

Новые огнеупоры. 2018. № 5



НОВЫЕ

ISSN 1683-4518

# ОГНЕУПОРЫ

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ



***С Днем Победы!***

**5**

МАЙ 2018

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

БЕЛЕНЬКИЙ А. М.	МОЖЖЕРИН В. А.	ШЕШУКОВ О. Ю.
БЕЛЯКОВ А. В.	ПЕРЕПЕЛИЦЫН В. А.	ШУБИН В. И.
ВЕРЕЩАГИН В. И.	ПИВИНСКИЙ Ю. Е.	ЮРКОВ А. В.
ВИСЛОГУЗОВА Э. А.	ПЫРИКОВ А. Н.	ANEZIRIS CHRISTOS G. (ГЕРМАНИЯ)
ВОРОНИНА О. Б.	СМИРНОВ А. Н.	EMAD M. M. EWAI (ЕГИПЕТ)
ГОРБАНЕНКО В. М.	СОКОВ В. Н.	GARTEN VICTORIA (ГЕРМАНИЯ)
ГОРОХОВСКИЙ А. В.	СОКОЛОВ В. А.	JASEK 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.	СЫРЫХ В. А.	WOHRMEYER CHRISTOPH (ГЕРМАНИЯ)
ЛЕБЕДЕВ Ю. Н.	ТАРАСОВСКИЙ В. П.	
ЛУКИН Е. С.	ФИЛОНОВ М. Р.	
	ШЕВЧИК А. П.	

Научные редакторы *Г. Г. Гаврик, 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](mailto:ogneupor@imet.ru), [ognemet@misis.ru](mailto:ognemet@misis.ru)



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

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

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

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

Подписано в печать 25.05.18. Формат 60×84 1/8.  
Бумага мелованная.  
Цифровая печать. Усл. печ. л. 9,25.  
Заказ

## ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

**Подгородецкий Г. С., Аксельрод Л. М., Агапов Е. А., Ерохов Т. В., Горбунов В. Б., Санкин К. А.** Стойкость огнеупоров в системе  $Al_2O_3-Cr_2O_3$  в условиях жидкофазного восстановления железосодержащих техногенных отходов.....3

## СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

**Бугаенко В. А., Кадырова З. Р., Эминов А. А.** Магнезиальное огнеупорное сырье и перспективы его использования..10

## ПРОИЗВОДСТВО И ОБОРУДОВАНИЕ

**Харитонов Д. В., Беляков А. В., Анашкин Д. А.** Применение инструментов «бережливого производства» для совершенствования технологии мелких серий изделий из стеклокерамики. 3. Результаты проведенного анализа и пути уменьшения количества дефектов.....13

## НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

**Пивинский Ю. Е., Дякин П. В.** Исследования композиционных ВКВС и огнеупорных материалов на их основе в системе  $Al_2O_3-SiO_2-SiC$ . Часть 2.....22

**Кукарцев В. А., Кукарцев В. В., Кукарцев А. В.** Влияние температурной обработки кварцита на стойкость футеровки индукционных тигельных печей промышленной частоты....28

**Каченюк М. Н., Гилёв В. Г., Сметкин А. А.** Влияние механоактивации на смеси для синтеза карбосилицида титана.....34

**Хмелёв А. В.** Получение муллит- $TiC-TiN$ -материалов плазменно-искровым способом с высокой нагрузкой пресования и их свойства.....39

**Хабас Т. А., Вакалова Т. В., Камышная К. С., Дьяконова Е. В., Черепанова А. И., Бирюкова А. А.** Пористая кордиеритовая керамика с порообразователями разной природы.....46

**Соков В. Н.** Высокопористый гранулированный корундовый наполнитель из глиноземополистирольных масс. Часть 7. Изучение возможности получения полых корундовых гранул.....53

**Сайтов А. В., Бажин В. Ю.** Особенности применения модифицированных углеродистых футеровочных материалов в алюминиевом электролизере.....56

**Кузин В. В., Григорьев С. Н., Фёдоров М. Ю., Остриков Е. А.** Физико-технологические аспекты прецизионной лазерной обработки керамических материалов. Влияние режима обработки.....66

## ИНФОРМАЦИЯ И ХРОНИКА

**Перепелицын В. А.** О книге Ю. Е. Пивинского «Кварцевая керамика. ВКВС и керамобетоны. История создания и развития технологий».....69

**Abstracts**.....73

## REFRACTORIES IN THE HEAT UNITS

**Podgorodetskii G. S., Aksel'rod L. M., Agapov E. A., Erokhov T. V., Gorbunov V. B., Sankin K. A.** The resistance of the  $Al_2O_3-Cr_2O_3$  refractories amid the liquid-phase reduction of the iron-containing technogenic wastes.....3

## RAW MATERIALS

**Bugaenko V. A., Kadyrova Z. R., Eminov A. A.** Magnesia refractory raw materials and their application potential...10

## MANUFACTURING AND EQUIPMENT

**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. Part 3. The analysis results and the ways to reduce the defect level.....13

## SCIENTIFIC RESEARCH AND DEVELOPMENT

**Pivinskii Yu. E., Dyakin P. V.** Researches in the field of composite HCBS and of the refractory materials on their base in the  $Al_2O_3-SiO_2-SiC$  system. Part 2.....22

**Kukartsev V. A., Kukartsev V. V., Kukartsev A. V.** The heat treatment influence on the lining resistance of the induction crucible industrial frequency furnaces.....28

**Kachenyuk M. N., Gilev V. G., Smetkin A. A.** Effect of mechanical activation on the mixture for the synthesis of titanium silicon carbide.....34

**Hmelov A. V.** Spark-plasma method with the high-load pressing for the mullite- $TiC-TiN$  materials preparation and the material's properties.....39

**Habas T. A., Vakalova T. V., Kamyshnaya K. S., D'yakonova E. V., Cherepanova A. I., Biryukova A. A.** Porous cordierite ceramics with the pore-formers of different kinds.....46

**Sokov V. N.** Highly porous granulated corundum aggregate prepared out of alumina-polystyrene-foam mixture. Part 7. The study of possibility to prepare the hollow corundum pellets.....53

**Saitov A. V., Bazhin V. Yu.** The application features of the modified graphitized carbon lining materials in the alumina electrolysis cell.....56

**Kuzin V. V., Grigoriev S. N., Fedorov M. Yu., Ostrikov E. A.** Physics and technological aspects of the ceramic materials' precision laser treatment.....66

## INFORMATION

**Perepelitsyn V. A.** About the book by Yu. E. Pivinskii «Quartz ceramics. HCBS and ceramic concretes. The history of the technologies creation and development».....69

**Abstracts**.....73

К. т. н. Г. С. Подгородецкий, к. т. н. Л. М. Аксельрод (✉),  
Е. А. Агапов, Т. В. Ерохов, к. т. н. В. Б. Горбунов, К. А. Санкин

ФГАОУ ВО «НИТУ «МИСиС», Москва, Россия

УДК 666.762.11"401.7":66.041.456

## СТОЙКОСТЬ ОГНЕУПОРОВ В СИСТЕМЕ $Al_2O_3-Cr_2O_3$ В УСЛОВИЯХ ЖИДКОФАЗНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ

Приведены результаты лабораторных исследований применимости огнеупоров в системе  $Al_2O_3-Cr_2O_3$  в двухзонных печах барботажного типа при переработке широкого спектра железосодержащих материалов, включая техногенные отходы. Проведены лабораторные испытания стойкости огнеупоров в среде железистых расплавов. Промоделированы условия эксплуатации огнеупора в плавильной и восстановительной зонах печи барботажного типа. С использованием оптической микроскопии исследованы зоны и суммарная глубина взаимодействия тигля с расплавом на границе раздела расплав – огнеупорный тигель.

**Ключевые слова:** барботажная печь, жидкофазное восстановление, корундохромистый огнеупор, техногенные отходы, железистый расплав.

Одна из важнейших проблем человечества — накопление большого количества техногенных отходов. Существующий уровень развития технологий переработки не позволяет экологически безопасно и экономически эффективно их перерабатывать. Наиболее перспективны для переработки отходов термические методы. Основными химическими элементами, содержащимися в техногенных отходах, являются железо, кремний, кальций, углерод, а также большое количество других элементов: алюминия, хрома, магния, цинка, меди и т. д. Разрабатываемые технологии должны быть безотходными, позволяющими извлекать все полезные компоненты из отходов в товарные продукты, а также энерго- и экономически эффективными. Наиболее перспективной технологией, отвечающей предъявляемым требованиям, является переработка отходов в печах барботажного типа, работающих в режиме обработки жидкой шлаковой ванны кислородсодержащим дутьем. Известны работающие агрегаты подобного типа: российский Ромелт, зарубежные HiSmelt и Ausmelt, эксплуатируемые в черной и цветной металлургии. Преимущество процесса переработки отходов в печах барботажного типа — возможность полной комплексной переработки сырьевых материалов. Все потенциально полезные компоненты, по нашему мнению, можно перевести в товарные

продукты: металлический сплав, шлак, пригодный для изготовления строительных изделий, концентраты ряда цветных металлов, уловленные в системах газоочистки. При этом не образуется никаких вторичных отходов.

В сентябре 2017 г. на промышленной базе МК «Сталькрон» (г. Мценск) введена в эксплуатацию опытно-промышленная установка ПМ (процесс МИСиС) барботажного типа для отработки технологий переработки широкого спектра железосодержащих руд, концентратов и техногенных отходов. Общий вид установки показан на рис. 1. Агрегат имеет две рабочие зоны: плавильную, в которой загружаемые материалы расплавляются, и восстановительную, в которой происходит окончательное восстановление железа в расплав. Параллельно протекают процессы восстановления цветных металлов. Выпуск продуктов плавки осуществляется из копильника. На



Рис. 1. Общий вид установки ПМ

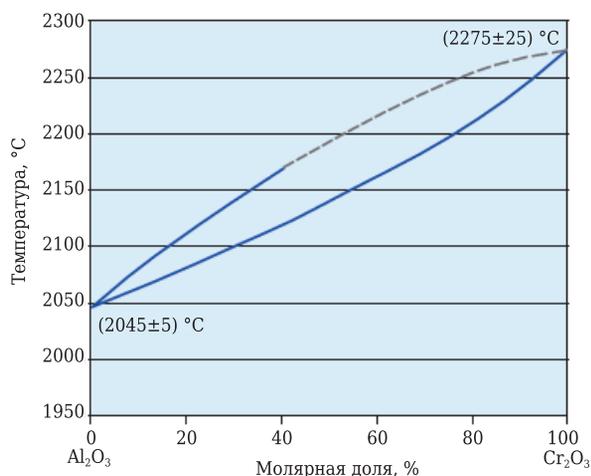


Л. М. Аксельрод  
E-mail: axelrodlev@yandex.ru

опытно-промышленной печи установлено пять фурм для продувки кислородом, воздухом, их смесью и природным газом. Разработка технологии выполнена в НИТУ «МИСиС» с участием специалистов ООО «Новые Металлургические Технологии». Первая пробная кампания подтвердила работоспособность этой конструкции. В ходе кампании выполнено тестирование всего комплекса оборудования в рабочем режиме и отработаны основные технологические процессы.

Важнейшим элементом конструкции агрегата ПМ является футеровка, и в первую очередь подины агрегата. Учитывая предназначение полупромышленной печи, на которой будут отработаны и проверены различные технологии, такие как газификация углей, производство ферросплавов, утилизация твердых бытовых отходов, переработка металлургических шлаков и шламов и т. д., необходимо иметь высокостойкий огнеупорный материал. Основные требования к огнеупорному материалу для подины полупромышленной печи ПМ: высокая коррозионная устойчивость к воздействию высокожелезистых шлаков ( $Fe_{общ}$  до 60 %) при рабочей температуре 1400–1600 °С и повышенная термостойкость. Наиболее часто для тяжелых условий работы в печах различного типа для высокотемпературной переработки материалов, таких как ферросплавные печи, агрегаты цветной металлургии, стекловаренные печи и т. д., рекомендованы корундохромоксидные или хромоксидокорундовые огнеупоры. В зарубежной технической литературе говорится о алюмохромоксидных (alumina-chromeoxide) или хромкорундовых (chromecorundum) огнеупорах [1–3].

Особенностью огнеупоров в системе  $Al_2O_3$ – $Cr_2O_3$  является то, что оба оксида обладают похожей кристаллической решеткой и, следовательно, имеют любое соотношение (рис. 2). Такое своеобразие позволяет подбирать огнеупор под конкретные условия эксплуатации, изменяя соотношение оксидов. Кроме того, в процессе спека-



**Рис. 2.** Фазовая диаграмма системы  $Al_2O_3$ – $Cr_2O_3$

ния изделия, сформованные на гидравлических прессах, имеют практически одинаковую структуру, измеряемую в направлении, параллельном и перпендикулярном усилию прессования. Эти огнеупоры за счет структурных особенностей и фазового состава обладают хорошей коррозионной стойкостью, особенно в окислительной среде печи. Проявляется эффект подавления коррозии шлаком, в который переходит оксид хрома; вязкость шлака увеличивается и скорость растворения огнеупора в нем замедляется.

Причина, по которой  $Cr_2O_3$ -содержащие огнеупоры обладают хорошей коррозионной стойкостью в окислительной среде печи, связана с эффектом подавления коррозии под действием  $Cr_2O_3$ , который растворен в шлаке. Вязкость шлака увеличивается за счет растворенного  $Cr_2O_3$ , что приводит к замедлению скорости растворения. Если работа металлургического агрегата осуществляется непрерывно в течение длительного периода времени, условия эксплуатации печи становятся более жесткими.

Для проверки воздействия расплава железистого шлака были проведены лабораторные исследования с использованием тигельного метода в сочетании с петрографическим и рентгеноструктурным анализами зоны взаимодействия огнеупор – шлак. Из цельного огнеупора были выпилены тигли (рис. 3). Высота тигля 130 мм, сторона основания 100 мм. В центре тигля на глубину около 100 мм высверлено отверстие диаметром около 50 мм. Высокая твердость огнеупорного материала не позволила изготовить тигли с одинаковой геометрией полости тигля. Поэтому перед каждым экспериментом измеряли высоту отверстия для одинакового (по весу) заполнения полости расплавом шлака в процессе эксперимента и последующего сравнительного анализа глубины проникновения расплава в материал тигля.



**Рис. 3.** Корундохромоксидный тигель до испытаний

Плавку проводили в электропечи сопротивления (рис. 4). Образцы железосодержащих материалов устанавливали в полости огнеупорного тигля, который помещали во внутреннее пространство печи, и далее производили нагрев до 1500 °С со скоростью 7 °С/мин. После расплавления железосодержащего материала через верхнее отверстие лабораторной печи загружали дополнительную порцию этого материала для увеличения объема расплава в тигле. Навески материала для плавки одного типа сочетания (материал + окалина, материал + окалина + кокс, материал + пыль ДСП) в тиглях были для каждого одинаковыми. В качестве железосодержащего материала в лабораторных испытаниях использовали брикеты, изготовленные жесткой экструзией из техногенных отходов, предназначенных для дальнейшей переработки в опытно-промышленной печи ПМ.

Цель проведения исследований на лабораторной печи — моделирование условий работы огнеупора в обеих зонах опытно-промышленной установки для подтверждения правильности выбора огнеупорного материала. Для моделирования зоны плавления после нагрева и расплавления железосодержащих материалов расплав выдерживали в тигле (эксперименты № 4, 6, 8 и № 10, 12, 13) в течение 2 и 12 ч соответственно.

