок является обеспечение необходимого минимума объема пор, достаточного для капиллярной пропитки, но исключающего кристаллизацию в порах избыточного количества свободного Si — фазы, снижающей физико-механические характеристики материала. Также при пропитке V_4C расплавом Si сильное влияние на процессы структуро- и фазообразования оказывает вид источника углерода: свободный C или C из состава V_4C .

На достижение заданного фазового состава при пропитке V_4C расплавом Al или $Al-Si$ существенно влияет дополнительная стадия термообработки: отжиг после пропитки. В частности, существует возможность подавлять образование Al_4C_3 или превращать его в более стабильные тройные фазы.

Ряд стабильных двойных и тройных фаз в системе $Al-B-C-Si$ обладает интересным сочетанием высоких значений твердости с низкой плотностью. В зависимости от конкретного фазового состава и структуры реакционно-спекенного V_4C можно в определенных пределах регулировать его важнейшие характеристики: твердость, трещиностойкость, предел прочности, модуль Юнга, подверженность гидролизу на воздухе, стойкость к окислению при высоких температурах и др.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 17-03-00863-А.

Библиографический список

1. **Suri, A. K.** Synthesis and consolidation of boron carbide: a review / A. K. Suri, C. Subramanian, J. K. Sonber [et al.] // *Int. Mater. Rev.* — 2010. — Vol. 55, № 1. — P. 4–40. <http://dx.doi.org/10.1179/095066009X12506721665211>
2. **Thevenot, F.** Boron carbide — a comprehensive review / F. Thevenot // *J. Europ. Ceram. Soc.* — 1990. — Vol. 6, № 4. — P. 205–225. [https://doi.org/10.1016/0955-2219\(90\)90048-K](https://doi.org/10.1016/0955-2219(90)90048-K)
3. **Андрюевский П. А.** Микро- и наноразмерный карбид бора: синтез, структура и свойства / П. А. Андрюевский // *Успехи химии.* — 2012. — Т. 81, № 6. — С. 549–559.
4. **Andrievski, R. A.** Micro- and nanosized boron carbide: synthesis, structure and properties / R. A. Andrievski // *Russ. Chem. Rev.* — 2012. — Vol. 81, № 6. — P. 549. <https://doi.org/10.1070/RC2012v081n06ABEH004287>
4. **Sciti, D.** Sintering and densification mechanisms of ultra-high temperature ceramics / D. Sciti, L. Silvestroni, V. Medri [et al.] // *Ultra-High Temperature Ceramics: Materials for Extreme Environment Applications.* — 2014. — С. 112–143. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9781118700853.ch6/summary>
5. **Гнесин, Г. Г.** Карбидокремниевые материалы / Г. Г. Гнесин. — М.: Металлургия, 1977. — С. 373–376.
6. **Dariel, M. P.** Reaction bonded boron carbide: recent developments / M. P. Dariel, N. Frage // *Advances*

- in *Applied Ceramics.* — 2012. — Vol. 111, № 5/6. — С. 301–310. <http://dx.doi.org/10.1179/1743676111Y.0000000078>
7. **Thuault, A.** Processing of reaction-bonded B_4C-SiC composites in a single-mode microwave cavity / A. Thuault, S. Marinel, E. Savary [et al.] // *Ceram. Int.* — 2013. — Vol. 39, № 2. — P. 1215–1219. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.07.047>
8. **Пат. 7332221 США.** Boron carbide composite bodies, and methods for making same / Aghajanian M. K., McCormick A. L., Morgan B. N. [et al.]. — 2008. <https://www.google.com/patents/US7332221>
9. **Заяв. пат. 13/752,135 США.** Boron-silicon-carbon ceramic materials and method of making / Anderson F. E., Mc Nerney K. R., Brazil S. M. — 2013. <https://www.google.com/patents/US20130168905>
10. **Zhou, Y.** Microstructure and mechanical properties of reaction bonded B_4C-SiC composites: The effect of polycarbosilane addition / Y. Zhou, D. Ni, Y. Kan [et al.] // *Ceram. Int.* — 2017. — Vol. 43, № 8. — P. 5887–5895. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.01.066>
11. **Пат. 2440956 РФ.** Способ изготовления керамического бронематериала на основе карбида кремния и карбида бора и керамический бронематериал на основе карбида кремния и карбида бора / Харченко Е. Ф., Анискович В. А., Ленский В. В., Гавриков И. С.,

- Быков В. А. — 2011. http://www1.fips.ru/fips_servl/fips_servlet?DB=RUPAT&DocNumber=02440956
12. Пат. 2621241 РФ. Наноструктурированный композиционный материал на основе карбида бора и способ его получения / Овсиенко А. И., Румянцев В. И., Фищев В. Н., Орданьян С. С. — 2017. http://www1.fips.ru/wps/portal/IPS_Ru#1498767399125
13. Halverson, D. C. Processing of boron carbide-aluminum composites / D. C. Halverson, A. J. Pyzik, I. A. Aksay [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. — 1989. — Vol. 72, № 5. — P. 775–780. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1151-2916.1989.tb06216.x/full>
14. Пат. 4605440 США. Boron-carbide-aluminum and boron-carbide-reactive metal cermets / Halverson D. C., Pyzik A. J., Aksay I. A. — 1986. <https://www.google.com/patents/US4605440>
15. Пат. 5508120 США. Boron carbide cermet structural materials with high flexure strength at elevated temperatures / Pyzik A. J., Fuller S. M., Beaman D. R. — 1996. <https://www.google.com/patents/US5508120>
16. Пат. 7160627 США. Boron containing ceramic-aluminum metal composite and method to form the composite. — Pyzik A. J., Deshmukh U. V., Shinkel N. M., Allen T. L. — 2007. <https://www.google.com/patents/US7160627>
17. Пат. 8186565 США. Method of bonding aluminum-boron-carbon composites / Pyzik A. J., Newman R. A. — 2012. <https://www.google.com/patents/US8186565>
18. Frage, N. Manufacturing B₄C-(Al, Si) composite materials by metal alloy infiltration / N. Frage, L. Levin, N. Frumin [et al.] // Journal of Materials Processing Technology. — 2003. — Vol. 143. — P. 486–490. [https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(03\)00301-7](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(03)00301-7)
19. Korniyenko, K. Refractory metal systems: phase diagrams, crystallographic and thermodynamic data. Ch. Boron–Carbon–Silicon / K. Korniyenko. — Springer Berlin Heidelberg, 2009. — P. 499–534. https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-540-88053-0_21
20. Rogl, P. F. The B-rich side of the B–C phase diagram / P. F. Rogl, J. Vrestal, T. Tanaka [et al.] // Calphad. — 2014. — Vol. 44. — P. 3–9. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2013.07.016>
21. Andrievski, R. A. Superhard materials based on nanostructured high-melting point compounds: achievements and perspectives / R. A. Andrievski // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. — 2001. — Vol. 19, № 4. — P. 447–452. [https://doi.org/10.1016/S0263-4368\(01\)00023-3](https://doi.org/10.1016/S0263-4368(01)00023-3)
22. Gao, F. Hardness of covalent crystals / F. Gao, J. He, E. Wu [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 2003. — Vol. 91, № 1. — P. 015502. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.015502>
23. Волков, А. И. Большой химический справочник / А. И. Волков, И. М. Жарский. — Минск : Современная школа, 2005. — 608 с.
24. Алексеев, Г. А. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений : справочник / Г. А. Алексеев, Г. А. Бовкун, А. С. Болгар [и др.] ; под ред. Т. Я. Косолаповой. — М. : Металлургия, 1986. — 928 с.
25. Snead, L. L. Handbook of SiC properties for fuel performance modeling / L. L. Snead, T. Nozawa, Y. Katoh [et al.] // J. Nucl. Mater. — 2007. — Vol. 371, № 1. — P. 329–377. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2007.05.016>
26. Cline, C. F. A new silicon boride, SiB₄ / C. F. Cline, D. E. Sands // Nature. — 1960. — Vol. 185, № 4711. — P. 456. <https://www.nature.com/nature/journal/v185/n4711/abs/185456a0.html>
27. De Azevedo, M. G. The high temperature – high pressure sintering of diamond–Cu–Si–B composite / M. G. De Azevedo, A. Potemkin, A. L. D. Skury [et al.] // Diamond Relat. Mater. — 2001. — Vol. 10, № 9. — P. 1607–1611. [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(01\)00418-6](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(01)00418-6)
28. Cline, C. F. An investigation of the compound silicon boride (SiB₄) / C. F. Cline // J. Electrochem. Soc. — 1959. — Vol. 106, № 4. — P. 322–325. <http://jes.ecsdl.org/content/106/4/322.short>
29. Hayun, S. The morphology of ceramic phases in B₄C–SiC–Si infiltrated composites / S. Hayun, N. Frage, M. P. Dariel // J. Solid State Chem. — 2006. — Vol. 179, № 9. — P. 2875–2879. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.01.031>
30. Chen, Z. F. Formation and sintering mechanisms of reaction bonded silicon carbide – boron carbide composites / Z. F. Chen, Y. C. Su, Y. B. Cheng // Key Eng. Mater. — 2007. — Vol. 352. — P. 207–212. <https://www.scientific.net/KEM.352.207>
31. Hayun, S. Static and dynamic mechanical properties of infiltrated B₄C–Si composites / S. Hayun, D. Rittel, N. Frage [et al.] // Mater. Sci. Eng., A. — 2008. — Vol. 487, № 1. — P. 405–409. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.11.062>
32. Grytsiv, A. Refractory metal systems: phase diagrams, crystallographic and thermodynamic data. Ch. Aluminium – boron – carbon / A. Grytsiv, P. Rogl. — Springer Berlin Heidelberg, 2009. — P. 10–38. https://link.springer.com/chapter/10.1007%2F978-3-540-88053-0_3
33. Grytsiv, A. Al–B–C (Aluminum–Boron–Carbon) // Light Metal Systems. Part 1: Selected Systems from Ag–Al–Cu to Al–Cu–Er / A. Grytsiv, P. Rogl. — Springer Berlin Heidelberg, 2004. — P. 29–51. https://link.springer.com/chapter/10.1007%2F10915943_6?LI=true
34. Stratiichuk, D. A. Phase formation in the Al–BC ternary system at high pressures and temperatures / D. A. Stratiichuk, M. A. Tonkoshkura, N. N. Belyavina [et al.] // Journal of Superhard Materials. — 2011. — Vol. 33, № 5. — P. 285. <https://link.springer.com/article/10.3103%2F51063457611050017?LI=true>
35. Pyzik, A. J. Al–B–C phase development and effects on mechanical properties of B₄C/Al – derived composites / A. J. Pyzik, D. R. Beaman // J. Am. Ceram. Soc. — 1995. — Vol. 78, № 2. — P. 305–312. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1151-2916.1995.tb08801.x/full>
36. Salamone, S. Microstructure and phase relationship of aluminum boride/carbide composites / S. Salamone, M. Aghajanian, S. E. Horner [et al.] // Mechanical Properties and Performance of Engineering Ceramics and Composites XI: Ceramic Engineering and Science Proceedings. — 2017. — Vol. 37, № 2. — C. 183. https://books.google.ru/books?hl=ru&lr=&id=DXqxDAQAQB AJ&oi=fnd&pg=PA183&dq=Microstructure+and+Phase+Relationship+of+Aluminum+Boride/Carbide+ot+s=4Up4nXId4z&sig=ue3kHObsffVHeQYafcE9DgbdD2Xk&redir_esc=y#v=onepage&q=Microstructure%20and%20Phase%20Relationship%20of%20Aluminum%20Boride%2FCarbide&f=false
37. Lee, S. H. Al₃BC₃ powder: processing and synthetic mechanism / S. H. Lee, J. S. Lee, H. Tanaka [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. — 2009. — Vol. 92, № 12. — P. 2831–2837. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1551-2916.2009.03292.x/full>

38. **Lee, S. H.** Thermal stability of Al_3BC_3 / S. H. Lee, H. Tanaka // J. Am. Ceram. Soc. — 2009. — Vol. 92, № 9. — P. 2172–2174. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1551-2916.2009.03171.x/full>
39. **Zhang, X. F.** Secondary phases in hot pressed aluminum boron carbon-silicon carbide / X. F. Zhang, M. E. Sixta, L. C. Jonghe // J. Am. Ceram. Soc. — 2001. — Vol. 84, № 4. — P. 813–820. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1151-2916.2001.tb00746.x/full>
40. **Ivanovskii, A. L.** Hardness of hexagonal AlB_2 -like diborides of s, p and d metals from semi-empirical estimations / A. L. Ivanovskii // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. — 2013. — Vol. 36. — P. 179–182. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2012.08.013>
41. **Шульженко, А. А.** Соединение $AlB_{40}C_4$ — новый сверхтвердый материал / Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент — техника и технология его изготовления и применения : сб. науч. тр. Вып. 5 / А. А. Шульженко, А. Н. Соколов. — Киев : ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2003. — С. 124–127.
42. **Besterci, M.** Mechanical properties of phases in $Al-Al_4C_3$ mechanically alloyed material measured by depth sensing indentation technique / M. Besterci, L. Pešek, P. Zubko [et al.] // Mater. Lett. — 2005. — Vol. 59, № 16. — P. 1971–1975. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.01.011>
43. **Novikov, N. V.** On the achievements of Bakul Institute for superhard materials, National academy of sciences of Ukraine, in the field of synthesis and sintering of superhard materials over the past 50 years of the Institute's activities / N. V. Novikov // Journal of Superhard Materials. — 2011. — Vol. 33, № 3. — P. 147–150. <https://link.springer.com/article/10.3103%2F51063457611030014?LI=true>
44. **Lukas, H. L.** Refractory metal systems: phase diagrams, crystallographic and thermodynamic data. Ch. Aluminium-boron-silicon / H. L. Lukas. — Springer Berlin Heidelberg, 2009. — С. 50–62. https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-540-88053-0_5
45. **Gröbner, J.** Thermodynamic calculation of the ternary system $Al-Si-C$ / J. Gröbner, H. L. Lukas, F. Aldinger // Calphad. — 1996. — Vol. 20, № 2. — P. 247–254. [https://doi.org/10.1016/S0364-5916\(96\)00027-2](https://doi.org/10.1016/S0364-5916(96)00027-2)
46. **Yokokawa, H.** Phase relations associated with the aluminum blast furnace: aluminum oxycarbide melts and $Al-CX$ ($X = Fe, Si$) liquid alloys / H. Yokokawa, M. Fujishige, S. Ujiie [et al.] // Metall. Mater. Trans. B. — 1987. — Vol. 18, № 2. — P. 433–444. <https://link.springer.com/article/10.1007%2F2FBF02656164?LI=true>
47. **Murray, J. L.** The $Al-Si$ (aluminum-silicon) system / J. L. Murray, A. J. McAlister // J. Phase Equilib. — 1984. — Vol. 5, № 1. — P. 74–84. <https://link.springer.com/article/10.1007%2F2FBF02868729?LI=true>
48. **Sun, L.** Structural, mechanical, thermal and electronic properties of novel ternary carbide $Al_4Si_2C_5$ under high pressure by DFT calculation / L. Sun, Y. Gao, K. Yoshida [et al.] // Int. J. Mod. Phys. B. — 2016. — Vol. 31, № 3. — P. 1750012-1–1750012-17. <http://www.worldscientific.com/doi/abs/10.1142/S0217979217500126>
49. **Inoue, K.** Synthesis of Al_4SiC_4 / K. Inoue, A. Yamaguchi // J. Am. Ceram. Soc. — 2003. — Vol. 86, № 6. — P. 1028–1030. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03414.x/full>
50. **Gaballa, O.** Formation, densification, and selected mechanical properties of hot pressed Al_4SiC_4 , Al_4SiC_4 with 30 vol. % WC, and Al_4SiC_4 with 30 vol. % TiC / O. Gaballa, B. Cook, A. Russell // Ceram. Int. — 2011. — Vol. 37, № 8. — P. 3117–3121. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.05.050>
51. **Trujillo-Vázquez, E.** Elimination of Al_4C_3 phase in Al/SiC_p composites by HSYCVD / E. Trujillo-Vázquez, M. I. Pech-Canul, L. A. González [et al.] // Mater. Sci. Forum. — Trans. Tech. Publications. — 2013. — Vol. 755. — P. 9–14. <https://www.scientific.net/MSF.755.9> ■

Получено 06.07.17

© С. С. Орданьян, Д. Д. Несмелов,
А. И. Овсиенко, 2017 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

THERMEC'2018 in FRANCE

MINEs ParisTech Université de Lille UNIVERSITÉ FRANÇOIS-RABELAIS TOURS

www.thermec2018.sciencesconf.org

THERMEC 2018 — 10-я Международная конференция по обработке и производству передовых материалов
Обработка, изготовление, свойства, применение 8–13 июля 2018 г., Париж, Франция

Обзорная статья

Д. Т. Н. А. П. Гаршин¹ (✉), К. Т. Н. В. И. Кулик², К. Т. Н. А. С. Нилов²

¹ ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого», Санкт-Петербург, Россия

² ФГБОУ ВО «Балтийский государственный технический университет «ВОЕНМЕХ» им. Д. Ф. Устинова», Санкт-Петербург, Россия

УДК 666.762.8:66.02

ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПОВЫШЕНИЯ КОРРОЗИОННО- И ЖАРСТОЙКОСТИ ОГНЕУПОРНЫХ ВОЛОКНИСТО-АРМИРОВАННЫХ КЕРАМОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИТОВ

Приведены обзор и анализ состояния и тенденций развития современных подходов к проблеме повышения коррозионно- и жаростойкости волокнисто-армированных керамоматричных композиционных материалов. Рассмотрены базовые подходы к решению данной проблемы, основанные на модифицировании состава, внутренней структуры и поверхности композитов, включая: использование наиболее термодинамически стабильных коррозионно- и жаростойких армирующих волокон; нанесение защитных покрытий на поверхность армирующих волокон; модифицирование матрицы микро- и наноразмерными наполнителями, обеспечивающими «самозалечивающий» эффект, при возникновении дефектов микроструктуры композита в процессе эксплуатации в агрессивных средах; нанесение коррозионно- и жаростойких поверхностных слоев.

Ключевые слова: керамоматричные композиты (КМК), армирующие волокна, коррозионно- и жаростойкость, огнеупорная керамика, защитное и межфазное покрытие, «самозалечивающий эффект».

ВВЕДЕНИЕ

При проектировании конструкций и изделий высокотемпературной техники большое внимание уделяется надежности их эксплуатации в области высоких и сверхвысоких температур. Решение этой научной и практической задачи непосредственно связано с разработкой новых конструкционных материалов с высоким уровнем показателей их качества при температурах эксплуатации техники. Функционирование изделий в этих экстремальных условиях накладывает особые требования к надежности конструкционных материалов, которая характеризуется прежде всего стабильностью физико-механических свойств в заданном температурном интервале их эксплуатации. В последние годы были проведены широкие исследования в области материаловедения и технологии новых конструкционных материалов, позволяющих использовать изделия из этих материалов при высоких и сверхвысоких температурах. Боль-

шие усилия были направлены на улучшение металлических жаропрочных сплавов. Однако резервы повышения высокотемпературной прочности и стойкости к химическому износу для этих сплавов практически исчерпаны, и они не смогут в дальнейшем иметь температуру эксплуатации, значительно превышающую 1150 °С. Для конструкционных применений при более высоких температурах и в условиях воздействия окислительных и коррозионных сред особые успехи были достигнуты в направлении получения высокотемпературных композиционных материалов (КМ) с металлической, углеродной или керамической матрицей [1].

Очевидно, что при функционировании изделий в условиях воздействия высоких температур и агрессивных сред наибольшие перспективы имеют КМ с матрицами на основе сверхвысокотемпературной керамики, армированные волокнистыми наполнителями — керамоматричными композитами (КМК). Высокая коррозионно- и жаростойкость волокнисто-армированных КМК во многом определяется этими характеристиками керамической матрицы. Ниже приведены основные характеристики различных высокотемпературных керамик на основе оксидов, боридов, карбидов и нитридов [1–4]:



А. П. Гаршин
E-mail: apgarshin@gmail.com

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-----------------------------------|------------------|--------------------------------|------|------------------|------------------|------------------|-------|------|------------------|------|------|------------------|------|------|------------------|-------|-------|------|--------------------------------|
| Материал..... | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | BeO | ZrO ₂ | B ₄ C | HfB ₂ | HfC | HfN | ZrB ₂ | ZrC | ZrN | TiB ₂ | TiC | TiN | TaB ₂ | TaC | TaN | SiC | Si ₃ N ₄ |
| Плотность, г/см ³ | 2,65 | 3,98 | 3,01 | 6,10 | 2,52 | 11,19 | 12,76 | 13,9 | 6,10 | 6,56 | 7,29 | 4,52 | 4,94 | 5,39 | 12,54 | 14,50 | 14,30 | 3,21 | 3,44 |
| Температура плавления, °С..... | 1610 | 2050 | 2550 | 2765 | 2450 | 3380 | 3900 | 3385 | 3245 | 3400 | 2950 | 3225 | 3100 | 2950 | 3040 | 3800 | 2700 | 2820 | 1900 |

Отметим, что, как правило, карбиды имеют более высокие температуры плавления $T_{пл}$ по сравнению с боридами или нитридами одного и того же металла. С практической точки зрения наибольший интерес представляет матрица на основе SiC [4]. Температура плавления (сублимации) SiC составляет 2820 °С при практически наименьшей плотности из всех приведенных материалов.

Для КМК можно выделить основные параметры, определяющие их способность работать при высоких температурах и в агрессивных средах: термодинамическая стабильность компонентов композита в температурном интервале их эксплуатации; жаростойкость композитов и возможность их эксплуатации в условиях контакта с окислительными средами при высоких температурах. К другим общим требованиям к свойствам высокотемпературных КМК можно отнести такие, как низкая плотность, высокий коэффициент теплопроводности, низкий температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР), стоимость и доступность исходных компонентов и технологии получения композита.

На рис. 1 приведена наиболее общая структурная схема КМК, предназначенного для эксплуатации в условиях воздействия высоких температур и агрессивных сред [5].

На практике применяют несколько базовых подходов к повышению коррозионно- и жаростойкости КМК, которые, как правило, основаны на модифицировании их состава, внутренней структуры и поверхности:

- использование наиболее термодинамически стабильных коррозионно- и жаростойких армирующих волокон;
- нанесение покрытий на поверхность армирующих волокон, обеспечивающих повышение окислительной и термической стойкости КМК;

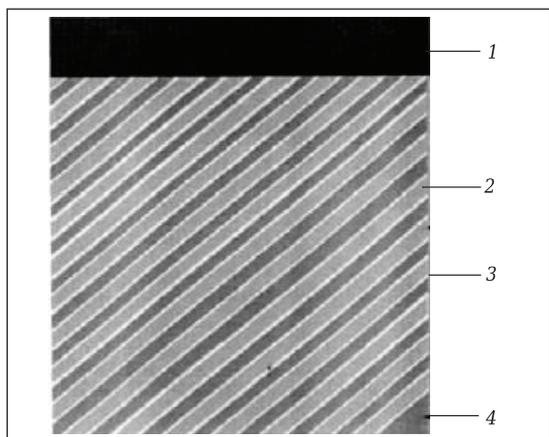


Рис. 1. Основные компоненты КМК: 1 — наружное барьерное покрытие; 2 — армирующие волокна; 3 — межфазное покрытие; 4 — матрица

- модифицирование матрицы микро- и наноразмерными наполнителями, обеспечивающими «самозалечивающий» эффект, при возникновении дефектов микроструктуры КМК в процессе эксплуатации в агрессивных средах;
- нанесение коррозионно- и жаростойких поверхностных слоев.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НАИБОЛЕЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИ СТАБИЛЬНЫХ КОРРОЗИОННО- И ЖАРСТОЙКИХ АРМИРУЮЩИХ ВОЛОКОН

Основными факторами, определяющими свойства волокнисто-армированных КМК, являются: физико-механические свойства самих компонентов; геометрические, адгезионные, химические, механические, теплофизические показатели совместимости материалов волокна и матрицы. Среди большого числа неорганических волокон, удовлетворяющих указанным условиям совместимости, для армирования керамической матрицы могут быть использованы те, которые выдерживают температуры процессов получения и эксплуатации КМК. Для армирования высокотемпературных КМК наибольшее применение нашли углеродные и керамические волокна на основе различных карбидных, нитридных, боридных и оксидных соединений. В настоящее время мировой промышленностью выпускается большое число марок углеродных и керамических волокон, эксплуатационные свойства которых могут отличаться в очень широком диапазоне (табл. 1). Далее представлена обобщенная информация о марках волокон, которые могут быть использованы для создания КМК, работающих в условиях высоких температур и воздействия агрессивных сред.

Углеродные волокна

Наиболее часто используемыми и доступными для армирования КМК являются углеродные волокна (УВ), которые по ряду показателей обладают уникальными механическими и физическими свойствами: высокой теплостойкостью, низким ТКЛР, высокой стойкостью к атмосферным воздействиям и химическим реагентам. Они отличаются высокими показателями механических свойств, уровень которых возрастает при высоких температурах вплоть до 3000 °С. Серьезным недостатком УВ является их высокая чувствительность к воздействию окислительных сред, приводящая к термохимической деградации волокон при температурах выше 400 °С. Это значительно затрудняет использование УВ в композитах, которые предназначены для эксплуатации при высоких температурах в окислительных средах.

Таблица 1. Свойства неорганических волокон, применяемых для армирования КМК [6]

| Характеристика | Высокомодульное углеродное волокно | Бескernовые SiC-волокна | SiC-волокна на вольфрамовой подложке | Бескernовые Al ₂ O ₃ -волокна |
|---|------------------------------------|-------------------------|--------------------------------------|---|
| Диаметр филаментов, мкм | 6,7–7,5 | 9–15 | 100–140 | 15–25 |
| Предел прочности при растяжении, ГПа | 2,5–3,5 | 1,9–3,0 | 2,5–3,7 | 1,2–1,4 |
| Модуль Юнга, ГПа | 320–390 | 180–200 | 380–420 | 340–400 |
| Плотность, г/см ³ | 1,8–1,9 | 2,55–2,58 | 3,4–3,5 | 3,90–3,95 |
| ТКЛР вдоль волокна α, 10 ⁶ 1/К | 0,2 | 3,1 | 4,2–4,5 | 7,0–8,6 |
| ТКЛР поперек оси волокна α, 10 ⁶ 1/К | 10–15 | 3,1 | 4,2–5,2 | 7,0–8,6 |

Используемые в КМК УВ получают путем высокотемпературной термической обработки исходных органических волокон (гидратцеллюлозных (ГЦ), полиакрилонитрильных (ПАН) и пекковых), в результате чего из полимера удаляются летучие продукты и образуется твердый остаток — углерод (коксый остаток) [7–9]. Высокотемпературный процесс получения УВ обычно проводят в две стадии, различающиеся конечной температурой обработки. Первая стадия — карбонизация — протекает в интервале 900–2000 °С. Вторая стадия — графитизация — проводится при температурах до 3000 °С. При выборе УВ для КМК, предназначенных для эксплуатации в условиях сверхвысоких температур, необходимо отдавать предпочтение волокнам, прошедшим стадию графитизации при максимально высоких температурах. Эти УВ являются более термостабильными по сравнению с волокнами, процесс производства которых ограничился стадией карбонизации. В карбонизованных волокнах при температурах, превышающих максимальную температуру процесса их получения, могут возобновиться процессы преобразования исходной структуры кокса, которые не были завершены на стадии карбонизации, что приведет к нестабильности композита при высоких температурах

эксплуатации ($T_{\text{экс}}$). Физико-механические свойства некоторых марок высококачественных УВ приведены в табл. 2 [7, 10–12].

Керамические волокна

Среди непрерывных керамических волокон выделим волокна на основе SiO₂ (кремнеземные и кварцевые), SiC, Al₂O₃, B₄C, BN, Si₃N₄ и ZrO₂. Для изделий, работающих в сверхэкстремальных условиях высоких температур и кислородосодержащих сред, относительно широкое промышленное применение нашли КМК с волокнами SiC и Al₂O₃.

В настоящее время наибольшие перспективы имеют бескernовые SiC-волокна, которые в основном получают методом термического разложения исходных полимерных волокон, формируемых из поликарбосилана. Результатом исследований в области создания SiC-волокон этого типа стало развитие трех поколений волокон [13], каждое из которых характеризуется своим предельным температурным диапазоном эксплуатации (табл. 3). Было показано, что наибольшей термостабильностью обладают волокна третьего поколения.

Стехиометрические SiC-волокна третьего поколения таких марок, как Hi-Nicalon S, Tyranno SA или Sylramic, являются высококристаллическими, стабильными при очень высоких температурах

Таблица 2. Физико-механические свойства углеродных волокон*

| Марка волокна | Исходное сырье | d, мкм | ρ, кг/м ³ | σ _{раст} , МПа | E, ГПа | ε, % |
|----------------------------|----------------|--------|----------------------|-------------------------|---------|------|
| <i>Производства России</i> | | | | | | |
| ВМН-4 | ПАН | 6–7 | 1710 | 2210 | 270 | 0,80 |
| ВМН-5 | ГЦ | – | 1750 | 2750 | 410 | 0,70 |
| Кулон М | ПАН | 7–8 | 1900 | 3000 | 600 | 1,30 |
| Сатурн | ПАН | – | 1700 | 5000 | 300 | 1,70 |
| УКН-П 5000 | ПАН | 7–8 | 1750 | 2500–3000 | 450–500 | 1,30 |
| ГЖ-23 | ПАН | 5 | 1950 | 2400 | 450 | – |
| <i>Производства США</i> | | | | | | |
| Фортафил 5 | ПАН | – | 1800 | 2760 | 330 | 0,80 |
| Хитекс 46-Н | ГЦ | 5,0 | 1800 | 5600 | 322 | 1,70 |
| Целион GY-70 | ПАН | – | 1960 | 1860 | 520 | 0,36 |
| Торнел 50 | ГЦ | 6,6 | 1670 | 2200 | 400 | 0,55 |
| Торнел 75 | ГЦ | – | 1820 | 2650 | 520 | 0,50 |
| Торнел P55 | Пек | 10,0 | 2000 | 2100 | 380 | 0,55 |
| Торнел P100 | Пек | – | – | 2400 | 690 | 0,35 |
| Торнел 800 | ГЦ | 6,0 | 1800 | 5460 | 273 | 2,00 |
| <i>Производства Японии</i> | | | | | | |
| Торейка T-800 | ПАН | 5,1 | 1800 | 5000 | 250 | 2,00 |
| Торейка T-1000 | ПАН | 5,1 | – | 5500–7200 | 300 | 1,90 |
| Торейка M-40 | ПАН | 6,5 | 1800 | 2500 | 400 | 0,60 |
| Бесфайт NM45 | ПАН | 6,4 | 1900 | 1800 | 440 | 0,35 |

* d — диаметр армирующего волокна; ρ — плотность; σ_{раст} — предел прочности при растяжении; E — модуль Юнга; ε — предельная деформация при растяжении.

Таблица 3. Механические и теплофизические характеристики основных типов SiC волокон

| Поколение волокон | Торговая марка волокна | ρ , г/см ³ | d , мкм | $T_{\text{эксп}}$, °С | σ^* , МПа | E^* , ГПа | Коэффициент теплопроводности*, Вт/(м·К) | α , 10 ⁶ 1/К |
|-------------------|------------------------|----------------------------|-----------|------------------------|------------------|-------------|---|--------------------------------|
| Первое | Nicalon 200 | 2,55 | 14 | 1200 | 3000 | 200 | 3,0 | 3,2 |
| | Turanno LOX-M | 2,48 | 11 | 1200 | 3300 | 185 | 1,5 | 3,1 |
| Второе | Hi-Nicalon | 2,74 | 12 | 1300 | 2800 | 270 | 8,0 | 3,5 |
| | Turanno LOX-E | 2,39 | 11 | 1300 | 2900 | 200 | Нет данных | Нет данных |
| | Turanno ZE | 2,55 | 11 | 1300 | 3500 | 233 | » » | » » |
| Третье | Turanno SA 3 | 3,10 | 7,5 | >1700 | 2900 | 375 | 65,0 | » » |
| | Sylramic | 3,05 | 10 | >1700 | 3200 | 400 | 46,0 | 5,4 |
| | Hi-Nicalon Type-S | 3,05 | 12 | >1500 | 2500 | 400–420 | 18,0 | Нет данных |

* При 20 °С.