При моделировании зоны восстановления после расплавления на поверхность расплава дополнительно каждые 10 мин загружали отсев кокса, используемый в качестве восстановителя на опытно-промышленной установке. Объем загружаемого отсева кокса рассчитывали из стехиометрического соотношения железа и восстановителя для реакции прямого восстановления; при этом учитывали содержание двух- и трехвалентного железа в исходной шихте. После загрузки необходимого объема отсева кокса и выдержки в течение 30 мин тигель вместе с расплавом остывал в печи до комнатной температуры (эксперименты № 5, 7, 9). Далее питание отключали, и тигель вместе с расплавом остывал в печи до комнатной температуры.

Химический состав исходных железосодержащих материалов представлен в табл. 1, состав отсева кокса, мас. %: влага 9,4, зола 17,8, S 0,60, летучие 2,5,  $S_{\text{фикс}}$  79,1. Химический состав золы отсева кокса, мас. %:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  9,35,  $\text{SiO}_2$  49,44,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  16,48,  $\text{CaO}$  12,12,  $\text{MgO}$  7,54,  $\text{TiO}_2$  0,46,  $\text{MnO}_2$  0,16,  $\text{Na}_2\text{O}$  1,18,  $\text{K}_2\text{O}$  1,20,  $\text{BaO}$  0,20,  $\text{NiO}$  0,03,  $\text{CoO}$

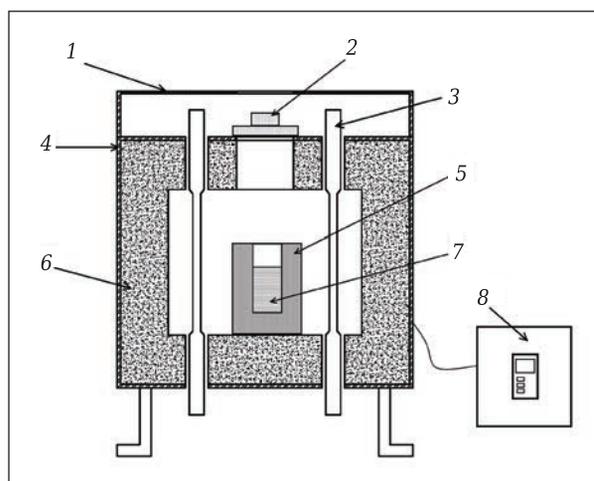


Рис. 4. Схема лабораторной печи сопротивления: 1 — защитная сетка; 2 — огнеупорная крышка; 3 — хромитлантановые нагреватели; 4 — стальной лист; 5 — корундохромоксидный тигель; 6 — футеровка; 7 — железистый расплав; 8 — блок управления печью

0,21,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  0,05,  $\text{ZnO}$  0,70,  $\text{SrO}$  0,15,  $\text{P}_2\text{O}_5$  0,67, прочие 0,06. Пробы перед выдержкой отбирали после полного расплавления путем намораживания расплава на металлический пруток, а также после кристаллизации расплава в тигле. Результаты химического анализа отобранных проб представлены в табл. 2. Химический анализ был выполнен в лабораториях НОЦ «ИМТ» НИТУ «МИСиС» и ЗАО «МК «Сталькрон». Использовали спектральный, атомно-эмиссионный с индуктивно-связанной плазмой и химический методы анализа.

После выдержки образцов в лабораторной печи тигли разрезали по вертикальной оси. При визуальном обследовании расплава огнеупорного тигля не отмечено изменений геометрии стенок и дна (эрозии). Визуально не удалось выявить также наличие и размеры зоны пропитки (рис. 5). Результаты химического анализа показали, что насыщение железистого расплава оксидом алюминия происходит вследствие химического взаимодействия расплава с материалом огнеупорного тигля и сопровождается проникновением расплава в огнеупор.

Изменения в корундохромоксидном огнеупоре исследовали в лаборатории центра коллективного пользования фонда «Сколково» — «Системы для микроскопии и анализа». Ко-

Таблица 1. Химический состав исходных железосодержащих материалов, мас. %

Номер эксперимента	Шихта	$\text{Fe}_{\text{общ}}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{MgO}$	$\text{MnO}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{ZnO}$	$\text{SiO}_2$	C	S
4, 5, 10	Прокатная окалина	50,1	1,30	8,57	0,58	0,60	0,57	0,36	0,72	5,40	3,97	0,21
6, 7, 12	Пыль ЭСПЦ + отходы производства	25,0	2,68	7,45	2,13	1,59	1,44	1,80	14,37	9,03	6,01	0,43
8, 9, 13	брикетов из прокатной окалины	47,7	1,23	7,11	1,10	1,05	1,08	0,98	4,12	6,33	3,73	0,23

**Таблица 2. Химический состав проб расплава при моделировании в зонах опытно-промышленной установки, мас. %**

Номер эксперимента	Проба	Fe <sub>общ</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>
<i>В зоне плавления</i>							
4, 10	Перед выдержкой	57,5	5,6	2,2	4,6	5,5	0,11
4	После кристаллизации	55,7	4,6	1,4	3,4	6,2	0,1
10		51,1	6,0	1,1	3,9	14,4	0,06
6, 12	Перед выдержкой	36,8	15,2	5,6	10,8	7,0	0,32
6	После кристаллизации	33,6	15,05	4,5	10,0	7,6	0,31
12		33,1	14,7	2,9	9,0	15,7	0,3
8, 13	Перед выдержкой	48,8	8,0	2,2	6,1	7,0	0,15
8	После кристаллизации	49,1	7,5	2,2	5,8	7,4	0,13
13		48,2	6,1	1,3	5,5	16,0	0,09
<i>В зоне восстановления</i>							
5	Перед выдержкой	55,8	5,28	2,2	5,0	5,5	0,12
	После кристаллизации	48,1	8,2	2,2	4,8	6,1	0,12
7	Перед выдержкой	32,8	14,5	7,8	10,0	6,9	0,33
	После кристаллизации	10,2	25,5	5,6	17,7	9,3	0,45
9	Перед выдержкой	50,4	6,8	2,8	6,2	5,2	0,13
	После кристаллизации	14,9	14,9	1,3	15	25,7	0,22

личество характерных зон на границе раздела расплав – огнеупорный тигель после проведения теста на шлакоустойчивость, мощность

каждой зоны и суммарную глубину взаимодействия тигля с расплавом на границе раздела расплав – огнеупорный тигель определяли



**Рис. 5.** Разрезы тиглей после расплавления (окалина) (а) и восстановления (окалина + коксик) (б)

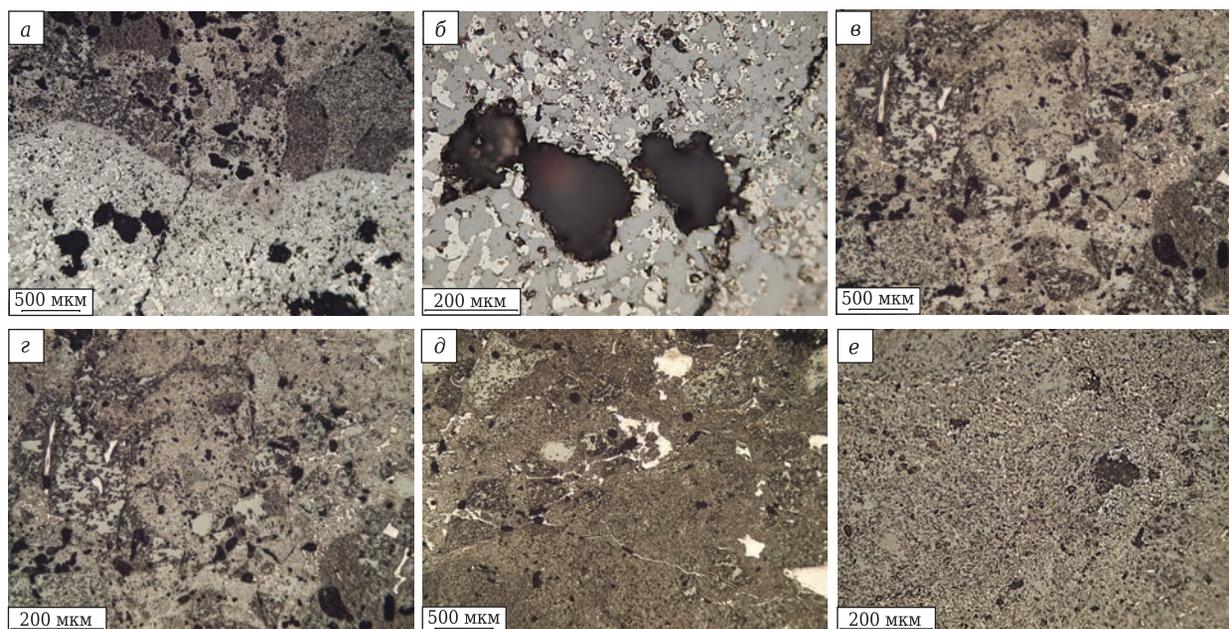


**Рис. 6.** Срезы тигля в эксперименте № 4 с видимой зональной пропиткой (слева) и выбор участков для петрографического исследования (справа)

с применением оптической микроскопии. Отполированные образцы помещали на приборный столик оптического микроскопа Leica DM LM 2 и производили съемку интересующей области при разном увеличении. Зональность и мощность зон определяли на участках среза образца тигля (рис. 6), микроструктуру зон — с применением оптической микроскопии (рис. 7). Образцы огнеупора после теста на шлакоустойчивость имеют четыре визуально различимые зоны: зону шлака (шлаковая корочка), зону проникновения компонентов шлака, зону пропитки и взаимодействие и наименее измененную зону.

1. Шлаковая корочка состоит из ромбических кристаллов, предположительно шпинелида, между которыми наблюдаются дендритовидные, скелетные включения, предположительно вюстита, редко бадделеит и силикатная матрица, в которую погружены все кристаллы; в образцах с участием восстановителя наблюдается металлическое железо. Поры в шлаке пузырькового типа, округлой формы. На контакте с огнеупором наблюдается уплотненный слой, состоящий из кристаллов, предположительно сложного шпинелида.

2. Зона проникновения компонентов шлака выражена в присутствии в огнеупоре на контакте с шлаком локальных участков, содержащих



**Рис. 7.** Микроструктура участков образца в эксперименте № 4 при 50-кратном (а, в, д) и 200-кратном увеличении (б, г, е): а — зона проникновения компонентов шлака на контакте шлака с материалом огнеупора; б — шлак над зоной пропитки; в, г — зона пропитки; д, е — наименее измененная зона

сложный шпинелид, аналогичный сложному шпинелиду в шлаке.

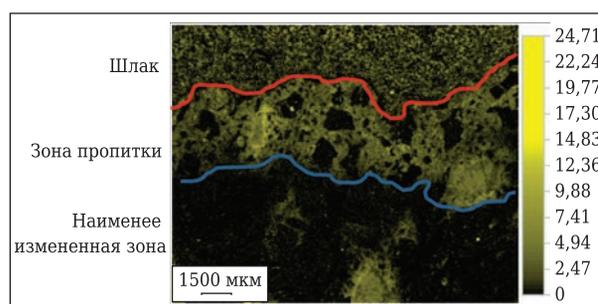
3. Зона пропитки и взаимодействия фаз огнеупора с компонентами шлака имеет различную мощность проникновения. Она выражена в разложении зерен, частичном выносе бадделеита за пределы зерен в шлак, в уплотнении за счет спекания, фазообразования, взаимодействия муллита с корундом и примесями тонкомолотой составляющей. Поры двух видов: отдельные, крупные, неправильной формы и мелкие, закрытые. Переход между зонами пропитки и наименее измененной неявный, размытый, визуально плохо различимый.

4. Наименее измененная зона аналогична образцу до теста.

Анализ распределения химических элементов на поверхности аншлифа с учетом структурных составляющих проводили в перпендикулярном сечении образцов в области взаимодействия расплава и огнеупорного тигля. Количество характерных зон, их мощность определены методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии (рентгенофлуоресцентный спектрометр ORBIS PC фирмы EDAX) на основе сопоставления данных об элементном составе в каждой точке и уровня сигнала на детекторе рентгеновского излучения. Пример карты распределения кремния для анализируемого участка поверхности образца в эксперименте № 4 показан на рис. 8. Исследовали распределение концентраций следующих элементов: Mg, Al, Si, P, Fe, Zr, S, K, Ca, Ti, Cr и Mn.

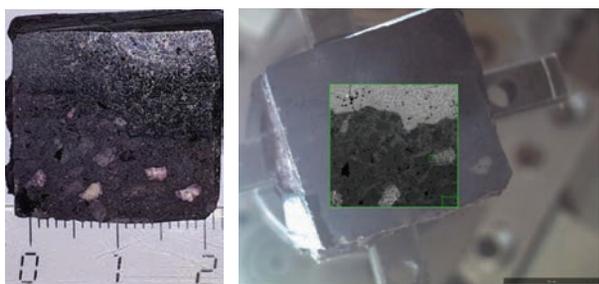
Анализ микроструктуры зон, их количества и мощности, распределения химических элементов в зонах по сечению образцов в области

взаимодействия расплава и огнеупорного тигля выполнен с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) с энергодисперсионным микроанализом в режиме MAPS и численного анализа данных РЭМ. Методом РЭМ предварительно просматривали образец под небольшим увеличением (×85–×150) для оценки однородности распределения объектов, которые необходимо измерить и выявить наличие зонального строения. Для съемки использовали детектор CBS, позволяющий получить изображение поверхности аншлифа в режиме контраста, зависящего от атомного номера элемента в Периодической системе элементов Д. И. Менделеева. В результате неметаллические включения, поры и трещины отображаются черным цветом, а включения, содержащие химические элементы с высоким атомным номером ( $Z > 36$ ), — белым. В режиме MAPS на двулучевом растровом электронно-ионном микроскопе FEI Versa 3D проводили картирование микроструктуры обла-

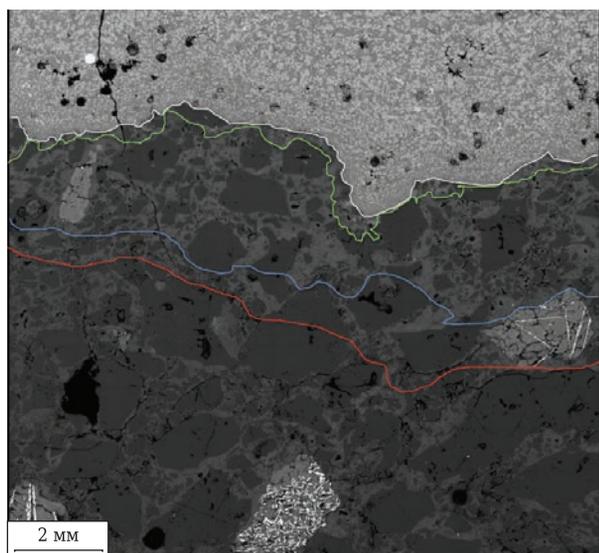


**Рис. 8.** Пример карты распределения кремния для анализируемого участка поверхности образца в эксперименте № 4

сти в исследуемой зоне аншлифа. Полученную карту использовали для дальнейшей детализации и выявления характерных структурных составляющих (зон). Пример такой карты показан на рис. 9 и 10.



**Рис. 9.** Вид аншлифа образца в эксперименте № 4 после теста (слева) и выбранная на нем для картирования область интереса, полученная по технологии MAPS (справа)



**Рис. 10.** Микроструктура участка образца в эксперименте № 4 после теста на шлакоустойчивость. РЭМ, технология MAPS. Граница: □ — шлака и огнеупора; ■ — зоны проникновения компонентов шлака и зоны пропитки; ■ — верхней части зоны пропитки, содержащей бадделлит, с нижней частью; ■ — зоны пропитки с наименее измененной зоной

Далее проводили испытания в каждой выделенной зоне образца методом РЭМ с использованием энергодисперсионного спектрометра (РЭМ/ЭДС) для определения минерального и химического составов и характерных особенностей в каждой зоне, а также для построения карты распределения химических элементов по площади областей интереса на поверхности аншлифов. В табл. 3 представлен размер микрон неоднородностей структуры (мощность, глубина распространения зон) перпендикулярно границе раздела расплав – тигель в образцах. Из табл. 3 видно, что при выдержке в течение первых 2 ч максимальная скорость пропитки составляет 2,75 мм/ч, при выдержке в течение 12 ч 0,67 мм. Наибольшая скорость пропитки у материала с повышенным содержанием цинка. Скорость пропитки огнеупора в режиме восстановления (зона восстановления) приблизительно соответствует скорости пропитки в условиях плавильной зоны опытно-промышленной печи ПМ.

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

1. Взаимодействие корундохромоксидных огнеупоров с расплавом железистого шлака начинается с пропитки по тонкомолотой составляющей посредством твердофазной диффузии ионов кремния, кальция, железа с образованием сложных силикатов между кристаллами – частицами тонкомолотой составляющей.
2. В шлак выносятся оксиды хрома и алюминия из огнеупора с образованием сложных шпинелидов.
3. Во всех образцах независимо от состава железосодержащего материала и среды эксперимента происходят идентичные процессы формирования зон и фазообразования. С увеличением длительности эксперимента пропитка глубже.
4. Участок взаимодействия расплава железосодержащего шлака с корундохромоксидным огнеупором включает четыре зоны: шлаковую корочку, зону проникновения компонентов шлака, зону пропитки и взаимодействия, которая аналогична по микроструктуре зоне проникновения компонентов шлака, но не содержит слож-

**Таблица 3. Размер микрон неоднородностей структуры образца (мощность, глубина распространения зон) перпендикулярно границе раздела расплав – тигель, мм**

Номер эксперимента	Режим испытаний	Зона проникновения компонентов шлака	Верх пропитки	Низ пропитки
4	Выдержка в течение 2 ч	0,1–0,5	1,8–3,2	2,5–4,3
6		0,1–3,0	2,0–3,8	3,3–5,5
8		0,1–1,7	2,0–2,3	2,0–4,6
10	Выдержка в течение 12 ч	0,1–1,0	1,6–4,5	4,2–8,0
12		0,1–0,8	2,2–4,0	4,8–8,0
13		0,1–0,5	2,6–5,0	2,7–8,0
5	Режим восстановления	0,1–1,0	1,2–3,5	1,8–4,0
7		0,3–2,8	2,2–4,5	4,8–6,1
9		0,3–1,4	1,8–3,0	3,2–6,0

ного шпинелида из шлака, и наименее измененную зону, аналогичную по структуре и фазовому составу огнеупору до испытаний.

5. Присутствие цинка в шлаке увеличивает скорость пропитки. Цинк, как правило, входит в состав сложных шпинелидов, фиксируемых в шлаке, на границе с огнеупором и в приповерхностной зоне проникновения шлака в структуру огнеупора.

6. Выявлено, что увеличение длительности пропитки от 2 до 12 ч приводит к снижению скорости пропитки более чем в 4 раза. Т. е. процессы пропитки носят ограниченный по времени характер. Это означает, что данный вид огнеупоров может быть рекомендован для дальнейшего использования в опытно-промышленном агрегате ПМ.

7. В рамках дальнейшей отработки технологии переработки различных видов материалов на печи барботажного типа, включая техногенные отходы, предстоит продолжение испытаний

огнеупорных материалов для перспективности оценки их использования в промышленных агрегатах, в том числе с учетом качества атмосферы в тепловом агрегате.

#### Библиографический список

1. **Dietrich, M.** Chrome corundum: an alternative to isostatically pressed products / *M. Dietrich, S. Postrach* // RHI Bulletin. — 2013. — № 2. — P. 27–30.
2. **Yoshimi, Yasutaka.** Wear of  $Al_2O_3$ - $Cr_2O_3$  bricks in waste smelting rotary kiln / *Yasutaka Yoshimi* // Journal of the Technical Association of Refractories. — 2016. — Vol. 36, № 3. — P. 16–186.
3. **Zhao, Shixian.** Thermodynamic evaluation of  $Cr_2O_3$ - $Al_2O_3$  refractory corrosion by smelting reduction ironmaking slag / *Shixian Zhao, Binli Cai, Pengtao Li* [et al.] // China's Refractories. — 2015. — Vol. 24, № 2. — P. 6–10. ■

Получено 28.02.18

© Г. С. Подгородецкий, Л. М. Аксельрод,  
Е. А. Агапов, Т. В. Ерохов, В. Б. Горбунов,  
К. А. Санкин, 2018 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



**ICCC7**

**7-й Международный конгресс по керамике**

& 62<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Cerâmica



*"Ceramizing the Future for a Sustainable Society"*

17–21 июня 2018 г.  
Отель Реканто Катаратас, Бразилия

[www.icc7.com.br](http://www.icc7.com.br)



В. А. Бугаенко, д. х. н. З. Р. Кадырова (✉), А. А. Эминов

Институт общей и неорганической химии АН РУз, г. Ташкент,  
Республика Узбекистан

УДК 666.368.2(575.1)

## МАГНЕЗИАЛЬНОЕ ОГНЕУПОРНОЕ СЫРЬЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

Приведены результаты химического, химико-минерального, рентгенофазового и петрографического анализов и определены значения магнезиально-силикатного и магнезиально-железистого модулей сырьевых и обожженных образцов серпентинитовых пород для разработки состава магнезиальных, в частности форстеритовых, огнеупорных материалов.

**Ключевые слова:** магнезиальные огнеупоры, форстерит, серпентинит, магнезиально-силикатный модуль, магнезиально-железистый модуль.

**В** настоящее время промышленность Республики Узбекистан испытывает высокую потребность в огнеупорных материалах огнеупорностью выше 1600 °С. Одними из таких материалов являются магнезиальные, которые широко применяются в керамических газовых и подогревательных печах, в печах для плавки черных и цветных металлов, для футеровки цементных вращающихся печей и т. д. Известно [1, 2], что магнезиальные, в частности форстеритовые, огнеупоры служат в несколько раз дольше, чем другие огнеупорные материалы. Следовательно, они среди многих других видов огнеупорных изделий и материалов занимают особое место в связи с их высокими техническими показателями. С кристаллохимической точки зрения по структуре они относятся к магнезиально-силикатной группе, по огнеупорности — к высокоогнеупорным материалам.

На основе проведенных исследований [3, 4] установлено, что для получения форстеритовых материалов одним из источников минеральных сырьевых ресурсов являются природные силикаты магния, которые используют для изготовления огнеупоров начиная с 20-х годов прошлого века. Серпентиниты в том числе использовали в качестве подделочного и облицовочного материала, в частности для каменного литья, и как сырье для производства огнеупоров. Серпентинитовые минералы являются водными силикатами магния, образованными гидротермально-метасоматическим замещением гипербазитов. Общих требований к качеству серпентинитовых

сырьевых ресурсов нет. При этом для каждого случая разрабатываются свои технические условия и кондиции. Однако для оценки сырья важное значение имеют магнезиально-силикатный ( $MgO/SiO_2$ ) и магнезиально-железистый модули ( $MgO/Fe_2O_3$ ). Чем выше значения этих модулей, тем выше качество магнезиального сырья, так как при этом породы будут высокоогнеупорными и потребуют меньшего количества периклаза для связывания кремнезема в огнеупорный форстерит. Для чистого форстеритового огнеупора значение  $MgO/SiO_2$  составляет 1,34, для серпентинита 1,0 [5]. Кроме того, исходное сырье должно удовлетворять следующим требованиям по содержанию оксидов:  $Al_2O_3$  не более 2,3 %, ( $Fe_2O_3 + FeO$ ) не более 6 % для изделий 1-го сорта и 12–15 % для изделий 2-го сорта, CaO не более 2 %, MgO не менее 37 %.

В настоящей статье приведены результаты исследований серпентинитов Кутчинского месторождения Джизакской обл. для возможности получения из них магнезиальных, в частности форстеритовых, материалов. Месторождение расположено на северных склонах Зирабулакских гор, на восточном окончании Северного гранитоидного интрузива, рядом с кишлаком Кутчи. Наиболее крупное обнажение серпентинитов наблюдается на восточном окончании рудного тела в виде холма, имеющего форму равностороннего треугольника со сторонами порядка 200 м и высотой 30–35 м. Далее в западном направлении серпентиниты наблюдаются в виде небольших выходов. Кутчинское месторождение серпентинитов включает породу зеленого или зеленовато-серого цвета, состоит преимущественно из минералов серпентина —  $H_4Mg_3Si_2O_9$ , антигорита и хризотила [6, 7]; в небольшом количестве обнаружены магнезит, кальцит, доломит, хлорит и др. Исследуемые серпентиниты Кутчинского месторождения образовались преимущественно в результате



З. Р. Кадырова

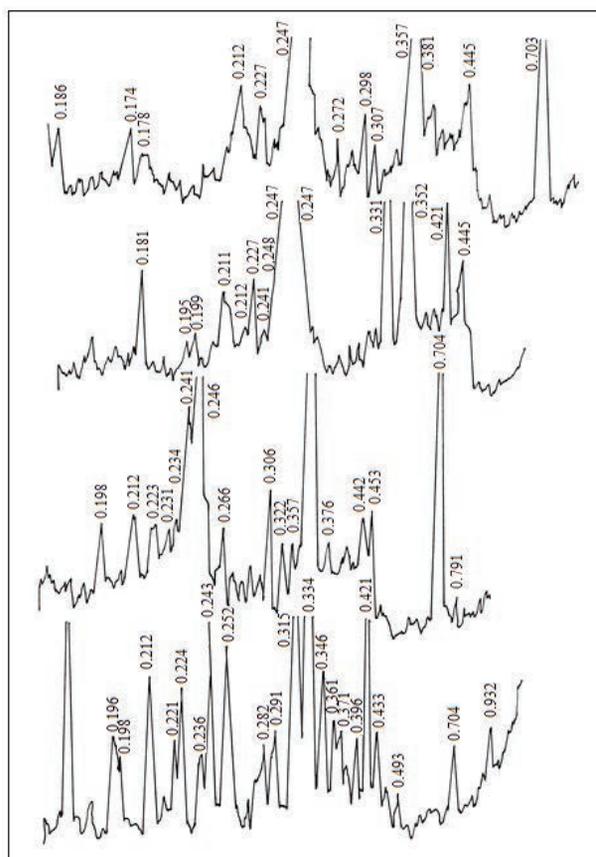
E-mail: kad.zulayho@mail.ru

гидратации оливина, пироксенов и других магнезиальных минералов; месторождение приурочено к выходам ультраосновных и основных пород. По данным рентгеноспектрального анализа отмечено присутствие 16 химических элементов Периодической системы элементов Д. И. Менделеева, %: Si >1, Al 0,04–0,58, Ca 0,02–0,14, Fe >1, Mg >1, Be >0,001, Sn 0,001, Mn 0,01–0,03, V >1, Ti 0,002–0,004, Cr 0,10–0,20, Cu >0,01, Pb 0,001, Ni 0,007, Zn 0,006–0,007, Ga 0,001–0,005. Из них к основным породообразующим элементам относятся кремний, кальций, алюминий, железо; остальные элементы не превышают кларкового содержания.

Известно [8], что технологическое поведение огнеупорных материалов существенно определяется химико-минеральным составом и свойствами сырьевых компонентов. В табл. 1 приведены результаты химического анализа серпентинитов Кутчинского месторождения и для сравнения серпентинитов других месторождений СНГ, на основе которых в настоящее время производят магнезиальные материалы. Как видно из табл. 1, содержание основных оксидов в кутчинских серпентинитах и серпентинитах других месторождений СНГ аналогично; наблюдаются также близкие значения магнезиально-силикатного и магнезиально-железистого модулей. В целом, судя по результатам химического анализа проб образцов серпентинитов Кутчинского месторождения, а также значениям их магнезиально-силикатного и магнезиально-железистого модулей можно предполагать возможности разработки составов магнезиальных, в частности форстеритовых, материалов.

Результаты рентгенографических исследований (см. рисунок) проб образцов серпентинитов Кутчинского месторождения показали, что в породах присутствуют следующие минералы: апогарцбургитовые серпентиниты (0,373, 0,251, 0,244 нм), серпентинизированный гарцбургит — оливин (0,277, 0,246, 0,175 нм), серпентин до 65 % (0,366, 0,153, 0,738 нм), актинолит (0,271, 0,143, 0,842 нм), мелкозернистый магнетит (0,252, 0,148, 0,295 нм). Кажущаяся плотность серпентинитов 2600–2760 кг/м<sup>3</sup>. Температура плавления серпентинитов колеблется от 1550 до 1560 °С, что, вероятно, связано с неоднородностью природной породы.

Термообработку и обжиг образцов серпентинитовых пород Кутчинского месторождения про-



Рентгенограммы серпентинитов из различных участков Кутчинского месторождения

водили в лабораторных печах с силитовыми нагревателями в интервале 900–1350 °С через каждые 100 °С. При этом в образцах в процессе обжига жидкая фаза появляется при 1200–1350 °С. Следовательно, процессы, происходящие при более низких температурах, в основном будут обуславливаться твердофазными реакциями. В результате высокотемпературного взаимодействия минералов серпентинитовых пород при твердофазном спекании происходят значительные изменения в составе. При этом появляются новообразования в виде минералов клиноэнстатита, форстерита, которые влияют на физико-механические характеристики готового огнеупорного материала. При обжиге темно-зеленая окраска серпентинита начинает изменяться уже при 900 °С, приобретая коричневатую-красную окраску сначала на поверхности образца, а затем при 1200 °С полностью переходит в коричневатый цвет.