(1600–1800 °С и выше), обладают сопротивлением ползучести до 1400–1500 °С и имеют высокий коэффициент теплопроводности ($\lambda = 20\div 65$ Вт/(м·К) при 25 °С). Эти SiC-волокна обладают повышенной термостабильностью по сравнению с (Si–C–O)-волокнами первого и второго поколения, что позволяет избежать деградации свойств волокон в ходе процесса получения КМК. К недостаткам этого типа волокон можно отнести низкую технологичность, затрудняющую их переработку в изделия сложной формы. Поэтому их применение, как правило, ограничено изделиями, работающими при самых высоких температурах.

Из последних достижений в области развития технологии производства волокон SiC следует выделить разработанное несколько лет назад фирмой «Ube Industries» Ltd (Япония) волокно SA-Turannhex, которое в настоящее время является наиболее совершенным с точки зрения структуры и характеризуется следующими наилучшими свойствами: имеет коэффициент теплопроводности 64 Вт/(м·К) при комнатной температуре и 30 Вт/(м·К) при 1000 °С [14]. Эти волокна сохраняют прочность до 1600 °С.

Однако серьезным ограничением для расширения области применения SiC-волокон являются их относительно малый объем производства и высокая стоимость. Объем производства SiC-волокон достиг десятков тонн в год (62–70 т) [14]. С одной стороны, это позволяет говорить о переходе от стадии исследовательских и опытных работ к производству и практическому использованию композитов на их основе. С другой стороны, этот объем несопоставимо мал по сравнению с объемом выпуска углеродных волокон. Стоимость SiC-волокон третьего поколения достигает 10000 долл. США за один килограмм.

Тугоплавкие оксидные волокна с точки зрения окислительной стойкости могут конкурировать с другими керамическими волокнами и рассматриваться как наилучший вид наполнителя для КМК, рассчитанных на длительные сроки эксплуатации при высоких температурах в окислительных средах. На сегодняшний день среди оксидных волокон наиболее известными являются волокна на основе Al₂O₃. В табл. 4 приведены состав и основные физико-механические свойства различных марок промышленно выпускаемых волокон из Al₂O₃ и некоторых других типов тугоплавких керамических волокон [7, 15].

НАНЕСЕНИЕ ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТЬ АРМИРУЮЩИХ ВОЛОКОН

Известно, что слабым местом как углеродных, так и SiC-волокон является сопротивление высокотемпературному окислению. Так, углеродные волокна начинают активно реагировать с кислородом при температурах выше 400–500 °С с образованием газообразных оксидов. Аналогичные проблемы, только при температурах выше 800 °С, возникают и для SiC-волокон, когда начинаются процессы их взаимодействия с кислородом с образованием SiO₂. Это ограничивает использование данных волокон в КМК, которые предназначены для эксплуатации при высоких температурах в окислительных средах. Эффективным способом решения этой проблемы является защита волокон от окисления путем нанесения на их поверхность тонких устойчивых к окислению моно- и многослойных покрытий, формирующих новую интерфейсную поверхность на границе волокно – керамическая матрица. Наиболее важными задачами при разработке эффективной защиты армирующих волокон в КМК являются [16]:

Таблица 4. Физико-механические свойства непрерывных волокон тугоплавких соединений

| Марка волокна | Состав, мас. % | ρ , г/см ³ | d , мкм | σ , МПа | E , ГПа | ϵ , % | α , 10 ⁶ 1/К | $T_{\text{эксп}}$, °С |
|--------------------------|---|----------------------------|------------|----------------|-----------|----------------|--------------------------------|------------------------|
| FP | 99,9 Al ₂ O ₃ | 3920 | 20 | 1200 | 414 | 0,29 | 9,6 (900–1500 °С) | 1373 |
| Nextel 610 | 99 Al ₂ O ₃ / 0,2–0,3 SiO ₂ / 0,4–0,7 Fe ₂ O ₃ | 3750 | 10–12 | 1900 | 370 | 0,5 | 8,0 (100–1100 °С) | Нет данных |
| PRD-166 | 80 Al ₂ O ₃ / 20 ZrO ₂ | 4200 | 20 | 1460 | 366 | 0,4 | 9,0 | » » |
| Altex | 85 Al ₂ O ₃ / 15 SiO ₂ | 3200 | 15 | 1800 | 210 | 0,8 | 6,0 | 1523 |
| Nextel 440 | 70 Al ₂ O ₃ / 28 SiO ₂ / 2 B ₂ O ₃ | 3,05 | 10–12 | 2100 | 190 | 1,11 | 5,3 | Нет данных |
| Nextel 720 | 85 Al ₂ O ₃ / 15 SiO ₂ | 3,4 | 10–12 | 2100 | 260 | 0,81 | 6,0 (100–1100 °С) | » » |
| Волокна BN | 99,9 BN | 2100 | Нет данных | 2100 | 310 | 0,8 | Нет данных | » » |
| Волокна ZrO ₂ | 99,9 ZrO ₂ | 6270 | » » | 2600 | 470 | Нет данных | 7,7 | » » |

- выбор материала покрытия с высокими показателями термо- и теплостойкости и максимальной устойчивостью к окислению;
- подбор материала и свойств каждого слоя многослойного покрытия, обеспечивающих минимальные потери прочности самих волокон;
- обеспечение таких свойств защитных покрытий, которые, с одной стороны, имели бы хорошую адгезию к волокну (для сохранения его окислительной устойчивости), а с другой — возможность отслоения и вытягивания волокна из матрицы (для повышения вязкости разрушения КМК);
- подбор толщины покрытия, которая связана с его сплошностью, трещиностойкостью и возможным снижением прочности;
- обеспечение близких значений ТКЛР покрытия, волокна и матрицы.

В качестве защитных материалов наиболее часто рассматриваются [16]: карбиды SiC, B₄C, ZnC, TiC, TaC, HfC; оксиды SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂, B₂O₃, HfO₂, CeO₂; бориды TiB₂, ZrB₂, HfB₂; нитриды Si₃N₄, TiN, BN, AlN, а также композиции этих керамик. Термостойкость этих материалов в условиях эксплуатации существенно различается. Например, SiC и Si₃N₄ при 1250 °C стабильны только в течение короткого времени [17]. При более высоких температурах в результате взаимодействия этих соединений с кислородом наблюдается образование SiO₂ (T_{пл} = 1610 °C), способствующего «залечиванию» дефектов покрытия и перекрывающего доступ кислорода к поверхности волокон.

Для углеродных волокон в композитах, которые эксплуатируются при высоких температурах в окислительных средах, применяют защиту от окисления путем нанесения на поверхность волокон тонких покрытий из устойчивых к окислению керамик. Например, в статье [18] сообщается о способах нанесения покрытий из различных керамических материалов (SiC и Si₃N₄). Проведенные исследования показали, что покрытия на волокнах способствуют повышению стойкости в окислительных средах, однако могут снижать показатели механических свойств волокон. Композиция из карбидов кремния и титана позволяет получить материал, работоспособный в окислительной среде при температурах до 1600 °C в течение 100 ч и до 1850 °C в течение 10 ч [19]. При температуре выше 1800 °C защитные свойства SiC не проявляются из-за образования газообразного монооксида кремния по реакции прямого его окисления [20].

Относительно низкую устойчивость обнаруживают оксиды (особенно более легких металлов), вступающие во взаимодействие с углеродом при высоких температурах. При этом наблюдается восстановление оксидов углеродом при различных температурах (SiO₂ при 1200 °C, TiO₂ при 1400 °C, ZrO₂ при 1730 °C и HfO₂ при 1750 °C) с образованием соответствующих карбидов [17, 20].

В работе [21] приведены результаты комплексных исследований закономерностей образования

и свойств интерфейсных покрытий на армирующих углеродных и SiC-волокнах для КМК. Методом реакционного химического осаждения из газовой фазы были получены покрытия из тугоплавких карбидов титана, циркония, гафния, тантала, ванадия, молибдена. Рассмотрены проблемы синтеза на SiC-волокнах наноразмерных покрытий на основе тугоплавких оксидов алюминия, циркония и их смесей из гидратированных прекурсоров золь-гель методом. Показано, что нанесение равномерных и однородных тугоплавких покрытий на углеродные и SiC-волокна приводит к снижению шероховатости и уменьшению адгезии к керамической матрице, что может способствовать отслоению и скольжению модифицированных волокон в КМК. При этом модифицирование волокон с помощью разработанных подходов не приводит к деградации механических свойств волокон, повышая их устойчивость к окислению.

В работе [22] приведены результаты исследования высокотемпературной эффективности КМК системы SiC_f/SiC с интерфазным покрытием волокон BN. Покрытие и матрица были получены осаждением из газовой фазы по технологии CVI (рис. 2). Показано, что КМК на основе волокна Sylramic с покрытием BN обеспечивают работоспособность композита при 1315 °C в воздушной среде в течение более 500 ч, что в 5 раз больше по сравнению с КМК на основе волокон без покрытия.

Наиболее жаростойкими покрытиями считаются композиции HfB₂/SiC (80/20 об. %), T_{пл} = 2277 °C; ZrB₂/SiC (80/20 об. %), T_{пл} = 2017 °C; ZrB₂/C/SiC (54/30/14 об. %), T_{пл} = 2110 °C [23]. Отметим, что максимальные значения температур эксплуатации наиболее жаростойких покрытий, например HfB₂/SiC, существенно меньше температур плавления составляющих их компонентов: HfB₂ (3380 °C) и SiC (2820 °C).

Важная проблема при создании КМК с барьерными покрытиями на волокнах — согласование ТКЛР основы и покрытия. Большая разница между ними может служить причиной возникновения внутренних напряжений на границах раздела, приво-

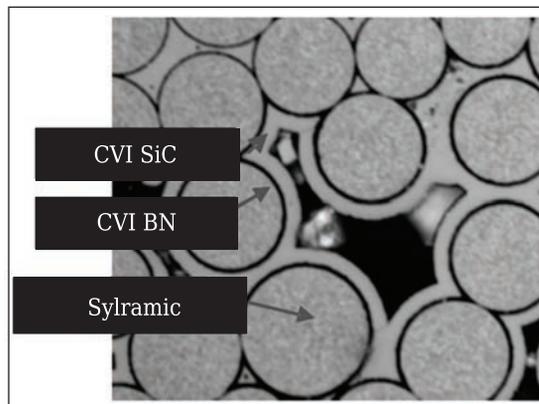


Рис. 2. Структура КМК с BN покрытием волокон и SiC матрицей, полученными осаждением из газовой фазы по технологии CVI

дящих к появлению трещин. При этом рассматриваются два подхода к решению этой проблемы [16]:

- создание одно- или многослойного покрытия из соединений со значениями ТКЛР, близкими к ТКЛР волокна и связующего;
- создание многослойного покрытия, включающего демпфирующий слой, обеспечивающий согласованность работы основы и покрытия.

Наилучшими межфазными материалами для SiC-волокон могут быть материалы со слоистой кристаллической структурой или микроструктурой со слоями, осажденными параллельно поверхности волокна, слабо связанными друг с другом, но крепко примыкающими к волокну [24]. Самый подходящий с механической точки зрения и часто используемый материал содержит тонкий слой (50–200 нм) анизотропного пироуглерода, осажденного методом CVD из углеводорода. Однако пироуглерод не является стойким к окислению. В связи с этим были предложены варианты межфазных слоев с улучшенным сопротивлением окислению. Так, например, используется гексагональный BN со слоистой кристаллической структурой, близкой к структуре графита, который также является и хорошей механической перемычкой. Его окисление начинается при более высокой температуре (700 °C по сравнению с 400 °C для углерода), и он образует оксид (B_2O_3), который сохраняется в большем температурном диапазоне и известен своими «самозалечивающимися» свойствами. Однако BN-межфазные слои, получаемые осаждением на SiC-волокна по методу CVD при относительно низкой температуре, являются слабо кристаллизованными и чувствительными как к окислению, так и к влажности. Его кристалличность может быть улучшена термической обработкой, если волокна являются термически стабильными, как, например, стехиометрические SiC-волокна.

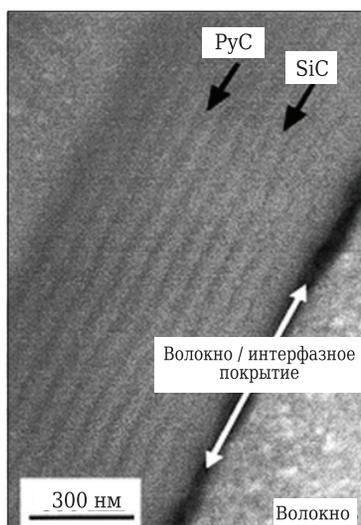


Рис. 3. Микрофотография межфазного слоя волокно Hi-Nicalon / SiC матрица, состоящего из многослойного покрытия (PyC–SiC)*n*

Другая концепция создания межфазного покрытия с повышенной стойкостью к окислению заключается в создании многослойных (*n* слоев) интерфаз на границе раздела, имеющих структуру (X–Y)*n*. Здесь X — слои пироуглерода (PyC) или гексагонального BN, создающие непрочную границу раздела волокно – матрица, необходимую для обеспечения трещиностойкости композита; Y — слои SiC, являющиеся источником Si для образования защитной пленки SiO₂, повышающего окислительную стойкость интерфазы. Таким образом, речь идет о создании (PyC–SiC)*n* или (BN–SiC)*n* многослойных «самозалечивающихся» межфазных покрытий [5, 25, 26]. Обычно *n* = 10, толщина слоя PyC составляет 20 нм, слоя SiC — 50 нм. На рис. 3 показана микрофотография межфазного слоя волокно – матрица, состоящего из многослойного покрытия (PyC–SiC)*n* [27]. Эта же схема может быть распространена и на многокомпонентные интерфазы (X–Y–X–Z)*n* в композитах SiC_{*i*}/SiC и C_{*i*}/SiC со «самозалечивающейся» матрицей. Здесь X по-прежнему PyC или BN, Y и Z — материалы, формирующие «лечащие» оксиды, ими могут быть B₂O₃ (Y) и Si или B (Z). Композит C_{*i*}/SiC такой структуры выдерживает 200 ч при условном напряжении 150 МПа (чистый изгиб) и 600 °C [14].

МОДИФИЦИРОВАНИЕ МАТРИЦЫ МИКРО- И НАНОРАЗМЕРНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ, ОБЕСПЕЧИВАЮЩИМИ «САМОЗАЛЕЧИВАЮЩИЙ» ЭФФЕКТ

Самовосстанавливающиеся материалы (или материалы с «самозалечивающим» эффектом) — это материалы, способные частично или полностью восстанавливать причиненные им повреждения, например образовавшиеся трещины. Применительно к КМК можно выделить как минимум две зоны с повышенной повреждаемостью — это сама керамическая матрица и межфазная граница волокно – матрица. При использовании КМК с поверхностными покрытиями (слоистые материалы) повреждения возникают также на этих покрытиях. Образование микротрещин увеличивается еще больше при использовании КМК в условиях высоких температур и воздействия агрессивных сред. В этом случае любое повреждение КМК приводит к возможности проникновения агрессивных сред в объеме КМК и развитию процессов термохимической деструкции компонентов композита (прежде всего армирующих волокон).

В зависимости от реализуемого механизма инициирования и природы процессов самовосстановления различают два класса самовосстанавливающихся материалов — автономные и неавтономные. Для неавтономных самовосстанавливающихся материалов требуется внешнее инициирование, например высокая температура или свет. В случае же автономного самовосстановления само повреждение является импульсом

к восстановлению материала [27]. Кроме того, иницирование процесса самовосстановления может рассматриваться как «внешнее» — процесс восстановления основан на неких внешних восстанавливающих микро- или наноконпонентах, специально внедренных в матрицу материала, и как «внутреннее» — не предусматривает наличия каких-либо отдельных восстанавливающих составов. Примером неавтономных самовосстанавливающихся материалов с «внутренним» иницированием являются полученные в результате самовосстанавливающего окисления SiC-керамики. В процессе окисления КМК с SiC-матрицей при температурах выше 800 °С начинается взаимодействие SiC с кислородом с образованием SiO₂, который заполняет трещины в материале, препятствуя тем самым проникновению кислорода вглубь материала [28].

Более эффективным способом защиты КМК от окислительных сред является введение в матрицу нано- и микропорошков, реализующих механизм «внешнего» иницирования самовосстановления. Наиболее широко используемыми материалами для реализации этого подхода являются бор и боросодержащие соединения. Бор и многие его соединения образуют оксид В₂О₃, который плавится при 470 °С и остается в конденсированном состоянии до 1100 °С, тем самым способствуя залечиванию микротрещин и пустот в КМК и защитном покрытии [28]. При введении в матрицу порошков В₄С при температурах выше 950 °С они окисляются до В₂О₃, обеспечивая также самозалечивание материала.

Эффективным путем решения проблемы является модифицирование порошком аморфного бора полимерного связующего, используемого для получения КМК по технологии пиролиза полимера (PIP). Этот подход в сочетании с формированием внешнего защитного покрытия с боросодержащими порошками показал наилучшие результаты по защите КМК от высокотемпературного окисления [28].

В КМК с SiC-матрицей при введении в нее боросодержащих порошков реализуется комбинационная форма самозалечивания возникающих в материале трещин, обусловленная окислением SiC до SiO₂ и борных соединений до В₂О₃. Следствием такого взаимодействия является образование стеклофазы состава SiO₂-В₂О₃, возникающей при температурах выше 500 °С и предохраняющей волокна и интерфазу от окисления при более высоких температурах. Однако слабым местом в этой схеме является повышенная чувствительность такой структуры к водяному пару. Скомпенсировать этот недостаток позволяет добавка в матрицу Al с целью образования боратов алюминия, что позволяет сохранить стабильность структуры под нагрузкой до 800 °С [14].

В работе [29] в качестве «внешнего» механизма иницирования процесса «самозалечивания» предлагается вводить в структуру керамической

матрицы тонкодисперсные капсулы Si. При температурах выше 1420 °С капсулы расплавляются и паровая фаза Si, вступая в реакцию с кислородом окислительной среды, образует SiO₂, который залечивает дефекты, повышает трещиностойкость и создает дополнительную защиту от окисления КМК при повышенных температурах.

Необходимо отметить, что защитные и залечивающие свойства SiO₂, образующегося в результате окисления SiC-матрицы или Si, как правило, ограничиваются температурой, не превышающей 1650–1700 °С. При более высоких температурах эксплуатации необходимо применять другие подходы к повышению окислительной стойкости КМК. В частности, эта проблема может быть решена за счет введения в матрицу новых порошковых компонентов, которые способны работать при более высоких температурах и при окислении образуют оксиды с более высокой температурой плавления. В качестве таких компонентов рассматривались TaC, ZrO₂, ZrB₂ и HfB₂ [30–32]. Микрочастицы керамических порошков вводились в преформу в процессах получения КМК системы C_f/SiC. Так, например, при окислении TaC образуется оксид Ta₂O₅, который при температурах более 1870 °С переходит в жидкое состояние, обеспечивая герметизирующий механизм для заполнения трещин и пор в матрице и улучшая стабильность КМК при сверхвысоких температурах (выше 2000 °С) [31]. В работах [30, 32] исследовались КМК системы C_f/SiC с введенными в матрицу частицами ZrB₂, повышенная окислительная стойкость которых обеспечивалась образованием в процессе окисления матрицы оксидов SiO₂, ZrO₂, В₂О₃ и боросиликата.

НАНЕСЕНИЕ КОРРОЗИОННО- И ЖАРСТОЙКИХ СЛОЕВ НА ВНЕШНЮЮ ПОВЕРХНОСТЬ КМК

Одним из базовых подходов к решению проблемы защиты КМК от высокотемпературного окисления является нанесение на поверхность композита функциональных защитных покрытий, которые могут выполнять различные функции [33]:

- улучшать механические свойства подложки при воздействии градиента температур;
- ограничивать химические процессы окисления и коррозии композитов;
- регулировать процесс переноса тепла при высоких температурах эксплуатации изделий путем изменения теплопроводности материала.

В общем случае это может быть комплексная многослойная система защиты КМК. Каждый из слоев должен выполнять свою функцию, а все вместе они должны обладать определенными характеристиками и отвечать определенным требованиям [34]: быть совместимыми друг с другом и с КМК; сохранять хорошую адгезию к композиту в течение определенного времени; эффективно защищать КМК от окисления; иметь высокую тем-

пературу плавления; выдерживать тепловые удары и механические нагрузки; иметь низкую теплопроводность; противостоять эрозии, вибрации, истиранию, потокам газов или жидкостей.

В качестве противоокислительных покрытий наиболее широко используются различные композиции, содержащие тугоплавкие соединения — силициды, карбиды, бориды, оксиды ряда металлов (Si, Zr, Hf, Ti, Ta и др.) и неметаллические структурные составляющие в виде тугоплавких силикатов, стекол (чаще всего боросиликатных) и др. [35]. Достаточно широко для углеродсодержащих КМК применяются покрытия на основе SiC. Однако они способны обеспечить кратковременную защиту от окисления при температурах, не превышающих 1600–1700 °С.

В работе [36] приводятся результаты исследования комбинированного противоокислительного покрытия на основе ZrB₂ и SiC для композитов C_f/SiC, полученных по технологии PIP. Суспензия из смеси порошков ZrB₂ и SiC наносилась на поверхность композита, а затем уплотнялась SiC, осаждаемым на поверхность из газовой фазы по технологии CVD. Было обнаружено, что такое композиционное покрытие обеспечивает длительную защиту КМК при 1700 °С и улучшает устойчивость к абляции путем образования ZrO₂ и SiO₂ при окислении ZrB₂ и SiC.

Покрытия на основе других тугоплавких соединений, как правило, имеют температурный предел их защитного действия в кислородсодержащих потоках, не превышающий 1650–1750 °С. Эффективными для поверхностной и объемной защиты КМК с SiC-матрицей являются покрытия на основе силикатов и алюмосиликатов: муллита, кордиерита, цельзиана, стронциевого анортита, силикатов редкоземельных элементов, а также на основе более высокотемпературных соединений: титанатов, цирконатов и гафнатов алюминия, скандия и редкоземельных элементов [37–43].

Альтернативой КМК на основе SiC-матрицы для функционирования на воздухе при высоких температурах являются КМК системы оксид/оксид. Наибольшие успехи здесь были достигнуты в создании КМК на основе Al₂O₃-волокон и Al₂O₃-матрицы. Однако для применения их с очень большой продолжительностью (> 100 ч) при температурах выше 1100 °С требуется дополнительное теплозащитное покрытие (ТЗП). В работе [44] рассматривались различные варианты ТЗП для КМК из пористого Al₂O₃, усиленного Al₂O₃-волокнами типа Nextel 720. В качестве основы для ТЗП были выбраны глинозем и муллит. Для получения покрытий из этих материалов использовалось плазменное напыление и погружение в суспензию с последующим спеканием. Кроме того, для нанесения покрытия из Al₂O₃ был использован и другой метод — реакционное связывание, основанное на окислении порошковых смесей Al–Al₂O₃. Этот метод приводит к получению пористого

Al₂O₃ с более высокой механической прочностью по сравнению с обычным спеканием. Основным показателем качества покрытий для данных КМК является их теплопроводность. Было установлено, что наименьшая теплопроводность достигается при использовании муллитового покрытия, полученного естественным спеканием субмикронного порошка, нанесенного методом погружения (0,7 Вт/(м·К)), и реакционно-связанного Al₂O₃ (0,3 Вт/(м·К)). Исследования показали, что ТЗП из спекленного муллита с пористостью 40 % и толщиной 2 мм не отслаивалось от основы после выдержки в течение 100 ч при 1200 °С, так как имеет ТКЛР более близкий к ТКЛР композита (разница менее 1·10⁻⁶ 1/К). Необходимо отметить, что однослойные защитные покрытия были разработаны прежде всего для неохлаждаемых конструкций из КМК, работающих при относительно низких температурах, и должны быть непроницаемыми (плотными и без трещин) и иметь ТКЛР, максимально соответствующий ТКЛР композита [45]. С появлением новых типов КМК для использования при значительно более высоких температурах (>1600 °С) потребовалась разработка новых концепций создания многослойных защитных покрытий.

В настоящее время разработаны и практически используются защитные структуры второго поколения с двухслойными химически стойкими барьерными покрытиями. При выборе соединений, способных выполнять функцию барьерного слоя, необходимо учитывать ряд условий [33]:

- соединения должны быть термодинамически стабильны и химически устойчивы во всем температурном диапазоне эксплуатации изделий;
- барьерный слой должен согласовываться по физико-механическим свойствам с подложкой и покрытием, а также обеспечивать снижение скорости химических и диффузионных процессов в переходном слое между подложкой и покрытием.

Кроме того, должна учитываться проблема температурного расширения подложки и покрытия, которая является частью проблемы сцепления подложки с покрытием. Различие ТКЛР покрытия и подложки может привести к возникновению напряжений. Из практики нанесения покрытий известно, что наиболее устойчивые покрытия получают при разнице ТКЛР покрытия и подложки, не превышающей 10 % [43]. Один из путей решения этой проблемы основан на создании специальных многослойных покрытий (например, системы ZrB₂–SiC), позволяющих компенсировать разность ТКЛР основы и покрытия.

Еще большую эффективность показывают барьерные покрытия третьего поколения, к которым можно отнести покрытия, состоящие из трех слоев, каждый из которых имеет свое функциональное назначение [46, 47]. Например, нижний (грунтовый) слой кремния обеспечива-

ет хорошее сцепление с подложкой; промежуточный слой — муллит или композиция муллита и алюмосиликатов бария и стронция; верхний слой — алюмосиликат бария и стронция, обеспечивающий термозащитные свойства вследствие низкой теплопроводности. Все слои наносят методом модифицированного плазменного распыления. Такое покрытие обеспечивает работоспособность КМК системы SiC/SiC при 1250 °C в течение 14–17 тыс. ч [48].

В настоящее время для термозащиты кремнийсодержащих КМК применяют многослойные покрытия, в которых число слоев достигает 6–8. В частности, известно многослойное покрытие, включающее слои на основе силикатов и тугоплавких оксидов гафния и циркония (температуры плавления 2758 и 2715 °C соответственно), что обеспечивает повышение рабочих температур до 1650 °C [40].

Перспективным и интенсивно разрабатываемым подходом к решению проблем защиты КМК является нанесение внешнего стеклообразующего или металлического покрытия, подверженного химическим превращениям при термической обработке или в процессе эксплуатации изделий. Как уже отмечалось выше, к такому типу материалов относятся Si, SiC, B и боросодержащие соединения, образующие при нагреве оксиды, способствующие залечиванию микротрещин [28].

Данная стратегия реализована и при создании многослойных покрытий. Приведено описание трехслойного покрытия [49], в котором каждый слой выполняет свои функции (рис. 4, а): первый — связующий слой, например плотный слой SiC (для SiC-матрицы, получаемой по газофазной технологии) или слой кремния (для SiC-матрицы, получаемой по технологии жидкофазного силицирования), который осаждается на внешнюю поверхность композита в конце уплотнения волокнистой заготовки; второй — функциональный слой, содержащий, например, B, B₄C, SiB₆ или Si–B–C смеси, которые могут образовывать жидкие оксиды (B₂O₃ или B₂O₃–SiO₂) при воздействии окислительной атмосферы в заданном диапазоне температур; третий — верхний барьерный слой, который может быть плотным SiC-слоем. Общая толщина покрытия составляет порядка 150–200 мкм. Когда под воздействием циклической нагрузки в покрытии возникают микротрещины, они заполняются жидкими оксидами, что замедляет или останавливает диффузию кислорода вглубь КМК.

Еще более эффективная стратегия защиты КМК заключается в замене однородной SiC-матрицы на многослойную матрицу, создаваемую на основе аналогичного принципа [49]. Такая самовосстанавливающаяся матрица может быть получена по технологии пульсирующего газофазного процесса уплотнения волокнистого каркаса. Здесь матрицу осаждают в виде повторяющихся в заданной последовательности слоев, содержащих тонкие слои X, действующие как механическая

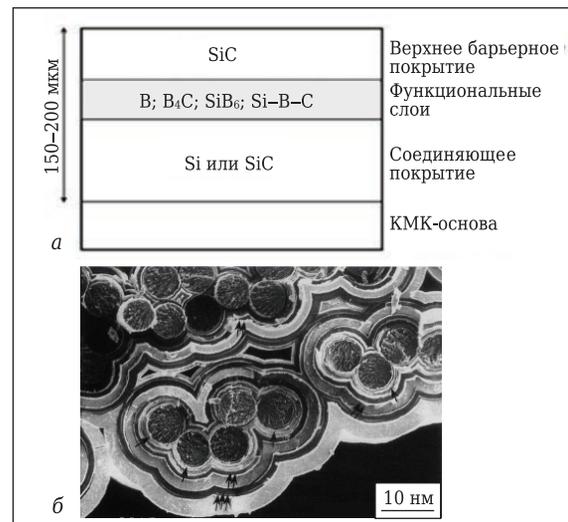


Рис. 4. КМК с многослойным покрытием (а) и многослойной самовосстанавливающейся матрицей (б)

защита (X может быть C, C (B), BN, BN (Si) или любой другой подходящий материал для механической защиты), и слои Y из материалов, образующих жидкие оксиды (рис. 4, б). Такая организация матрицы обеспечивает функционирование КМК в течение 1000 ч при циклическом нагружении на воздухе при температуре до 1100 °C.

В настоящее время появилась информация о разработке защитных покрытий нового класса на основе сложнелегированных силицидных систем, например покрытия системы Si–Ti–Mo–легирующий элемент (B, Y, Al, Zr, Hf, Nb, V, W, Cr, Fe, Mn и пр.) [35, 50]. Эти покрытия способны обеспечить эффективную защиту от высокотемпературной газовой коррозии и эрозии в широком температурном диапазоне — от 300 до 2100 К. Покрытие представляет собой многослойную наноструктуру с толщиной отдельных слоев 10–1000 нм. Обеспечивается быстрое самозалечивание микро- и макродефектов в покрытии и эффективное образование оксидной пленки на поверхности.

Еще один перспективный путь создания нового поколения термозащитных и антиокислительных покрытий заключается в разработке составов на основе бескислородных соединений — боридов и карбидов. В [33] описана технология производства мультислойных покрытий состава HfC/SiC. Результаты испытаний показали, что образцы КМ с такими покрытиями выдержали достаточно длительное (в течение 140 мин) действие высоких температур (~2300 °C). Вследствие низкой теплопроводности градиент температур на поверхности покрытия и слоя углеродсодержащей подложки достигал 480 °C. При кратковременном нагреве покрытия обеспечивали защиту композита при 2837 °C в течение 60 с.

Новые возможности для обеспечения защиты КМК от высокотемпературного окисления открывает подход, основанный на создании функционально-градиентных материалов, в которых защитный материал создается как часть приповерхностного

объема КМК, в отличие от слоистых материалов со специальным защитным покрытием. В [51] получен градиентный материал на основе пористого керамического КМ с использованием золь-гель технологии. Пористый SiC-материал пропитывался раствором алкоксоацетилацетонатов Zr, Hf и Y. После проведения нескольких циклов золь-гель процесса в приповерхностных слоях композита образовывалась тугоплавкая оксидная матрица $ZrO_2-HfO_2-Y_2O_3$. Проведенное исследование термического поведения на воздухе КМ системы SiC/(ZrO₂-HfO₂-Y₂O₃) в диапазоне до 1400 °С показало существенное увеличение окислительной стойкости полученного материала по сравнению с исходным SiC-композитом. Исследование микроструктуры КМ подтвердило образование приповерхностного слоя толщиной 1–1,5 мм, существенно более плотного, чем объемная часть материала, с практически отсутствующей открытой пористостью (порядка 0,04 %).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный в работе анализ показал, что в настоящее время существуют и нашли практическое развитие несколько базовых подходов к проблеме повышения коррозионно- и жаростойкости огнеупорных

волоконно-армированных КМК, основанных на модифицировании их состава, внутренней структуры и поверхности. Были выделены четыре направления решения данной проблемы:

- использование наиболее термодинамически стабильных коррозионно- и жаростойких армирующих волокон;
- нанесение защитных покрытий на поверхность армирующих волокон;
- модифицирование матрицы микро- и наноразмерными наполнителями, обеспечивающими «самозалечивающий» эффект при возникновении дефектов микроструктуры композита в процессе эксплуатации в агрессивных средах;
- нанесение коррозионно- и жаростойких поверхностных слоев.

Проведен анализ современного состояния и основных тенденций развития данных подходов, который показал, что их реализация, в том числе и комбинирование, открывает широкие возможности создания эффективных КМК для применения в изделиях высокотемпературной техники, эксплуатирующихся в области высоких и сверхвысоких температур и в условиях воздействия окислительных и коррозионных сред.