Таблица 1. Результаты химического анализа проб кутчинских серпентинитов и серпентинитов месторождений СНГ

Проба серпентинита месторождения	Содержание, мас. %									Δm <sub>прк</sub> , %	MgO/SiO <sub>2</sub>	MgO/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	SiO <sub>2</sub>	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> общ	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MnO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>			
Кутчинского	41,13	34,90	6,50	2,59	1,91	0,13	0,06	0,20	0,55	12,43	0,85	5,57
Шоржинского, Армения	38,20	36,40	6,72	1,96	3,40	0,09	0,08	0,25	0,65	12,58	0,95	5,42
Белореченского, Россия	37,60–42,80	37,44–42,25	1,68–8,39	2,23	0,15–0,29	0,01	0,11	0,14	0,54	12,67–14,70	0,99	5,04–22,3
Баженовского, Россия	40,44	40,58	2,80	1,40	Следы	0,14	0,22	0,13	0,37	13,53	1,00	14,50

**Таблица 2. Результаты химического анализа обожженных образцов проб кутчинских серпентинитов**

Температура обжига, °С	Содержание основного оксида, мас. %										$\Delta m_{\text{прк}}$ , %
	SiO <sub>2</sub>	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> общ	FeO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MnO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	
1000	45,90	38,93	8,21	0,50	2,11	1,90	0,13	0,06	0,16	0,74	0,80
1100	45,11	39,17	7,91	0,80	2,14	2,00	0,13	0,04	0,16	0,70	0,60
1200	44,56	39,98	6,90	1,31	2,02	2,31	0,13	0,04	0,22	0,65	0,20
1300	43,85	40,38	6,12	1,62	2,01	2,61	0,15	0,09	0,24	0,51	0,06
1400	43,20	41,25	5,92	1,80	1,92	2,72	0,15	0,09	0,25	0,48	0,01

При изготовлении магниезиальных огнеупоров вследствие высоких потерь массы при прокаливании проводили предварительный обжиг магниезиального сырья. Следует отметить, что изделия из необожженного серпентинита обладают более высокой пористостью, чем из предварительно обожженного, и имеют низкую температуру деформации под нагрузкой. При этом из необожженного серпентинита можно разработать состав магниезиальных материалов пористостью 15–16 %, кажущейся плотностью 2,71–2,75 кг/м<sup>3</sup> с пределом прочности при сжатии 100–135 МПа. После обжига в результате чрезвычайно большой усадки (например, 11,7–12,7 %) образцы имеют трещины. В связи с этим проводили предварительный обжиг сырьевых серпентинитов при 1100–1200 °С с выдержкой 1 ч для достижения максимального уплотнения огнеупорного материала.

Для идентификации фазового состава обожженных образцов кутчинского серпентинита в интервале 1000–1300 °С использовали химический и рентгенофазовый анализы. Результаты химического анализа обожженных в интервале 1000–1400 °С образцов серпентинитовых пород приведены в табл. 2.

Результаты рентгенографического анализа образцов, обожженных в интервале 1000–1400 °С, показывают высокотемпературные фазовые изменения, происходящие в материале при повышении температуры обжига. В интервале 1150–1300 °С образуется клиноэнстатит (0,287, 0,297, 0,161 нм), количество которого достигает максимума при 1350–1450 °С. При дальнейшем повышении темпе-

ратуры до 1350–1500 °С начинается образование форстерита (0,247, 0,242, 0,385, 0,274 нм), количество которого достигает максимума в обожженном при 1400 °С и выше серпентините. Клиноэнстатит также претерпевает фазовые превращения и постепенно переходит в форстерит. В целом фазовый состав хорошо обожженного спеченного серпентинита Кутчинского месторождения в основном включает кристаллические фазы форстерита, клиноэнстатита, а также незначительное количество пиррофиллита (0,310, 0,494, 0,242 нм) и фаялита (0,250, 0,282, 0,360 нм).

Петрографическое исследование проб на основе кутчинских серпентинитовых пород в виде сырьевых и спеченных образцов выполняли с помощью поляризационного микроскопа МИН-8 в проходящем свете. Под микроскопом наблюдали петельчатую структуру серпентинизированных гарцбургитов, а также минералы хлорита, талька, карбоната в качестве второстепенных. Результаты петрографического анализа показали, что кутчинский серпентинит сложен обломками размерами от 0,1 до 2,0 см светло-зеленовато-серого цвета, имеющими преимущественно мелкочешуйчатую морфологию и гребенчатую морфологию голубовато-серого цвета.

Таким образом, установлено, что кутчинские серпентиниты по химико-минеральному составу, значениям магниезиально-силикатного и магниезиально-железистого модулей и физико-химическим характеристикам пригодны для разработки состава магниезиальных, в частности форстеритовых, материалов.

**Библиографический список**

1. **Стрелов, К. К.** Теоретические основы технологии огнеупорных материалов / К. К. Стрелов. — М. : Металлургия, 1985. — 480 с.
2. **Бабин, П. Н.** Огнеупорные изделия из магниезиального сырья / П. Н. Бабин А. Г. Щеглов. — Алма-Ата : Наука, 1971. — С. 151–175.
3. **Дягтярева, Э. В.** Магниезиально-силикатные и шпинельные огнеупоры / Э. В. Дягтярева, И. С. Кайнарский. — М. : Металлургия, 1977. — С. 39–45.
4. **Кочеткова, Т. В.** Магниезиальные огнеупоры из концентратов тальк-карбонатных руд массива Падостундра : сб. трудов конференции «Новое в экологии и безопасности жизнедеятельности» / Т. В. Кочеткова, Н. Н. Гришин, А. И. Ракаев, В. Т. Мамонтов. — СПб., 2000. — 371 с.
5. **Гришин, Н. Н.** Экспериментально-теоретическое изучение теплопроводности и ее влияние на термостойкость форстеритовых огнеупоров / Н. Н. Гришин,

О. А. Белогурова, А. Г. Иванова // Огнеупоры и техническая керамика. — 2003. — № 12. — С. 4–15.

6. **Кищинская, О. В.** Опытнo-методические работы по изучению возможности применения талькового и магниезиально-силикатного сырья для переработки концентратов с целью использования в качестве огнеупоров : отчет Магnezитовой ОМП за 1996–1998 гг. / О. В. Кищинская. — Ташкент : ГГФ, 1998. — С. 130–150.
7. **Кадырова, З. Р.** Исследование сырьевых ресурсов и отхода промышленности Узбекистана для производства огнеупорных материалов / З. Р. Кадырова, В. А. Бугаенко, А. А. Эминов, Б. Т. Сабиров // Огнеупоры и техническая керамика. — 2010. — № 4. — С. 64–67.
8. **Гончаров, Ю. И.** Сырьевые материалы силикатной промышленности / Ю. И. Гончаров. — М. : Изд-во Ассоциации строительных вузов, 2009. — 123 с. ■

Получено 05.03.18

© В. А. Бугаенко, З. Р. Кадырова, А. А. Эминов, 2018 г.

Д. т. н. Д. В. Харитонов<sup>1,2</sup>, д. х. н. А. В. Беляков<sup>2</sup> (✉), Д. А. Анашкин<sup>1,2</sup>

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

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

УДК 666.266.6.001.8

## ПРИМЕНЕНИЕ ИНСТРУМЕНТОВ «БЕРЕЖЛИВОГО ПРОИЗВОДСТВА» ДЛЯ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИИ МЕЛКИХ СЕРИЙ ИЗДЕЛИЙ ИЗ СТЕКЛОКЕРАМИКИ. 3. Результаты проведенного анализа и пути уменьшения количества дефектов\*

Приведены примеры использования инструментов «бережливого производства» (диаграмма Парето, причинно-следственная диаграмма Исикавы и т. п.) для анализа проблем, возникающих при мелко-серийном наукоемком производстве изделий из стеклокерамики. Выявлены причины возникновения дефектов, показано влияние вспомогательных стадий на количество и качество выявляемых дефектов. Предложены и обоснованы некоторые пути устранения выявленных проблем.

**Ключевые слова:** «бережливое производство», изделия из стеклокерамики, производительность, критические дефекты, диаграмма Парето, диаграмма Исикавы.

В предыдущих статьях [1, 2] было показано, что использование принципов и инструментов «бережливого производства» предоставляет новые возможности для поиска проблемных мест в технологии и упрощает выработку наиболее рациональных и перспективных путей ее дальнейшей оптимизации. Главный принцип «бережливого производства» — открытое признание проблем [3] позволяет изменить отношение рабочего коллектива к действиям после обнаружения дефектов и стимулирует работу по улучшению технологии для повышения качества выпускаемой продукции. Наибольший экономический вред приносят дефекты, выявленные на финальных стадиях потока создания ценности (производственного процесса) [4].

Анализ, проведенный на участке механической обработки, показал, что 95 % всех выявляемых критических дефектов возникает на предыдущих участках и обусловлен не только спецификой мелкосерийного наукоемкого керамического производства, но и мотивацией сотрудников, работающих на предшествующих

технологических стадиях, скрыть дефекты. Ситуацию усложняют многооперационность и длительность технологического процесса, благодаря чему дефекты, заложенные на предшествующих стадиях, выявляются только спустя продолжительное время на операции механической обработки. При этом весь период времени до выявления дефекта на предшествующих стадиях продолжали выпускать полуфабрикаты, в которых были заложены дефекты. В результате после выявления критического дефекта на стадии механической обработки приходилось браковать полуфабрикаты всех предыдущих стадий, что увеличивало потери от брака.

Рассмотрим наглядный пример инерции мышления. Самыми многочисленными изделиями, формируемыми методом шликерного литья, являются малогабаритные керамические тигли. В работу их запускают серийно. Формование проводят при помощи формовочного комплекта (рис. 1). Для уменьшения расходов на изготовление формы было решено изготовить сердечник (поз. 5, см. рис. 1) для формирования внутреннего контура заготовки и модель для формирования ее наружного контура с использованием одной центрирующей подвески (поз. 1). Для этого сердечник и модель были выполнены с возможностью крепления на подвеске через резьбовое соединение, при этом для удобства их установки в съемных деталях выполнены технологические отверстия под инструмент, которые после установки замазывали. С одной стороны, это решение позволило сэкономить на изготовлении оснастки. Однако

\* Продолжение. Части 1 и 2 опубликованы в журнале «Новые огнеупоры» соответственно в № 11 и 12 за 2017 г.



А. В. Беляков

E-mail: av\_bel@bk.ru

выявился один негативный факт. В процессе работы замазка разрушалась и при невнимательности работника на сердечнике образовывалось отверстие, которое при формовании заполнялось шликером. В дальнейшем при отверждении заготовки и извлечении сердечника происходило вырывание материала из тела заготовки (рис. 2). При этом подсчитано, что ущерб от брака многократно превышал эффект от полученной экономии при изготовлении оснастки.

Важно понять, что основная цель «бережливого производства» — ускорение технологического цикла, т. е. ускорение потока создания ценности [3], а основным методом ускорения является борьба с потерями [5], даже за счет отказа от экономии на отдельных операциях и унификации оснастки и инструментов. Возникновение дефектов, которые на последующих стадиях приводят к критическим дефектам, увеличивает потери на производстве из-за необходимости затрат времени на изготовление новых заготовок. Принципиальная технологическая схема изготовления изделий радиотехнического назначения на основе литийалюмосиликатного (LAS) стекла показана на рис. 3.

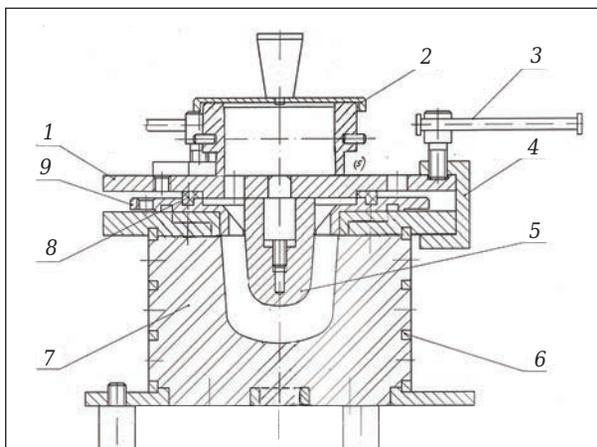


Рис. 1. Схема формовочного комплекта в сборе: 1 — подвеска; 2 — крышка; 3 — винт; 4 — скоба; 5 — сердечник; 6 — форма; 7 — гипс; 8, 9 — кольцо



Рис. 2. Выявленный критический дефект в тигле после обжига

Критические дефекты, выявленные на операциях механической обработки, ранжированы по мере увеличения их количества на обусловленные: нарушением работы обрабатывающего станка; включениями в материале заготовки; сколами на торце обрабатываемой детали, ее разнотонностью; дефектами, обусловленными ошибочными действиями операторов; неравноплотностью материала; несоответствием требуемой геометрии заготовки; нехваткой высоты заготовки; раковинами и их скоплениями; трещинами. На основе собранной статистики по критическим дефектам, выявляемым на всех технологических стадиях, была построена диаграмма Парето (рис. 4), которая наглядно выявила критические дефекты, на устранении которых необходимо сконцентрировать внимание для получения наибольшего экономического эффекта от уменьшения потерь. Из общего количества критических дефектов 74 % приходится на два типа: трещины и раковины. На операциях механической обработки на них приходится 78 % критических дефектов. Различия в цифрах обусловлены тем, что существенную часть дефектов в виде трещин и открытых пор сложно выявить до начала механической обработки, удаляющей поверхностный слой, который может скрывать дефекты внутри заготовки.

Был проведен анализ причин возникновения критических дефектов по каждому их типу с использованием различных инструментов «бережливого производства» (тайминг, «5 почему», диаграмма Исикавы, стандартизация и т. д.).

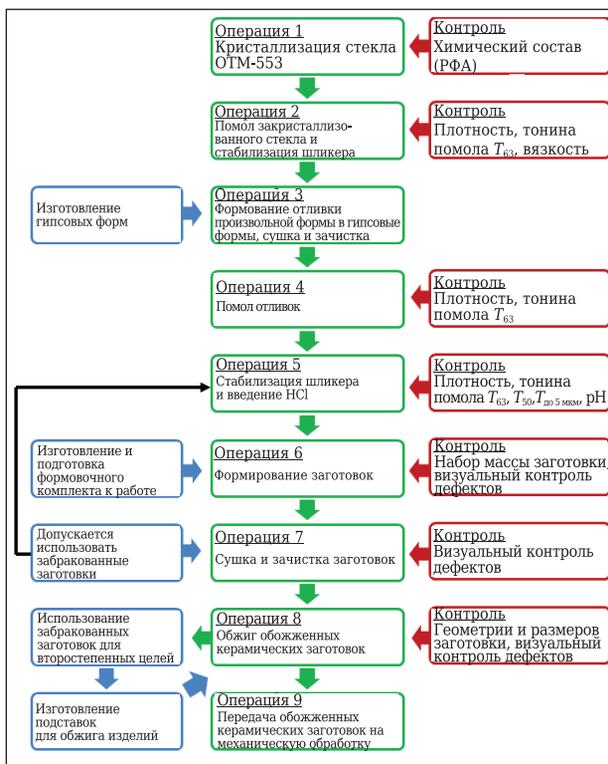


Рис. 3. Принципиальная технологическая схема изготовления изделий на основе литийалюмосиликатного стекла

Источники возможных причин возникновения дефектов можно разделить на шесть условных групп: внешняя среда для потока обрабатываемого материала на производстве; контроль технологии; используемые в производстве материалы; задействованные механизмы, оснастка и оборудование; методы выполнения операций и действий; квалификация и дисциплина работников [6]. Для каждого вида критического дефекта была построена диаграмма Исикавы, или диаграмма причинно-следственной связи. На рис. 5 показана диаграмма Исикавы, построенная по возможным источникам возникновения трещин в заготовках.

После определения наиболее актуальных направлений работы был проведен анализ уже собранной информации, а также подробно изучены фактические методики выполнения операций и действий путем наблюдения на производстве, просмотра видеозаписей и изучения паспорта изделий. Анализировали вклад человеческого фактора, построены диаграммы Парето по количеству выявленных критических дефектов для возможных их источников: работников, оснастки, мельниц для приготовления шликера, установок сушки и печей для обжига. Были проведены фиксирование и анализ трещин, их характера, зон расположения (рис. 6). На основании обобщенных данных были предложены возможные причины возникновения трещин.