Библиографический список

1. **Костилов, В. И.** Сверхвысокотемпературные композиционные материалы / В. И. Костилов, А. Н. Варенков — М. : Интернет Инжиниринг, 2003. — 560 с.
2. **Gasch, M. J.** Ultra high temperature ceramic composites / M. J. Gasch, D. T. Ellerby, S. M. Johnson // Handbook of Ceramic Composites. — Kluwer Academic Publishers, 2005. — P. 197–224.
3. **Сорокин, О. Ю.** Керамические композиционные материалы с высокой окислительной стойкостью для перспективных летательных аппаратов / О. Ю. Сорокин, Д. В. Гращенков, С. С. Солнцев, С. А. Евдокимов // ВИАМ/2014-Тр-06-08. — 13 с.
4. **Гаршин А. П.** Материаловедение. Техническая керамика в машиностроении / А. П. Гаршин. — М. : Юрайт, 2016. — 296 с.
5. **Стороженко, П. А.** Новые бескислородные предкерамические полимеры — нанометаллополикарбосиланы и наноразмерные наполнители — уникальные материалы для повышения прочности и окислительной стойкости углеграфитов и стабилизации высокопрочной и высокотемпературной керамики / П. А. Стороженко, А. М. Цирлин, С. П. Губин [и др.] // Серия Критические технологии. Мембраны. — 2005. — № 4 (28). — С. 68–74.
6. **Naslain, R.** Materials design and processing of high temperature ceramic matrix composites: state of the art and future trends / R. Naslain // Adv. Compos. Mater. — 1999. — Vol. 8, № 1. — P. 3–16.
7. **Кулик, В. И.** Композиционные материалы: классификация, армирующие волокна и реактопластичные связующие : уч. пособие ; под ред. Е. В. Мешкова / В. И. Кулик. — СПб. : изд. СПбГТУ, 2000. — 160 с.
8. Углеродные волокна и углекомпозиты : пер. с англ. / под ред. Э. Фитцера. — М. : Мир, 1988. — 336 с.
9. **Фиалков, А. С.** Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе / А. С. Фиалков. — М. : Аспект Пресс, 1997. — 718 с.

10. **Васильев, В. В.** Композиционные материалы : справочник / В. В. Васильев, В. Д. Протасов, В. В. Болотин [и др.] ; под общ. ред. В. В. Васильева, Ю. М. Тарнопольского. — М. : Машиностроение, 1990. — 512 с.
11. **Зеленский, Э. С.** Армированные пластики — современные конструкционные материалы / Э. С. Зеленский, А. М. Куперман, Ю. А. Горбаткина [и др.] // Российский химический журнал (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева), 2001. — Т. XLV, № 2. — С. 56–74.
12. **Щурик, А. Г.** Искусственные углеродные материалы / А. Г. Щурик. — Пермь, 2009. — 342 с.
13. **Bunsell, A. R.** A review of the development of three generations of small diameter silicon carbide fibres / A. R. Bunsell, A. Piant // J. Mater. Sci. — 2006. — № 41. — P. 823–839.
14. **Милейко, С. Т.** Высокотемпературные композиты с керамической матрицей / С. Т. Милейко // Деформация и разрушение материалов. — 2011. — № 5. — С. 21–29.
15. **Bunsell, A. R.** Oxide fibers / Handbook of Ceramic Composites / A. R. Bunsell ; ed. by Narottam P. Bansal. — Kluwer Academic Publishers, 2005. — P. 3–31.
16. **Ткаченко, Л. А.** Защитные жаропрочные покрытия углеродных материалов / Л. А. Ткаченко, А. Ю. Шаулов, А. А. Берлин // Неорганические материалы. — 2012. — Т. 48, № 3 — С. 261–271.
17. **Bacos, M. P.** Carbon-carbon composites: oxidation behavior and coatings protection / M. P. Bacos // Le Journal de Physique IV. — 1993. — Vol. 3. — P. 1895–1903.
18. **Wang, Y. Q.** Oxidation protection of carbon fibers by coatings / Y. Q. Wang, B. L. Zhou, Z. M. Wang // Carbon. — 1995. — Vol. 33, № 4. — P. 427–433.
19. **Пат. 2170220 Российская Федерация.** Способ получения углерод-углеродного композиционного материала / Н. П. Радимов, Ю. К. Чистяков ; заявитель и патентообладатель ЗАО «ЭКО-Карбон» ; заявл. 09.11.99 ; опубл. 10.07.01, Бюл. № 19.

20. **Gadiou, R.** The synthesis of SiC and TiC protective coatings for carbon fibers by the reactive replica process / *R. Gadiou, S. Serverin, P. Gibot* // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2008. — Vol. 28. — P. 2265–2274.
21. **Бакланова, Н. И.** Интерфейсные покрытия на армирующих углеродных и карбидокремниевых волокнах для композитов с керамической матрицей : автореферат дис. ... докт. хим. наук. — Новосибирск, 2010. — 40 с.
22. **DiCarlo, J. A.** SiC/SiC composites for 1200 °C and above / *Handbook of Ceramic Composites* / *J. A. DiCarlo, H.-M. Yun, G. N. Morscher, R. T. Bhatt* ; ed. by Narottam P. Bansal. — Kluwer Academic Publishers, 2005. — P. 77–98.
23. **Fuller, J.** New directions for the air force ceramics basic research program / *J. Fuller* // *Proceedings of the Workshop «Electrosynthesis of High Temperature Materials and Related Topics»*. — Center of Competence in Applied Electrochemistry, Wiener Neustadt, 2002. — 5 p.
24. **Naslain, R.** Si-matrix composite materials for advanced jet engines / *R. Naslain, F. Cristin* // *MRS Bulletin*. — 2003. — № 9. — P. 854–858.
25. **Krenkel, W.** C/C–SiC composites for advanced friction systems / *W. Krenkel, B. Heidenreich, R. Renz* // *Adv. Eng. Mater.* — 2002. — Vol. 4, № 7. — P. 427–436.
26. **Bertrand, S.** SiC/SiC minicomposites with nanoscale multilayered fibre coatings / *S. Bertrand, R. Paillet, J. Lamont* // *Compos. Sci. Technol.* — 2001. — № 6. — P. 363–367.
27. **Hager, M. D.** Self-healing materials / *M. D. Hager, P. Greil, C. Leyens* [et al.] // *Adv. Mater.* — 2010. — Vol. 22, Iss. 47. — P. 5424–5430.
28. **Плясункова, Л. А.** Исследование применения защитных покрытий от высокотемпературного окисления в КМК состава SiC–Cf / *Л. А. Плясункова, В. Н. Рудыкина, И. Ю. Келина* // *Огнеупоры и техническая керамика*. — 2005. — № 9. — С. 6–9.
29. **Минаков, В. Т.** Керамоматричные композиты / *В. Т. Минаков, С. С. Солнцева* // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. — 2007. — № 2. — 13 с.
30. **Fang, X.** Ablation of C/SiC, C/SiC–ZrO₂ and C/SiC–ZrB₂ composites in dry air and air mixed with water vapor / *X. Fang, F. Liu, H. Su* [et al.] // *Ceram. Int.* — 2014. — Vol. 40. — P. 2985–2991.
31. **Yi, W.** Effects of TaC addition on the ablation resistance of C/SiC / *W. Yi, X. Yongdong, W. Yiguang* [et al.] // *Mater. Lett.* — 2010. — Vol. 64. — P. 2068–2071.
32. **Tang, S.** Comparison of thermal and ablation behaviors of C/SiC composites and C/ZrB₂–SiC composites / *S. Tang, J. Deng, S. Wang, W. Liu* // *Corr. Sci.* — 2009. — Vol. 51. — P. 54–61.
33. **Лебедева, Ю. Е.** Защитные высокотемпературные покрытия для композиционных материалов на основе SiC / *Ю. Е. Лебедева, Н. В. Попович, Л. А. Орлова* // *ВИАМ/2013-Тр-02-06*. — 19 с.
34. **Бакланова, Н. И.** Высокотемпературные защитные покрытия для углеродсодержащих материалов / *Н. И. Бакланова, Н. Б. Морозова, В. В. Лозанов* // *Тезисы докладов XX Междунар. науч.-техн. конф. «Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов»*. Обнинск, 2013. — С. 227, 228.
35. **Астапов, А. Н.** Разработка высокотемпературных защитных покрытий на углеродсодержащие композиционные материалы применительно к особотепплонагруженным элементам конструкций авиакосмической и ракетной техники : автореф. дис. ... канд. техн. наук, Москва, 2011. — 25 с.
36. **Yang, X.** ZrB₂/SiC as a protective coating for C/SiC composites: effect of high temperature oxidation on mechanical properties and anti-ablation property / *X. Yang, L. Wei, W. Song* [et al.] // *Composites. Part B.* — 2013. — Vol. 45. — P. 1391–1396.
37. **Webster, J. D.** Oxidation protection coatings for C/SiC based on yttrium silicate / *J. D. Webster, M. E. Westwood, F. H. Hayes* // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 1998. — Vol. 18. — P. 2345–2350.
38. **Пат. 6759151 США.** Multilayer article characterized by low coefficient of thermal expansion outer layer / *Lee K. N.* ; заявл. 22.05.02 ; опубл. 06.07.2004.
39. **Пат. 2322425 Российская Федерация, МПК С 04 В 41/87.** Способ поверхностной и объемной защиты керамоматричных композитов типа C/SiC и SiC/SiC / *Кузнецов Н. Т., Саркисов П. Д., Рыбин В. В., Севастьянов В. Г., Орлова Л. А., Симоненко Е. П.* ; заявл. 07.09.06 ; опубл. 20.04.08.
40. **Solntsev, S. S.** High-temperature composite materials and coatings on the basis of glass and ceramics for aerospace technics / *S. S. Solntsev* // *Russ. J. Gen. Chem.* — 2011. — Vol. 81, № 5. — P. 992–1000.
41. **Lee, K. N.** New generation of plasma-sprayed mullite coatings on silicon carbide / *K. N. Lee, R. A. Miller, N. S. Jacobson* // *J. Am. Ceram. Soc.* — 1995. — Vol. 78, № 3. — P. 705–710.
42. **Пат. 6410148 США.** Silicon based substrate with environmental / thermal barrier layer / *Eaton H. E., Allen W. P., Jacobson N. S.* [et al.] ; опубл. 25.06.02.
43. **Lee, K. N.** Upper temperature limit of environmental barrier coatings based on mullite and BSAS / *K. N. Lee, D. S. Fox, J. I. Eldridge* [et al.] // *J. Am. Ceram. Soc.* — 2003. — Vol. 86, № 8. — P. 1299–1306.
44. **Parlier, M.** Potential and perspectives for oxide / oxide composites / *M. Parlier, M.-H. Ritti, A. Jankowiak* // *J. Aerospace Lab.* — 2011. — Iss. 3. — 12 p.
45. **Padture, N. P.** Advanced structural ceramics in aerospace propulsion / *N. P. Padture* // *Nature Materials*. — 2016. — Vol. 15. — 7 p.
46. **Van Roode, M.** Ceramic matrix composite combustor liners: a summary of field evaluations / *M. Van Roode, J. Price, N. Miriyala, D. Leroux* // *J. Eng. Gas Turb. Power.* — 2007. — Vol. 129, № 1. — P. 21–30.
47. **Schulte-Fischedick, J.** Oxidation behaviour of C/C–SiC coated with SiC–B₄C–SiC–cordierite oxidation protection system / *J. Schulte-Fischedick, J. Schmidt, R. Tamme* [et al.] // *Mater. Sci. Eng. A.* — 2004. — Vol. 386, № 1/2. — P. 428–434.
48. **Lee, K. N.** Residual stresses and their effects on the durability of environmental barrier coatings for SiC ceramics / *K. N. Lee, J. I. Eldridge, R. C. Robinson* // *J. Am. Ceram. Soc.* — 2005. — Vol. 88, № 12. — P. 3483–3488.
49. **Naslain, R. R.** SiC-matrix composites: nonbrittle ceramics for thermo-structural application / *R. R. Naslain* // *Int. J. Appl. Ceram. Techn.* — 2005. — Vol. 2, [2]. — P. 75–84.
50. **Терентьева, В. С.** Многофункциональные высокотемпературные покрытия Д5 МАИ и М1 МАИ / *В. С. Терентьева, Б. Е. Жестков* // *Химическая физика*. — 2009. — Т. 28, № 5. — С. 64–70.
51. **Симоненко, Е. П.** Функционально градиентный композиционный материал SiC/(ZrO₂–HfO₂–Y₂O₃), полученный с применением золь-гель метода / *Е. П. Симоненко, Н. П. Симоненко, В. Г. Севастьянов* [и др.] // *Композиты и наноструктуры*. — 2011. — № 4. — С. 52–64. ■

Получено 13.04.17

© А. П. Гаршин, В. И. Кулик, А. С. Нилов, 2017 г.

М. О. Сенина (✉), Е. В. Журба, к. т. н. Д. О. Лемешев, Н. А. Попова

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

УДК 666.762.36-492.2:546.681-31

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СИНТЕЗА И ДОБАВКИ ОКСИДА ГАЛЛИЯ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СТРУКТУРУ ПОРОШКА АЛЮМОМАГНЕЗИАЛЬНОЙ ШПИНЕЛИ

Рассмотрена перспектива применения алюмомагнезиальной шпинели (АМШ) для создания оптически прозрачной керамики. Исследованы параметры получения порошка-прекурсора, а также порошка АМШ. Показано влияние температуры синтеза и добавки оксида галлия на свойства порошка.

Ключевые слова: прозрачная керамика, оптическая керамика, алюмомагнезиальная шпинель, синтез шпинели, спекающая добавка, оксид галлия.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время существует высокий спрос на качественные керамические материалы для различных областей применения, в которых помимо высоких показателей механических свойств необходима частичная или полная прозрачность в заданном спектральном диапазоне. Особенно возрос интерес к разработке прозрачных бронематериалов для военных и гражданских целей. Очень актуальной является проблема поиска новых материалов, которые могут быть использованы для изготовления пулестойких окон военной и гражданской авиатехники и авиатехники, деталей средств индивидуальной бронезащиты (шлемов и бронешитов), окон банков и офисов [1]. Кроме противопульной и противоосколочной стойкости, прозрачная броня должна обладать необходимым уровнем оптических свойств, определенной живучестью, при пробитии поражающим средством давать минимум вторичных осколков и при этом быть как можно легче [2].

Керамика занимает лидирующие позиции на рынке новых и перспективных бронематериалов, что обусловлено ее высоким потенциалом. Керамические материалы обладают более высокими защитными качествами, чем металлическая броня того же веса: чрезвычайно высокой твердостью и малой плотностью в сочетании с низкой ударной вязкостью. Керамические материалы не создают потенциально опасных осколков при разрушении и по работоспособно-

сти и удельной защищающей способности превосходят даже стали и титан [3]. Многие прозрачные керамические материалы являются монокристаллами, выращенными из расплава или с помощью плазмохимических процессов. Однако ростовая технология и методы обработки монокристаллов являются дорогостоящими, что в значительной степени ограничивает объем их производства и, следовательно, область применения. Замена монокристаллических материалов на поликристаллические решает большинство этих проблем благодаря аналогичным механическим, химическим и термическим свойствам. Преимуществом поликристаллических материалов также является возможность изготовления изделий различных форм и размеров. По этой причине наблюдается тенденция к повышению объема производства поликристаллической прозрачной керамики, которая расширяет области ее применения [4].

Сравнительная характеристика физических свойств некоторых керамических материалов представлена в таблице.

На сегодняшний день прозрачная поликристаллическая керамика на основе алюмомагнезиальной шпинели (АМШ) является одним из наиболее перспективных материалов для изготовления прозрачной брони. Прежде всего, ее преимущество связано с изотропностью структуры, так как кубическое строение решетки позволяет избежать рассеивания света из-за отличия в показателях преломления по осям кристалла, и, как следствие, постоянным светопропусканием до 92 % в видимой области спектра, а также более простым способом получения по сравнению с технологией выращивания монокристаллов из расплава. Керамика $MgAl_2O_4$ имеет значительное преимущество перед $AlON$



М. О. Сенина
E-mail: snnmarina@rambler.ru

Физические свойства некоторых керамических материалов [1]

| Материал | Предел прочности при изгибе, МПа | НК, кг/мм ² | Модуль упругости, ГПа | Плотность, г/см ³ | Температура плавления, К |
|-------------------------------|----------------------------------|------------------------|-----------------------|------------------------------|--------------------------|
| Алон | 300 | 1950 | 323 | 3,68 | 2425 |
| Сапфир | 700 | 1500–2200 | 345–386 | 3,98 | 2300 |
| Y ₂ O ₃ | 150 | 720 | 174 | 5,03 | 2430 |
| Шпинель | 100–200 | 1400 | 273 | 3,58 | 2400 |
| ИАГ | 200–250 | 1215 | 300 | 4,55 | 1950 |
| ZrO ₂ | 210 | 1100 | 180–200 | 6,52 | 2128 |

вследствие большей доступности исходных порошков и меньшей температуры горячего изостатического прессования, в процессе которого происходит спекание [2].

Одно из главных мест в технологии шпинельной керамики занимает предварительный синтез шпинели, без которого невозможно спекание материала до высокоплотного состояния.

На всех этапах технологии наблюдается явление наследования структуры предыдущей фазы последующей. При росте кристаллов в керамике распределение их по размерам во всех случаях остается подобным распределению частиц по размерам в исходном порошке.

На процесс шпинелеобразования влияет ряд факторов: химический состав и дисперсность исходных порошков, вид примесей или специально введенных добавок и т. д. Скорость шпинелеобразования и количество образующейся шпинели при синтезе в значительной мере определяются чистотой исходных компонентов и однородностью смеси. Наличие примесей сильно замедляет процесс образования шпинели [5]. С целью увеличения энергоэффективности в современных технологиях предпочтение отдается низкотемпературным методам получения материалов. Осаждение из водных растворов является наиболее производительным и простым методом, не требующим значительных энергозатрат. Также преимуществами являются полнота протекания реакции и относительно короткое время процесса. Метод совместного осаждения наиболее часто применяется при синтезе порошков АМШ. В качестве прекурсоров для синтеза исходных оксидов применяются различные соли алюминия и магния.

Целью работы являлось получение порошка АМШ методом соосаждения с последующей термообработкой.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходных материалов использовались соли Mg(NO₃)₂, Al(NO₃)₃·6H₂O, MgCl₂·6H₂O, AlCl₃·6H₂O и раствор аммиака в качестве осадителя. Высокодисперсные порошки двойного гидроксида магния-алюминия строго стехиометрического состава, являющиеся прекурсорами АМШ, получены обратным химическим соосаждением из растворов солей при распылении в раствор аммиака.

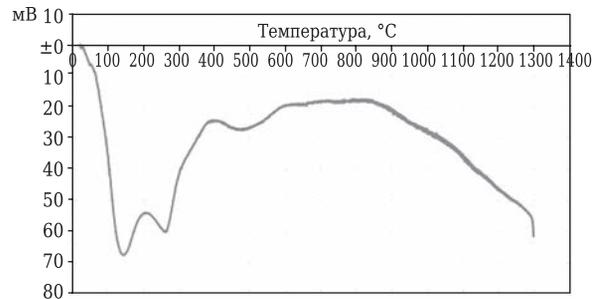


Рис. 1. ДТА осажденного порошка

Важным параметром является температура синтеза. По литературным данным [5], образование шпинели начинается при 397–497 °С. Однако образовавшаяся шпинель находится при этом в высокодисперсном, почти аморфном состоянии. Хорошая кристаллизация шпинели наблюдается при температуре синтеза 697–897 °С. С целью определения температуры термообработки проводился дифференциально-термический анализ (ДТА). По результатам ДТА (рис. 1) процесс шпинелеобразования начинается при 390 и заканчивается при 870 °С, что согласуется с литературными данными [5]. В дальнейшем при получении шпинели прекурсор прокаливали в диапазоне 800–1200 °С. Для определения полноты фазообразования проводили рентгенофазовый анализ.

Одним из важных вопросов керамической технологии является снижение температуры спекания материала. При этом конечные свойства изделия не должны ухудшаться. Эффективным способом снижения температуры является введение спекающих добавок. Важную роль при этом играет выбор материала добавки и способ его введения в состав шихты.

Керамические материалы, состоящие из кристаллов с кубической решеткой, могут достигать высокой прозрачности в видимой области спектра. Поскольку Ga₂O₃ является одним из немногих оксидов, образующих с MgAl₂O₄ кубический твердый раствор, перспективным является использование данной добавки для получения керамики, обладающей высокими оптическими и физико-механическими свойствами. В настоящем исследовании добавку в виде соли галлия (Ga(NO₃)₃·8H₂O) в количестве 1

и 5 мол. % вводили в прекурсор АМШ, полученный осаждением хлоридов магния и алюминия при помоле в планетарной мельнице. Для определения температуры синтеза проведен ДТА.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При осаждении нитратов магния и алюминия был получен аморфизированный порошок, активный к спеканию, что благоприятно сказалось на дальнейшем синтезе шпинели. Данные микроскопического анализа порошка-прекурсора показаны на рис. 2. Частицы имеют форму пластинок размером 100–300 мкм. Для синтеза шпинели полученный прекурсор прокаливали в диапазоне 800–1200 °С. Для определения полноты фазообразования проводили РФА. Для порошков, обожженных при температурах ниже 1000 °С, наблюдается образование фазы шпинели. Однако шпинелеобразование проходит не полностью, о чем свидетельствует наличие посторонних фаз, в то время как при температурах выше 1000 °С происходит образование чистой фазы АМШ. Структура порошков, полученных при 1000, 1100 и 1200 °С, показана на рис. 3.

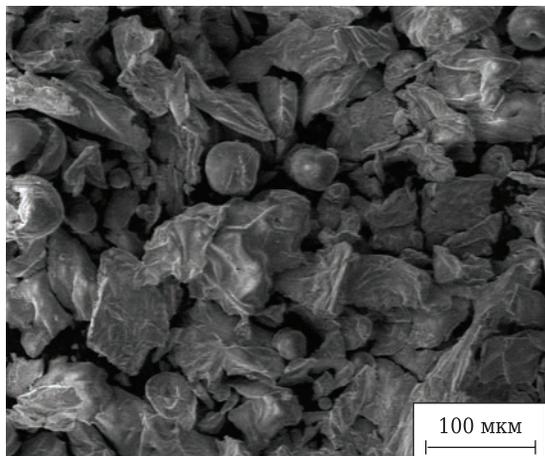


Рис. 2. СЭМ-изображение микроструктуры порошка-прекурсора

При получении прозрачной керамики имеет значение размер кристаллов исходного порошка. На процесс получения значительно влияет изменение размера частиц от 1 до 10 мкм, а увеличение размера кристаллов >10 мкм не имеет особого значения: прозрачную керамику можно получить из порошка с размером частиц как 10, так и 100 мкм [6].

При температуре синтеза 1000 °С частицы имеют преимущественно пластинчатую форму, но их значительная часть не имеет четкой геометрии, что свидетельствует о неполноте прохождения процесса кристаллизации. Следовательно, синтез необходимо проводить при более высокой температуре. Порошки, полученные при 1100 и 1200 °С, не имеют значительных отличий в структуре. Частицы имеют форму пластинок размером 20–100 мкм. Также встречаются сферолиты размером около 40–50 мкм.

Авторами работы [7] проведен ДТА прекурсора с добавкой оксида галлия, результаты которого показаны на рис. 4.

В качестве температуры синтеза АМШ для состава, содержащего 1 мол. % Ga₂O₃, выбрали 790 °С, для состава, содержащего 5 мол. % Ga₂O₃, — 825 °С, что ниже температуры синтеза порошка, не содержащего данной добавки.

Для синтеза твердых растворов Ga₂O₃ в MgAl₂O₄ проведена термообработка порошков при соответствующих температурах. Термообработанные порошки были исследованы методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и РФА. Данные РФА (рис. 5) подтверждают образование монофазных кубических твердых растворов при обеих концентрациях введенной добавки.

По данным СЭМ (рис. 6) полученные дисперсные порошки состоят из частиц неправильной пластинчатой формы, что может благоприятно влиять на спекание до высокоплотного состояния.

Таким образом, порошок АМШ, полученный методом обратного соосаждения, является

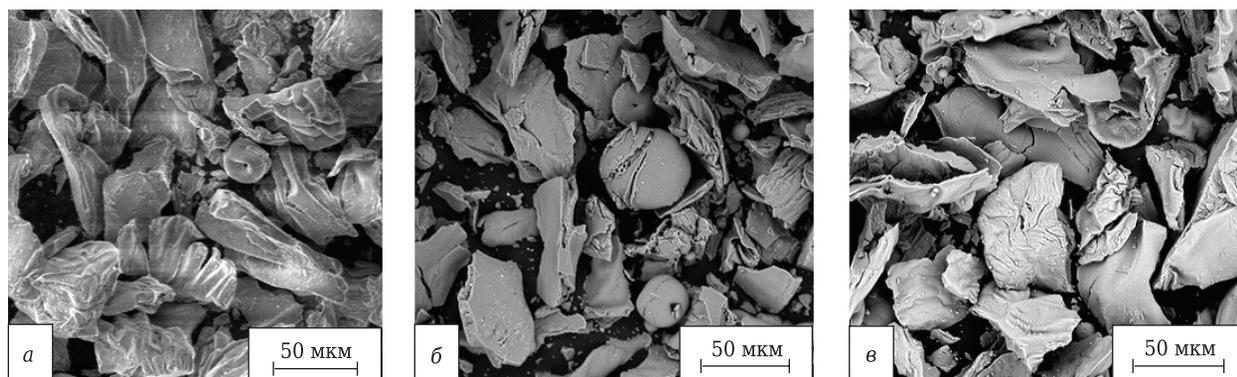


Рис. 3. СЭМ-изображение микроструктуры порошков шпинели, полученных при 1000 (а), 1100 (б) и 1200 °С (в)

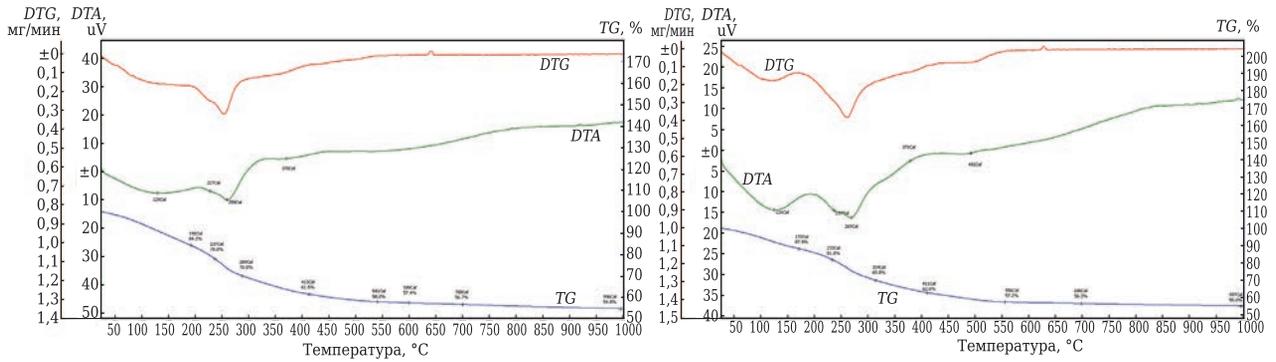


Рис. 4. Термогравиметрические и дифференциально-термические кривые состава, содержащего 1 (а) и 5 мол. % Ga_2O_3 (б)

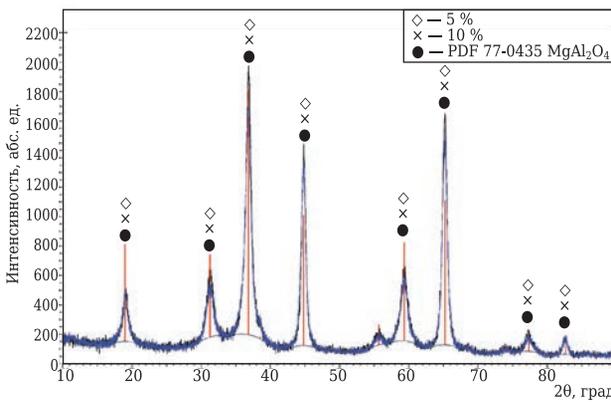


Рис. 5. Дифрактограммы твердых растворов Ga_2O_3 в MgAl_2O_4

ся перспективным материалом для создания прозрачной керамики. Кроме того, при синтезе порошков АМШ целесообразно использование спекающих добавок, в частности оксида галлия.

Библиографический список

1. **Suárez, M.** Sintering to transparency of polycrystalline ceramic materials / M. Suárez, A. Fernández-Camacho, R. Torrecillas, J. L. Menéndez // Sintering of Ceramics — New Emerging Techniques. — 2012. — P. 527–552.
2. Легкие баллистические материалы ; под ред. А. Бхатнагара. — М. : Техносфера, 2011. — 392 с.
3. **Пронин, А. И.** Повышение эффективности обработки за счет использования режущего инструмента, оснащенного упрочненными пластинами из сверхтвердых материалов и режущей керамики / А. И. Пронин, В. В. Мыльников, И. И. Рожков // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. — 2013. — № 10-3. — С. 377–380.
4. **Patel, P. J.** Transparent armor / P. J. Patel, G. A. Gilde, P. G. Dehmer, J. W. McCauley // The AMPTIC Newsletter. — 2000. — Vol. 4, № 3. — P. 1–6.
5. **Выдрик, Г. А.** Прозрачная керамика / Г. А. Выдрик, Т. В. Соловьева, Ф. Я. Хартонов. — М. : Энергия, 1980. — 96 с.
6. **Лукин, Е. С.** Теоретические основы получения и технология оптически прозрачной керамики : уч. по-

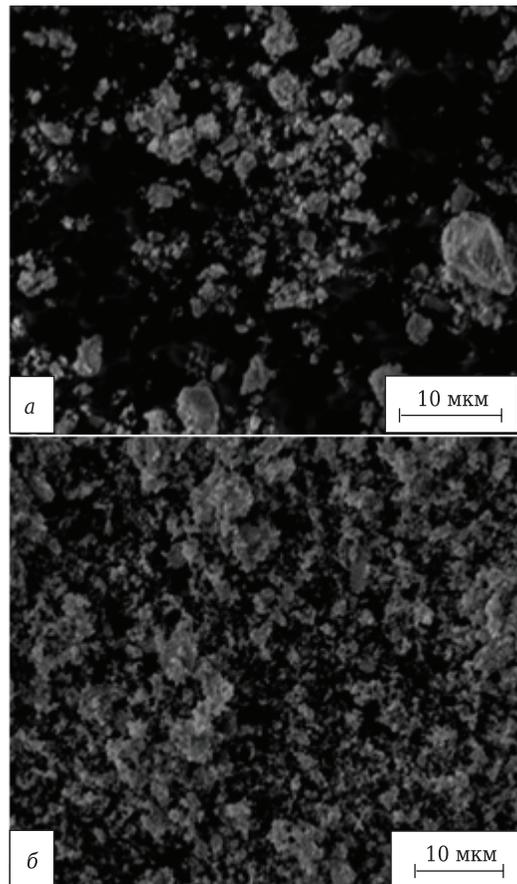


Рис. 6. СЭМ-изображение микроструктуры порошка шпинели с добавкой 1 (а) и 5 мол. % Ga_2O_3 (б)

собие / Е. С. Лукин. — М. : МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1982. — 36 с.

7. **Журба, Е. В.** Прекursor алюмомагнезиальной шпинели, полученной методом обратного гетерофазного соосаждения для прозрачной керамики / Е. В. Журба, Д. О. Лемешев, Н. А. Попова // Успехи в химии и химической технологии. — 2016. — Т. XXX, № 7. — С. 39, 40. ■

Получено 16.06.17
 © М. О. Сенина, Е. В. Журба, Д. О. Лемешев,
 Н. А. Попова, 2017 г.

УДК 666.3:546.45-31].001.5

КОМПОЗИЦИОННАЯ (BeO + TiO₂)-КЕРАМИКА ДЛЯ ЭЛЕКТРОННОЙ И ДРУГИХ ОБЛАСТЕЙ ТЕХНИКИ

Обсуждены вопросы возникновения электропроводящей фазы в композиционной (BeO + TiO₂)-керамике с различным количеством добавки TiO₂, приводящей к поглощению СВЧ-излучения. В качестве поглощающего компонента выступает сильно восстановленный TiO₂. Композиционная (BeO + TiO₂)-керамика по сравнению с (Al₂O₃ + TiO₂)-керамикой отличается повышенными теплопроводностью и электропроводностью, высокими коэффициентами ослабления микроволнового излучения и термостабильностью и может быть использована в радиоэлектронной технике в качестве эффективных поглотителей СВЧ-излучения и в других областях современной техники.

Ключевые слова: композиционная (BeO + TiO₂)-керамика, поглощение СВЧ-излучения, электронная техника, восстановленный TiO₂, восстановительная атмосфера, экзоэмиссионный дозиметр, пробирный камень.

Уникальный набор физико-химических свойств монооксида бериллия (BeO) [1–3] определяет широкий спектр использования оксидной бериллиевой керамики в различных областях современной техники и специального приборостроения [4, 5]. Высокая радиационная стойкость, теплопроводность, диэлектрическая прочность и прозрачность к рентгеновскому, ультрафиолетовому (в вакуумной УФ- и УФ-области спектра), видимому ИК- и СВЧ-излучению делают BeO-керамику наиболее перспективным материалом для использования в разнообразных устройствах и приборах электронной техники ответственного назначения [1–8]. Наряду с высокой теплопроводностью — 280–320 Вт/(м·К) [2–4] чистая BeO-керамика обладает повышенным электрическим сопротивлением (~1·10¹⁵ Ом·см при 300 К) [1, 2]. Это позволяет использовать BeO-керамику в мощных резисторах, транзисторах и микросхемах в качестве высокоэффективных диэлектрических подложек для создания электронных приборов и трубок-резонаторов для газовых ОКГ [2, 7, 8].

BeO обладает малой изоморфной вместимостью примесей [2]. Дальнейшая оптимизация функциональных характеристик бериллий-оксидной керамики и расширение ее применения в различных областях современной техники возможны за счет ее модификации различными

добавками, которые способны создавать разнообразные поверхностные микроструктуры на границах микрокристаллитов BeO-керамики и пор [2, 6, 9]. Наличие развитых границ раздела и межзеренных взаимодействий, а также ряд иных факторов, связанных с поверхностными свойствами BeO, могут существенно влиять на физико-химические и эксплуатационные характеристики композиционной керамики на основе BeO. Одной из таких добавок, способной существенно менять проводящие и другие свойства BeO-керамики, является TiO₂ [2, 6, 9].

Чистая BeO-керамика является высокоомным диэлектриком с шириной запрещенной зоны около 10,8 эВ и хорошо пропускает СВЧ-излучение в широком спектральном диапазоне [2, 6, 7, 9]. Малые значения диэлектрической проницаемости и незначительные диэлектрические потери определяют применение BeO-керамики для защитных окон в СВЧ-радарх, а также в качестве высокочастотных электроизоляторов для вакуумных электронных излучающих ламп (ламп бегущей волны — ЛБВ) и клистронов [2, 6, 9]. Без примесей BeO обладает высокой температурой плавления (~2820 К) [1, 2]. BeO-керамика успешно используется в качестве материала высокотемпературных химически устойчивых тиглей для плавления химически агрессивных материалов, в том числе в печах с СВЧ-нагревом [1, 2, 10]. Известно, что введение в BeO-керамику добавки TiO₂ после термообработки в восстановительной атмосфере сопровождается значительным увеличением электропроводности и способности поглощать электромагнитное излучение в СВЧ-диапазоне спектра [2, 6, 9]. До сих пор ме-



В. С. Кийко
E-mail: v.kijko@mail.ru

ханизм этого влияния до конца не установлен. Цель настоящей работы — изучение механизма формирования керамического материала с высокими электропроводностью и теплопроводностью на основе BeO с добавками TiO_2 и исследование некоторых эксплуатационных свойств ($\text{BeO} + \text{TiO}_2$)-керамики для использования в различных областях современной техники.

Изделия из керамики на основе BeO обычно получают двумя методами: полусухим прессованием с добавкой органического связующего (например, до 7 мас. % поливинилового спирта) или шликерным литьем с использованием шликера на органической основе [2, 4, 6, 9, 10]. На органической основе были приготовлены шихты состава: $\text{BeO} + 5, 10, 20, 30$ и 40 мас. % TiO_2 . Количество связки изменяли до 13,5 мас. %. Состав связки: 82 мас. % парафина марки П-2, 15 мас. % пчелиного воска и 3 мас. % олеиновой кислоты квалификации х. ч. Литье шликера осуществляли из подогреваемой мешалки при 348–358 К, затем органическую связку выжигали при 1470 К. Образцы спекали в атмосфере монооксида углерода в печах с углеродными нагревателями в графитовых тиглях и графитовой засыпке при остаточном давлении $1 \cdot 10^{-2}$ – $5 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. при максимальной температуре около 1810 К [2, 4, 6, 9]. Пикнометрическим методом определяли кажущуюся плотность полученных образцов [9].

Введение различного количества TiO_2 (в пределах 5–40 мас. %) в BeO -керамику приводило к изменению ее плотности в диапазоне 2,80–3,22 г/см³. При этом теплопроводность композиционной керамики уменьшалась в диапазоне 150–65 Вт/(м·К). Добавка TiO_2 в состав BeO -керамики не приводила к значительному увеличению ее электропроводности. Для получения электропроводной ($\text{BeO} + \text{TiO}_2$)-керамики необходимо проведение дополнительной термообработки спеченной керамики в восстановительной газовой среде (водороде или монооксиде углерода) при повышенных температурах. Только в этом случае добавка TiO_2 (в количестве 5–40 мас. %) приводила к значительному изменению (на 1–13 порядков) электропроводности BeO -керамики [2, 6, 9].

Увеличение электропроводности ($\text{BeO} + \text{TiO}_2$)-керамики сопровождается также повышением поглощения СВЧ-излучения [2, 6, 9]. В технике высоких и сверхвысоких частот в настоящее время используются радиопоглощающие керамические материалы в качестве нагревательных элементов или покрытий, керамические объемные поглотители СВЧ-энергии, которые способны поглощать электромагнитную энергию с разогревом до высоких температур или эффективно снижать паразитное микроволновое излучение. Поглотители СВЧ-энергии широко применяют в электровакуумных, радиоэлектронных и других

устройствах (например, ламп обратной волны, высокочастотных развязок, согласующих нагрузок и др.) для уменьшения паразитных колебаний в мощных СВЧ-генераторах и усилителях ЛБВ (для исключения возникновения отраженной волны и перехода ЛБВ из режима усиления в режим генерации) [2, 6, 9, 11–15]. За счет повышения теплопроводности поглотительной керамики резко увеличивается эффективность отвода тепла при больших тепловых нагрузках, снижается вероятность перегрева элементов-поглотителей и тем самым улучшается термостабильность поглощающих приборов.

Свойства поглотительного керамического элемента контролируются измерением коэффициента ослабления (K -ослабления) интенсивности СВЧ-излучения, определяемого значениями ϵ и $\text{tg}\beta$, а также коэффициента стоячей волны по напряжению (КСВН), определяющего стабильность работы поглотителя в определенном температурном диапазоне эксплуатации устройства, особенно при его разогреве до повышенных температур [2, 11–15]. Одним из важных требований, обеспечивающих возможность эффективного использования керамических поглотителей энергии в различных электронных устройствах, является его термостабильность. Для приборов ЛБВ большой мощности необходимо создание СВЧ-поглотительных материалов повышенной теплопроводности [2, 11–15]. Для этого нужно использовать высокотеплопроводную композиционную керамику, один из компонентов которой должен хорошо пропускать СВЧ-излучение, а другой поглощать. Одним из таких перспективных материалов является керамика, содержащая BeO и порошок TiO_2 [2, 6, 9]. Следует отметить, что теплопроводность BeO -керамики без специального введения добавок TiO_2 может достигать около 320 Вт/(м·К) [2, 4], в то время как у TiO_2 она составляет около 4,25 Вт/(м·К).

Одним из первых объемных поглотителей СВЧ-энергии, который до сих пор используется в современных устройствах, является поглотитель на основе корундовой керамики марки КТ-30 (70 мас. % Al_2O_3) с добавкой TiO_2 (30 мас. %) [11]. Как показала практика, изделия из этого материала широко используются в СВЧ-приборах небольшой мощности. При введении в Al_2O_3 -керамику TiO_2 его частичное восстановление обеспечивает определенную электропроводность, диэлектрические потери и поглощающие свойства относительно СВЧ-излучения. У керамики КТ-30 коэффициент ослабления СВЧ-излучения составляет 14–16 дБ [11]. Поглотители из КТ-30 отличаются малым количеством стеклофазы, высокими плотностью с низким уровнем газовыделения и механической прочностью, а также стабильными электрофизическими характеристиками в небольшом тем-

пературном интервале. В КТ-30, кроме Al_2O_3 , основной поглощающей СВЧ-энергию фазой является сильно восстановленная фаза TiO_2 . Некоторые авторы относят ее к соединению Ti_3O_5 , образуемому в процессе термообработки ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$)-композита в восстановительной среде (в атмосфере СО или водорода) [11]. Следует отметить, что теплопроводность чистой Al_2O_3 -керамики в 4 раза меньше теплопроводности ВеО. Поглощающая керамика на основе Al_2O_3 с добавкой 30 мас. % TiO_2 также обладает низкой теплопроводностью — до 10–15 Вт/(м·К) [11], поэтому при больших тепловых нагрузках материал нагревается и основные его характеристики (K -ослабления и КСВН) ухудшаются. Это значительно ограничивает применение КТ-30 в сильноточных электронных устройствах из-за невысокой термостабильности. Нестабильность значений Δ КСВН (изменение КСВН) и K -ослабления СВЧ-излучения в диапазоне 293–373 К при изготовлении таких устройств является причиной брака некоторой части готовых поглотителей энергии.

Использование порошков ВеО и TiO_2 для создания СВЧ-поглощающего материала позволяет резко увеличить теплопроводность ($\text{ВеО} + \text{TiO}_2$)-керамики (от 10–15 для КТ-30 до 100–120 Вт/(м·К) для БТ-30) [2, 4, 11–15]. Для повышения теплопроводности композиционной ($\text{ВеО} + \text{TiO}_2$)-керамики (при сохранении ее способности поглощать СВЧ-излучение) необходимо вводить в ее состав как можно большее количество ВеО при одновременном уменьшении количества TiO_2 . В этой связи для регулирования величины поглощения СВЧ-излучения ВеО-керамикой необходимо найти оптимальное количество добавки TiO_2 в составе керамики.

По данным [13–15], способ получения оксидной керамики для поглотителей электромагнитной энергии включает смешивание порошков TiO_2 и ВеО, формование заготовок и спекание изделий в вакууме в печах с графитовой футеровкой и графитовыми нагревателями в диапазоне 1723–1813 К. Термообработка ($\text{ВеО} + \text{TiO}_2$)-керамики в графитовой засыпке в атмосфере СО сопровождается увеличением ее электропроводности, а также способности поглощать СВЧ-излучение и заключается в упрощении технологического процесса, образовании более жесткой, прочной и плотной керамической структуры ($\text{ВеО} + \text{TiO}_2$), стабильной при механических нагрузках и термических воздействиях [2, 9, 13–15].

Как показали предварительные исследования микроструктуры композиционной керамики БТ-30, она представляет собой механическую смесь с достаточно крупными включениями фазы TiO_2 [9]. Из-за этого при больших плотностях СВЧ-излучения наблюдается локальный перегрев в областях интенсивного поглощения СВЧ-излучения поглотительной фазой

($\text{ВеО} + \text{TiO}_2$)-керамики и уменьшение K -поглощения и КСВН. Введение в состав ВеО-керамики порошка TiO_2 в количестве 30–40 мас. % приводит к образованию замкнутых цепочек электропроводящей фазы. Наоборот, введение в ВеО порошка TiO_2 в количестве 10–20 мас. % не приводит к значительному увеличению электропроводности керамики из-за малого количества замкнутых электропроводящих цепочек фазы TiO_2 , сравнительно слабо влияющих на способность такой керамики поглощать СВЧ-излучение [2, 6, 9, 14, 15].

Способы получения поглощающей керамики на основе ($\text{ВеО} + \text{TiO}_2$) рассмотрены в публикациях [12, 13, 15]. Для ее получения порошки ВеО и TiO_2 смешивают, прессуют и спекают в вакууме при давлении $1 \cdot 10^{-4}$ и $1 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. Спекание проводят в диапазоне 1573–1773 К. Для получения электропроводящей фазы после спекания дополнительно осуществляют прокаливание в восстановительной атмосфере (в водороде или СО) [2, 6, 9, 13, 15]. После спекания керамики восстановительный обжиг в атмосфере водорода проводят при 1420 К, в атмосфере СО при 1650 К в течение 1,5–2,0 ч.

В зависимости от количества введенной фазы TiO_2 полученная керамика обладает полупроводниковыми свойствами с электронным типом проводимости и электропроводностью $8 \cdot 10^{-13}$ – $4 \cdot 10^{-1}$ Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$. Использование графитовой оснастки, графитовой засыпки и вакуумной печи с графитовыми нагревателями позволяет создать восстановительную атмосферу в зоне спекания, что способствует частичному восстановлению TiO_2 , появлению электропроводности, а следовательно, и возникновению поглощения СВЧ-излучения ($\text{ВеО} + \text{TiO}_2$)-керамикой. В этом случае не требуются создание глубокого вакуума при спекании изделий и дополнительная термообработка в восстановительной атмосфере (водороде) [13, 15].

Добавка TiO_2 лишь частично переходит в низший оксид титана, являющийся поглощающим компонентом. Проведенные исследования по измерению коэффициента ослабления СВЧ-излучения композиционной ($\text{ВеО} + \text{TiO}_2$)-керамикой в диапазоне частот 8,5–12 ГГц показали, что он составлял 19–20 дБ. За счет повышения теплопроводности λ поглотительной керамики ($\text{ВеО} + 30$ мас. % TiO_2) до 110–120 Вт/(м·К) по сравнению с КТ-30, где λ изменяется в диапазоне 10–15 Вт/(м·К), резко увеличивается эффективность отвода тепла при больших тепловых нагрузках, снижается вероятность перегрева элементов-поглотителей и тем самым улучшается термостабильность поглощающих свойств. Некоторые физико-химические свойства композиционной ($\text{ВеО} + \text{TiO}_2$)-керамики приведены в статье [9]. Установлено, что Δ КСВН для поглотителя на основе

(BeO + TiO₂)-керамики в диапазоне 293–373 К составляет менее 0,1 (см. таблицу).

На прочностные характеристики и максимальное поглощение образцами композиционной керамики СВЧ-излучения сильно влияет не только содержание TiO₂, но и присутствие углеродсодержащей фазы, диффундирующей в образцы из графитовой засыпки или образующейся в результате разложения шликера на органической основе. Увеличение в керамике примеси углерода сопровождается ростом электропроводности (BeO + TiO₂)-керамики.

Установлено, что получить плотный, механически прочный и теплопроводный материал на основе только восстановленного TiO₂ практически невозможно. Невозможно также регулировать его поглощающую способность к СВЧ-излучению. Взаимодействие BeO и TiO₂ в широком диапазоне температур рассмотрено в статье [16]. Установлено, что титан практически не образует твердых растворов замещения с BeO [9, 16]. Не исключено слабое химическое взаимодействие между этими оксидами, в основном по поверхностям раздела фаз, по которым (в процессе спекания керамики) могут концентрироваться другие примеси. Растворимость Ti в BeO колеблется на уровне 10⁻³–10⁻⁴ ат. %. Титан с кислородом образует большое число оксидов: TiO₂, Ti₂O₃, Ti₃O₅, гомологический ряд оксидов Ti_nO_{2n-1}: Ti₄O₇, Ti₅O₉, Ti₆O₁₁, Ti₇O₁₃, Ti₈O₁₅, Ti₉O₁₇, Ti₁₀O₁₉ и, возможно, другие [9, 16]. Использование порошка TiO₂ приводит к его способности частично восстанавливаться при спекании в восстановительной углеродной атмосфере и образовывать с углеродом фазы, поглощающие СВЧ-излучение. Различные соотношения BeO : TiO₂ в керамике и степень восстановления TiO₂ позволяют регулировать величину электропроводности и поглощения СВЧ-излучения такой керамикой [2, 6, 9]. При воздействии водорода на нагретый до 1023–1273 К TiO₂ образуется Ti₂O₃. При давлении водорода 13–15 МПа при 2273 К TiO₂ восстанавливается до TiO. При воздействии углерода при высокой температуре восстановление TiO₂ протекает по реакции TiO₂ + C = TiO + CO.

При спекании (BeO + TiO₂)-керамики в печах с углеродными нагревателями в восстановительной среде (в атмосфере монооксида углерода) происходит проникновение углерода в первую очередь во внутреннюю область керамических образцов. В процессе выжигания органической

связки после формования образцов образуется пиролитический углерод, обладающий повышенной химической активностью, который, как установлено, полностью не удаляется из керамических заготовок [2]. Особенно большое количество пиролитического углерода образуется в заготовках, полученных методом шликерного литья. В процессе спекания (BeO + TiO₂)-керамики при различных температурах и в восстановительной углеродной атмосфере оставшийся в заготовках углерод, углерод из графитовой засыпки и газ-восстановитель (CO), взаимодействуя с TiO₂, могут приводить к замещению части вакансий кислорода в анионной подрешетке TiO₂, а также к изоморфному замещению ионов титана или внедрению ионов углерода в междоузлия кристаллической решетки TiO₂. При этом свободный углерод, даже в сравнительно небольшом количестве диффундирующий в образцы, значительно влияет на электропроводность композиционной керамики, а следовательно, приводит к различной способности полученной керамики поглощать СВЧ-излучение.

Полученная керамика обладает высокой химической стойкостью, нерастворима в воде и слабо растворима в концентрированных кислотах и щелочах. Твердость керамики по шкале Мооса в зависимости от количества введенного TiO₂ 8–9 ед. Керамика поддавалась полировке по 13-му классу. Эти свойства позволили получить проводящую химически стойкую керамику на основе оксидов состава BeO + (30–40) мас. % порошка TiO₂ для изготовления искусственного пробирного камня при определении пробы драгоценных металлов с последующим растворением и извлечением их из растворов электрохимическим методом после операции пробирного надзора [2, 14].

Проведенные авторами настоящей статьи измерения скорости распространения ультразвуковой волны в керамике BeO + (20–30 мас. %) TiO₂ показали, что она в достаточно широком диапазоне частот составляет 10,2–10,4 км/с, в то время как в образцах чистой BeO-керамики она изменялась в диапазоне 11,5–12,2 км/с в зависимости от степени текстурирования образцов при их формовании [5, 17]. Это открывает новые возможности использования в электронных устройствах композиционной керамики типа BeO + TiO₂, где требуется одновременно пропускать ультразвук и поглощать мощное СВЧ-излучение.

Некоторые физико-химические свойства чистой BeO-керамики и композиционной керамики 70 мас. % BeO + 30 мас. % TiO₂ после спекания в печи с углеродными нагревателями и в углеродной засыпке

| Свойства | BeO | BeO + 30 мас. % порошка TiO ₂ |
|--|-----------|--|
| Водопоглощение, %, не более | 0,2 | 0,3 |
| Скорость распространения ультразвука на частоте 10 МГц, км/с | 11,8–12,2 | 10,2–10,4 |
| ΔКВСН в диапазоне 293–373 К | – | <0,1 |
| К ослабления СВЧ-излучения, дБ | – | 19–21 |
| Предел прочности при статическом изгибе, МПа | – | 260–290 |

Такая керамика может применяться также в качестве эффективного рабочего тела (детектора) в термостимулированных экзоэмиссионных дозиметрах ионизирующего излучения [2, 18]. Оптимальная концентрация добавки TiO_2 в BeO -керамике для применения ее в экзоэмиссионном дозиметре ионизирующего излучения в пределах около 20 мас. % [18]. Концентрация в $(BeO + TiO_2)$ -керамике порошка TiO_2 менее 20 мас. % обеспечивала увеличение величины сигнала детектора, но при этом уменьшалась электропроводность рабочего тела, что приводило к зарядению его поверхности положительным зарядом в результате эмиссии с поверхности керамики экзоэлектронов и уменьшению стабильности определения доз ионизирующего излучения. При концентрации в $(BeO + TiO_2)$ -керамике TiO_2 более 30 мас. % значительно снижалась чувствительность детектора и улучшались его адсорбционные свойства (способность сорбировать на поверхности газы и радикалы из газовой среды). При этом суммарный полезный сигнал (поток экзоэлектронов) с поверхности детектора при регистрации одинаковой дозы ионизирующего излучения снижался до 40 % по сравнению с детектором состава $BeO + 20$ мас. % TiO_2 [18].

Установлено, что керамика $BeO + (30-40)$ мас. % TiO_2 обладает фотокаталитическими свойствами из-за ее высокой каталитической способности доокислять CO до CO_2 и может быть также с успехом использована в качестве анодов в мощных отпаянных газовых лазерах на CO_2 , излучающих в среднем ИК-диапазоне спектра с длиной волны 10,6 мкм [2, 6, 9]. Некоторые физико-химические свойства композиционной керамики $BeO + 30$ мас. % TiO_2 приведены в таблице [9].

Примесь углерода влияет на электропроводность $(BeO + TiO_2)$ -керамики. Исследования показали [19], что при недостатке кислорода в атмосфере печи при спекании $(BeO + TiO_2)$ -керамики предпочтительны замещение кислорода ионами углерода и образование в структуре TiO_2 кислородных вакансий. В условиях избытка кислорода, наоборот, предпочтительны внедрение углерода в междуузлия и изоморфное замещение титана ионами углерода [19].

Проведенные петрографические исследования на оптическом микроскопе показали присутствие четырех фаз в составе спеченной керамики $BeO + 40$ мас. % TiO_2 [2, 6, 9]. Установлено, что спекание керамики в вакуумных печах в углеродной оснастке с углеродными нагревателями (т. е. в восстановительной атмосфере CO) приводило к образованию ярко-белой фазы (по нашему мнению, соответствующей сильно восстановленному TiO_2), изменяющейся в зависимости от количества введенного TiO_2 (20–40 мас. %) в пределах 1,5–4,0 мас. %. Серо-белая фаза, вероятно, соответствует слабо восста-

новленной фазе TiO_2 . Серая фаза BeO является преобладающей, а серая ксеноморфная фаза по отношению к BeO имеет, вероятно, состав $BeO + TiO_2 +$ другие примеси и соответствует стеклу. Исследования микротвердости различных фаз в керамике состава $BeO + 30$ мас. % TiO_2 подтвердили присутствие в ее структуре четырех фаз.

По данным рентгенофазового анализа основу исследуемой керамики $BeO + (30-40)$ мас. % TiO_2 после спекания в печах с углеродными нагревателями и в углеродной засыпке составляют кристаллические фазы BeO и TiO_2 . Кроме того, наблюдаются слабые дополнительные дифракционные пики (на уровне 1,0–3,0 %, которые идентифицировать не удалось) [20]. Содержание углерода в композиционной $(BeO + TiO_2)$ -керамике определить не удается; оно составляет менее 1 мас. %. Нами специально проводились опыты по введению добавок углерода в $(BeO + TiO_2)$ -керамику. Установлено, что в процессе спекания большая часть углеродсодержащей фазы выгорала с образованием большого количества крупных пор.

В работе [19] с помощью расчета электронной структуры рассмотрено влияние примесей углерода на свойства TiO_2 . Показано, что внедрение углерода на места ионов титана и кислорода в TiO_2 более энергетически выгодно, чем вхождение ионов углерода в междуузлия. Углерод порождает сильное уменьшение энергии образования кислородной вакансии в TiO_2 . Из этих результатов можно заключить, что большинство углеродных примесей в TiO_2 должны способствовать образованию кислородных вакансий [19]. Это может иметь большое значение для понимания электропроводности и поглощения СВЧ-излучения восстановленным TiO_2 . Замещение углеродом ионов кислорода дает два занятых и одно незанятое локализованное состояние в запрещенной зоне рутила. Вычисления по теории функционала электронной плотности (DFT) показывают, что легирование углеродом может приводить к образованию различных типов положения примеси углерода в кристаллической решетке TiO_2 , которые сильно влияют на электронную структуру материала [19].

Расчеты показывают, что в условиях недостатка кислорода в атмосфере печи при спекании $(BeO + TiO_2)$ -керамики идут предпочтительно замещение кислорода ионами углерода, а также образование в структуре TiO_2 кислородных вакансий. В условиях избытка кислорода, наоборот, предпочтительны внедрение углерода в междуузлия и изоморфное замещение титана ионами углерода [19]. Таким образом, для получения электропроводной $(BeO + TiO_2)$ -керамики ее спекание необходимо проводить в графитовой засыпке в вакуумных печах с углеродными нагревателями. Результаты показывают, что

способность управлять внедрением углерода в TiO_2 позволяет изменять электропроводность композиционной ($BeO + TiO_2$)-керамики и тем самым влиять на способность керамики поглощать СВЧ-излучение.

Для анализа химического состояния углерода, титана и бериллия на границах микрокристаллов керамики была применена рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) [20], по результатам которой установлено, что основу керамики составляет BeO . Примерно 9 % от основной массы составляет TiO_2 ; кроме того, в составе керамики присутствует углерод, содержание которого значительно выше, чем титана. Это указывает на присутствие углерода в керамике либо в виде самостоятельной фазы (сажа, графит и т. д.), либо в виде каких-то соединений на поверхности TiO_2 и BeO микрокристаллов, которые идентифицировать не удалось. Анализ спектров $Be1s$, $C1s$, $O1s$, $Ti2p$ выявил достаточно редкую ситуацию — неравномерную зарядку поверхности керамики при РФЭС-анализе, когда бериллий и углерод находятся на разных участках поверхности ($BeO + TiO_2$)-керамики с индивидуальной зарядкой: одни формы Be и C принадлежат частицам с хорошей проводимостью, другие относятся к участкам с высокими диэлектрическими характеристиками [20].

В случае TiO_2 по составляющей $O1s$ -спектра наблюдается примерно равная пропорция между максимумами от «диэлектрической» и «проводящей» форм TiO_2 . Получается, что на участках керамики находятся фазы BeO и TiO_2 , обладающие как проводящими, так и диэлектрическими свойствами. Действительно, $(2p_{3/2} + 2p_{1/2})$ -полоса со стороны высоких энергий связи однозначно связана с TiO_2 : с учетом зарядки образца энергия связи $E_{св}$ уровня $Ti2p_{3/2}$ данного дублета составляет 458,0 эВ, что соответствует степени окисления титана Ti^{4+} . Логично предположить, что второй дублет при меньших $E_{св}$ должен отвечать более низкой степени окисления титана. При энергетическом сдвиге ΔE между дублетами около 3 эВ максимум уровня $Ti2p_{3/2}$ второго дублета имеет энергию связи 545,0 эВ, что хорошо согласуется с аналогичными величинами для TiC_x или TiC_xO_y [20]. Таким образом, в $Ti2p$ -спектрах титана присутствуют две составляющие примерно в равной пропорции, отвечающие оксидной фазе титана, но характеризующие структурные фрагменты ($BeO + TiO_2$)-керамики с различающимися проводящими свойствами. Основная фракция бериллиевой керамики проявляет выраженные диэлектрические свойства. Однако существует небольшая составляющая BeO , проявляющая хорошую электропроводность [20]. Данное явление требует дальнейшего изучения.

Методом электронного парамагнитного резонанса при 77 К в составе керамики $BeO + TiO_2$, спеченной в восстановительной углеродной атмосфере без облучения рентгеновским излучением, обнаружен мощный электронный сигнал, соответствующий иону Ti^{3+} со следующими параметрами спинового гамилтониана: $g = 1,940 \pm 0,054$ и $\Delta H = (115 \pm 0,5)$ Гс [2, 6, 9]. Нагревание таких образцов на воздухе приводило к уменьшению величины сигнала ЭПР и увеличению ΔH до 130 Гс [2, 6].

Экспериментально установлена температурная стабильность ($BeO + TiO_2$)-керамики, при которой она длительно сохраняет способность к электропроводности, а также способность эффективно поглощать СВЧ-излучение [2, 9]. При нагревании такой керамики в воздушной атмосфере выше 1270 К наблюдается спад электропроводности из-за начавшихся процессов разрушения проводящих фаз в результате окисления, в первую очередь ионов титана от Ti^{3+} до Ti^{4+} . При этом изменяется окраска керамики от темно-серой до слабо-коричневой, что косвенно указывает на изменение валентности у части ионов титана до Ti^{4+} . Последнее характерно для образцов ($BeO + TiO_2$)-керамики, полученных путем термообработки керамики как в водороде, так и при спекании в CO [2, 9].

Таким образом, возникновение электропроводящей фазы в композиционной керамике BeO с различным количеством добавки TiO_2 сопровождается поглощением СВЧ-излучения. В качестве поглощающего компонента выступает сильно восстановленный TiO_2 . Контролировать степень восстановления добавки TiO_2 в BeO -керамике пока не удается. Для получения поглотителей на основе ($BeO + TiO_2$)-керамики со стабильными характеристиками (K -ослабления и $\Delta KBCN$) необходимо четко контролировать степень восстановления добавки TiO_2 .

Композиционная керамика состава $BeO + 30$ мас. % TiO_2 отличается повышенными теплопроводностью (по сравнению с керамикой КТ-30) и электропроводностью, высокими коэффициентом ослабления и термостабильностью и может быть использована в радиоэлектронной технике в качестве эффективных поглотителей СВЧ-излучения и в других областях современной техники. Для повышения поглощающей способности керамики в настоящее время проводятся опыты по разработке технологии получения такой керамики на основе нанопорошков BeO и TiO_2 .

Библиографический список

1. **Беляев, Р. А.** Окись бериллия / Р. А. Беляев. — М. : Атомиздат, 1980. — 221 с.
2. **Куйко, В. С.** Керамика на основе оксида бериллия: получение, физико-химические свойства и применение.

ние / В. С. Кийко, Ю. Н. Макурин, А. Л. Ивановский. — Екатеринбург : УрО РАН, 2006. — 440 с.

3. **Акишин, Г. П.** Свойства оксидной бериллиевой керамики / Г. П. Акишин, С. К. Турнаев, В. Я. Вайспапир [и др.] // Новые огнеупоры. — 2010. — № 10. — С. 42–47.

Akishin, G. P. Composition of beryllium oxide ceramics / G. P. Akishin, S. K. Turnaev, V. Ya. Vaispapor // Refractories and Industrial Ceramics. — 2010. — Vol. 51, № 5. — P. 377–381.

4. **Кийко, В. С.** Теплопроводность и перспективы применения BeO-керамики в электронной технике / В. С. Кийко, В. Я. Вайспапир // Стекло и керамика. — 2014. — № 11. — С. 12–16.

5. **Кийко, В. С.** Скорость распространения и поглощение ультразвука в керамиках на основе BeO, Al₂O₃, ZrO₂ и SiO₂ / В. С. Кийко, Ю. И. Кололиков, Ю. Н. Макурин [и др.] // Неорган. материалы. — 2007. — Т. 43, № 12. — С. 1510–1514.

6. **Кийко, В. С.** Получение, физико-химические свойства и пропускание СВЧ-излучения керамики на основе BeO / В. С. Кийко, С. Н. Шабунин, Ю. Н. Макурин // Огнеупоры и техническая керамика. — 2004. — № 10. — С. 8–17.

7. **Кийко, В. С.** Получение и применение прозрачной бериллиевой керамики / В. С. Кийко, И. А. Дмитриев, Ю. Н. Макурин [и др.] // Физика и химия стекла. — 2004. — Т. 30, № 1. — С. 149–151.

8. **Кийко, В. С.** Прозрачная бериллиевая керамика для лазерной техники и дозиметрии ионизирующего излучения / В. С. Кийко // Новые огнеупоры. — 2004. — № 5. — С. 40–48.

Kiiko, V. S. Transparent beryllia ceramics for laser technology and ionizing radiation dosimetry / V. S. Kiiko // Refractories and Industrial Ceramics. — 2004. — Vol. 45, № 4. — P. 266–272.

9. **Кийко, В. С.** Микроструктура и электропроводность композиционной (BeO + TiO₂)-керамики / В. С. Кийко, М. А. Горбунова, Ю. Н. Макурин [и др.] // Новые огнеупоры. — 2007. — № 11. — С. 68–74.

Kiiko, V. S. Microstructure and electric conductivity of composite (BeO + TiO₂) ceramics / V. S. Kiiko, M. A. Gorbunova, Yu. N. Makurin [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2007. — Vol. 48, № 6. — P. 429–434.

10. **Кийко, В. С.** Взаимодействие тиглей из BeO-керамики с расплавами РЗМ / В. С. Кийко, Ю. Н. Макурин, А. А. Софронов, Е. Д. Плетнева // Стекло и керамика. — 2002. — № 11. — С. 18–20.