1. Неравномерная усадка заготовки из-за разнотолщинности стенок, обусловленной не-

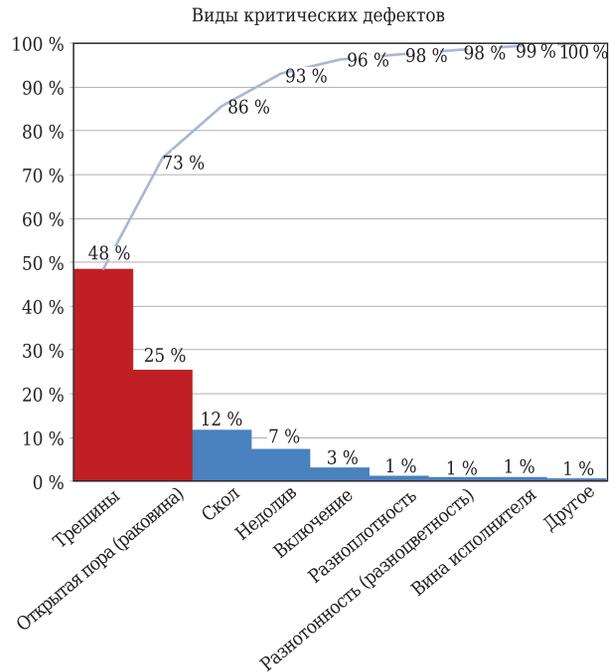


Рис. 4. Диаграмма Парето по выявленным видам критических дефектов

точно совмещения элементов в комплекте для формования заготовок; отклонениями в геометрии элементов этого комплекта. При сборке комплекта для формования заготовок в варианте Б (рис. 7, Б) разнотолщинность стенок заготовки может достигать  $\pm 0,7$  мм. В процессе набора

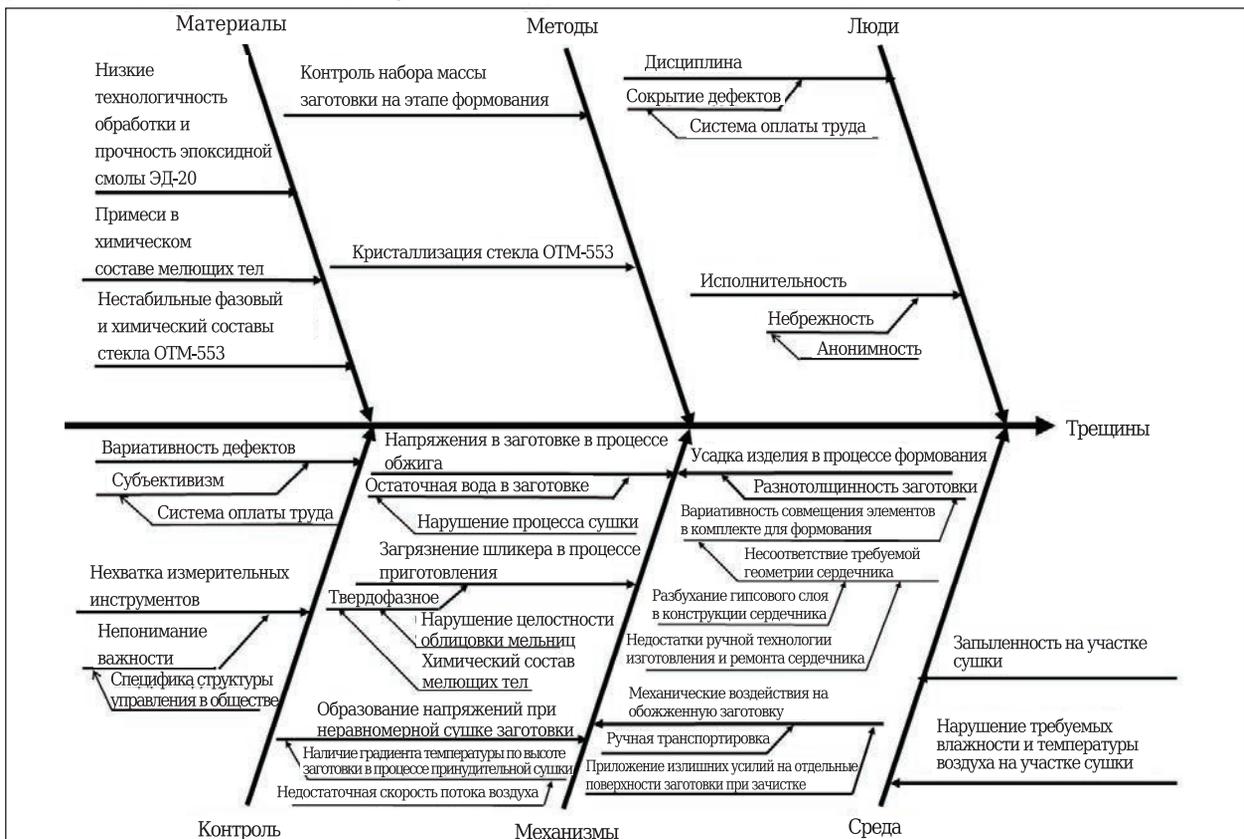


Рис. 5. Диаграмма Исикавы для критических дефектов трещины

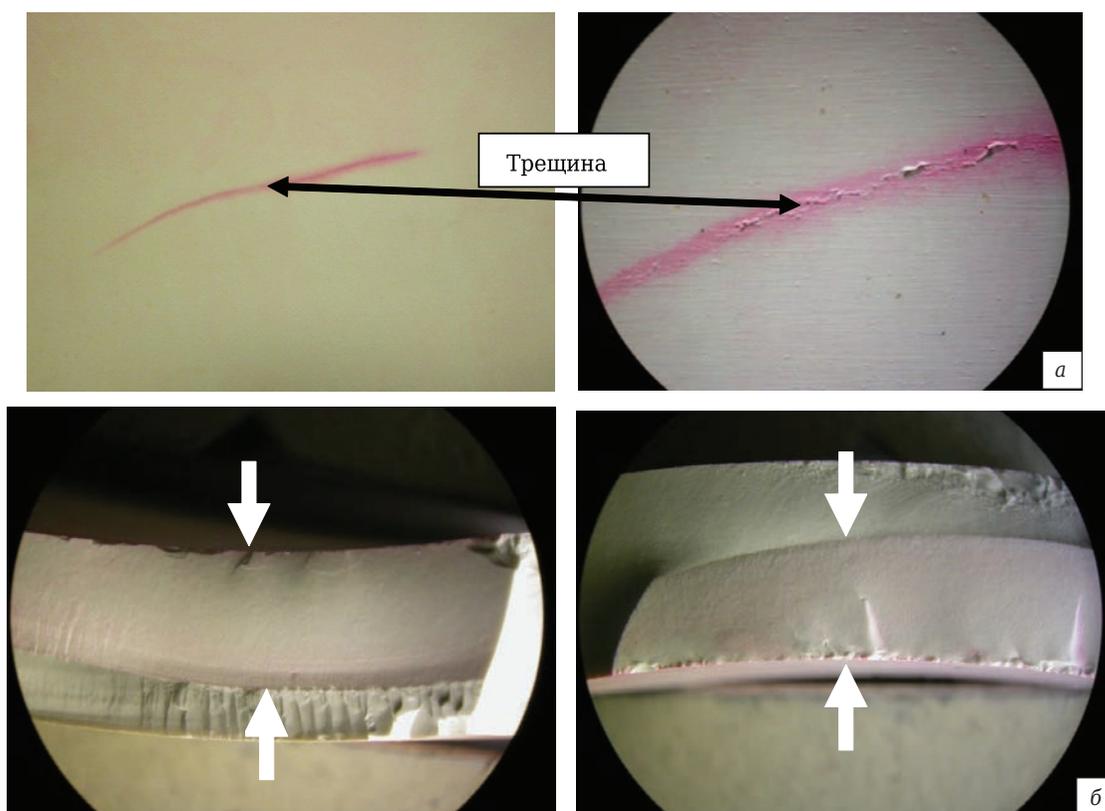


Рис. 6. Типичный вид трещин, образовавшихся после обжига заготовок: а — трещины перпендикулярно поверхности заготовки; б — трещины на сколе

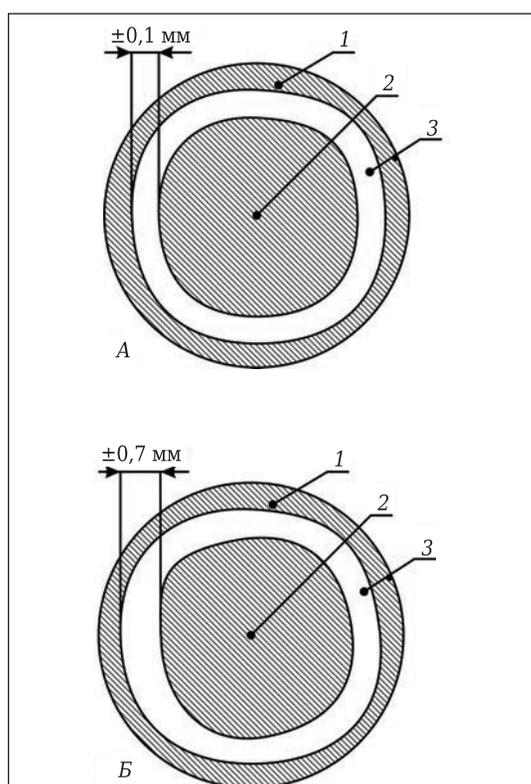


Рис. 7. Варианты ориентации сердечника и модели относительно друг друга: А — идеальная совместная ориентация, разнотолщинность  $\pm 0,1$  мм; Б — нарушение совместной ориентации, разнотолщинность  $\pm 0,7$  мм; 1 — гипсовая форма; 2 — сердечник; 3 — заготовка

массы при шликерном литье заготовки ее более тонкая часть корпуса быстрее заканчивает набор и начинает усадку по диаметру, чем более толстая, что создает дополнительные напряжения между этими частями. Используя инструмент «5 почему», выявили, что основной вклад в разнотолщинность вносят сердечники и модели комплекта для формования.

Принципиальная технологическая схема изготовления формообразующих поверхностей используется на предприятии уже более 40 лет и включает нанесение на металлический каркас сердечника слоя гипса, придание ему необходимого профиля, проточку гипса на глубину 15–20 мм, заливку слоя эпоксидной смолы ЭД-20 и окончательную ее доводку до необходимого профиля. Металлический каркас обеспечивает жесткость конструкции, применение гипса позволяет удешевить производство и уменьшить толщину слоя эпоксидной смолы, нанесение которой дороже и менее технологично. Учитывая достаточно низкую технологичность механической обработки эпоксидной смолы, связанную с тем, что при обработке резцом часто образуются раковины и сколы, получить слой с точно заданными геометрическими размерами достаточно сложно. Ситуацию усугубляет и то, что в слой гипса в процессе эксплуатации рано или поздно проникает вода, содержащаяся в шликере, что приводит к разбуханию гипса и, как правило, к

изменению геометрии сердечника либо к образованию на нем трещин (см. рис. 7).

Представляется целесообразной разработка нового материала для изготовления сердечников. Этот материал должен обладать технологичностью при заполнении объемных изделий, не требовать термообработки, позволять проводить точную обработку на станке, не реагировать с абразивным шликером, не вносить в тело заготовки посторонних включений, иметь необходимую прочность и т. д. Решение этой задачи позволит уменьшить количество дефектов, закладываемых на операции формования.

2. Неравномерная усадка заготовки из-за локальных изменений скорости набора массы в связи с различной впитывающей способностью гипса в комплекте для формования. Выражается в двух крайних отклонениях. После излишней сушки формы гипсовый слой слишком быстро впитывает воду, что нарушает равномерность набора массы в заготовке. В приповерхностных слоях заготовки начинается быстрая усадка, что приводит к возникновению в заготовке напряжений, которые могут вызывать образование трещин.

Загрязнение рабочей поверхности гипсовой формы смазкой (в нашем случае вазелином), возникающее в процессе изготовления гипсовой формы из-за смазки рабочей поверхности модели, приводит к образованию локальных участков, не впитывающих воду из шликера, и последующим очаговым нарушениям набора массы заготовки, что препятствует формированию равноплотной заготовки.

3. Создание локальных напряжений на внутренней поверхности заготовки во время извлечения сердечника, формирующего внутреннюю полость, из-за его прилипания к заготовке. Такая ситуация возникает, когда на поверхность сердечника наносится недостаточно равномерный разделительный слой смазки. В зонах нарушения нанесенного покрытия материал

заготовки прилипает к сердечнику. Операция выполняется ручным способом и контролируется исключительно самим рабочим.

4. Образование трещин после соударения сердечника и заготовки во время его извлечения. Сердечник для крупногабаритных заготовок извлекают при помощи кран-балки. Если ее не разместить точно над сердечником и начать извлекать сердечник, то он может ударить по стенке заготовки и привести к появлению в ней трещин.

5. Механические воздействия на заготовку при ее ручной транспортировке между участками и при зачистке поверхности перед операцией обжига. После извлечения заготовок из формы их прочность невелика, а масса может достигать 60 кг. Для их перемещения используют ручные носилки и двух рабочих. Зачистку перед отправкой заготовки на обжиг проводят на участке принудительной сушки. Эта операция повышает запыленность помещения, ухудшает условия труда, приводит к нестабильной работе сушильных установок и ускоренному выходу из строя вентиляторов. Для устранения всех негативных последствий, связанных с ручной транспортировкой и зачисткой заготовок, практичнее разработать транспортную систему, которая позволит одному рабочему перемещать заготовку между операциями без необходимости перемещения ее вручную. И подготовить специализированное рабочее место для проведения зачистки с достаточным освещением, хорошей вентиляцией и механизмом для вращения заготовки для повышения качества обработки и ускорения операции.