11. **Батыгин, В. Н.** Объемные поглотители для мощных ЛБВ / В. Н. Батыгин, Н. Д. Ефимова, А. В. Иноземцева, Л. Г. Мазурова // Электронная техника. Сер. 1. Электроника СВЧ. — 1970. — Вып. 11. — С. 95–102.

12. **Михайлов, С. Г.** О некоторых свойствах титано-магниевого и титано-бериллиевых оксидных поглотителей СВЧ-колебаний и электронной бомбардировки на их состав / С. Г. Михайлов // Украинский физический журнал. — 1967. — Т. 12, № 9. — С. 1415, 1416.

13. **Пат. 2070180 РФ, С 04 В.** Способ изготовления керамических поглотителей энергии / Евсеев А. А., Кошелев А. Б., Шаламов Ю. П.; опубл. 10.12.96.

14. **Пат. 2248336 RU, С 2 С 04 В 35/00, 35/01, G 01 N 33/20.** Материал для изготовления пробирного камня / Новиков А. Е., Кийко В. С., Кашеев И. Д., Зуев М. Г., Журавлева Е. Ю.; приоритет от 26.03.2003; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО УГТУ-УПИ. Зарегистрирован в Гос. реестре изобр. РФ 20.03.05.

15. **Пат. 2326091 RU C2 С 04 В 35/08.** Способ получения электропроводной керамики на основе оксида бериллия / Ивановский А. Л., Кийко В. С., Акишин Г. П., Макурин Ю. Н.; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО УГТУ-УПИ и ИХТТ УрО РАН; опубл. 10.06.2008.

16. **Макурин, Ю. Н.** Оценка растворимости титана в оксиде бериллия на основе данных квантово-химических расчетов / Ю. Н. Макурин, М. А. Горбунова, В. С. Кийко [и др.] // Стекло и керамика. — 2007. — № 12. — С. 24, 25.

17. **Кийко, В. С.** Теплопроводность и скорость распространения ультразвука в керамиках на основе оксида бериллия / В. С. Кийко, И. П. Шеин, Н. А. Желонкин, А. Л. Ивановский // Огнеупоры и техническая керамика. — 2010. — № 4/5. — С. 45–48.

18. **Milman, I. I.** TSEE and TL non-stoichiometric BeO-TiO₂ ceramics / I. I. Milman, A. I. Sjurdo, V. S. Kortov, Lesz Ja // Radiat. Prot. Dosim. — 1966. — Vol. 65, Nov. 1–4. — P. 401–404.

19. **Di Valentin, C.** Theory of Carbon Doping of Titanium Dioxide / C. Di Valentin, G. Pacchioni, A. Sclloni // Chem. Mater. — 2005. — Vol. 17. — P. 6656–6665.

20. **Кузнецов, М. В.** Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия сложной оксидной керамики: BeO-TiO₂-C / М. В. Кузнецов, В. С. Кийко, А. Л. Ивановский // Стекло и керамика. — 2010. — № 10. — С. 16–21. ■

Получено 07.06.17

© В. С. Кийко, А. В. Павлов, 2017 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

В. Т. Шмурадко (✉), д. т. н. Ф. И. Пантелеенко, д. т. н. О. П. Реут,
Н. А. Руденская, С. В. Григорьев, А. Ф. Пантелеенко

Белорусский национальный технический университет, г. Минск,
Республика Беларусь

УДК 666.651:669.14.018.62

ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ-ИЗДЕЛИЯ ДЛЯ СВАРОЧНОГО ОБОРУДОВАНИЯ

С материаловедческих позиций проведен анализ создания термостойких виброударопрочных электротехнических материалов-изделий, и в частности электроизоляторов, работающих в аппаратах автоматической сварки биметаллических трубчатых элементов. Разработаны материалы и технологические решения для создания электроизоляторов различного технического назначения.

Ключевые слова: методология, структурирование, электроизоляционные материалы-изделия, термостойкость, электро- и ударопрочность, материалы-изделия, биметаллические трубчатые элементы медь – алюминий, контактная сварка.

Процесс высокоскоростной автоматической контактной сварки биметаллических трубчатых элементов (например, медь – алюминий) состоит из механизмов непрерывно-циклического и кратковременного электроимпульсного, теплового и термомеханического нагружения свариваемых металлических фрагментов с применением керамических электроизоляторов. Важный этап в организации высокоскоростной качественной контактной сварки биметаллов — создание и реализация в сварочном оборудовании высокотемпературных оксидных материалов-диэлектриков с определенным комплексным уровнем электротехнических, физико-механических и термомеханических свойств.

Особенностью создания эффективных и конкурентоспособных конструкционных керамических материалов-изделий электротехнического назначения, способных работать (одновременно) в режиме электрических, термических, ударных и вибромеханических нагрузок, является комплексный (системно-дифференцированный) логистический подход к разработке, анализу и реализации процессов и механизмов превращения исходной системной иерархии и текущих структурно-фазовых уровней и свойств перерабатываемых материалов (в виде исходных порошковых композиций) в конструкционные электротехнические материалы-изделия с заданным (планируемым) набором соответствующих структур, способных практически одновременно рассеивать термомеханические

напряжения и выдерживать при этом электрические [1–5].

Методология: методы, методики и материалы исследования, принципы структурной инженерии в керамике

Исследование и разработку конкретных керамических систем и материалов из них проводили по программно-методической формуле «фазовый и химический составы – иерархия структурных и фазовых уровней – свойства» – «электротехнический термостойкий ударопрочный материал-изделие» – «устройство» – «надежность – долговечность – конкурентоспособность» [2, 3, 5]. Объектом исследования являлись исходные, текущие структурированные оксидные системы и формируемые материалы-изделия из них, предметом исследования — физико-химические процессы и механизмы структурной инженерии материалов электротехнического назначения. В качестве исходного техногенного сырья применяли порошки Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , ZrO_2 и синтезируемые на их основе химические соединения, гетеросистемы и твердые растворы с электрической проводимостью менее 10^{-4} См/м при 1000 °С.

В современном керамическом материаловедении наиболее эффективными методами исследования являются оптическая и рентгеновская спектроскопия, дифрактометрия, ИК-спектроскопия (ИКС) и спектроскопия комбинационного рассеяния, а также реализация информативной рентабельности физико-химических методов анализа и контроля фазовых превращений [6]. Контроль и анализ текущих фазовых превращений в оксидных системах, и в частности при синтезе кордиерита, муллита, алюмомагнезиальной шпинели и



В. Т. Шмурадко
E-mail: shvt1@tut.by

циркона, выполняются на качественном и количественном уровнях путем определения в материалах: химических элементов основы и примесей; фазового состава; типа твердых растворов, их структурного уровня и объемного распределения; степени и характера дефектности. С позиций коллоидной химии, микроанализа, физической химии (химической термодинамики и кинетики), физико-химического анализа изучают механизмы последовательного перераспределения химических элементов и новых фаз в исходных, текущих и вновь образующихся керамических системах, на стадиях трибохимического жидкостного помола, прессования, термообработки и спекания материалов. Определенный интерес для дальнейшего развития методов контроля и анализа широкого спектра создаваемых фаз, формирующих конструкционные, функциональные, керамо-огнеупорные и другие материалы, представляют исследования их электронной структуры с помощью рентгеновской (изучение тонкой структуры рентгеновских спектров) и рамановской спектроскопии [7].

На данном этапе исследования структурные комплексы в керамических материалах-изделиях изучали при помощи сканирующего электронного микроскопа VEGA II LMU (Tescan, Чехия) в режиме низкого вакуума с использованием детектора обратно отраженных электронов (BSE-детектора) без предварительного нанесения токопроводящего покрытия на исследуемую поверхность образца. Химический состав материалов исследовали на энергодисперсионном спектрометре INCA Energy 350 (OXFORD Instruments Analytical, Англия), входящем в состав сканирующего электронного микроскопа VEGA II LMU, в режиме низкого вакуума с использованием BSE-детектора для формирования исходного электронного изображения. Кроме того, структурно-фазовые конструкции создаваемых материалов дублировали и изучали с применением оптической микроскопии, электротехнические характеристики (диэлектрическая проницаемость, диэлектрические потери, электрическая прочность, проводимость и др.) — на измерителе иммитанса (модели E7-20), деформационные свойства — на установке Tinius Olsen (Великобритания), термостойкость материалов-изделий — по методике термоциклирования в режиме нагрев – охлаждение (1000 °C – проточная вода).

Основными положениями и принципами, обеспечивающими создание электротехнических материалов и изделий-диэлектриков, являются:

- термодинамическая и физико-химическая устойчивость диэлектриков к высоким (низким) переменным температурам как в кислородосодержащих, нейтральных и восстановительных газовых средах, так и в вакууме;

- устойчивость материала диэлектрика и изделия к периодическим и кратковременным комплексным энергетическим нагрузкам, обеспечивающим тепловое пластическое течение биметаллической (трубчатой) конструкции при ее ударном сжатии и деформировании в сварочном узле (через керамическую пару электроизоляторов с полубочными рабочими зонами);

- создание достаточного уровня и запаса механической прочности в рабочей (полубочной) зоне керамических изделий, превышающего значения напряжений, возникающих при механическом пластическом деформационном течении разнородного биметалла во время сварки;

- обязательное сочетание в проектируемом материале-изделии электроизолятора необходимых уровней прочностных свойств, позволяющих циклически выдерживать в процессе сварки периодически возникающие механические, термические и электротехнические нагрузки в диапазоне рабочих температур 550–1200 °C, которые формируются в зависимости от марки свариваемых материалов.

Для достижения и реализации указанных качественных и количественных уровней и показателей свойств в создаваемых керамических материалах-изделиях за основу базового исходного материала был принят глинозем и его текущие формы, модифицируемые оксидами (MgO, SiO₂, CaO, ZrO₂, Y₂O₃, B₂O₃, BaO) и их комплексами, обладающими при этом преимущественно ионным типом химической связи и проводимости [6].

Основная задача исследования — изучение и формирование в керамических материалах-изделиях управляемого набора электротехнических, прочностных, механических и термочувствительных свойств. Управление электротехническими и термомеханическими параметрами в создаваемых материалах достигалось структурированием алюмооксидной матрицы с применением таких фазовых сочетаний, как Al₂O₃-MgAl₂O₄, Al₂O₃-3Al₂O₃·2SiO₂, Al₂O₃-ZrO₂ ЧЦ (Y₂O₃, MgO, CaO), Al₂O₃-CaAl₂Si₂O₈, Al₂O₃-ZrSiO₄, Al₂O₃-BaAl₂SiO₈ и др.

Результаты исследования

Базовым носителем свойств разрабатываемых электро-, термо- и ударопрочных материалов является текущая матричная структура глинозема, а легирующие фазы — на уровне комплексов химических элементов и химических соединений, твердых растворов, в виде композиционных сочетаний из Al₂O₃, SiO₂, 3Al₂O₃·2SiO₂, ZrO₂, ZrSiO₄, MgO, MgAl₂O₄ — модифицируют структуру глиноземистой матрицы и ее свойства, управляют количественными и качественными характеристиками создаваемых материалов. Составы разработанных электротехнических материалов получены из структурно-фазовых

комбинаций корунд – кордиерит – муллит – алюмомагнезиальная шпинель – циркон – бадделлит и др., причем их различные технологически сформированные композиционные сочетания позволяют управлять приоритетными (задаваемыми) параметрическими уровнями свойств в создаваемой керамике. Выполнен анализ физико-химических и физико-механических свойств разработанных электротермопрочных материалов. Проведена оптимизация фазовых составов, структурной иерархии и свойств созданных композиционных материалов на уровне различных сочетаний корунда, кордиерита, муллита, бадделлита, циркона, шпинелей.

Основными технологическими этапами структурной инженерии при создании электротехнических материалов-изделий с требуемыми свойствами являются последовательные стадии физико-химического структурирования глинозема композициями: $MgO-Al_2O_3-SiO_2 \rightarrow 2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$, $Al_2O_3-MgO \rightarrow MgAl_2O_4$, $SiO_2-ZrO_2 \rightarrow SiZrO_4$, $Al_2O_3-SiO_2 \rightarrow 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. Причем процесс структурирования включает сухой и жидкостный (трибохимический – механохимический) помол соответствующих оксидных композиций. Затем из полученных активированных ультрадисперсных керамических суспензий и коллоидных систем в сочетании с микро-, мезо- и макроразмерными заполнителями формируются литьевые шликеры, шликерные отливки, из них — гранулированные порошковые структуры, прессовки (заготовки), которые подвергаются тепловой обработке и спеканию. Каждый этап последовательного технологического структурирования исходных оксидных систем сопровождается текущим анализом структурно-фазовых превращений техногенного сырья в нужные количественные стехиометрии-нестехиометрии кордиерита, муллита, алюмомагнезиальной шпинели, циркона и композиций на их основе [3].

Один из вариантов структурной инженерии в технологиях получения термостойких ударопрочных конструкционных электротехнических материалов-изделий: синтез кордиерита; упрочнение кордиерита структурированными соединениями корунда, муллита, шпинели, циркона, бадделлита; расширение температурного диапазона (1360–1420 °С) спекаемости кордиеритовой матрицы, модифицированной другими фазами; создание иерархии диссипативных элементов структур (ДЭС) на уровне разработанных композиций, способных практически одновременно рассеивать структурные термонапряжения и демпфировать ударо-вибромеханические, возникающие на кристаллических макро-, мезо-, микро- и наноразмерных и кристаллохимических атомарно-ионно-электронных уровнях. При определенных внешних температурно-временных условиях эксплуатационного воздействия на материал-изделие идет активизация механизмов диссипации в ДЭС,

что тесно связано с возможными термически обратимыми химическими процессами (реакциями), протекающими в кордиеритовой матрице и цирконе. Причем активность их регламентируется определенным сочетанием корундо – муллито – цирконо – шпинельных и других структур как на микро- и макроразмерных, так и на кристаллохимических уровнях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На базе разработанной логистической блок-схемы системно-дифференцированного анализа физико-химических процессов и механизмов структурной инженерии в материаловедении и технологии технической керамики сформулирована концепция создания широкой номенклатуры эффективных импортозамещающих электроизоляторов с заданным набором электротехнических, термо- и ударопрочностных свойств. Концепция представляет программный документ, состоящий из материаловедческо-технологической методологической многоступенчатой формулы: «фазовый состав – многоуровневое иерархическое сочетание электроизоляционных, термостойких и ударопрочных структурных конструкций – набор свойств» – «методы, процессы и технологии синтеза электро-, термо-, механопрочных структур — материалов с ДЭС» – «режимы эксплуатации – конструкция изделия – эксплуатационная прочность» – «надежность – долговечность – конкурентная способность». Разработанные подходы и решения создания электроизоляционных термостойких материалов-изделий различного электротехнического назначения, и в частности, электроизоляторов для электротрансмиссий тормозных установок УВТР 2 × 750 к/с БелАЗ, вакуумных электропечей, установок ионно-плазменного и магнетронного напыления, и в том числе полученные электроизоляторы для контактной сварки биметаллов, позволили сформировать научно-практическую базу выпуска отечественной электротехнической продукции, создали условия для импортозамещения и организации экспорта. При этом достигнуты следующие показатели свойств материалов-изделий: диэлектрические проницаемость $\epsilon = 8 \div 10,5$ и потери $\operatorname{tg} \delta = 1 \cdot 10^{-4} \div 30 \cdot 10^{-4}$ при 20–1200 °С и $f = 10^8 \div 10^{10}$ Гц, проводимость $\sigma = 10^{-13} \div 10^{-8}$ См/м, электрическая прочность $E_{\text{пр}} = 10 \div 30$ МВ/м; $\sigma_{\text{сж}} = 216 \div 498$ МПа, $\sigma_{\text{изг}} = 89 \div 121$ МПа, модуль Юнга $E = 220 \div 320$ ГПа, модуль сдвига $G = 90 \div 130$ ГПа при содержании в материале 85–90 мас. % Al_2O_3 и его пористости 0,5–7 %; термостойкость оксидных материалов на основе $\alpha-Al_2O_3$ (1000 °С – вода) 27–70 и более 140 теплосмен.

Разработаны и изготовлены электроизоляторы двух типоразмеров, которые были испытаны в автоматическом режиме контактной сварки трубчатых элементов медь – алюминий (диаметром 8

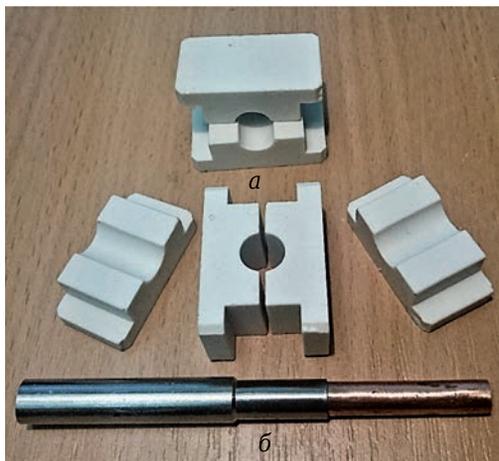


Рис. 1. Электроизоляторы (а) для автоматических аппаратов контактной сварки трубчатых элементов медь – алюминий (б)

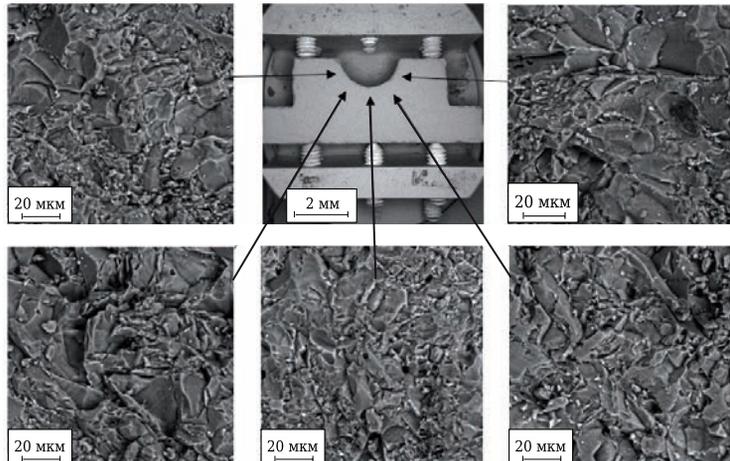


Рис. 2. Структура электроизоляторов для автоматической контактной сварки трубчатых элементов с указанием основной рабочей зоны и периметра наблюдения

и 9 мм); биметаллы были использованы в узлах холодильно-морозильных установок. Получены положительные результаты испытаний. В зависимости от поставленных задач срок службы одной пары изоляторов составляет 1200–2000 рабочих циклов.

Дальнейшая разработка диэлектриков и их активное интегрирование в электротехнические, микроэлектронные системы представляют собой направления эффективного решения как элек-

тротехнических (сварочных) задач, так и последовательной микроминиатюризации электронных, компьютерных и других устройств, а также создания СВЧ-диэлектриков для техники двойного назначения. На рис. 1 и 2 показаны электроизоляторы для автоматической контактной сварки трубчатых элементов медь – алюминий и их структура. Срок службы и назначение электроизоляторов могут изменяться в зависимости от поставленных задач.

Библиографический список

1. **Шмурадко, В. Т.** Особенности создания керамических материалов-изделий различного технического назначения / В. Т. Шмурадко, Ф. И. Пантелеенко, О. П. Реут [и др.] // В сб. 19-го международного симпозиума «Технологии. Оборудование. Качество». — Минск, 2016. — С. 90–93.
2. **Шмурадко, В. Т.** Материаловедческие принципы и технологические решения разработки, создания и применения износостойких корундовых материалов-изделий для механизмов подземной проходки грунтов и производства металлокорда / В. Т. Шмурадко, Ф. И. Пантелеенко, О. П. Реут [и др.] // В сб. МНТК «Новые технологии и материалы, автоматизация производства». — Брест, 2–3 ноября 2016. — С. 109–111.
3. **Шмурадко, В. Т.** Принципы создания термостойких электроизоляционных изделий для карьерных самосвалов БелАЗ : тез. докладов Междунар. конф. огнеупорщиков и металлургов (7–8 апреля 2016 г., Москва) / В. Т. Шмурадко, Ф. И. Пантелеенко, О. П. Реут, М. О. Степкин // Новые огнеупоры. — 2016. — № 3. — С. 19, 20.
4. **Шмурадко, В. Т.** Физико-химические процессы и механизмы получения термостойких электроизоляторов для карьерных самосвалов БелАЗ / В. Т. Шму-

радко, Ф. И. Пантелеенко, О. П. Реут [и др.] // Новые огнеупоры. — 2016. — № 11. — С. 48–51.

Shmuradko, V. T. Physicochemical processes and mechanism for preparing Belaz quarry dumper truck heat-resistant electrical insulators / V. T. Shmuradko, F. I. Panteleenko, O. P. Reut [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2016. — Vol. 57, № 6. — P. 614–617.

5. **Гнесин, Г. Г.** Спеченные материалы для электротехники и электроники : справочное издание / Г. Г. Гнесин, В. А. Дубок, Г. Н. Братерская [и др.]. — М. : Металлургия, 1981. — 344 с.
6. Неорганическое материаловедение. Энциклопедическое издание. В 2 т. Т. 1 ; под ред. Г. Г. Гнесина, В. В. Скорохода. — Киев : Наукова думка, 2008. — 1152 с.
7. **Стрельский, В. Н.** Оксиды с примесной разупорядоченностью: состав, структура, фазовые превращения / В. Н. Стрельский, Ю. М. Полежаев, С. Ф. Польгуев. — М. : Наука, 1987. — 160 с. ■

Получено 01.06.17
 © В. Т. Шмурадко, Ф. И. Пантелеенко, О. П. Реут, Н. А. Руденская, С. В. Григорьев, А. Ф. Пантелеенко, 2017 г.

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

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

УДК 621.778.1.073:666.3]:669.018.25

ОЦЕНКА ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ КОМПЛЕКСА ХАРАКТЕРИСТИК НАПРЯЖЕННОГО СОСТОЯНИЯ ГРАНИЦЫ КЕРАМИКА – ПОКРЫТИЕ К ИЗМЕНЕНИЮ СВОЙСТВ СТРУКТУРНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ЭТОЙ СИСТЕМЫ

Определена чувствительность предложенного комплекса характеристик напряженного состояния границы керамика – покрытие к изменению свойств структурных элементов этой системы. Установлено, что чувствительность комплекса зависит от условий внешнего нагружения. Рекомендовано применение комплекса характеристик напряженного состояния границы керамика – покрытие при проектировании керамических изделий с покрытием.

Ключевые слова: керамика, покрытие, приграничный слой, напряженное состояние.

ВВЕДЕНИЕ

Современная методология проектирования керамических изделий для разных областей применения, основанная на интуитивном подходе к их конструктивному оформлению, не способна обеспечить требуемые показатели надежности этих изделий [1–4]. Отсутствуют инженерные методы расчета керамических изделий, учитывающие специфику их напряженного состояния и разрушения в определенных условиях эксплуатации [5]. Еще более проблемным является процесс проектирования керамических изделий с одно- и многослойными покрытиями [6–9]. Функциональные покрытия, залечивающие поверхностный слой керамики, значительно усложняют напряженное состояние и процесс разрушения керамических изделий [10–13]. В частности, различия в свойствах структурных элементов керамики и покрытия приводят к формированию сложного напряженного состояния на их границе, в результате чего в этой локальной области образуются структурные дефекты и зарождаются трещины [14, 15]. Эти трещины оказывают негативное влияние на надежность керамических изделий при эксплуатации [16]. По этой причине важно иметь метод анализа напряженного состояния границы керамика – покрытие на этапе проектирования керамических деталей.

В работе [17] предложен комплекс характеристик, позволяющий оценить напряженное со-

стояние границы керамика — покрытие. Однако чувствительность этого комплекса к изменению свойств элементов этой системы не изучена, что не позволяет его рекомендовать при проектировании керамических изделий с покрытием. Актуальность решения этой задачи определяется тем, что при проектировании керамических изделий с покрытиями в качестве исходных параметров задаются свойства элементов системы керамика – покрытие и данные по состоянию технологической среды [18]. Причем незначительное изменение значений исходных параметров может существенно повлиять на проектное решение, зависящее от целого ряда условий, в том числе от напряженного состояния границы керамика – покрытие [19].

Учитывая эти обстоятельства, в настоящей работе поставлена цель — оценить чувствительность предложенного комплекса характеристик напряженного состояния границы керамика – покрытие к изменению свойств структурных элементов этой системы на примере керамики на основе нитрида кремния и однослойного покрытия из карбида и нитрида титана. Для достижения этой цели систематизированы результаты численных экспериментов по исследованию напряженного состояния границы керамика – покрытие, выполненных как в настоящей работе, так и ранее опубликованных статьях [17, 20, 21].

МОДЕЛЬ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДИКА ЧИСЛЕННЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Сформированная модель исследования включает первоначальное проведение численных экспериментов по расчету напряжений



В. В. Кузин
E-mail: kyzena@post.ru

| Структурный элемент | Плотность ρ , г/см ³ | Модуль упругости E , ГПа | Коэффициент Пуассона μ | Температурный коэффициент линейного расширения (20–1500 °C) $\alpha \cdot 10^6$, 1/град | Коэффициент теплопроводности λ , Вт/(м·град) |
|--------------------------------|--------------------------------------|----------------------------|----------------------------|--|--|
| Si ₃ N ₄ | 3,20 | 300 | 0,25 | 3,20 | 1001,7 $T^{0,63}$ |
| Y ₂ O ₃ | 4,90 | 250 | 0,22 | 7,90 | 686,1 $T^{0,82}$ |
| TiC | 4,90 | 484 | 0,22 | 7,95 | 23,2 $e^{0,0002T}$ |
| TiN | 5,44 | 440 | 0,25 | 9,30 | 36,6 $e^{0,00045T}$ |

σ_{11} , σ_{22} , σ_{12} и интенсивности напряжений σ_i ($\sigma_i = \sqrt{\sigma_{11}^2 - \sigma_{11}\sigma_{22} + \sigma_{22}^2 + 4\sigma_{12}^2}$) в поверхностном слое керамики (ПСК) на основе Si₃N₄ и поверхностного слоя покрытия (ПСП) из TiC. С использованием результатов расчетов определены следующие характеристики неоднородности напряжений в ПСК и ПСП: наибольшее σ_{\max} , наименьшее σ_{\min} , среднее $\sigma_{\text{ср}}$ значения; диапазон изменения Σ ; стандартное отклонение s и число N изменения знака нормальных (σ_{11} , σ_{22}) и касательных (σ_{12}) напряжений, а также интенсивности напряжений σ_i ; в выборке из 20 контрольных точек (КТ). Затем с использованием этих данных определены следующие характеристики границы керамика на основе Si₃N₄ – TiC-покрытие: $\sigma_{\max}^{\text{ГР}}$, $\sigma_{\min}^{\text{ГР}}$, $\sigma_{\text{ср}}^{\text{ГР}}$, $\Sigma^{\text{ГР}}$ и $s^{\text{ГР}}$ рассчитанными как среднее арифметическое σ_{\max} , σ_{\min} , $\sigma_{\text{ср}}$, Σ и s значений интенсивности напряжений σ_i в ПСК и ПСП.

На завершающем этапе исследования проанализирована чувствительность комплекса характеристик напряженного состояния границ керамика на основе Si₃N₄ – TiC-покрытие и керамика на основе Si₃N₄ – TiN-покрытие к изменению свойств структурных элементов этой системы (см. таблицу). Этот комплекс включает следующие характеристики: $\sigma_{\max}^{\text{ГР}}$, $\sigma_{\min}^{\text{ГР}}$, $\sigma_{\text{ср}}^{\text{ГР}}$, $\Sigma^{\text{ГР}}$ и $s^{\text{ГР}}$.

Моделирование выполняли в автоматизированной системе термо-прочностных расчетов RKS-ST v.1.0 [22], созданной на основе построенных микроструктурной и математической моделей [23, 24]. Использовали расчетную схему, приведенную в [21], и две системы: в системе № 1 зерно и матрица были выполнены из Si₃N₄, а межзеренная фаза — из Y₂O₃; а в системе № 2 зерно — из TiC, межзеренная фаза — из Y₂O₃ и матрица — из Si₃N₄. Эту конструкцию нагружали тепловым потоком и комбинированной нагрузкой (тепловой поток, сосредоточенная и распределенная силы). Для анализа структурной неоднородности напряжений в ПСК и ПСП, а также напряженного состояния границы керамика – покрытие использовали метод контрольных точек [25]. В ПСК и ПСП выделили по двадцать КТ (КТ1–КТ20 в ПСК и КТ21–КТ40 в ПСП).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате расчета температур в ПСК и ПСП разных систем под действием теплового потока $Q = 3 \cdot 10^7$ Вт/м² (коэффициент теплоотвода с поверхностей, свободных от теплового потока, в

окружающую среду $h = 10^5$ Вт/м²·град) установлено, что кривые температур в ПСК и ПСП обеих систем имеют одинаковый вид. В качестве примера «типичной кривой», на рис. 1 показана кривая изменения температуры в ПСК системы № 1. Видно, что эта кривая состоит из трех участков: на первом участке температура резко увеличивается, во втором – температура практически не изменяется и на третьем участке – температура резко уменьшается. Проанализируем количественные характеристики теплового состояния ПСК и ПСП обеих систем.

Температура в ПСК системы № 2 увеличивается с 265 до 1112 °C на участке КТ1–КТ8, а на участке КТ15–КТ20 — уменьшается до 468 °C. В ПСП этой системы температура увеличивается с 265 до 1127 °C на участке КТ21–КТ28, а на участке КТ35–КТ40 – уменьшается до 489 °C. Разница между наибольшими значениями температур в ПСК (1116 °C) и ПСП (1135 °C) системы № 2 составляет 1,7 %.

Результаты расчетов напряжений в ПСК и ПСП разных систем под действием теплового потока $Q = 3 \cdot 10^7$ Вт/м² показаны на рис. 2. Формы кривых напряжений для ПСК и ПСП обеих систем существенно отличаются. Например, напряжения σ_{11} в ПСК системы № 1 на участках КТ9–КТ13 и КТ15–КТ19 являются растягивающими, а в ПСП на симметричных участках КТ29–КТ33 и КТ35–КТ39 сжимающими. Напряжения σ_{22} в ПСК системы № 1 на участках КТ2–КТ6 и КТ8–КТ13 являются растягивающими, а в ПСП на симметричных участках КТ22–КТ26 и КТ28–КТ33 сжимающими. Следует отметить пиковое изменение значений σ_{11} и σ_{22} в КТ7 и КТ14 ПСК системы № 1, в ПСП аналогичные пики на кривых отсутствуют.

В ПСК керамики системы № 1 формируются напряжения σ_{11} , изменяющиеся в диапазоне 477 МПа — от 242 МПа (КТ1) до -235 МПа (КТ14) при среднем значении $\sigma_{\text{ср}} = 87$ МПа, стандартном отклонении $s = 122$ МПа и числе изменений знака $N = 3$ (см. рис. 2, а). Напряжения σ_{22} изменяются в диапазоне 694 МПа — от 460 (КТ20) до -234 МПа (КТ7) при $\sigma_{\text{ср}} = 107$ МПа, $s = 144$ МПа и $N = 3$. Напряжения σ_{12} изменяются в диапазоне 553 МПа — от -102 (КТ11) до -655 МПа (КТ20) при $\sigma_{\text{ср}} = -177$ МПа, $s = 124$ МПа и $N = 0$. Интенсивность напряжений σ_i изменяется в диапазоне 1031 МПа — от 205 МПа (КТ3) до 1236 МПа (КТ20) при $\sigma_{\text{ср}} = 351$ МПа и $s = 226$ МПа.

В ПСП системы № 1 формируются напряжения σ_{11} , изменяющиеся в диапазоне 1263 МПа — от 248 (КТ21) до -1015 МПа (КТ40) при

$\sigma_{cp} = -276$ МПа, $s = 299$ МПа и $N = 1$ (см. рис. 2, а). Напряжения σ_{22} изменяются в диапазоне 969 МПа — от 203 (КТ40) до -766 МПа (КТ21) при $\sigma_{cp} = -239$ МПа, $s = 260$ МПа и $N = 1$. Напряжения σ_{12} изменяются в диапазоне 354 МПа — от 96 (КТ21) до -258 МПа (КТ30) при $\sigma_{cp} = -142$ МПа, $s = 101$ МПа и $N = 2$. Интенсивность напряжений σ_i изменяется в диапазоне 669 МПа — от 464 (КТ24) до 1133 МПа (КТ40) при $\sigma_{cp} = 583$ МПа и $s = 183$ МПа.