6. Наличие градиента температуры по высоте заготовки в процессе принудительной сушки. Исследования показали, что в процессе работы сушильной установки внутренняя поверхность заготовки нагревается неравномерно (рис. 8), а в ее верхней части возникает воздушная пробка, которая нарушает режим сушки. Это создает до-

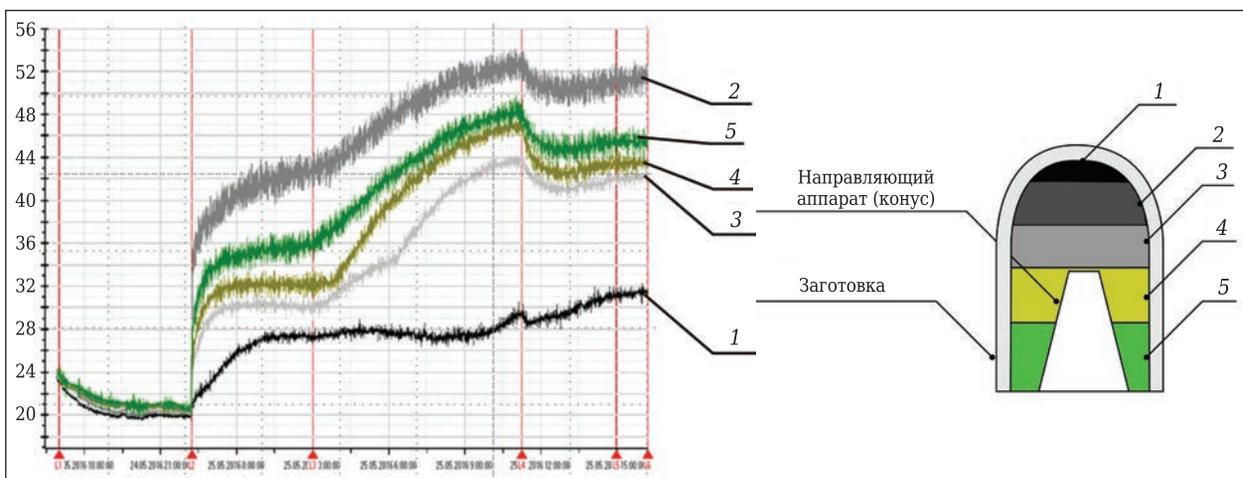


Рис. 8. Режим работы новой установки для сушки и зоны крепления термопар

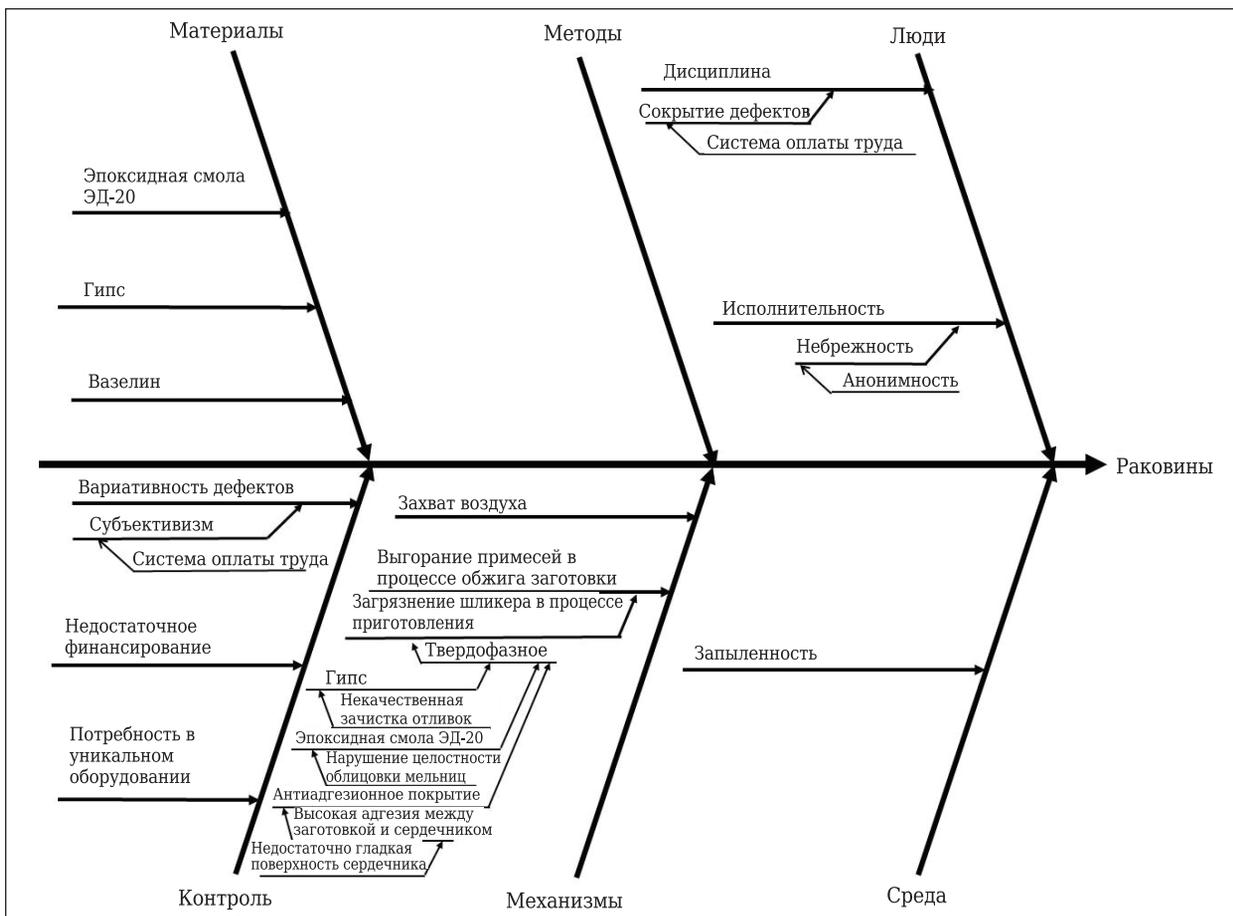


Рис. 9. Диаграмма Исикавы для критических дефектов раковины

полнительные напряжения в заготовке и может привести к тому, что на следующую операцию (обжиг) может быть отправлена недосушенная заготовка. Для устранения этих недостатков необходимо увеличить скорость потока воздуха в сушильной установке и максимально приблизить сопло направляющего конуса к носку заготовки, что, в свою очередь, потребует изменить метод помещения крупногабаритных заготовок на сушильную установку, а также их конструкцию и производительность.

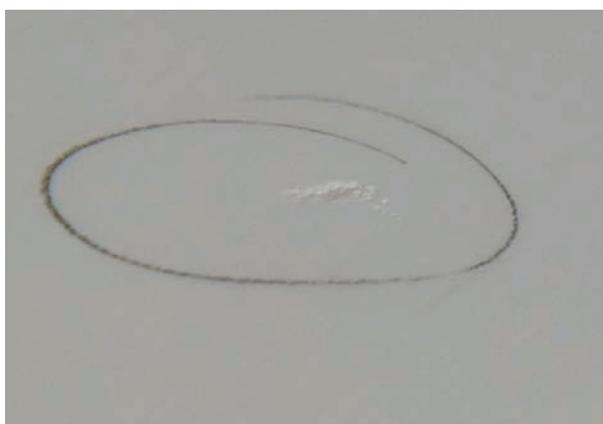


Рис. 10. Типичный вид скопления пор, образовавшихся после обжига заготовок

Проведенный анализ причин возникновения критических дефектов (рис. 9) в виде отдельных пор или их скоплений (рис. 10) позволил выявить несколько основных источников их образования.

1. Захват воздуха шликером на стадии его приготовления. Это длительная двухстадийная операция, включающая помол и стабилизацию. Воздух в шликер может попадать при его помол, стабилизации и переливании. Воздух может попадать в шликер вместе с водой, используемой при приготовлении шликера.

2. Захват воздуха на операциях прохождения шликера через сито и формования. После завершения операции приготовления шликер пропускают через сито для отделения крупных включений и заливают в комплект для формования. На этих двух операциях в шликер тоже может попадать воздух.

3. Загрязнение шликера при помол и смешивании в шаровых мельницах. Выявлены два основных источника загрязнения шликера. Первый источник — мелющие тела и футеровка из корундовой керамики, в которых количество примесей может быть до 6 % и с разным химическим составом. Дополнительно в шликер могут попадать примеси железа, если в процессе приготовления шликера плитка керамической футеровки отклеится от корпуса барабана мель-

ницы и мелющие тела начнут отбивать частицы металла от стен мельницы. При этом в шликер кроме железа попадает эпоксидная смола (ЭД-20), при помощи которой приклеивают футеровочные плитки к стенам. Эти примеси сильно влияют на количество критических дефектов. Чаще всего факт загрязнения шликера этими примесями проявляется только после выявления критических дефектов на последующих операциях. В связи с тем что используемые мельницы нестандартные, футеровку на них изготавливают собственными силами. Плитки размерами 100×100×10 мм изготавливают из материала на основе алюмооксидной керамики. Необходимо провести исследования качества используемых расходных материалов и по возможности устранить попадание нежелательных примесей.

4. Выгорание примесей в процессе обжига заготовок с образованием полостей и раковин. В процессе анализа было выявлено несколько основных источников выгорающих загрязнений, попадающих в шликер. Это остатки неочищенного гипса с отливок, полученных на операции 3 (см. рис. 3), частицы антиадгезионного покрытия (смазки), используемого в комплекте для формования, пыль и грязь, попавшие внутрь собранного комплекта для формования, мелкие осколки комплекта для формования (гипс, эпоксидная смола и краска). До операции обжига их полное выявление в необожженной заготовке затруднительно. Обычно влияние этих примесей

выявляется в процессе технического контроля после обжига либо уже на стадии механической обработки.

Проведенная работа показала, что даже в давно разработанной и отработанной технологии производства керамических изделий есть возможности для дальнейшего ее улучшения. Начинать надо с открытого признания существующих технологических проблем и готовности всего персонала (руководителей, технологов, специалистов по обслуживанию оборудования, мастеров и работников) совместно решать выявленные проблемы. Необходимо обеспечить оперативное получение объективной информации, проведение всестороннего ее анализа с привлечением специалистов различных направлений, а также выработку и реализацию решений по устранению проблем. Все возможные решения можно разделить на четыре группы: «быстро и недорого», «долго и недорого», «быстро и дорого» и «долго и дорого» в «Петле рациональности выбора улучшений» (рис. 11). Оптимально начинать с первой группы («быстро и недорого») и по мере завершения работ на этом этапе переходить к следующим группам. Выбирать среди них следует те, которые влияют сразу на несколько типов критических дефектов. Правильный выбор направления приложения усилий при улучшении технологии позволит в кратчайшие сроки и с минимальным расходом достичь максимальных результатов.

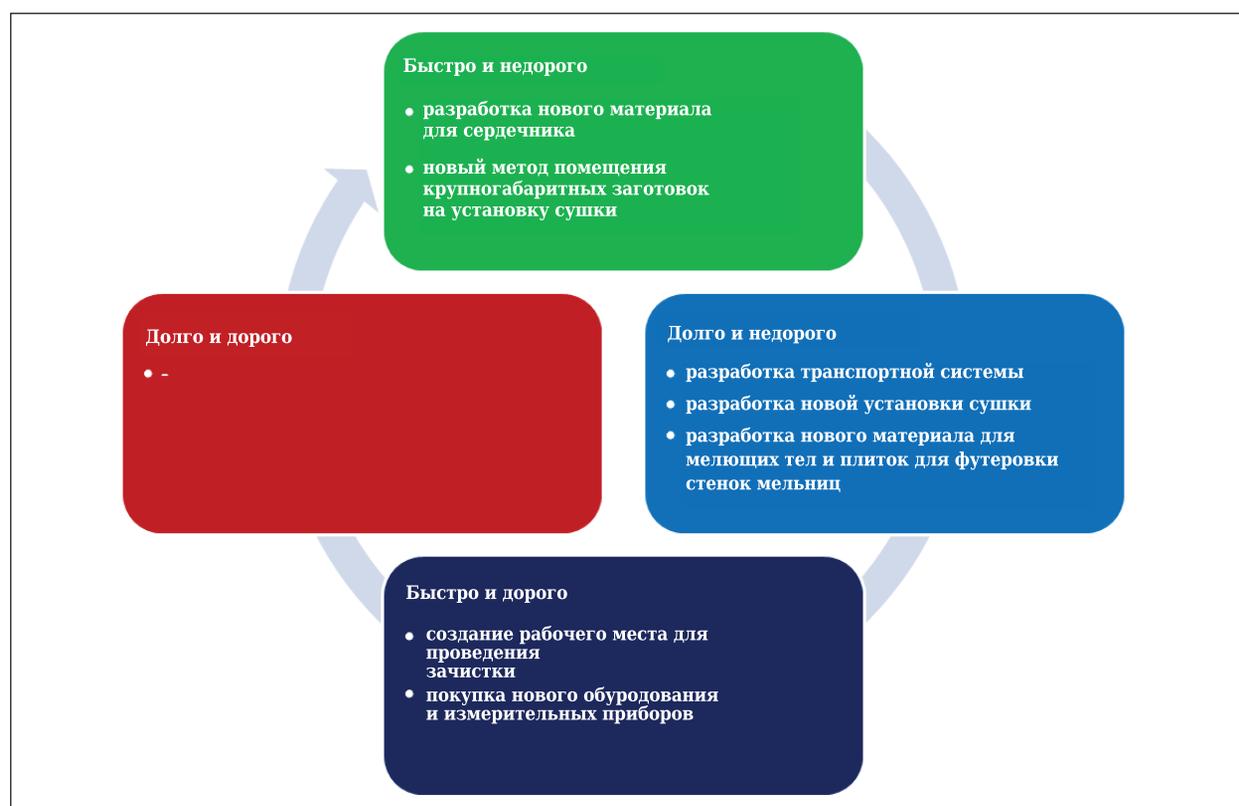


Рис. 11. «Петля рациональности выбора улучшений»

Соответственно, все предложенные решения можно распределить по группам. Главное, четко определить критерии «быстро», «медленно», «недорого» и «дорого». Например, все улучшения, которые можно реализовать менее чем за один квартал, следует считать «быстрыми». Соответственно, решения, требующие для реализации больше квартала, считать «долгими». Аналогично следует подойти к выбору критериев «недорого» и «дорого». Все решения, на реализацию которых нужно потратить менее 1 млн руб., можно считать «недорогими», а для тех, на реализацию которых нужно потратить более 1 млн руб., считать «дорогими».

В группу «быстро и недорого» попадают: разработка нового материала для сердечника, новый метод помещения крупногабаритных заготовок на установку; в группу «долго и недорого»: разработка транспортной системы, разработка новой сушильной установки, разработка нового материала для мелющих тел и плиток для футеровки стен мельниц. В группу «быстро и дорого» можно включить: создание рабочего места для проведения зачистки. Решения, попадающие в группу «долго и дорого», чаще всего реализовывать нецелесообразно. Быстрее и выгоднее повторить анализ существующих проблем, разработать пути улучшения, распределить их по группам и снова начать с группы «быстро и недорого», т. е. снова использовать наиболее быстрые и экономически целесообразные улучшения. Этот процесс, по сути, бесконечен, но для сохранения высокой экономической эффективности и оперативности будет повышать требования к профессионализму и слаженности работы руководства, специалистов и рабочих.

Наиболее перспективными направлениями могут служить работы по изменению технологии: изготовление сердечника, входящего в комплект для формования, разработка новой сушильной установки, создание специализированного рабочего места для зачистки заготовки перед операцией обжига, минимизация образования дефектов при транспортировке заготовок. После успешного завершения первого цикла изменений и уменьшения критических дефектов потребуется повторно провести анализ, построить новую диаграмму Парето по количеству выявляемых критических дефектов для выбора наиболее рациональных направлений дальнейшей работы [7]. И данный цикл следует повторять постоянно. При этом неизбежно будут уменьшаться время технологического цикла и влияние человеческого фактора на качество [8]. Это повысит прибыль компании и создаст благоприятные условия для выделения средств и ресурсов на дальнейшие улучшения, а также позволит перейти от улучшений из групп «быстро и недорого» и «долго и недорого» к группе «быстро и дорого».

Потребность в ускорении производства для повышения конкурентоспособности продукции и прибыли компании диктуется рынком и ставит перед технологами серьезные задачи. Требуется организовывать и проводить большую совместную работу технологов с разных этапов производства, обслуживающих специалистов и даже рядовых работников. Ускорение производственных процессов и повышение их плавности уменьшает время на реакцию (для анализа ситуации и принятия решений) при изменении качества продукции, материалов, оборудования или оснастки. Требования к качеству выпускаемой продукции становятся все более жесткими; уменьшается время для подготовки к производству новых продуктов или улучшению уже выпускаемых, что заставляет изменить подходы к взаимодействию с поставщиками, конструкторами и ОТК.