В ПСК системы № 2 формируются напряжения σ_{11} , изменяющиеся в диапазоне 547 МПа — от 251 (КТ1) до -296 МПа (КТ7) при $\sigma_{cp} = -7$ МПа, $s = 166$ МПа и $N = 3$ (см. рис. 2, б). Напряжения σ_{22} изменяются в диапазоне 660 МПа — от 501 (КТ20) до -159 МПа (КТ7) при $\sigma_{cp} = 47$ МПа, $s = 195$ МПа и $N = 3$. Напряжения σ_{12} изменяются в диапазоне 510 МПа — от -138 (КТ1) до -648 МПа (КТ20) при $\sigma_{cp} = -261$ МПа, $s = 122$ МПа и $N = 0$. Интенсивность напряжений σ_i изменяется в диапазоне 948 МПа — от 292 (КТ11) до 1240 МПа (КТ20) при $\sigma_{cp} = 504$ МПа и $s = 223$ МПа.

В ПСП формируются напряжения σ_{11} , которые изменяются в диапазоне 1265 МПа — от 249 (КТ21) до -1016 МПа (КТ40) при $\sigma_{cp} = -222$ МПа, $s = 289$ МПа и $N = 1$ (см. рис. 2, б). Диапазон изменения напряжений σ_{22} составляет 974 МПа — от 204 (КТ40) до -770 МПа (КТ22) при $\sigma_{cp} = -196$ МПа, $s = 249$ МПа и $N = 1$. Напряжения σ_{12} изменяются в диапазоне 328 МПа — от 99 (КТ21) до -229 МПа (КТ25) при $\sigma_{cp} = -122$ МПа, $s = 85$ МПа и $N = 2$. Интенсивность напряжений σ_i изменяется в диапазоне 853 МПа — от 282 (КТ31) до 1153 МПа (КТ40) при $\sigma_{cp} = 496$ МПа и $s = 242$ МПа.

Результаты расчетов напряжений в ПСК и ПСП под действием комбинированной нагрузки (сосредоточенная сила $F = 0,1$ Н, распределенная сила $P = 4,0 \cdot 10^8$ Па и тепловой поток $Q = 3 \cdot 10^7$ Вт/м²) показаны на рис. 3. Видно, что кривые для ПСК разных систем различаются. Значения напряжений σ_i в ПСК системы № 1 на участке КТ1 – КТ8 практически не изменяются, а в ПСК системы № 2 на аналогичном участке зафиксировано сначала резкое уменьшение значений σ_i от 454 до 85 МПа (КТ1 – КТ6), а затем резкое увеличение от 85 до 793 МПа (КТ6 – КТ8). Кривые для ПСП разных систем имеют однотипный вид и отличаются значениями σ_{11} , σ_{22} , σ_{12} и σ_i .

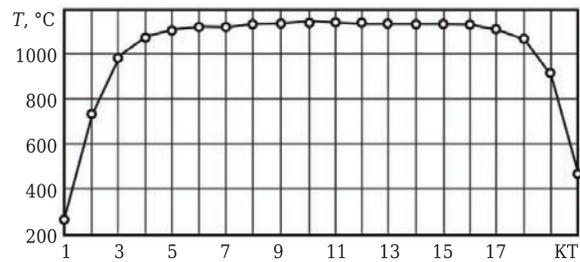


Рис. 1. Кривые распределения температуры в ПСК и ПСП разных систем под действием теплового потока $Q = 3 \cdot 10^7$ Вт/м² ($h = 10^5$ Вт/м²·град)

В ПСК системы № 1 под действием комбинированной нагрузки формируются напряжения σ_{11} , изменяющиеся в диапазоне 751 МПа — от 139 (КТ9) до -612 МПа (КТ20) $\sigma_{cp} = -42$ МПа, $s = 187$ МПа и $N = 7$ (см. рис. 3, а). Напряжения σ_{22} изменяются в диапазоне 775 МПа — от 116

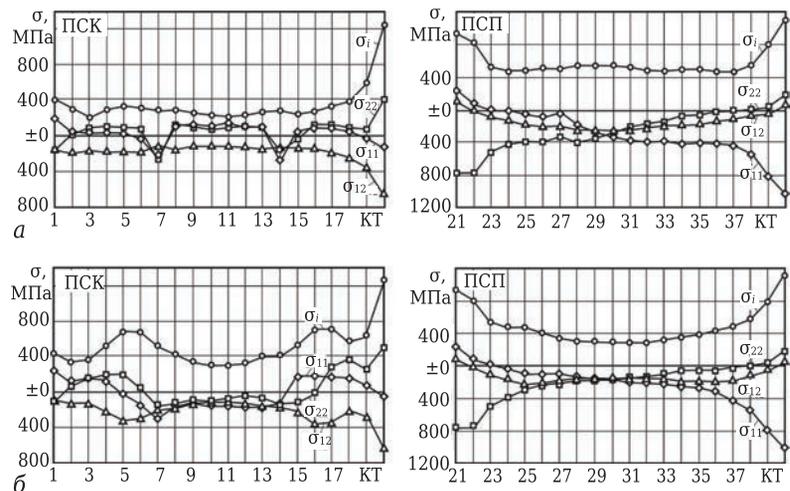


Рис. 2. Напряжения в ПСК и ПСП систем № 1 (а) и № 2 (б) под действием теплового потока $Q = 3 \cdot 10^7$ Вт/м²

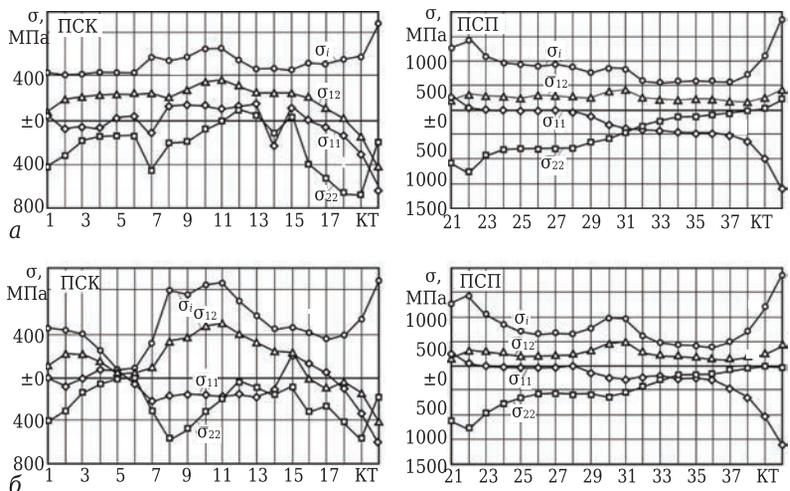


Рис. 3. Напряжения в ПСК и ПСП систем № 1 (а) и № 2 (б) под действием комбинированной нагрузки $F = 0,1$ Н, $P = 4,0 \cdot 10^8$ Па и $Q = 3 \cdot 10^7$ Вт/м²

(КТ12) до -659 МПа (КТ19) при $\sigma_{cp} = -215$ МПа, $s = 228$ МПа и $N = 3$. Напряжения σ_{12} изменяются в диапазоне 807 МПа — от 388 (КТ11) до -419 МПа (КТ20) при $\sigma_{cp} = 190$ МПа, $s = 228$ МПа и $N = 1$. Интенсивность напряжений σ_i изменяется в диапазоне 466 МПа — от 438 (КТ3) до 904 МПа (КТ20) при $\sigma_{cp} = 550$ МПа и $s = 112$ МПа.

В ПСП системы № 1 формируются напряжения σ_{11} , изменяющиеся в диапазоне 1885 МПа — от 268 (КТ21) до -1617 МПа (КТ40) при $\sigma_{cp} = -313$ МПа, $s = 431$ МПа и $N = 1$ (см. рис. 3, а). Напряжения σ_{22} изменяются в диапазоне 1468 МПа — от 214 (КТ40) до -1254 МПа (КТ22) при $\sigma_{cp} = -473$ МПа, $s = 414$ МПа и $N = 1$. Напряжения σ_{12} изменяются в диапазоне 231 МПа — от 206 (КТ37) до 437 МПа (КТ40) при $\sigma_{cp} = 295$ МПа, $s = 66$ МПа и $N = 0$. Интенсивность напряжений σ , изменяется в диапазоне 1333 МПа — от 559 (КТ33) до 1892 МПа (КТ40) при $\sigma_{cp} = 907$ МПа и $s = 339$ МПа.

В ПСК системы № 2 формируются напряжения σ_{11} , изменяющиеся в диапазоне 819 МПа — от 212 (КТ15) до -607 МПа (КТ20) при $\sigma_{cp} = -90$ МПа, $s = 177$ МПа и $N = 4$ (см. рис. 3, б). Напряжения σ_{22} изменяются в диапазоне 601 МПа — от 19 (КТ6) до -582 МПа (КТ8) при $\sigma_{cp} = -241$ МПа, $s = 184$ МПа и $N = 2$. Напряжения σ_{12} изменяются в диапазоне 919 МПа — от 499 (КТ11) до -420 МПа (КТ20) при $\sigma_{cp} = 142$ МПа, $s = 230$ МПа и $N = 1$. Интенсивность напряжений σ_i изменяется в диапазоне 829 МПа — от 80 (КТ5) до 909 МПа (КТ20) при $\sigma_{cp} = 505$ МПа и $s = 246$ МПа.

В ПСП системы № 2 формируются напряжения σ_{11} , которые изменяются в диапазоне 1886 МПа — от 268 (КТ21) до -1618 МПа (КТ40) при

$\sigma_{cp} = -250$ МПа, $s = 427$ и $N = 1$ (см. рис. 3, б). Диапазон изменения напряжений σ_{22} составляет 1271 МПа — от 26 (КТ40) до -1245 МПа (КТ22) при $\sigma_{cp} = -435$ МПа, $s = 365$ МПа и $N = 1$. Напряжения σ_{12} изменяются в диапазоне 345 МПа — от 173 (КТ37) до 518 МПа (КТ31) при $\sigma_{cp} = 294$ МПа, $s = 98$ МПа и $N = 0$. Интенсивность напряжений σ_i изменяется в диапазоне 1496 МПа — от 397 (КТ36) до 1893 МПа (КТ40) при $\sigma_{cp} = 842$ МПа и $s = 383$ МПа.

Результаты оценки чувствительности комплекса характеристик напряженного состояния границ керамика на основе Si_3N_4 – TiC-покрытие и керамика на основе Si_3N_4 – TiN-покрытие к изменению свойств структурных элементов этой системы под действием разных нагрузок показаны на рис. 4–7. На диаграммах комплекс характеристик $\sigma_{max}^{гп}$, $\sigma_{min}^{гп}$, $\sigma_{cp}^{гп}$, $\Sigma^{гп}$ и $s^{гп}$ обозначен как НСГ — напряженное состояние границы.

Чувствительность комплекса характеристик напряженного состояния границы керамика – покрытие под действием сосредоточенной силы $F = 0,1$ Н, приложенной под углом 45° показана на рис. 4. Установлено, что значения $\sigma_{cp}^{гп}$, $\sigma_{max}^{гп}$, $\sigma_{min}^{гп}$, $\Sigma^{гп}$ и $s^{гп}$, характеризующие напряженное состояние границы керамика – TiN-покрытие в системе № 1 меньше на 1,4, 7, 2, 8 и 4 % соответственно, чем в системе № 2. Значения $\sigma_{cp}^{гп}$, $\sigma_{max}^{гп}$ и $\Sigma^{гп}$ для границы керамика – TiC-покрытие в системе № 1 меньше на 3; 5 и 6 % соответственно, чем в системе № 2. Значения $\sigma_{min}^{гп}$ и $s^{гп}$ в этих системах практически не отличаются.

В системе № 1 значения $\sigma_{cp}^{гп}$, $\sigma_{max}^{гп}$ и $\Sigma^{гп}$ для границы керамика – TiC-покрытие меньше на 4, 2 и 2 % соответственно, чем для границы керамика – TiN-покрытие той же системы при практически одинаковых значениях $\sigma_{min}^{гп}$ и $s^{гп}$. В системе № 2 значения $\sigma_{cp}^{гп}$, $\sigma_{max}^{гп}$, $\Sigma^{гп}$ и $s^{гп}$ для границы керамика – TiC-покрытие меньше на 2, 4, 4 и 3 %, чем для границы «керамика – TiN-покрытие», при практически одинаковых значениях $\sigma_{min}^{гп}$.

Чувствительность комплекса характеристик напряженного состояния границы керамика – покрытие под действием распределенной силы $P = 4,0 \cdot 10^8$ Па показана на рис. 5. Видно, что значения $\sigma_{cp}^{гп}$, $\sigma_{max}^{гп}$, $\Sigma^{гп}$ и $s^{гп}$ для границы керамика – TiN-покрытие в системе № 1 меньше на 1,5, 8, 12 и 18 % соответственно, чем в системе № 2 при практически одинаковых значениях $\sigma_{min}^{гп}$. Значения $\sigma_{cp}^{гп}$, $\sigma_{max}^{гп}$, $\Sigma^{гп}$ и $s^{гп}$ для границы керамика – TiC-покрытие в системе № 1 меньше на 1,4, 8, 11 и 15,5 % соответственно, чем в системе № 2 при практически одинаковых значениях $\sigma_{min}^{гп}$.

Значения $\sigma_{max}^{гп}$ и $\Sigma^{гп}$ для границы керамика – TiC-покрытие в системе № 1 больше на 2 и 2 % соответственно, чем для границы керамика – TiN-покрытие, при практически равных значениях $\sigma_{cp}^{гп}$, $\sigma_{min}^{гп}$ и $s^{гп}$. В системе № 2 значения $\sigma_{max}^{гп}$ и $\Sigma^{гп}$ для границы керамика – TiC-покрытие больше на 1,5 и 2 % соответственно, чем для границы керами-

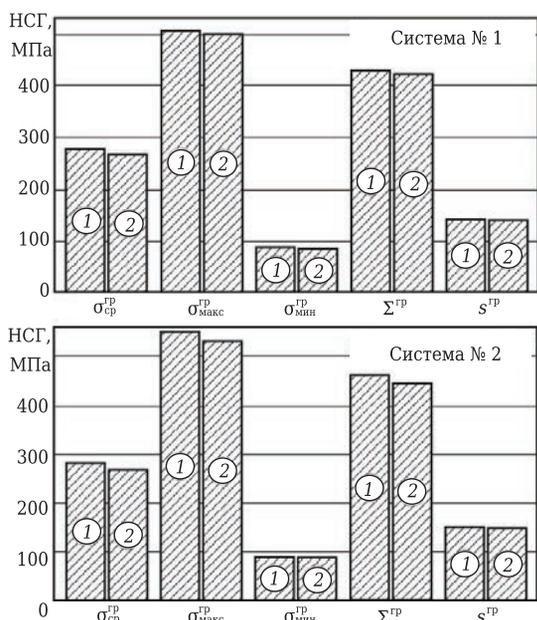


Рис. 4. Оценка чувствительности комплекса характеристик напряженного состояния границы керамика — покрытие под действием сосредоточенной силы $F = 0,1$ Н для разных систем: 1 — TiN-покрытие 2 — TiC-покрытие

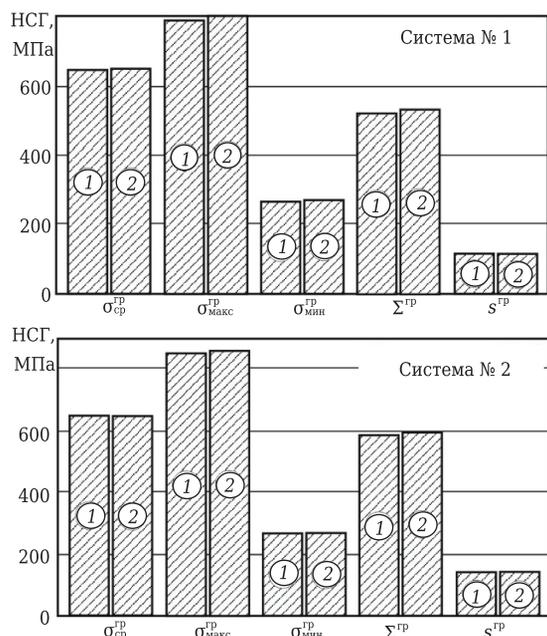


Рис. 5. Оценка чувствительности комплекса характеристик напряженного состояния границы керамика — покрытие под действием распределенной силы $P = 4,0 \cdot 10^8$ Па для разных систем: 1 — TiN-покрытие 2 — TiC-покрытие

ка — TiN-покрытие, при практически одинаковых значениях $\sigma_{ср}^{гр}$, $\sigma_{мин}^{гр}$ и $s^{гр}$.

Чувствительность комплекса характеристик напряженного состояния границы керамика — покрытие под действием теплового потока $Q = 3 \cdot 10^7$ Вт/м² (коэффициент теплоотвода $h = 10^5$ Вт/м²·град) показана на рис. 6. Выявлено, что значения $\sigma_{ср}^{гр}$, $\Sigma^{гр}$ и $s^{гр}$, характеризующие напряженное состояние границы керамика — TiN-покрытие в системе № 1 меньше на 6, 13 и 29 % соответственно, чем в системе № 2, при практически одинаковых значениях $\sigma_{макс}^{гр}$ и больших на 28 % значениях $\sigma_{мин}^{гр}$. Значения $\sigma_{ср}^{гр}$, $\Sigma^{гр}$ и $s^{гр}$ для границы керамика — TiC-покрытие в системе № 1 меньше на 7, 6 и 12 % соответственно, чем в системе № 2, при практически одинаковых значениях $\sigma_{макс}^{гр}$ и больших на 17 % значениях $\sigma_{мин}^{гр}$.

Значения $\sigma_{ср}^{гр}$, $\sigma_{макс}^{гр}$, $\sigma_{мин}^{гр}$ для границы керамика — TiC-покрытие в системе № 1 меньше на 21, 2 и 31 % соответственно, чем для границы керамика — TiN-покрытие. Значения $\Sigma^{гр}$ и $s^{гр}$ для границы керамика — TiC-покрытие в системе № 1 больше на 17 и 26 %, чем для границы керамика — TiN-покрытие. В системе № 2 значения $\sigma_{ср}^{гр}$, $\sigma_{макс}^{гр}$, $\sigma_{мин}^{гр}$ для границы керамика — TiC-покрытие меньше на 21, 4 и 24 % соответственно, чем для границы керамика — TiN-покрытие, при больших значениях $\Sigma^{гр}$ и $s^{гр}$ на 8 и 2 % соответственно.

Чувствительность комплекса характеристик напряженного состояния границы керамика — покрытие под действием комбинированной нагрузки (сосредоточенная сила $F = 0,1$ Н, распределенная сила $P = 4,0 \cdot 10^8$ Па и тепловой поток

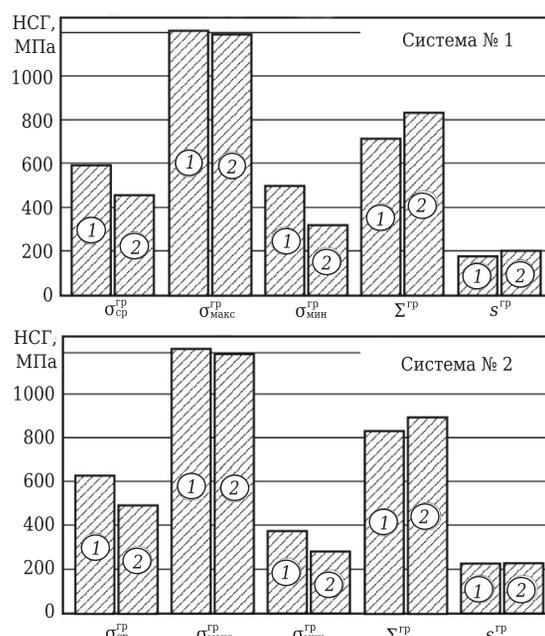


Рис. 6. Оценка чувствительности комплекса характеристик напряженного состояния границы керамика — покрытие под действием теплового потока $Q = 3 \cdot 10^7$ Вт/м² ($h = 10^5$ Вт/м²·град) для разных систем: 1 — TiN-покрытие 2 — TiC-покрытие

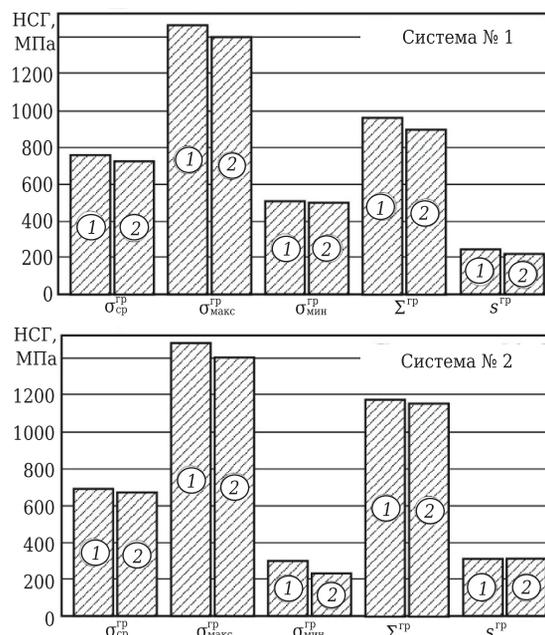


Рис. 7. Оценка чувствительности комплекса характеристик напряженного состояния границы керамика — покрытие под действием комбинированной нагрузки $F = 0,1$ Н, $P = 4,0 \cdot 10^8$ Па и $Q = 3 \cdot 10^7$ Вт/м² для разных систем: 1 — TiN-покрытие; 2 — TiC-покрытие

$Q = 3 \cdot 10^7$ Вт/м² при коэффициенте теплоотвода $h = 10^5$ Вт/м²·град) показана на рис. 7. Установлено, что значения $\Sigma^{гр}$ и $s^{гр}$ для границы керамика — TiN-покрытие в системе № 1 меньше на 18 и 22 % соответственно, чем в системе № 2 при практически одинаковых значениях $\sigma_{макс}^{гр}$ и больших

на 10 и 70 % значениях $\sigma_{\text{ср}}^{\text{ГР}}$ и $\sigma_{\text{мин}}^{\text{ГР}}$ соответственно. Значения $\Sigma^{\text{ГР}}$ и $s^{\text{ГР}}$ для границы керамика – TiC-покрытие в системе № 1 меньше на 23 и 28 % соответственно, чем в системе № 2, при практически одинаковых значениях $\sigma_{\text{макс}}^{\text{ГР}}$. Значения $\sigma_{\text{ср}}^{\text{ГР}}$ и $\sigma_{\text{мин}}^{\text{ГР}}$ больше на 8 % и в 2,1 раза соответственно в системе № 1, чем в системе № 2.

Значения $\sigma_{\text{ср}}^{\text{ГР}}$, $\sigma_{\text{макс}}^{\text{ГР}}$, $\sigma_{\text{мин}}^{\text{ГР}}$, $\Sigma^{\text{ГР}}$ и $s^{\text{ГР}}$ для границы «керамика – TiC-покрытие» в системе № 1 меньше на 5, 5, 1,5, 7 и 7 % соответственно, чем для границы керамика – TiN-покрытие. В системе № 2 значения $\sigma_{\text{ср}}^{\text{ГР}}$, $\sigma_{\text{макс}}^{\text{ГР}}$, $\sigma_{\text{мин}}^{\text{ГР}}$ и $\Sigma^{\text{ГР}}$ для границы керамика – TiC-покрытие меньше на 3, 5, 20 и 1,5 % соответственно, чем для границы керамика – TiN-покрытие при практически одинаковых значениях $s^{\text{ГР}}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного исследования выявлена достаточно высокая чувствительность предложенного комплекса характеристик на-

пряженного состояния границы керамика – покрытие к изменению свойств структурных элементов этой системы. Чувствительность этого комплекса зависит от условий внешнего нагружения. Наибольшая чувствительность комплекса характеристик напряженного состояния границы керамика – покрытие зафиксирована в условиях действия комбинированной нагрузки, а наименьшая — в условиях действия сосредоточенной силы. Полученные результаты позволяют рекомендовать использование предложенного комплекса характеристик напряженного состояния границы керамика – покрытие для формирования рациональных решений при проектировании керамических изделий с покрытием.

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

Библиографический список

1. **Fahrenheitz, William G.** Ultra-high temperature ceramics: materials for extreme environments / *William G. Fahrenheitz, Greg E. Hilmas* // Scripta Mater. — 2017. — Vol. 129. — P. 94–99.
2. **Кузин, В. В.** Эффективное применение высокоплотной керамики для изготовления режущих и деформирующих инструментов / *В. В. Кузин* // Новые огнеупоры. — 2010. — № 12. — С. 13–19.
3. **Kuzin, V. V.** Effective use of high density ceramic for manufacture of cutting and working tools / *V. V. Kuzin* // Refract. Indust. Ceram. — 2010. — Vol. 51, № 6. — P. 421–426.
3. **Kern, Frank.** 10 — Design of ceramic materials for orthopedic devices / *Frank Kern, Anke Bernstein, Andreas Killinger* // Advances in Ceramic Biomaterials. — 2017. — P. 331–353.
4. **Кузин, В. В.** Проектирование технологических процессов изготовления деталей из Si₃N₄-керамики с учетом требуемой дефектности кромок / *В. В. Кузин, С. Ю. Фёдоров, С. Н. Григорьев* // Новые огнеупоры. — 2017. — № 9. — С. 65–68.
5. **Kuzin, V.** Designing of details taking into account degradation of structural ceramics at exploitation / *V. Kuzin, S. Grigoriev, M. Volosova, M. Fedorov* // Applied Mechanics and Materials. — 2015. — Vols. 752/753. — P. 268–271.
6. **Kumar, Vijay.** Processing and design methodologies for advanced and novel thermal barrier coatings for engineering applications / *Vijay Kumar, Balasubramanian Kandasubramanian* // Particuology. — 2016. — Vol. 27. — P. 1–28.
7. **Кузин, В. В.** Разработка и исследование режущих инструментов из нитридной керамики с покрытием / *В. В. Кузин* // Тракторы и сельскохозяйственные машины. — 2006. — № 9. — С. 48–52.
8. **Su, Honghong.** Thermal shock resistance of alumina ceramics enhanced by nanostructured conformal coatings using metal-organic frameworks / *Honghong Su, Guohui Hou, Zhiqiang Cheng* [et al.] // Scripta Mater. — 2016. — Vol. 119. — P. 38–42.

9. **Vereschaka, A. A.** Specifics of application of cutting ceramics with functional coating in turning of high-strength materials / *A. A. Vereschaka, A. S. Vereschaka, B. Y. Mokritskii* [et al.] // Mater. Sci. Forum. — 2016. — Vol. 857. — P. 221–227.
10. **Kuzin, V.** Surface defects formation in grinding of silicon nitride ceramics / *V. Kuzin, S. Grigoriev, S. Fedorov, M. Fedorov* // Applied Mechanics and Materials. — 2015. — Vol. 752/753. — P. 402–406.
11. **Chaix, J. M.** Quantitative analysis of microstructure and modeling of sintering / *J. M. Chaix* // Mater. Sci. Forum. — 2009. — Vol. 624. — P. 1–18.
12. **Волосова, М. А.** Исследование и систематизация поверхностных и объемных дефектов инструментальной керамики и основных направлений ее совершенствования / *М. А. Волосова* // Упрочняющие технологии и покрытия. — 2015. — № 5 (125). — С. 3–8.
13. **Zou, C. B.** Establishment of the low defect ceramic cutting tool database / *C. B. Zou, C. Z. Huang, B. Zou, Y. H. Fei* [et al.] // Key Engineering Materials. — 2014. — Vols. 589–590. — P. 357–360.
14. **Grigoriev, S.** The stress-strained state of ceramic tools with coating / *S. Grigoriev, V. Kuzin, D. Burton* [et al.] // Proceedings of the 37th International MATADOR 2012 Conference. — 2013. — P. 181–184.
15. **Yang, Yao.** Numerical investigation on the bond strength of a SiCN-based multi-layer coating system / *Yao Yang, Ningbo Liao, Miao Zhang* [et al.] // J. Alloys Compd. — 2017. — Vol. 710. — P. 468–471.
16. **Кузин, В. В.** Работоспособность режущих инструментов из нитридной керамики при обработке чугунов / *В. В. Кузин* // Вестник машиностроения. — 2004. — № 5. — С. 39–43.
17. **Kuzin, V. V.** Effectiveness of the nitride ceramic cutting tools in machining the gray irons / *V. V. Kuzin* // Russian Engineering Research. — 2004. — Vol. 24, № 5. — P. 21–27.
17. **Кузин, В. В.** Напряженное состояние границы между керамикой и покрытием под действием сило-

вых нагрузок / В. В. Кузин, М. Ю. Фёдоров // Новые огнеупоры. — 2016. — № 4. — С. 38–44.

Kuzin, V. V. The stressed state of the boundary between ceramic and a coating under the effect of power loads / V. V. Kuzin, M. Y. Fedorov // Refract. Industr. Ceram. — 2016. — Vol. 57, № 2. — P. 192–198.

18. **Григорьев, С. Н.** Влияние свойств керамики на напряженно-деформированное состояние режущей пластины в условиях установившейся теплопроводности / С. Н. Григорьев, В. В. Кузин, Д. Буртон [и др.] // Вестник машиностроения. — 2012. — № 4. — С. 76–80.

Grigor'ev, S. N. Influence of ceramic properties on the stress-strain state of a plate in steady heat conduction / S. N. Grigor'ev, V. V. Kuzin, M. N. Morgan, A. D. Batako // Russian Engineering Research. — 2012, — Vol. 32, № 4. — P. 374–379.

19. **Кузин, В. В.** Влияние покрытия TiC на напряженно-деформированное состояние пластины из высокоплотной нитридной керамики в условиях нестационарной термоупругости / В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, М. А. Волосова // Новые огнеупоры. — 2013. — № 9. — С. 52–57.

Kuzin, V. V. Effect of a TiC coating on the stress-strain state of a plate of a high-density nitride ceramic under nonsteady thermoelastic conditions / V. V. Kuzin, S. N. Grigor'ev, M. A. Volosova // Refract. Industr. Ceram. — 2014. — Vol. 54, № 5. — P. 376–380.

20. **Кузин, В. В.** Напряженное состояние границы между керамикой и покрытием под действием комбинированной нагрузки / В. В. Кузин, М. Ю. Фёдоров // Новые огнеупоры. — 2016. — № 6. — С. 43–48.

Kuzin, V. V. Stressed state of a boundary between ceramic and coating under action of a combined load / V. V. Kuzin, M. Y. Fedorov // Refract. Industr. Ceram. — 2016. — Vol. 57, № 3. — P. 308–312.

21. **Кузин, В. В.** Влияние параметров силового воздействия на неоднородность напряжений на границе между нитридной керамикой и TiC-покрытием / В. В. Кузин, М. Ю. Фёдоров, М. А. Волосова // Новые огнеупоры. — 2017. — № 10. — С. 54–59.

22. **Григорьев, С. Н.** Автоматизированная система термочувствительных расчетов керамических режущих пластин / С. Н. Григорьев, В. И. Мяченко, В. В. Кузин // Вестник машиностроения. — 2011. — № 11. — С. 26–31.

Grigor'ev, S. N. Automated thermal-strength calculations of ceramic cutting plates / S. N. Grigor'ev, V. I. Myachenkov, V. V. Kuzin // Russian Engineering Research. — 2011. — Vol. 31, № 11. — P. 1060–1066.

23. **Кузин, В. В.** Микроструктурная модель керамической режущей пластины / В. В. Кузин // Вестник машиностроения. — 2011. — № 5. — С. 72–76.

Kuzin, V. V. Microstructural model of ceramic cutting plate / V. V. Kuzin // Russian Engineering Research. — 2011. — Vol. 31, № 5. — P. 479–483.

24. **Кузин, В. В.** Математическая модель напряженно-деформированного состояния керамической режущей пластины / В. В. Кузин, В. И. Мяченко // Вестник машиностроения. — 2011. — № 10. — С. 75–80.

Kuzin, V. V. Stress-strain state of ceramic cutting plate / V. V. Kuzin, V. I. Myachenkov // Russian Engineering Research. — 2011. — Vol. 31, № 10. — P. 994–1000.

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

Получено 14.11.17

© В. В. Кузин, М. Ю. Фёдоров,
М. А. Волосова, 2017 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Tecnargilla 2018 — международная выставка технологий и оборудования для производства керамики и кирпича



THE FUTURE OF CERAMICS

24–28 сентября 2018 г. г. Римини, Италия

- Оборудование и методы производства
- Сырье и вспомогательные вещества
- Изделия и оборудование для художественной обработки
- Архитектурная и сантехническая плитка
- Лабораторное, измерительное и регулировочное оборудование
- Инновационные продукты

TECNARGILLA

KROMATECH



CLAYTECH

<http://en.tecnargilla.it/>

СТАТЬИ, ОПУБЛИКОВАННЫЕ В ЖУРНАЛЕ «НОВЫЕ ОГНЕУПОРЫ» В 2017 г.

| Фамилии авторов и названия статей | Номер журнала | Стр. |
|---|------------------|------|
| МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ОГНЕУПОРЩИКОВ И МЕТАЛЛУРГОВ (6–7 АПРЕЛЯ 2017 г.). ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ..... | 3 | 8 |
| <i>Общие вопросы</i> | | |
| Аксельрод Л. М., Турчин М. Ю., Ольховский А. М., Назмиев М. И., Мануйлова Е. В. Разработка и внедрение инновационных технологий и процессов обогащения магнезиальных материалов, позволяющих вовлекать в производство техногенные отходы..... | 3 | 10 |
| Ау А., Разуваев А. В., Чугунова И. А. Производство гранулированных ШОС по немецкой технологии в условиях российского рынка — успешное импортозамещение..... | 3 | 10 |
| Демидович В. Б., Растворова И. И., Перевалов Ю. Ю. Особенности оптимизации футеровки индукционных нагревателей по критерию энергоэффективности..... | 3 | 11 |
| Денисов Д. Е. Элементы промышленных печей, футерованные огнеупорными бетонами..... | 3 | 12 |
| Заболотский А. В., Аксельрод Л. М. Применение математических методов к изучению разрушения огнеупорных бетонов во время сушки..... | 3 | 12 |
| Кац Я. Л., Краснянский М. В., Юсупов Д. И. Высокотемпературный нагрев футеровки сталеразливочных ковшей..... | 3 | 13 |
| Коварская Е. З., Московенко И. Б., Потапов А. И., Шадрин М. С. Неразрушающий контроль физико-механических свойств и качества подовых блоков и обожженных анодов электролизеров, используемых при производстве алюминия..... | 3 | 14 |
| Козлов В. В., Суворов С. А., Чистякова Т. Б., Новожилова И. В. Архитектура компьютерной системы для проектирования фракционного и фазового состава огнеупорных бетонов..... | 3 | 14 |
| Кушнерёв И. В., Аксельрод Л. М. Огнеупорные материалы как фактор производства «чистой стали»..... | 3 | 15 |
| Кушнерёв И. В., Аксельрод Л. М. Современные методы моделирования высокотемпературных систем..... | 3 | 15 |
| Лобанова И. В., Календа А. В., Амелин А. В., Фехнер Р., Голла У., Крутиков Д. В., Вольф П., Бельмаз К., Гончаров А. А. Результаты исследования температурного режима сушки и разогрева промежуточных ковшей сортовой МНЛЗ ККЦ-2 АО «ЕВРАЗ ЗСМК»..... | 3 | 16 |
| Макаров В. Н., Макаров Н. В., Волежанин И. А., Чуркин В. А. Промышленные композиты для высоконагруженных термоизносостойких рабочих органов турбомашин..... | 3 | 17 |
| Перепелицын В. А., Шешуков О. Ю., Капустин Ф. Л., Яговцев А. В., Земляной К. Г. Оксидно-углеродистые огнеупоры — физико-химическая модель пирометаллургических агрегатов..... | 3 | 17 |
| Перепелицын В. А., Яговцев А. В. Экологические проблемы современного производства огнеупоров..... | 3 | 18 |
| Сатбаев Б. Н., Кокетаев А. И., Аймбетова Э. О., Шалабаев Н. Т., Сатбаев С. Б. Перспективы использования металлургических шлаков для производства корундовой керамики..... | 3 | 19 |
| Синельников В. О., Калиш Д. Технология slag splashing — радикальный путь экономии дорогостоящих огнеупоров футеровки кислородных конвертеров..... | 3 | 20 |
| Щерба Я., Снежек Э. Развитие огнеупорных материалов для зоны спекания вращающихся печей.. | 3 | 20 |
| <i>Сырьевые материалы</i> | | |
| Кашеев И. Д., Глызина А. Э., Шахова Е. В., Кушкина Е. В., Павлова И. А. Утилизация вскрышных глинистых пород Байновского месторождения..... | 3 | 21 |
| Перепелицын В. А., Мерзляков В. Н., Кочетков В. В., Панов Е. В. Комплексная переработка техногенного цирконийсодержащего сырья..... | 3 | 21 |
| Фрулли Д. Свойства андалузито- и муллитосодержащих минералов и их применение в огнеупорной промышленности..... | 3 | 22 |
| <i>Производство огнеупоров</i> | | |
| Аксельрод Л. М., Денисов Д. Е. Огнеупорный бетон в футеровке патрубков RH-вакууматоров.... | 3 | 22 |
| Аксельрод Л. М., Ерошин М. А., Пицик О. Н., Марясева О. А. Шпинельнопериклазовые огнеупоры для футеровки сталеразливочных ковшей для производства низкоуглеродистых и легированных сталей..... | 3 | 23 |
| Аксельрод Л. М., Турчин М. Ю., Ерошин М. А., Бессольников А. А., Пицик О. Н., Киселева Е. А. Плиты периклазошпинельного состава для шиберных затворов сталеразливочных ковшей.... | 3 | 23 |
| Аксельрод Л. М., Ярушина Т. В., Платонов А. А., Бессольников А. А., Аношкин И. В. Оптимизация микроструктуры периклазошпинелидных огнеупоров для футеровки патрубков RH-вакууматоров..... | 3 | 24 |
| Аксельрод Л. М., Ярушина Т. В., Платонов А. А., Мигашкин А. О. Алюмопериклазоуглеродистые огнеупоры с пониженной теплопроводностью для футеровки сталеразливочных ковшей..... | 3 | 25 |
| Егоров И. В., Мамонова Н. С. Новые разработки компании «Кералит»..... | 3 | 25 |
| Кашеев И. Д., Земляной К. Г., Чевычелов А. В., Валуев А. Г., Поморцев С. А. Свойства периклазоуглеродистых огнеупоров, сформованных новым способом..... | 3 | 26 |
| Турчин М. Ю., Ерошин М. А., Пицик О. Н., Беспалова И. Г. Периклазофорстеритовые огнеупоры для агрегатов цветной металлургии..... | 3 | 26 |

| Фамилии авторов и названия статей | Номер журнала | Стр. |
|--|---------------|------|
| <i>Оборудование для современных процессов производства огнеупоров</i> | | |
| Букреев А. Е. Новые методы и оборудование ООО «Термо Техно Инжиниринг» для аналитического и испытательного контроля в огнеупорной промышленности..... | 3 | 27 |
| Войтович В. А., Захарычев Е. А., Шварев Р. Р., Феоктистова Е. П. Перспективы использования аппаратов вихревого слоя в производстве огнеупоров..... | 3 | 28 |
| Гартен В., Уссельманн В., Киреева К., Шебета Ю., Шенер Й. Прогрессивное оборудование для изготовления и обслуживания монолитной футеровки тепловых агрегатов..... | 3 | 28 |
| Давыдов С. Я., Валиев Н. Г., Филатов М. С., Барг В. Ф., Викулов В. Н., Полежаев Н. И. Решения проблемы эксплуатации трубчатых ленточных конвейеров..... | 3 | 28 |
| Давыдов С. Я., Филатов М. С., Полежаев Н. И., Кожушко Г. Г., Викулов В. Н. Трубчатые ленточные конвейеры для техногенных отходов..... | 3 | 29 |
| Золотухин В. И., Гордеев Е. И., Провоторов Д. А., Головкин А. Г. Новые разработки НПП «Вулкан-ТМ» в производстве огнеупоров..... | 3 | 30 |
| Копачевский В. Д., Бойков В. Н., Кривошеева М. А., Боброва Л. А., Астровская Г. И. Лазерный анализатор LEA-S500 — универсальный прибор для контроля состава огнеупоров, минерального сырья, металлов и сплавов..... | 3 | 31 |
| Макаров В. Н., Кокарев К. В., Макаров Н. В., Чуркин В. А. Крутонаклонный ленточный конвейер для перемещения огнеупорных материалов..... | 3 | 31 |
| Макаров В. Н., Чуркин В. А., Макаров Н. В. Инновационная гидродинамическая система комплексного пылеподавления..... | 3 | 32 |
| Спицин А. С. Современное футеровочное оборудование для тепловых агрегатов металлургической промышленности..... | 3 | 33 |
| <i>Научные исследования и разработки</i> | | |
| Абызов В. А., Магилат В. А. Разработка и опыт применения жаростойких бетонов и огнеупорных растворов на основе металлургических шлаков..... | 3 | 33 |
| Абызов В. А., Ряховский Е. Н., Посаднова Н. Е. Фосфатные жаростойкие клеи и газобетон на основе дисперсных алюмосиликатных и высокоглиноземистых промышленных отходов..... | 3 | 34 |
| Апакашев Р. А., Давыдов С. Я. Оптимизация технологических параметров синтеза порошка карбида вольфрама из паравольфрамата аммония..... | 3 | 35 |
| Белогурова О. А., Матвеев В. А., Саварина М. А., Шарай Т. В. Использование алюмофосфатной связки для получения огнеупорных материалов из карбидизированных гранул кианитовой руды..... | 3 | 36 |
| Бесиса Д. Х. А., Эвайс И. М. М., Ахмед Я. М. З., Эльхусини Ф. И., Кузнецов Д. В. Карбидная/нитридная керамика для применения в солнечных энергетических установках..... | 3 | 36 |
| Бубненко И. А., Кошелев Ю. И., Бардин Н. Г., Швецов А. А., Степарева Н. Н., Макаров Н. А. Особенности объемного силицирования многомерно-армированных углерод-углеродных композиционных материалов..... | 3 | 37 |
| Бубненко И. А., Кошелев Ю. И., Швецов А. А., Бардин Н. Г., Степарева Н. Н., Макаров Н. А. Влияние среднего размера зерна углеродной основы на фазовый состав среднезернистого силицированного графита..... | 3 | 37 |
| Вильданов С. К., Лиходиевский А. В., Пыриков А. Н. Вязкость оксидных композиций, образованных неорганической частью универсального теплоизолирующего и шлакообразующего материала «Изотерм-1600-B-01»..... | 3 | 38 |
| Глазырин С. А., Апакашев Р. А., Валиев Н. Г., Давыдов С. Я., Глазырин С. С. Теплоизолирующее огнезащитное покрытие..... | 3 | 39 |
| Горланов Е. С., Бажин В. Ю., Федоров С. Н. Низкотемпературное фазообразование в системе Ti–B–C–O..... | 3 | 40 |
| Гудовских П., Вормейер Кр., Аввейр Дж.-М., Цеттерстром С. Сушка плотных огнеупорных бетонов, содержащих добавку REFPAC@MIPORE 20 для увеличения газопроницаемости..... | 3 | 40 |
| Зайцев С. В., Дороганов В. А., Дороганов Е. А., Вареникова Т. А. Исследование коррозионной стойкости огнеупорных композитов на основе муллитокарбидкремниевых искусственного керамического вяжущего..... | 3 | 41 |
| Зайцев С. В., Дороганов В. А., Дороганов Е. А., Вареникова Т. А. Исследование тонкодисперсных модифицирующих добавок для огнеупорных бетонов..... | 3 | 41 |
| Зубашенко Р. В. Исследование термостойкости высокоглиноземистых теплоизоляционных изделий на основе алюмосиликатного волокна..... | 3 | 42 |
| Константинов А. С., Бажин П. М., Столин А. М. Перспективы применения металлокерамических Ti–B композиционных материалов в качестве современных огнеупорных материалов..... | 3 | 42 |
| Кузин В. В., Фёдоров С. Ю., Фёдоров М. Ю., Остриков Е. А. Технологическое обеспечение операций лазерного формообразования керамических деталей..... | 3 | 43 |
| Кузин В. В., Фёдоров С. Ю., Фёдоров М. Ю., Остриков Е. А., Портной М. Р. Лазерная структурная модификация поверхностного слоя высокоплотной керамики..... | 3 | 44 |
| Кущенко К. И., Мишнева Ю. Е., Крахмаль Ю. А. Применение новых сырьевых материалов в технологии высокоогнеупорной осолоплотной корундовой керамики методом шликерного литья... .. | 3 | 45 |
| Лотфи А., Поздняков А. В., Золоторевский В. С. Микроструктура и ТКЛР прессованных композитов Al – 5 % Cu с добавками Si ₃ N ₄ , B ₄ C или BN..... | 3 | 45 |
| Макаренко В. В., Семченко Г. Д., Бражник Д. А., Старолат Е. Е. Технологические особенности получения композиционного керамического материала методом литья..... | 3 | 45 |

| Фамилии авторов и названия статей | Номер журнала | Стр. |
|---|------------------|------|
| Макаров В. Н., Волегжанин И. А., Чуркин В. А., Осинцев Ю. Г., Холодников Ю. В. Карбид кремния как основа композиционных огнеупоров будущего..... | 3 | 46 |
| Манушина А. С., Потапова Е. Н. Влияние термообработки каолина на его свойства..... | 3 | 47 |
| Мартыненко В. В., Казначеева Н. М., Крахмаль Ю. А., Кущенко К. И. Корундовые легковесные огнеупоры с улучшенными теплотехническими характеристиками..... | 3 | 47 |
| Мартыненко В. В., Примаченко В. В., Бабкина Л. А., Савина Л. К., Щербак Л. М., Тишина Т. Г. Низкоцементная карбидкремниевая бетонная смесь..... | 3 | 48 |
| Мартыненко В. В., Примаченко В. В., Бабкина Л. А., Хончик И. В., Никулина Л. Н. Низкоцементный глиноземошпинельный вибрационный бетон со шпинельсодержащим цементом для футеровки сталеразливочных ковшей..... | 3 | 48 |
| Перепелицын В. А., Гороховский А. М., Остряков Л. В., Дунаева М. Н., Колобов А. Ю. Фазовые превращения бетонов системы $Al_2O_3-SiC-C$ при испытании на шлакоустойчивость..... | 3 | 48 |
| Перепелицын В. А., Дунаева М. Н. Устойчивость высокоглиноземистого бетона к синтетическому ковшевому шлаку..... | 3 | 49 |
| Пивинский Ю. Е., Перепелицын В. А., Дякин П. В., Буравов А. Д., Гороховский А. М., Карпец Л. А., Остряков Л. В., Колобов А. Ю., Коротаев Д. А. Высокоглиноземистые ВКВС композиционного состава и желобные массы в системе $Al_2O_3-SiO_2-SiC-C$ на их основе..... | 3 | 50 |
| Примаченко В. В., Шулик И. Г., Чаплянко С. В., Ткаченко Л. П. Исследование влияния добавки активных глиноземов на свойства вибролитой массы и сырка муллитокорундовых огнеупоров.. | 3 | 51 |
| Сайтов А. В., Бажин В. Ю. Металлизация слоистых графитовых материалов литием при электрохимическом воздействии..... | 3 | 51 |
| Сенина М. О., Лемешев Д. О. Прекурсор для синтеза порошка алюмомagneзиальной шпинели.... | 3 | 52 |
| Соков В. Н. Корундовые сферические наполнители с широким диапазоном гранулометрии и различной пористой структурой..... | 3 | 53 |
| Соколов В. А., Махов С. В., Богатырева Е. В. Коррозионная стойкость огнеупоров в свинцово-ниобиевом расплаве..... | 3 | 54 |
| Столин А. М., Бажин П. М. Получение огнеупорных плит и слоистых композитов методом свободного СВС-сжатия..... | 3 | 55 |
| Стонис Р., Антонович В., Шкамат Е., Куджма А. Влияние замораживания на свойства огнеупорных бетонов..... | 3 | 55 |
| Суворов Д. С., Хайдаров Б. Б., Мазов И. Н., Жукова П. А., Салтыкова Я. С., Абрамов А. К., Горчаков В. В., Кузнецов Д. В. Оптимизация процесса получения и исследование бесклинкерных вяжущих на основе доменных гранулированных шлаков..... | 3 | 55 |
| Суворов С. А., Козлов В. В. Физико-технические свойства расплавов ШОС при непрерывном литье стальных заготовок..... | 3 | 56 |
| Суворов С. А., Козлов В. В., Арбузова Н. В. Альтернативная V_4C минеральная добавка для карбонированных огнеупоров..... | 3 | 57 |
| Суворов С. А., Козлов В. В., Бочаров С. Н., Арбузова Н. В. О комплексе фаз для защиты от газификации углерода периклазовых карбонированных огнеупоров..... | 3 | 58 |
| Суворов С. А., Козлов В. В., Бочаров С. Н., Арбузова Н. В. Формирование текстуры массы и структуры материала периклазового карбонированного огнеупора..... | 3 | 59 |
| Суворов С. А., Козлов В. В., Михайлов С. В. Огнеупорный бетон в системе $Al_2O_3-SiO_2-SiC$ | 3 | 60 |
| Третьяков И. А., Миронова Л. В., Сенчева К. А. Влияние микроструктуры на термостойкость спеченных и плавленых наполнителей на основе $\alpha-Al_2O_3$ | 3 | 61 |
| Хайдаров Б. Б., Суворов Д. С., Салтыкова Я. С., Ярушина Т. В., Аксельрод Л. М., Кузнецов Д. В. Исследование влияния УНТ на прочностные свойства огнеупоров состава $MgO-C$ | 3 | 61 |
| Церман С. И., Беляков А. В. Модульный принцип конструирования, изготовления и применения алмазного инструмента на базе «умных» сегментов..... | 3 | 62 |
| Чижиков А. П., Бажин П. М., Столин А. М. Получение керамических трубок на основе оксида алюминия методом СВС-экструзии..... | 3 | 63 |
| Шалаби Э. А. М., Чурюмов А. Ю., Ель-хаир М. Т. Абу, Дауд А. Тепловые свойства и трибологические характеристики прессованных гибридных композиционных материалов $A359/(SiC + Si_3N_4)$ | 3 | 63 |
| Шмурадко В. Т., Пантелеенко Ф. И., Реут О. П., Григорьев С. В., Пантелеенко А. Ф. Электроизоляционные материалы для автоматической сварки трубчатых биметаллов..... | 3 | 64 |
| Эвайс И. М. М., Уолли М., Альанадюли Б. Е. Х., Элсаадни Р. М. Экологически безопасные огнеупорные изделия из водных шламов как альтернатива диатомитовым теплозащитным огнеупорам | 3 | 64 |
| <i>Огнеупоры в тепловых агрегатах</i> | | |
| Аксельрод Л. М., Ярушина Т. В., Заболотский А. В., Мигашкин А. О. Новый подход к выполнению футеровки агрегатов сталеплавильного комплекса ДСП-120 ОМЗ-Спецсталь..... | 3 | 65 |
| Амелин Ал. В., Календа А. В., Ермохина Т. Ю. Опыт эксплуатации футеровки сталеразливочных ковшей в условиях ККЦ № 2 АО «ЕВРАЗ ЗСМК»..... | 3 | 66 |
| Богун А. П. Применение теплоизолирующих алюмосиликатных гранулированных и высокоосновных порошкообразных теплоизолирующих смесей для защиты зеркала металла в сталеразливочных и чугуновозных ковшах..... | 3 | 66 |
| Богун А. П., Годынский Н. А. Применение известково-силикатных и известково-глиноземистых плавленых рафинировочных флюсов для внепечной обработки стали..... | 3 | 66 |
| Вдовин К. Н., Точилкин Василий В., Мельничук Е. А. Влияние геометрии огнеупорного оборудования приемной камеры промежуточного ковша на работу МНЛЗ..... | 3 | 67 |

| Фамилии авторов и названия статей | Номер журнала | Стр. |
|---|------------------|------|
| Вдовин К. Н., Умнов В. И., Точилкин В. В. Совершенствование огнеупорных конструкций системы сталеразливочный ковш – промежуточный ковш МНЛЗ..... | 3 | 67 |
| Вислогужева Э. А., Фолько Л., Чеглов Р. А., Палмизано Дж. Видение огнеупорной футеровки в заплечиках доменной печи..... | 3 | 68 |
| Демин Е. Н., Речкалов А. А. Высокотемпературная монолитная пеноизоляция..... | 3 | 69 |
| Зубашенко Р. В., Кузин В. И. Опыт применения высокотемпературных теплоизоляционных изделий производства ЗАО «ПКФ «НК» в футеровке тепловых агрегатов..... | 3 | 69 |
| Иванов А. Г., Кулясов И. Н., Пузин Е. Н. Применение новых высокотемпературных огнеупорных материалов при пирометаллургическом обогащении упорных продуктов..... | 3 | 70 |
| Коростелёв А. А., Чернышев А. А., Съёмщиков Н. С., Сёмин А. Е., Котельников Г. И. Снижение неметаллических включений в стали при непрерывной разливке..... | 3 | 70 |
| Косолапов А. А., Максимов М. В., Линдгард К., Дженсон М. Экономическая эффективность применения плотной диатомитовой теплоизоляции..... | 3 | 71 |
| Лубяной Д. А., Переходов В. Г., Черепанов А. Г., Арканова Ю. А., Лубяная С. В., Толстикова Ю. А. Об оптимальной конструкции фурм и стойкости огнеупорных изделий для них при продувке доменного чугуна..... | 3 | 71 |
| Непомнящих В. А., Богданов В. А., Бойков Д. В., Фейлер С. В., Кузнецов Е. П. Применение в электросталеплавильном производстве магнезиальных материалов на основе брусита..... | 3 | 72 |
| Точилкин Виктор В., Умнов В. И., Точилкин Василий В. Анализ процесса разлива металла и разработка огнеупорных изделий разливочного отверстия промежуточного ковша сортовых МНЛЗ..... | 3 | 72 |
| Числавлев В. В., Фейлер С. В., Бойков Д. В., Неунывахина Д. Т. Разработка конструкции огнеупорных элементов для рафинирования стали в промежуточном ковше МНЛЗ..... | 3 | 73 |
| Ямашита Сёго, Сузуки Такаюки. Улучшение качества стали с помощью безуглеродистого формовочного порошка..... | 3 | 74 |
| Аксельрод Л. М. Черная металлургия, огнеупорные материалы. Реальность и прогнозы. Ч. 1..... | 11 | 3 |
| Аксельрод Л. М. Черная металлургия, огнеупорные материалы. Реальность и прогнозы. Ч. 2..... | 12 | 3 |
| К 160-летию АО «Боровичский комбинат огнеупоров» | | |
| Коржавин А. Ю., Витовский А. В., Мусевич В. А. Уверенно смотрим в будущее..... | 6 | 25 |
| Маргишвили А. П., Гершкович С. И., Иксанова А. Н., Белова И. Г., Скурихин В. В. Разработка и внедрение в производство новых огнеупорных материалов и пропантов..... | 6 | 16 |
| Можжерин А. В. Динамично развиваемся и уверенно движемся вперед..... | 6 | 3 |
| Можжерин А. В., Сакулин А. В., Маргишвили А. П., Гершкович С. И., Коржавин А. Ю., Витовский А. В., Мусевич В. А., Журавлев С. Г., Попович В. Н., Никонов С. В., Букарева О. В. Опыт применения огнеупоров АО БКО в ПАО «Северсталь»..... | 6 | 4 |
| Сакулин А. В. На уровне современных требований..... | 6 | 12 |
| ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ | | |
| Обзорная статья | | |
| Словиковский В. В., Гуляева А. В. Создание высокоэффективных перспективных огнеупорных материалов и конструкций кладки для металлургических агрегатов..... | 9 | 10 |
| Аксельрод Л. М., Кушнерев И. В., Сухарев С. В., Заболотский А. В. Производство чистой стали и современные огнеупорные технологии..... | 7 | 3 |
| Богун А. П., Годынский Н. А. Применение известково-силикатных и известково-глиноземистых плавящих рафинировочных флюсов для внепечной обработки стали..... | 3 | 84 |
| Бухебнер Г., Ханна А., Хохеггер М., Цеттль К.-М. Последние достижения в области периклазоуглеродистых огнеупоров для современных электродуговых печей..... | 11 | 15 |
| Вдовин К. Н., Точилкин Василий В., Мельничук Е. А., Точилкин Виктор В. Технологии управления потоками стали и совершенствование огнеупорных конструкций системы погружаемый стакан – кристаллизатор МНЛЗ..... | 1 | 5 |
| Вдовин К. Н., Точилкин Василий В., Умнов В. И., Точилкин Виктор В. Модернизация огнеупорного оборудования сортовой МНЛЗ..... | 8 | 3 |
| Вдовин К. Н., Точилкин Василий В., Умнов В. И., Точилкин Виктор В. Совершенствование огнеупорных конструкций системы сталеразливочный ковш – промежуточный ковш МНЛЗ..... | 6 | 29 |
| Вдовин К. Н., Точилкин В. В., Пивоварова К. Г., Феоктистов Н. А. Выбор огнеупорного заполнителя для изготовления бетонных перегородок промежуточного ковша МНЛЗ..... | 5 | 3 |
| Калиш Д., Синельников В. О., Куглин К. Исследования физико-химических свойств шлака при его разбрызгивании на футеровку кислородного конвертера..... | 3 | 78 |
| Клюшников А. М., Пикулин К. В., Беляев В. В., Селиванов Е. Н., Лебедь А. Б., Удоева Л. Ю. Структура периклазохромитовых огнеупоров после службы в печах для переработки сульфидного сырья..... | 10 | 3 |
| Кондрукевич А. А., Рябый Д. В. Влияние эксплуатационных факторов на стойкость рабочего слоя футеровки сталеразливочных ковшей..... | 9 | 3 |
| Саитов А. В., Бажин В. Ю., Фещенко Р. Ю. Проблемы эксплуатации футеровки из графитированных катодных блоков в современных алюминиевых электролизерах..... | 3 | 88 |
| Сёмин А. Н., Лутфуллин Ю. Р., Кислицкий М. М., Мурзагалина Г. М. Огнеупорная промышленность как основа развития монопрофильных и сельских территорий..... | 2 | 3 |
| Словиковский В. В., Гуляева А. В. Безаварийная конструкция футеровки повышенной стойкости вельц-печей большого диаметра..... | 4 | 3 |
| Числавлев В. В., Фейлер С. В., Бойков Д. В., Неунывахина Д. Т. Разработка конструкции огнеупорных элементов для рафинирования стали при непрерывной разливке..... | 11 | 22 |

| Фамилии авторов и названия статей | Номер журнала | Стр. |
|---|------------------|------|
| Шешуков О. Ю., Некрасов И. В., Михеенков М. А., Егиазарьян Д. К., Лобанов Д. А., Неугоди- ников О. В., Иванов Б. А. Опыт использования глиноземистого алюминийсодержащего флюса при ковшевой обработке «безалюминиевых» сталей..... | 3 | 75 |
| СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ | | |
| Бирюкова А. А., Джиеналыев Т. Д., Тихонова Т. А. Керамические пропанты на основе природ- ного алюмосиликатного сырья Казахстана..... | 6 | 33 |
| Перепелицын В. А., Капустин Ф. Л., Пономаренко А. А., Земляной К. Г., Пономаренко З. Г., Яковлева Л. П., Речнева Л. А., Колобов А. Ю. Вторичные минеральные ресурсы для производ- ства огнеупоров. Часть 1. Кремнеземистые техногенные материалы..... | 5 | 7 |
| Перепелицын В. А., Мерзляков В. Н., Кочетков В. В., Яговцев А. В., Панов Е. В. Безотходный рециклинг вторичного бакового сырья..... | 8 | 8 |
| Рытвин В. М., Перепелицын В. А., Гильварг С. И. Титаноглиноземистый шлак — полифункцио- нальное техногенное сырье высокоглиноземистого состава. Часть I. Вещественный состав и свой- ства титаноглиноземистых шлаков..... | 3 | 98 |
| Рытвин В. М., Перепелицын В. А., Пономаренко А. А., Гильварг С. И. Титаноглиноземистый шлак — полифункциональное техногенное сырье высокоглиноземистого состава. Часть 2. Применение шла- ка ферротитана для производства огнеупоров в металлургии и других отраслях промышленности | 9 | 16 |
| Рытвин В. М., Перепелицын В. А., Пономаренко А. А., Гильварг С. И. Феррохромовые алюми- нотермические шлаки — техногенное сырье многофункционального применения. Часть 1. Веще- ственный состав и свойства феррохромовых шлаков..... | 10 | 8 |
| Рытвин В. М., Перепелицын В. А., Пономаренко А. А., Гильварг С. И. Феррохромовые алюми- нотермические шлаки — техногенное сырье многофункционального применения. Часть 2. Примене- ние феррохромовых шлаков в огнеупорах и металлургии..... | 12 | 13 |
| Фрулли Д. Производство и характеристики огнеупорных сырьевых материалов на основе андалу- зита и муллита. Влияние примесей на огнеупорные свойства..... | 3 | 93 |
| Эвайс Э. М. М., Эльсаадани Р. М., Ахмед А. А., Шалаби Н. Х., Аль-Анадули Б. Э. Х. Теплоизо- ляционные огнеупорные изделия из шлама водоочистной станции и золы рисовой шелухи..... | 4 | 7 |
| ПРОИЗВОДСТВО И ОБОРУДОВАНИЕ | | |
| К 50-летию публикации статьи П. П. Будникова и Ю. Е. Пивинского «Кварцевая керамика» | | |
| Пивинский Ю. Е. Полувековая эпоха развития отечественной кварцевой керамики. Часть 3..... | 7 | 12 |
| Аксельрод Л. М., Пицик О. Н., Марясов И. Г., Марясева О. А., Устинов В. А. Разработка новых огнеупорных материалов для вращающихся печей цементной промышленности..... | 1 | 10 |
| Беляев И. В., Степнов А. В., Киреев А. В., Павлов А. А. Огнеупорные керамические изделия из чистых оксидов с геттерным покрытием..... | 11 | 31 |
| Беспальков А. А., Лукашук О. А., Кожушко Г. Г. Модернизация узлов трубчатого скребкового конвейера..... | 2 | 12 |
| Гаршин А. П., Кулик В. И., Матвеев С. А., Нилов А. С. Современные технологии получения волок- нисто армированных композиционных материалов с керамической огнеупорной матрицей (Обзор) | 4 | 20 |
| Гревцев Н. В., Давыдов С. Я., Тяботов И. А., Олейникова Л. Н. Производство поризованных керамических материалов с использованием выгорающих добавок на основе торфа..... | 8 | 11 |
| Зубов В. В., Симишинов Д. И., Ахлюстина Н. В., Хазин М. Л., Давыдов С. Я. Определение пара- метров измельчителя встречного удара..... | 10 | 22 |
| Давыдов С. Я., Золкин А. П., Шварёв В. С., Золкина Л. А. Определение динамических характе- ристик навески ковша крутонаклонного ковшевого ленточного конвейера..... | 2 | 6 |
| Давыдов С. Я., Кожушко Г. Г., Корюков В. Н. Использование ленточных конвейеров для техно- генных отходов стройиндустрии..... | 5 | 31 |
| Кашцев И. Д., Земляной К. Г., Чевычелов А. В., Валуев А. Г., Поморцев С. А. Периклазоугле- родистые огнеупоры, сформованные новым способом..... | 4 | 17 |
| Кожушко Г. Г., Ямпольский Д. А. Автоматизированная система весового дозирования для погруз- ки глинозема в железнодорожные вагоны..... | 7 | 20 |
| Пивинский Ю. Е., Дякин П. В., Остряков Л. В. Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 12. ВКВС композиционного состава (боксит, электрокорунд, кварцевое стекло) и некоторые свойства материалов на их основе | 10 | 15 |
| Соколов В. А., Гаспарян М. Д., Махов С. В. Проблемы и перспективы развития производства плавнелитых огнеупоров в Российской Федерации..... | 3 | 113 |
| Таугер В. М., Давыдов С. Я., Валиев Н. Г., Филатов М. С. Определение параметров контакта ленты с шаровыми опорами трубчатого ленточного конвейера..... | 9 | 28 |
| Харитонов Д. В., Беляков А. В., Анашкин Д. А. Применение инструментов «бережливого произ- водства» для оптимизации выпуска мелких серий изделий из стеклокерамики. 1. Общие сведения о принципах «бережливого производства»..... | 11 | 27 |
| Харитонов Д. В., Беляков А. В., Анашкин Д. А. Применение инструментов «бережливого про- изводства» для оптимизации выпуска мелких серий изделий из стеклокерамики. 2. Поиск «узких мест» устоявшегося технологического процесса..... | 12 | 20 |
| ТЕПЛОТЕХНИКА | | |
| К 50-летию публикации статьи П. П. Будникова и Ю. Е. Пивинского «Кварцевая керамика» | | |
| Пивинский Ю. Е. Полувековая эпоха развития отечественной кварцевой керамики. Часть 1..... | 3 | 105 |
| Пивинский Ю. Е. Полувековая эпоха развития отечественной кварцевой керамики. Часть 2..... | 5 | 23 |