Проведенный анализ технологии с помощью инструментов «бережливого производства» показал, что существенный вклад в появление брака вносят не только чисто технологические стадии (подготовка формовочной массы, формование, сушка, обжиг), но и вспомогательные операции (состояние гипсовой формы для литья, извлечение полуфабриката из гипсовой формы, транспортировка полуфабриката от стадии формования на стадию сушки и после этого на стадию обжига). Технологи обычно уделяют основное внимание контролю параметров технологических стадий, а не вспомогательных. Системный подход с позиций «бережливого производства» позволил понять, что вспомогательные операции могут вносить значительный вклад в появление брака. Важную роль играет то, что технологи привыкают к контролю лишь определенных параметров, считают себя достаточно компетентными и не любят прислушиваться к советам и просьбам тех технологов, которые отвечают за другие стадии технологического процесса. Психологически технологом, ответственным за ту или иную технологическую стадию, легче выполнять рекомендации работников отдела «бережливого производства», ссылающихся на результаты формального анализа. Работникам отдела «бережливого производства» значительно проще организовать эффективное взаимодействие всех участвующих в процессе производства работников, прежде всего технологов, по выявлению и уменьшению брака.

В то же время применение подходов «бережливого производства» позволило понять, что для устранения брака важнейшую роль играет человеческий фактор. Для устранения брака необходимо использовать не только совершенствование собственно технологических параметров, но и организацию контроля вспомогательных операций и их совершенствование. Необходимо оптимизировать оплату труда так, чтобы работ-

ники и основных, и вспомогательных стадий технологического процесса были заинтересованы в уменьшении брака готовой продукции, который выявляется на конечных стадиях производства изделий.

У предлагаемого подхода к сокращению брака есть и другие преимущества. С ростом авторитета в глазах руководства от позитивных экономических эффектов увеличиваются возможности модернизации оборудования и измерительных приборов. Усиление взаимодействия всех участвующих в процессе производства работников

повышает стабильность технологических процессов и дает больше оперативных и достоверных данных, которые упрощают анализ и принятие верных решений. Встраивание параметров качества в процесс производства позволяет уменьшить количество дефектов, упрощает их обнаружение и анализ причин их возникновения.

Таким образом, роль технолога и проводимой им научно-технологической работы в улучшении финансовых результатов его компании возрастает, повышая его востребованность и ценность в глазах руководства.

### Библиографический список

1. Харитонов, Д. В. Применение инструментов «бережливого производства» для оптимизации выпуска мелких серий изделий из стеклокерамики. 1. Общие сведения о принципах «бережливого производства» / Д. В. Харитонов, А. В. Беляков, Д. А. Анашкин // Новые огнеупоры. — 2017. — № 11. — С. 27–30.
2. Харитонов, Д. В. Применение инструментов «бережливого производства» для оптимизации выпуска мелких серий изделий из стеклокерамики. Часть 2. Поиск узких мест устоявшегося технологического процесса / Д. В. Харитонов, А. В. Беляков, Д. А. Анашкин // Новые огнеупоры. — 2017. — № 12. — С. 20–26.
3. Оно, Т. Производственная система Тойоты. Уходя от массового производства / Т. Оно, В. Е. Болтрукевич ; под ред. В. Е. Болтрукевича. — М. : Институт комплексных стратегических исследований, 2012. — 208 с.  
Ohno, T. The Toyota production system: beyond large-scale production / T. Ohno. — Portland, Oregon : Productivity Press, 1988. — 143 p.
4. Серегин В. Э. Экономический анализ процедур управления затратами на качество продукции промышленного предприятия : монография / В. Э. Серегин, Е. Б. Герасимова ; под ред. Б. И. Герасимова. — Тамбов : Изд-во ТГТУ, 2009. — 79 с.

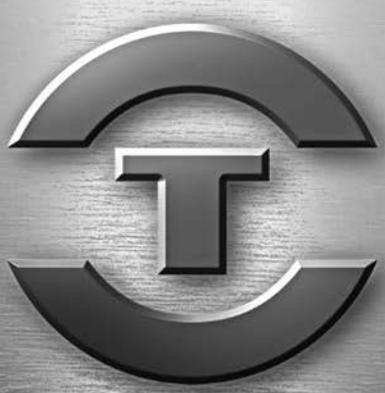
5. Вялов, А. В. Бережливое производство : уч. пособие / А. В. Вялов. — Комсомольск-на-Амуре : КнАГТУ, 2014. — 100 с.
6. Исикава, К. Японские методы управления качеством / К. Исикава. — М. : Экономика, 1988. — 199 с.  
Ishikawa, K. What is total quality control? The Japanese way / K. Ishikawa. — New York : Prentice Hall, 1985. — 215 p.
7. 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.
8. Детмер, У. Производство с невероятной скоростью: улучшение финансовых результатов предприятия / У. Детмер, Э. Шрагенхайм. — М. : Альпина Паблишерз, 2009. — 330 с.  
Dettmer, H. W. Manufacturing at warp speed: optimizing supply chain financial performance / H. W. Dettmer, E. Schragenheim. — Boca Raton : CRC Press, 2000. — 376 p. ■

Получено 01.03.18

© Д. В. Харитонов, А. В. Беляков, Д. А. Анашкин, 2018 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 WHITE CLAYTECH

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

Д. т. н. Ю. Е. Пивинский<sup>1</sup> (✉), П. В. Дякин<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ООО НВФ «Керамбет-Огнеупор», Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», Санкт-Петербург, Россия

УДК 666.762.11.022.66+666.762.8.022.66].001.5

## ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ВКВС И ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ В СИСТЕМЕ $Al_2O_3-SiO_2-SiC$ . Часть 2\*

Изучено влияние продолжительной термообработки на свойства образцов, полученных на основе ВКВС композиционного состава в системе  $Al_2O_3-SiO_2-SiC$ . При содержании в образцах 10 и 30 % SiC его дисперсность варьировалась в интервале 3–200 мкм. Предложен метод оценки степени окисления SiC в композиционном материале. В зависимости от состава образцов этот показатель находился в пределах 50–100 %. Максимальные значения  $\sigma_{изг}$  и  $\sigma_{сж}$  SiC-содержащих образцов достигали 80 и 390 МПа соответственно.

**Ключевые слова:** ВКВС композиционного состава, карбид кремния, муллитизация, степень окисления, SiC.

Актуальность исследований SiC-содержащих огнеупорных материалов обусловлена широкой практикой их эффективного применения в металлургии. В службе SiC-содержащих керамических и огнеупорных материалов актуален аспект окисления SiC. По сравнению с кинетикой окисления порошков SiC этот процесс в реальных материалах существенно замедляется [1–5]. Существует целый ряд технологических и эксплуатационных факторов, определяющих кинетику этого процесса, и поэтому исследования в данном направлении представляют не только технологический интерес, но и практический.

В части 1 статьи [1] были изучены ВКВС композиционного состава в системе  $Al_2O_3-SiO_2-SiC$ , а также свойства образцов на их основе. При этом ВКВС сложного состава были получены введением предварительно суспендированных порошков SiC различной дисперсности в базовую ВКВС боксита, содержащую 11 % высокодисперсного плавленого кварца (ВДКС). При этом суспендированный SiC вводили в количестве 10 и 30 мас. %. Дисперсность исходных порошков SiC варьировали в широких пределах;  $d_m$  находился в пределах 5,7–150 мкм.

\* Продолжение. Часть 1 статьи опубликована в журнале «Новые огнеупоры» № 3 за 2018 г.



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

На основе семи составов ВКВС [1] методом шликерного литья были получены отливки исходной пористостью 16–18 %, которые обжигали в интервале 1000–1400 °С с итоговой выдержкой 5 ч.

Исследовали влияние продолжительной высокотемпературной термообработки на свойства образцов, которые были получены и изучены в предыдущем исследовании [1]. Образцы термообработывали в промышленной туннельной печи в ОАО «Динур» по режиму обжига динасовых изделий. Как следует из рис. 1, в соответствии с этим режимом продолжительность  $\tau$  пребывания образцов в области температур  $T$  интенсивного окисления SiC (1300–1390 °С) составляла 60 ч. С учетом области температур, соответствующей умеренной степени окисления (1100–1300 °С), общая  $\tau$  высокотемпературной обработки составила 80 ч. Известно [1–4], что в изученном интервале температур при обжиге в кислородсодержащей среде достаточно интенсивно протекает процесс окисления SiC, что, как показано в предыдущей

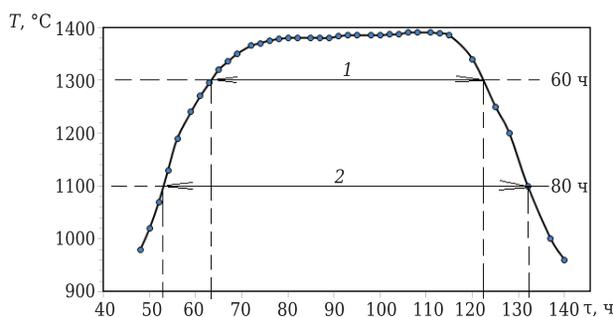


Рис. 1. Режим обжига образцов в туннельной печи: 1 —  $T = 1300-1390$  °С,  $\tau = 60$  ч; 2 —  $T = 1100-1390$  °С,  $\tau = 80$  ч

статье [1], сопровождается существенным изменением свойств материала.

На образцах в виде отливок (10×10×80 мм) после их термообработки по указанному режиму изучали изменение массы и линейных размеров, а также  $P_{отк}$  и  $\rho_{каж}$ . Показатели  $\sigma_{изг}$  определяли по трехточечному методу, а  $\sigma_{сж}$  — на обломках тех же образцов размерами 10×10 мм. Характеристики как исходных ВКВС, так и отливок, полученных на их основе, приведены в статье [1]. Характерно, что все ВКВС с содержанием 10 % SiC различной дисперсности по свойствам были близки к исходной (без SiC). Данные по распределению частиц SiC по размерам с  $d_m$  5,7 и 57 мкм приведены в статье [1]. Если они характеризовались одномодальным распределением частиц, то состав SiC с  $d_m = 27,4$  мкм (рис. 2) имеет бимодальное распределение частиц. Видно, что для первого интервала дисперсности характерен интервал  $d$  в пределах 3–40 мкм, а для второго 50–100 мкм. При этом коэффициент полидисперсности  $K_n = K_{80}/K_{20} = 4,6$ . Значительно большими степенью полидисперсности и интервалом размера частиц SiC характеризовались образцы составов 6 и 7, в которых при общем содержании SiC 10 и 30 % применяли смесь фракций в интервале  $d = 3\div 200$  мкм.

Важнейшими характеристиками образцов для изучения и оценки процесса окисления SiC являются показатели изменения их массы и линейных размеров (роста). С учетом того что термообработке подвергались исходные (высушенные) образцы, в области различных температурных интервалов постепенно протекали процессы как первичного их спекания (1100–1250 °С), так и вторичного муллитобразования, совмещенного с начальной стадией окисления SiC (предположительно, на протяжении 10 ч в интервале 1100–1250 °С). В дальнейшем на протяжении около 60 ч интенсифицируется процесс окисления SiC в замуллитизированном материале с переходом SiC в кристобалит. Не исключена возможность того, что на заключительной стадии процесса термообработки в образцах, содержащих SiC, протекает процесс не только окисления, но и дополнительного муллитобразования за счет взаимодействия образовавшегося (вследствие окисления SiC) SiO<sub>2</sub> в виде кристобалита с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> боксита [5].

На рис. 3 показаны изменения линейных размеров и массы образцов изученных составов после их продолжительного обжига в туннельной печи. Из рис. 3, а следует, что у образцов исходного состава 1 отмечается усадка 1,5 %. У образцов, содержащих SiC (составы 2–7), отмечаются весьма значительные показатели линейного роста, которые изменяются в значительных пределах — от 3,4 % у образцов с 10 % высокодисперсного SiC с  $d_m = 5,7$  мкм (состав 2) до 8,1 % у образцов с 10 % SiC с максимальным размером

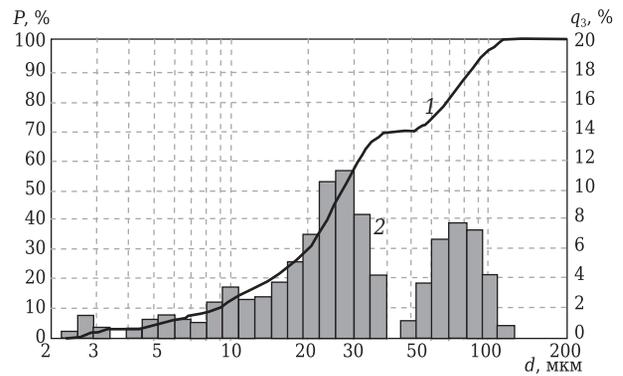


Рис. 2. Интегральное (1) и дифференциальное (2) распределение частиц SiC по размерам  $d$

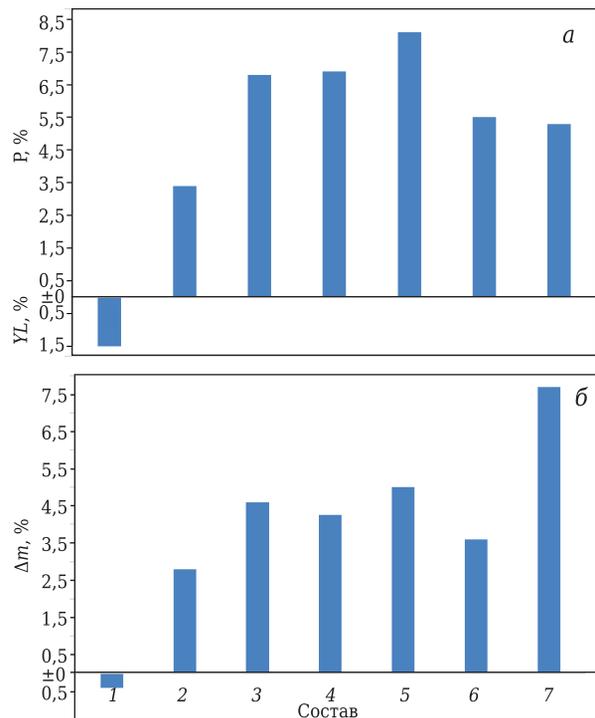


Рис. 3. Гистограммы изменения линейных размеров образцов  $YL$ ,  $P$  (а) и массы  $\Delta m$  образцов (б) после их обжига в туннельной печи. Составы: 1 — исходный; 2–5 — с 10 % SiC,  $d_m$  5,7, 27,4, 57, 150 мкм; 6 — 10 % SiC (смесь всех фракций); 7 — 30 % SiC (смесь всех фракций)

частиц (состав 5). Характерно, что показатели роста образцов с содержанием 10 и 30 % SiC полифракционного состава (составы 6 и 7) характеризуются существенно меньшим значением  $P$ , чем у образцов составов 3–5. Как следует из рис. 3, б, для образцов исходного состава 1 характерны незначительные  $\Delta m_{прк}$  (0,4 %) при термообработке, обусловленные удалением химически связанной воды в исходных отливках. У образцов, содержащих SiC (составы 2–7), отмечается весьма существенное увеличение (прирост) массы, обусловленное интенсивным окислением SiC в процессе длительной высокотемпературной термообработки. Максимальный прирост массы (7,7 %)

у образцов состава 7 (с 30 % полифракционного SiC). Минимальные значения прироста (2,8 %) отмечаются у образцов с 10 % высокодисперсного зеленого SiC (состав 2). У образцов составов 3–5 с 10 % SiC различной дисперсности значения  $P$  находятся в пределах 4,25–5,0 %.