| Фамилии авторов и названия статей | Номер журнала | Стр. |
|---|------------------|------|
| Брянских Т. Б., Кокоуров Д. В. Энергоэффективность электропечей с подвижным подом при обжиге вермикулитовых концентратов различных размерных групп..... | 8 | 16 |
| Дзюзер В. Я. Обобщенный анализ тепловой работы стекловаренных печей..... | 2 | 15 |
| Звездин А. В., Брянских Т. Б., Нижегородов А. И. Аналитическая модель поглощательно-отражательной способности вермикулита в условиях теплового излучения..... | 1 | 15 |
| Макаров В. Н., Потапов В. Я., Давыдов С. Я., Макаров Н. В. Метод аддитивного аэродинамического расчета узла классификации фрикционных аппаратов..... | 6 | 40 |
| Нижегородов А. И. Энергоэффективная электрическая печь с подвижной подовой платформой для обжига вермикулита..... | 2 | 19 |
| Нижегородов А. И., Звездин А. В. Повышение энергоэффективности электрических печей для обжига вермикулита за счет «нулевых» модулей, не потребляющих электроэнергию..... | 5 | 17 |
| Потапова Е. Н., Манушина А. С., Урбанов А. В. Влияние термообработки каолина на его свойства | 10 | 26 |
| НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ | | |
| Морфология дефектов высокоплотной керамики при алмазной обработке | | |
| Кузин В. В., Фёдоров С. Ю., Григорьев С. Н. Закономерности формирования морфологии кромок образцов Al_2O_3 -TiC-керамики при алмазном шлифовании..... | 5 | 63 |
| Кузин В. В., Фёдоров С. Ю., Григорьев С. Н. Уровень дефектности кромок образцов Y-TZP-керамики после алмазного шлифовании..... | 7 | 63 |
| Пористые керамические материалы | | |
| Гилёв В. Г. Получение высокопористых материалов из нитрида кремния..... | 1 | 40 |
| Мейтин Л., Сюдун Л., Гуадун Ч., Чжипэн С., Линь Ч., Хуэй-Ган Ц. Влияние добавки вспенивающего вещества на структуру и свойства пористого магниезиального материала..... | 1 | 48 |
| Мокчаро А., Ломбарди М. Б., Шан А. Н. Пористая структура керамического материала, изготовленного с применением порообразующих добавок..... | 1 | 54 |
| Тарасовский В. П., Красный Б. Л., Кошкин В. И., Боровин Ю. М., Васин А. А., Смирнов А. Д. Исследование поровой структуры проницаемой керамики методом рентгеновской микротомографии | 1 | 58 |
| Обзорная статья | | |
| Гаршин А. П. Кулик В. И., Нилов А. С. Основные направления повышения коррозионно- и жаростойкости огнеупорных волокнисто-армированных керамоматричных композитов..... | 12 | 49 |
| Кийко В. С., Павлов А. В. Композиционная ($BeO + TiO_2$)-керамика для электронной и других областей техники..... | 12 | 64 |
| Орданьян С. С., Несмелов Д. Д., Овсиенко А. И. Фазообразование в процессе реакционного спекания композитов $B_4C-SiC-Si(Al)$ | 12 | 42 |
| Шероховатость Si_3N_4-керамики | | |
| Кузин В. В., Фёдоров С. Ю., Григорьев С. Н. Взаимосвязь режимов алмазного шлифования с состоянием поверхности Si_3N_4 -керамики..... | 1 | 67 |
| Шероховатость $SiSiC$-керамики | | |
| Кузин В. В., Фёдоров С. Ю., Григорьев С. Н. Взаимосвязь режимов алмазного шлифования с состоянием поверхности $SiSiC$ -керамики..... | 3 | 179 |
| Бабашов В. Г., Беспалов А. С., Истомина А. В., Варрик Н. М. Теплозвукоизоляционный материал, изготовленный с использованием растительного сырья..... | 3 | 173 |
| Бажин П. М., Савельев А. С., Столин А. М., Аборкин А. В. Получение керамических материалов на основе $TiC-W_2C-Co$ методом СВЧ-экструзии..... | 1 | 21 |
| Беляков А. В., Зо Е Мо У, Попова Н. А., Йе Аунг Мин. Влияние зернового состава порошков электроплавленного корунда с фарфоровой связкой на газопроницаемость и прочность пористой керамики..... | 7 | 39 |
| Беляков А. В., Зо Е Мо У, Попова Н. А., Йе Аунг Мин, Каримова В. А. Упрочняющие связующие для пористой проницаемой керамики с наполнителем из электроплавленного корунда..... | 2 | 25 |
| Беляков А. В., Зо Е Мо У, Попова Н. А., Корнилов Р. А. Высокопористая проницаемая ячеистая керамика из карбида кремния с добавками муллита..... | 9 | 36 |
| 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..... | 9 | 54 |
| Бирюкова А. А., Джиеналыев Т. Д., Боронина А. В., Хабас Т. А., Погребенков В. М. Влияние модифицирующих добавок на синтез и свойства кордиеритомуллитовой керамики из сырья Казахстана | 3 | 148 |
| Богданов С. П., Гаршин А. П. Получение композиционных материалов из тугоплавких порошков с нанопленками на поверхности..... | 3 | 167 |
| Борисенко О. Н., Семченко Г. Д., Повшук В. В., Васюк О. А. Стойкие к окислению нанопропрочненные ПУ-огнеупоры. Часть 5. Оптимизация зернового состава наполнителя с помощью симплекс-решетчатого метода планирования при использовании комплексного модифицирования компонентов шихты..... | 9 | 32 |
| Войтович В. А., Шварев Р. Р., Захарычев Е. А., Феоктистова Е. П., Дебердеев Р. Я., Захарычева Н. С. Эффективность применения аппаратов вихревого слоя в процессах измельчения порошковых материалов..... | 10 | 48 |
| Галышев С. Н., Бажин П. М., Столин А. М., Мусин Ф. Ф., Соловьев П. В., Астанин В. В. Высокотемпературный отжиг композита на основе МАХ-фазы системы $Ti-Al-C$ | 9 | 60 |
| Ерёмин С. А., Аникин В. Н., Силицын Д. Ю., Гуськов В. Н., Юдин А. Г. Исследование процесса образования карбида гафния на углерод-углеродном композиционном материале в системе $HfCl_4-CH_4-Ar$ | 4 | 44 |
| Зайцев С. В., Дороганов В. А., Дороганов Е. А., Вареникова Т. А., Смирнова М. А. Коррозионная стойкость муллитокарбидкремниевых огнеупорных композитов..... | 10 | 38 |

| Фамилии авторов и названия статей | Номер журнала | Стр. |
|--|------------------|------|
| Зайцев С. В., Дороганов В. А., Дороганов Е. А., Евтушенко Е. И. Исследование искусственных керамических вяжущих муллитокарбидкремниевого состава и композитов на их основе..... | 2 | 46 |
| Иванов В. В., Поляков П. В., Нагибин Г. Е., Федорова Е. Н., Суходоева Н. В. О минимальном содержании TiB ₂ в катодном композите, смачиваемом алюминием..... | 7 | 58 |
| Иванов Д. А., Шляпин С. Д., Вальяно Г. Е., Федорова Л. В. Структура и физико-механические свойства пористой керамики на основе Al ₂ O ₃ , полученной с использованием метода фильтрационного горения | 9 | 40 |
| Иванов К. С. Получение и исследование влияния силикатнатриевых затворителей на термостойкость шлакощелочных бетонов..... | 7 | 47 |
| Кащеев И. Д., Земляной К. Г. Производство шпинели..... | 3 | 127 |
| Кащеев И. Д., Земляной К. Г., Степанова К. О. Возможность получения алюмосиликатных заполнителей на основе каолина и техногенных материалов..... | 10 | 31 |
| Колесников С. А., Бамборин М. Ю., Воронцов В. А., Проценко А. К., Чеблакова Е. Г. Формирование уровня теплопроводности углерод-углеродного композиционного материала..... | 2 | 30 |
| Колесников С. А., Ким Л. В., Воронцов В. А., Проценко А. К., Чеблакова Е. Г. Исследование формирования теплофизических характеристик объемно-армированных углерод-углеродных композиционных материалов..... | 8 | 45 |
| Колomeец М. А., Маецкий А. В., Новосёлова Т. В., Тубалов Н. П., Яковлева О. В. Пористые СВС-материалы на основе оксида железа и алюминия с добавками легирующих элементов..... | 5 | 37 |
| Комоликов Ю. И., Кащеев И. Д., Пудов В. И. Влияние способа получения высокодисперсной добавки на свойства корундовой керамики..... | 11 | 45 |
| Корчун А. В., Трофимович М. А., Галигузов А. А., Малахо А. П., Авдеев В. В., Октябрьская Л. В. Кинетика окисления композиционных материалов на основе дискретного углеродного волокна..... | 11 | 49 |
| Кочарь Т. В., Данилович Д. П., Орданьян С. С., Вихман С. В. Совместный карботермический синтез порошков в системе V ₄ C–SiC–TiB ₂ | 3 | 139 |
| Кузин В. В., Фёдоров М. Ю., Волосова М. А. Влияние параметров силового воздействия на неоднородность напряжений на границе между нитридной керамикой и TiC-покрытием..... | 10 | 54 |
| Кузин В. В., Фёдоров М. Ю., Волосова М. А. Оценка чувствительности комплекса характеристик напряженного состояния границы керамика – покрытие к изменению свойств структурных элементов этой системы..... | 12 | 75 |
| Кузин В. В., Фёдоров М. Ю., Волосова М. А. Трансформация напряженного состояния поверхностного слоя нитридной керамики при изменении толщины TiC-покрытия. Вариант нагружения — комбинированная нагрузка..... | 4 | 53 |
| Кузин В. В., Фёдоров М. Ю., Волосова М. А. Трансформация напряженного состояния поверхностного слоя нитридной керамики при изменении толщины TiC-покрытия. Вариант нагружения — тепловой поток..... | 2 | 54 |
| Кузин В. В., Фёдоров С. Ю., Григорьев С. Н. Проектирование технологических процессов изготовления деталей из Si ₃ N ₄ -керамики с учетом требуемой дефектности кромок..... | 9 | 65 |
| Кузин В. В., Фёдоров С. Ю., Григорьев С. Н. Технологическое обеспечение качества кромок колец пары трения из карбида кремния для торцевых уплотнений насосов..... | 11 | 65 |
| Кузин В. В., Фёдоров М. Ю., Дашич Предраг. Математическое моделирование термомеханических процессов на границе слоев TiC/TiN-покрытия, нанесенного на нитридную керамику..... | 8 | 64 |
| Кузин В. В., Фёдоров М. Ю., Дашич Предраг. Напряженное состояние границы между слоями TiC/TiN-покрытия, нанесенного на нитридную керамику, под действием силовой нагрузки..... | 6 | 60 |
| Кушнерев И. В., Серов Г. В., Тихонов С. М., Кузнецов Д. В., Аксельрод Л. М. Прогнозирование состава и количества неметаллических включений при производстве низколегированных трубных сталей | 12 | 36 |
| Марков М. А., Красиков А. В., Герашенков Д. А., Быкова А. Д., Орданьян С. С., Федосеев М. Л. Формирование защитных металлокерамических покрытий на стальных материалах микродуговым окислением с электрохимическим осаждением никеля..... | 11 | 53 |
| Манылов М. С., Филимонов С. В., Шорникова О. Н., Малахо А. П., Авдеев В. В. Теплофизические свойства углерод-углеродных материалов на основе пенаграфита..... | 2 | 50 |
| Миронов Р. А., Ланин А. В., Забейжайлов М. О., Крюков А. Е., Ганичев А. И., Русин М. Ю. Спектральная и интегральная излучательная способность реакционно-связанного нитрида кремния..... | 8 | 40 |
| Митина Н. А., Лотов В. А. Исследование изменения фазового состава, свойств и гидравлической активности при термической обработке магниезиальных материалов..... | 6 | 53 |
| Насибулин А. В., Антипов Е. А., Бейлина Н. Ю., Догадин Г. С., Макаров Н. А. Влияние модификации пека на плотность углерод-углеродных композиционных материалов..... | 1 | 63 |
| Насибулин А. В., Антипов Е. А., Бейлина Н. Ю., Догадин Г. С., Макаров Н. А., Бардин Н. Г., Курасов Р. С., Петров А. В., Швецов А. А. Влияние введения наноматериалов на реологические свойства пека..... | 5 | 43 |
| Никсах А. Дж., Салахи Э., Разави М. Применение методики D-optimal для разработки новой набивной смеси системы MgO–SiO ₂ –SiC–C для желобов доменных печей..... | 7 | 34 |
| Перевислов С. Н., Пантелеев И. Б., Шевчик А. П., Томкович М. В. Микроструктура и механические свойства LPSSiC-материалов с высокодисперсной спекающей добавкой..... | 10 | 42 |
| Пивинский Ю. Е., Дякин П. В., Гороховский А. М., Остряков Л. В. Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 10. Влияние температуры обжига на свойства материалов, полученных на основе ВКВС смешанного состава из плавного бокситокорунда, кварцевого стекла, реактивного глинозема..... | 4 | 37 |

| Фамилии авторов и названия статей | Номер журнала | Стр. |
|--|---------------|------|
| Пивинский Ю. Е., Дякин П. В., Колобов А. Ю. Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 9. Получение и свойства смешанных ВКВС состава: плавленный бокситокорунд, кварцевое стекло, реактивный глинозем. Дилатометрические исследования материалов на их основе..... | 2 | 39 |
| Пивинский Ю. Е., Дякин П. В., Остряков Л. В. Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 11. ВКВС композиционного состава (плавленный корундобоксит, спеченный боксит, кварцевое стекло) и некоторые свойства материалов на их основе..... | 8 | 57 |
| Пивинский Ю. Е., Перепелицын В. А., Дякин П. В., Колобов А. Ю., Прохоренков Д. С. Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 13. Влияние температуры обжига на фазовый состав, структуру и некоторые свойства материалов на основе ВКВС композиционного состава (боксит, электрокорунд, кварцевое стекло)..... | 12 | 27 |
| Плетнев П. М., Погребенков В. М., Верещагин В. И., Тюлькин Д. С. Муллитокорундовые материалы на основе муллитовой связи, стойкие к высокотемпературным деформациям..... | 11 | 36 |
| Рева В. П., Ягофаров В. Ю., Филатенков А. Э., Гулевский Д. А., Курявый В. Г., Мансуров Ю. Н. Синтез карбида в результате механоактивации титана совместно с различными углеродными компонентами..... | 3 | 134 |
| Румянцев И. А., Перевислов С. Н. Облегченные композиционные керметы, полученные методом титанирования..... | 7 | 54 |
| Салихов Т. П., Кан В. В., Уразаева Э. М., Саватюгина Т. В., Арушанов Г. М., Кан С. Н. Получение мелкокристаллического иттрий-алюминиевого граната в солнечных печах..... | 3 | 144 |
| Семченко Г. Д., Борисенко О. Н., Бражник Д. А., Логвинков С. М., Повшук В. В., Шутеева И. Ю., Анголенко Л. А., Чопенко Н. С., Васюк О. А. Стойкие к окислению наноупрочненные ПУ-огнеупоры на модифицированной фенолформальдегидной смоле. Часть 4. Термодинамическая оценка фазообразования в системах Mg–O–C–Al, Mg–O–C–Ni и MgO–Al ₂ O ₃ –NiO–SiO ₂ при использовании комплексного антиоксиданта SiC + Al + Ni (NiO)..... | 7 | 23 |
| Семченко Г. Д., Шутеева И. Ю., Повшук В. В., Рожко И. Н., Борисенко О. Н., Анголенко Л. А., Старолат Е. Е., Шмыгарев Ю. М., Васюк О. А. Стойкие к окислению наноупрочненные ПУ-огнеупоры на модифицированной фенолформальдегидной смоле. Часть 3. Эволюция создания органо-неорганических комплексов для низкотемпературного синтеза наночастиц дополнительных антиоксидантов и их эффективность..... | 1 | 25 |
| Сенина М. О., Журба Е. В., Лемешев Д. О., Попова Н. А. Влияние температуры синтеза и добавки оксида галлия на фазовый состав и структуру порошка алюмомагнезиевой шпинели..... | 12 | 60 |
| Синицын Д. Ю., Аникин В. Н., Еремин С. А., Юдин А. Г. Защитное покрытие на основе систем ZrO ₂ –Y ₂ O ₃ и Al ₂ O ₃ –TiO ₂ с модифицирующими добавками на УУКМ..... | 3 | 159 |
| Соков В. Н. Высокопористый гранулированный корундовый наполнитель из глиноземополистирольных масс. Части 1 и 2..... | 7 | 44 |
| Соков В. Н. Высокопористый гранулированный корундовый наполнитель из глиноземополистирольных масс. Часть 3. Теоретические предпосылки процесса окомкования на грануляторе глиноземополистирольных смесей..... | 9 | 44 |
| Соков В. Н. Высокопористый гранулированный корундовый наполнитель из глиноземополистирольных масс. Часть 4. Определение оптимальных составов смесей..... | 11 | 59 |
| Соколов П. С., Аракчеев А. В., Михальчик И. Л., Плясункова Л. А., Георгиу И. Ф., Фролова Т. С., Миронов Р. А., Ланин А. В., Забейайлов А. О., Келина И. Ю., Русин М. Ю. Сверхвысокотемпературная керамика на основе HfB ₂ – 30 % SiC: получение и основные свойства..... | 5 | 48 |
| Соколов П. С., Аракчеев А. В., Михальчик И. Л., Плясункова Л. А., Ткачев А. В., Анучин С. А., Кордо М. Н., Ланин А. В., Забейайлов А. О., Келина И. Ю., Русин М. Ю. Сверхвысокотемпературная керамика на основе ZrB ₂ –SiC: получение и основные свойства..... | 1 | 33 |
| 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..... | 9 | 47 |
| Степанов П. А., Антонов В. В., Атрощенко И. Г., Никулина О. В., Строева О. А., Бородай Ф. Я., Неповинных Л. К. Радиопрозрачное термостойкое покрытие на основе неорганического связующего | 4 | 50 |
| Тимофеева А. С., Никитченко Т. В., Шишкин В. Д. Исследование влияния различных факторов на свойства огнеупорного бетона..... | 11 | 62 |
| Хмельев А. В. Получение муллит–TiC–TiN-материалов плазменно-искровым способом и их свойства..... | 8 | 22 |
| Чэнь Янмин, Фэн И, Ван Юйцин, Мо Фэй, Цянь Ган, Юй Дунбо, Лю Вэньхун, Чжан Сюэбинь. Эффективное диспергирование углеродных нанотрубок для улучшения механических свойств композитов на основе Al ₂ O ₃ | 3 | 153 |
| Шешуков О. Ю., Некрасов И. В., Михеенков М. А., Егизарьян Д. К., Лобанов Д. А. Стабилизация рафинировочных шлаков путем корректировки их фазового состава и придания им свойств минеральных вяжущих веществ.. | 6 | 45 |
| Шкарупа М. И., Дудаков В. Б., Лашнев М. М., Рогов В. А. Основные аспекты повышения эффективности абразивной обработки изделий из конструкционной и функциональной керамики..... | 5 | 56 |
| Шмурадко В. Т., Пантелеенко Ф. И., Реут О. П., Руденская Н. А., Григорьев С. В., Пантелеенко А. Ф. Электроизоляционные материалы-изделия для сварочного оборудования..... | 12 | 71 |
| Шнабель М., Бур А., Даттон Д. Реология огнеупорных бетонов с высокими эксплуатационными характеристиками на основе глинозема и шпинели..... | 3 | 119 |
| Щерба Я., Снежок Э., Антонович В. Эволюция огнеупорных материалов зоны спекания вращающейся цементной печи..... | 8 | 31 |

| Фамилии авторов и названия статей | Номер журнала | Стр. |
|--|---------------|------|
| ЭКОЛОГИЯ | | |
| Аверкова О. А., Логачёв К. И., Грицкевич М. С., Логачёв А. К. Аспирация аэрозоля в тонкостенный отсос-раструб при набегающем потоке. Часть 1. Разработка математической модели и вычислительного алгоритма расчета..... | 4 | 60 |
| Аверкова О. А., Логачёв К. И., Грицкевич М. С., Логачёв А. К. Аспирация аэрозоля в тонкостенный отсос-раструб при набегающем потоке. Часть 2. Динамика пылевых частиц..... | 6 | 66 |
| Аверкова О. А., Логачёв И. Н., Логачёв К. И., Крюков И. В. Методика расчета необходимого расхода аспирируемого воздуха при перегрузке сыпучего материала на телескопических станциях..... | 10 | 60 |
| КАЧЕСТВО И СЕРТИФИКАЦИЯ | | |
| Коварская Е. З., Московенко И. Б., Потапов А. И. Разработка рекомендаций по освоению неразрушающего контроля физико-механических свойств и качества изделий из углеродных материалов..... | 2 | 61 |
| Красный Б. Л., Маринина Т. С. Применение прибора «Константа Ц-2» для качественного определения прочности керамических пористых покрытий..... | 4 | 65 |
| ЭКОНОМИКА И РЫНОК | | |
| Кононов В. А. Анализ мирового рынка сырья и огнеупоров..... | 3 | 186 |
| Сёмин А. Н., Лутфуллин Ю. Р., Кислицкий М. М., Мурзагалина Г. М. Огнеупорная промышленность как основа развития монопрофильных и сельских территорий..... | 1 | 71 |
| ИНФОРМАЦИЯ И ХРОНИКА | | |
| Поздравляем юбиляров | | |
| К 70-летию Валерия Антоновича Кононова | 4 | 36 |
| К 65-летию Геннадия Ивановича Ильина | 7 | 66 |
| Гаврик Г. Г. XV Международная конференция огнеупорщиков и металлургов..... | 5 | 68 |
| Мартыненко В. В., Примаченко В. В., Казначеева Н. М. К 90-летию ПАО «Украинский научно-исследовательский институт огнеупоров имени А. С. Бережного»..... | 10 | 66 |
| Новости предприятий | | |
| Беремся за новое и выигрываем (беседа с ученым)..... | 2 | 67 |
| «Термообработка-2017» — успехи прошедшей выставки..... | 11 | 70 |
| Памяти Вячеслава Николаевича Чернышева | 11 | 34 |
| Памяти Ивана Филипповича Курунова | 9 | 69 |
| Статьи, опубликованные в журнале «Новые огнеупоры» за 2017 г. | 12 | 82 |

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>

ABSTRACTS

UDC 669.1:666.76.001.8

Iron and steel industry, refractory materials: reality and estimates

Aksel'rod L. M. // *New Refractories*. — 2017. — No 12. — P. 3–12.

The analysis, trends and prospects of the refractory materials production and consumption's development are shown in the article versus the iron and steel industry condition and development which is the primary user of these materials. The refractory materials production in China is described, as well as the behavior and movement of both the raw material supply for export, and of the key raw materials price's management are presented. The development of the China's refractory industry is analyzed, and the growth directions are predicted for the refractory industry of both China and Russia. Ill. 7. Ref. 64. Tab. 6.

Key words: refractory materials, steel production, raw materials, refractory production, competition, prospects, aggregate cost of refractory possession.

UDC 666.168.054.82.017

Ferro-chromium aluminothermal slags regarded as the multifunctional technogenic feedstock. Part 2. The using of the Ferro-chromium slags in the refractory and metallurgical engineering

Rytvin V. M., Perepelitsyn V. A., Ponomarenko A. A., Gil'varg S. I. // *New Refractories*. — 2017. — No 12. — P. 13–19.

The information is generalized and the results are given for the complex research on the Ferro-chromium and aluminothermal slags having been carried out during several decades by both of the domestic experts and the authors of the article. The experience in application is shown and the promising directions of the Ferro-chromium slags using are regarded. Ill. 1. Ref. 7. Tab. 5.

Key words: Ferro chromium aluminothermal slag, technogenic feedstock, self-disintegrating Ferro-chromium aluminothermal slag (SFAS).

UDC 666.266.6.001.8

The application of «lean production» capabilities for improvement of the glass-ceramics production by small batches. Part 2. The «bottleneck» identification in the general accepted production method

Kharitonov D. V., Belyakov A. V., Anashkin D. A. // *New Refractories*. — 2017. — No 12. — P. 20–26.

The examples are given for the «lean production» capabilities (Pareto analysis, cause-and-effect Ishikawa diagram) using for the analysis of the problems arising in the course of the science-intensive glass-ceramics ware manufacturing by small batches. This approach allows to establish that the main reasons of the spoilage in the burnt wares mechanical processing arise at the preceding steps of the technological procedure, first of all this happens during the blank casting and during their drying. The realization of the technological measures package resulted in the sharp fall in the spoilage which helped to considerably enhance the productivity without both the equipment stock and staff increasing. Ill. 3. Ref. 12. Tab.1.

Key words: «lean production», glass-ceramics wares, value stream map (VSM), production system, starting power factor.

UDC 666.76.2.11:691.5].004.12

The investigation of shaped and non-shaped refractories formation on base of high-alumina HCBS. Part 13. The burning temperature influence on the phase composition, structure and some properties of the materials based on composite HCBS (bauxite, electrocorundum, quartz glass)

Pivinskii Yu. E., Perepelitsyn V. A., Dyakin P. V., Kolobov A. Yu., Prokhorenkov D. S. // *New Refractories*. — 2017. — No 12. — P. 27–35.

The influence was investigated in the article of the burning temperature within 800–1640 °C on the change of both phase composition, structure and on some properties of the materials based on composite HCBS. Dilatometric technique was used at the non-isothermal heating velocity of 300 °C per hour to establish four temperature intervals which corresponded to the general thermal expansion (up to 800 °C), to the sintering accompanied by the shrinkage (within 800–1150 °C), to the mullitization accompanied by the growth (within 1150–1400 °C) and to the mullitized material sintering (1400–1500 °C). The methods of X-Ray diffraction analysis, dilatometric analysis, optic microscopy and electron microscopy were used to distinguish the phase composition and the structure of the materials in the mentioned temperature intervals. After the burning at 1400–1640 °C the material contained 38–42 % of mullite, 50–55 % of corundum, the rest was glass phase and titanium compounds. Ill. 8. Ref. 15.

Key words: China bauxite, fused electrocorundum, quartz glass, fused quartz, mullite, cristobalite, corundum, tialite, wet grinding, HCBS, sintering, mullitization.

UDC 666.762.32.043.1.017:621.746.329.017]:620.193

The non-metallic inclusion's composition and quantity's prediction in the low-alloyed tube steel production

Kushnerev I. V., Serov G. V., Tikhonov S. M., Kuznetsov D. V., Aksel'rod L. M. // *New Refractories*. — 2017. — No 12. — P. 36–41.

The thermodynamic simulation was used for the non-metallic inclusion formation in the course of the extra-furnace processing and solidifying of the low-alloyed low-carbon steel, intended for the corrosive medium service. The relationships were defined between the inclusions composition and such factors as the alloying additives, periclase lining, calcium-containing materials, and the sulfur presence in the melt. The requirements were established needed to reduce the amount of highly corrosive inclusions. Ill. 9. Ref. 9.

Key words: thermodynamic simulation, highly-corrosive non-metallic inclusions (HCNI), extra-furnace steel processing, steel deoxidation, steel solidification.

UDC 666.3:546.28].046.44

Phase formation during the composite B₄C–SiC–Si(Al) reactive sintering

Ordanian S. S., Nesmelov D. D., Ovsienko A. I. // *New Refractories*. — 2017. — No 12. — P. 42–48.

The phase formation was regarded during the reactive sintering of the boron carbide materials in the presence of the silicon or alumina melts or of the silicon-aluminum mixture. The inter-phase interaction was investigated, the melting

(decomposition) temperatures as well as crystallographic data on the phases in the regarded systems were shown. The methods of the Si and Al_4C_3 content reducing in the reactive-sintered material were discussed as these substances negatively affect the physical and chemical properties of the material. Ill. 3. Ref. 51. Tab. 3.

Key words: reactive sintering, reactively sintered boron carbide materials, impregnation, boron carbides, melt.

UDC 666.762.8:6.02

The principal directions of the corrosion and heat resistances increasing for the fibrous-reinforced ceramic-matrix based materials

Garshin A. P., Kulik V. I., Nilov A. S. // *New Refractories*. — 2017. — No 12. — P. 49–59.

The state of affairs review and analysis are given in the article for the modern approaches to the problem of the corrosion and heat resistances increasing for the fibrous-reinforced ceramic-matrix based composite materials. The basic approaches to this problem are regarded, those being founded on the refinement of both the composition's, inner structure, and composite's surfaces, including such measures as the using of the most thermodynamically stable corrosion resistant and heat resistant reinforcing fibers; the matrix refinement by means of micro-scale and nano-scale aggregates, which provide the self-healing effect in case the composite's microstructure defects appearance in the course of their operation in the corrosive mediums; the corrosion resistant and heat resistant surface lamination. Ill. 4. Ref. 51. Tab. 4.

Key words: ceramic-matrix based materials (CMM), reinforcing fibers, matrix, corrosion resistance and heat resistance, refractory ceramics, protective and inter-phase coating, self-healing effect.

UDC 666.762.36-492.2:546.681-31

The influence of the synthesis temperature and gallium oxide addition's influence on the phase composition and structure of the magnesium alumina spinele powder

Senina M. O., Zhurba E. V., Lemeshev D. O., Popova N. A. // *New Refractories*. — 2017. — No 12. — P. 60–63.

The prospect of the magnesium alumina spinele application for the optically transparent ceramics creation was regarded in the article. The conditions of the precursor powder and of the magnesium alumina spinele powder preparation were investigated. The influence of the synthesis temperature and of the gallium oxide additions on the powder properties was demonstrated. Ill. 6. Ref. 7. Tab. 1.

Key words: transparent ceramics, optical ceramics, magnesium alumina spinele, spinele synthesis, sintering addition, gallium oxide.

UDC 666.3:546.45-31].001.5

The composite BeO + TiO₂-ceramics for the electronic engineering and other technical applications

Kijko V. S., Pavlov A. V. // *New Refractories*. — 2017. — No 12. — P. 64–70.

The questions are discussed on the electrically conducting phase forming in the BeO-ceramics with various amounts of TiO₂ additions which is accompanied with the microwave absorption. The strongly reduced TiO₂ acts as the absorbing constituent. The composite (BeO + TiO₂)-ceramics compared to the (Al₂O₃ + TiO₂)-ceramics has the elevated heat and electrical conductivity, higher microwave radiation attenuation ratio and thermal resistance, it can be used as the efficient microwave radiation absorbent in the electronic engineering and in other current technology fields. Ref. 20. Tab. 1.

Key words: composite (BeO + TiO₂)-ceramics, heat conductivity, electrical conductivity, microwave absorption, electronic engineering, reduced TiO₂, reducing atmosphere.

UDC 666.651:669.14.018.62

Electrically insulating materials regarded as the welding equipment items

Shmuradko V. T., Panteleenko F. I., Reut O. N., Rudenskaya N. A., Grigoriev S. V., Panteleenko A. F. // *New Refractories*. — 2017. — No 12. — P. 71–74.

The material science analysis was carried out for the heat, vibration and impact resistant electrical materials and items, electrical insulators in particular, which can work in the machines for the bimetallic tubular parts welding. The materials and the engineering solution were developed for the production of the electrical insulators of various industrial applications. Ill. 2. Ref. 7.

Key words: methodology, structure formation, electrical insulation materials and items, heat resistance, dielectric and impact resistance, bimetallic tubular copper-aluminum parts, contact welding.

UDC 621.778.1.073:666.3]:669.018.25

Estimation of the sensitivity of a complex of characteristics of the stress state of the ceramic-coating boundary to a change in the properties of the structural elements of this system

Kuzin V. V., Fedorov M. Yu., Volosova M. A. // *New Refractories*. — 2017. — No 12. — P. 75–81.

The sensitivity of the proposed set of characteristics of the stressed state of the ceramic-coating boundary to the change in the properties of the structural elements of this system is determined. It is established that the sensitivity of the complex depends on the conditions of external loading. It is recommended to use the complex of characteristics of the stress state of the ceramic-coating boundary when designing coated ceramic products. Ill. 7. Ref. 25. Tab. 1.

Key words: ceramics, coating, boundary layer, stress state.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

ISMANAM
Rome 2-6 July 2018
25TH INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON METASTABLE,
AMORPHOUS AND NANOSTRUCTURED MATERIALS
<http://ismanam2018.ism.cnr.it/>