Известно, что процесс кристаллохимического превращения SiC → SiO<sub>2</sub> в форме кристобалита сопровождается увеличением массы в 1,5 раза, а объема в 2,1 раза [1, 3, 4]. Исходя из содержания SiC 10 % в составах 2–6 и 30 % в составе 7, полный (100 %-ный) переход содержащегося в образцах SiC в SiO<sub>2</sub> должен сопровождаться 5 и 15 %-ным увеличением их массы. Сопоставлением полученных экспериментальных данных прироста  $P_{\text{экс}}$  и приведенных расчетных значений  $P_p$  предлагается способ определения степени окисления  $K_{\text{ок}}$  SiC в материалах, исходя из соотношения  $K_{\text{ок}} = P_{\text{экс}}/P_p \cdot 100 \%$ , где  $P_p = m_{\text{SiC}}/1,5$ ;  $m_{\text{SiC}}$  — массовое содержание SiC.

В соответствии с вышеизложенным на рис. 4 показаны расчетные показатели степени окисления SiC образцов различных составов. Как следует из рис. 4, расчетные показатели  $K_{\text{ок}}$  для образцов находятся в интервале 50–100 %. При этом минимальными значениями характеризуются образцы состава 2 с 10 % высокодисперсного зеленого SiC и 30 % полифракционного SiC. Для образцов с 10 % относительно крупного SiC (120–200 мкм, состав 5) характерно 100 %-ное окисление. Достаточно высокие значения  $K_{\text{ок}}$  отмечаются у образцов составов 3 и 4 (92 и 85 % соответственно).

Следует отметить, что ожидаемая зависимость показанных на рис. 3 и 4 показателей прироста и  $K_{\text{ок}}$  SiC от дисперсности SiC не просматривается. Не исключена возможность того, что относительно низкий показатель  $K_{\text{ок}}$  образцов, содержащих высокодисперсный % SiC (состав 2), обусловлен поровой структурой материала. Как показано в предыдущей статье [1], пористость после обжига при 1300 и 1400 °C образцов указанного состава снижалась до 6 %, тогда как у образцов, содержащих 10 % крупного SiC (состав 5), она составляла около 15 %. Между

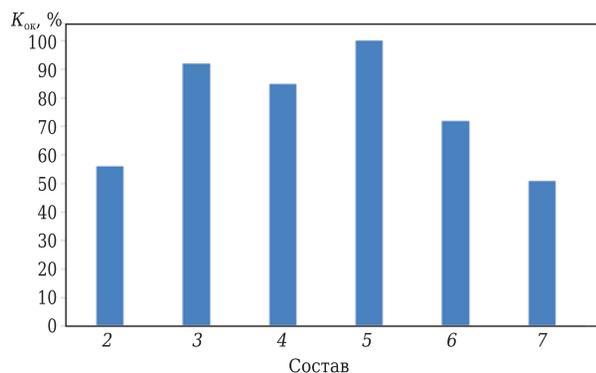


Рис. 4. Гистограмма  $K_{\text{ок}}$  SiC образцов составов 1–7 (см. рис. 3) после их обжига в туннельной печи

тем известно [2–5], что пористость и поровая структура, а также газопроницаемость материала сильно влияют на процесс окисления SiC. Между тем закономерное замедление процесса окисления более крупнозернистого, чем в настоящей работе, SiC в керамобетонах следует из данных [5]. Было установлено, что при длительной термообработке образцов бетона, содержащего 14 % полифракционного SiC (в том числе ~7 % крупнозернистого с  $d_{\text{max}} = 2$  мм), степень окисления SiC после однократного обжига в динасовой печи (60 ч в интервале 1300–1390 °C) составила 49 %, а после двукратного (120 ч в том же интервале) 75 %.

На рис. 5 показаны  $P_{\text{отк}}$  и  $\rho_{\text{каж}}$  образцов составов 1–7 после обжига в туннельной печи. Если образцы исходного состава 1 характеризуются весьма низкой  $P_{\text{отк}}$  (0,5 %), то ее значения у образцов составов 2–7 весьма различаются и находятся в пределах 18–22 %. При этом минимальные значения  $P_{\text{отк}}$  (~18 %) отмечаются у образцов с 10 % высокодисперсного SiC (состав 2) и 30 % полидисперсного SiC (состав 7). У образцов составов 3–5 значения  $P_{\text{отк}}$  достаточно близки (~22 %) и заметно превышают исходные значения  $P_{\text{отк}}$  образцов (после сушки). Как показано в предыдущей статье [1], значения  $P_{\text{отк}}$  исходных образцов составов 2 и 7 находятся в пределах 14–18 %, а показатели  $\rho_{\text{каж}}$  — в пределах 2,77–2,98 г/см<sup>3</sup>.

Столь существенная разница в показателях  $P_{\text{отк}}$  и особенно  $\rho_{\text{каж}}$  обусловлена следующим. В процессе обжига образцов высокоглиноземистого состава на основе ВКВС независимо от их состава в интервале 1150–1250 °C протекает процесс спекания, сопровождаемый незначительной (до 0,3–0,5 %) усадкой [6–8] и эквивалентным снижением пористости, а также существенным ростом прочности. Однако уже в интервале 1250–1300 °C наблюдается процесс образования вторичного муллита, интенсифицируемый присутствием в исходном материале высокодисперсного плавленного кварца и мельчайших частиц Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [6, 8–10].

У образцов исходного состава 1 этот процесс заканчивается, по всей видимости, после 10–20 ч пребывания в интервале 1300–1390 °C. При увеличении продолжительности термообработки отмечается вторичное спекание теперь уже замуллитизированного материала. С учетом содержания в исходной ВКВС 87 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 17 % SiO<sub>2</sub> [10–12] содержание суммарного (первичного и вторичного) муллита в спеченном материале составляет около 40 %, а содержание свободного (несвязанного) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> около 45 %. В отличие от рассмотренной закономерности процесс спекания и муллитизации материалов, содержащих SiC, существенно усложняется, поскольку в интервале температур первичного спекания (1100–1250 °C) начинается окисление SiC, а в

области температур муллитизации (1250–1400 °С) этот процесс резко возрастает. Окисление SiC, сопровождаемое образованием SiO<sub>2</sub> и увеличением исходного объема SiC в 2,1 раза [1], приводит к заметному изменению не только химического состава, но и его объема. Ранее было показано [6, 8–12], что процесс вторичного муллитобразования сопровождается дополнительным увеличением объема, обусловленным перекристаллизацией Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub> в фазу (муллит) с меньшей истинной плотностью. Между тем в SiC-содержащих материалах кристаллохимический переход SiC → SiO<sub>2</sub> сопровождается многократно большим объемным ростом, чем при муллитообразовании.

Следует отметить, что специфика технологии материалов с преимущественно муллитовым или корундомуллитовым составом состоит в том, что в изучаемых системах первоначально осуществляется синтез продукта (муллита) в результате химической реакции в твердой фазе, а затем его уплотнение (спекание). При этом синтез муллита происходит диффузионным путем посредством односторонней диффузии SiO<sub>2</sub> в зерна Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (эффект Киркендалля – Френкеля) [13, 14]. Этот эффект применительно к синтезу муллита был экспериментально подтвержден в специальном исследовании [15]. В результате этого процесса на месте частицы SiO<sub>2</sub> образуется пора, а на основе зерна Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> возникает кристаллический муллитовый каркас. Проблема при получении плотноспеченной муллитовой керамики состоит в том, что этот каркас при отсутствии достаточного количества стеклофазы противодействует спеканию или закрытию возникшей при синтезе муллита диффузионной пористости [13, 14].

Между тем в технологии рассматриваемых [1, 5–12] матричных систем на основе ВКВС и керамобетонов с преимущественным высокоглиноземистым составом задача их плотного спекания неактуальна. Поэтому в отличие от традиционной двухстадийной технологии огнеупоров с предварительным синтезом муллита [13, 15] в технологии ВКВС муллитсодержащих огнеупоров реализована более технологичная и менее затратная одностадийная технология их получения [5, 16]. При этом, несмотря на наличие определенной пористости, эти материалы характеризуются достаточно высокой прочностью (рис. 6). Образцы исходного состава 1 характеризуются максимальным  $\sigma_{изг}$  (155 МПа, см. рис. 6). С учетом значительной пористости относительно высокими значениями  $\sigma_{изг}$  характеризуются образцы с 10 % высокодисперсного SiC (составы 2, 3). Показатели их  $\sigma_{изг}$  (~80 МПа) примерно в 1,5 раза выше, чем  $\sigma_{изг}$  образцов составов 4–7. Из рис. 6, б следует, что максимальными значениями  $\sigma_{сж}$  (390 МПа) характеризуются образцы состава 2, весьма высокими (290–317 МПа) — образцы составов 3–5. Из сопоставления показателей  $\sigma_{изг}$  и

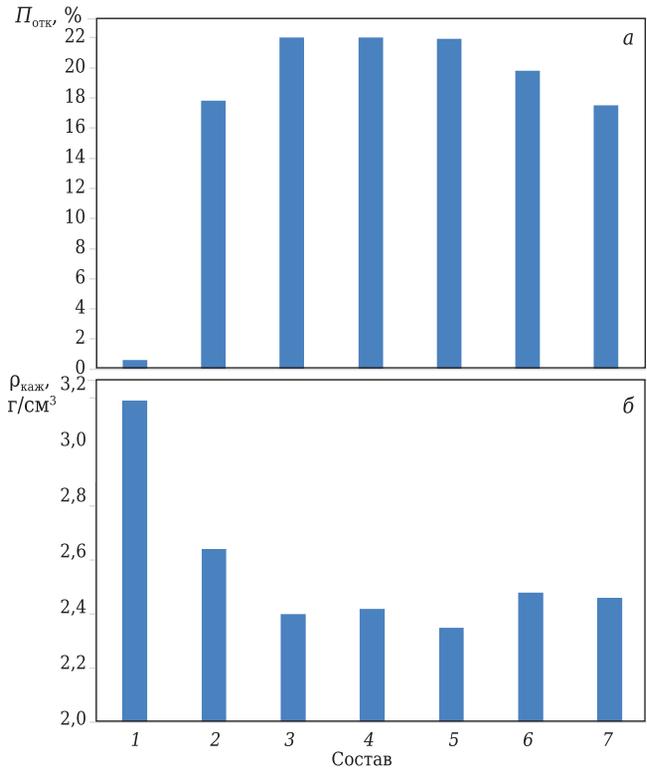


Рис. 5. Гистограммы  $P_{отк}$  (а) и  $\rho_{каж}$  (б) образцов составов 1–7 (см. рис. 3) после их обжига в туннельной печи

$\sigma_{сж}$  (см. рис. 6) следует, что разница между  $\sigma_{сж}$  исходного материала (355 МПа) и SiC-содержащих существенно меньше, чем между  $\sigma_{изг}$ . Так, если минимальные значения  $\sigma_{изг}$  (50 МПа) примерно в 3 раза ниже, чем  $\sigma_{изг}$  исходных образцов (155 МПа), то по показателям  $\sigma_{сж}$  эта разница умень-

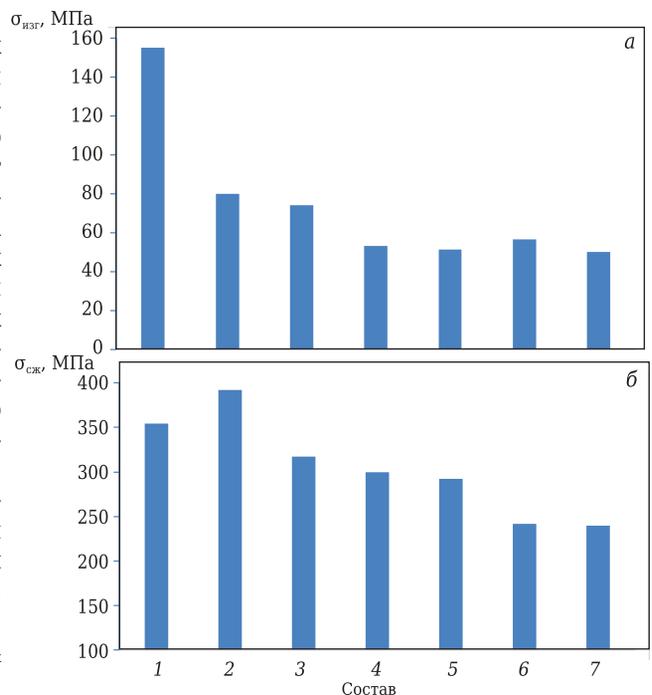


Рис. 6. Гистограммы  $\sigma_{изг}$  (а) и  $\sigma_{сж}$  (б) образцов составов 1–7 (см. рис. 3)

шается в 2 раза (355 и 240 МПа). Более того, несмотря на значительную пористость  $\sigma_{сж}$  образцов составов 2 и 3, содержащих 10 % высокодисперсного SiC, выше (состав 2) или несколько ниже (состав 3), чем у исходных образцов. Весьма высокими показателями  $\sigma_{сж}$  (290–300 МПа) характеризуются образцы составов 4 и 5.

Следует отметить, что аналогичная аномалия соотношения показателей  $\sigma_{сж}/\sigma_{изг}$  ранее была обнаружена в кварцевой керамике, содержащей кристобалит [17, 18]. Было установлено, что дефектность материалов, содержащих кристобалит, в большей мере проявляется на показателях  $\sigma_{изг}$ . При испытаниях кристобалитсодержащих образцов на сжатие их дефектность (микротрещины, разрыв сплошности) менее выражена, чем на изгиб. Установлено, что при сопоставимой пористости прочность керамики с преимущественным содержанием кристобалита по сравнению с прочностью керамики без кристобалита в 5,5 раза ниже по показателям  $\sigma_{изг}$  и только в 1,5 раза ниже по  $\sigma_{сж}$  [18]. Столь существенная разница, по всей видимости, обусловлена тем, что дефектная структура материалов более устойчива к сжимающим напряжениям ( $\sigma_{сж}$ ), чем к растягивающим ( $\sigma_{изг}$ ). С учетом того что образцы, содержащие SiC, после продолжительной термообработки содержат SiO<sub>2</sub> в форме кристобалита, а также микротрещины и разрывы сплошности, вызванные существен-

ным объемным ростом частиц SiC в процессе их превращения в SiO<sub>2</sub>, вполне возможно, что и в данном случае проявляется ранее описанная [17, 18] закономерность.

Таким образом, изучено влияние продолжительной высокотемпературной термообработки образцов композиционного состава в системе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>–SiC на некоторые их свойства. Содержание SiC в образцах составляло 10 и 30 %. При этом варьировали также дисперсность SiC, определяемую  $d_m$  частиц от 5,7 до 150 мкм. После продолжительного обжига в туннельной печи, включающего 60-ч пребывание образцов в интервале 1300–1390 °С, изучены показатели изменения их массы и линейных размеров, а также пористость, плотность, пределы прочности при изгибе и сжатии. В зависимости от содержания и дисперсности SiC у образцов всех составов обнаружены прирост массы в пределах 2,8–7,7 % и рост линейных размеров от 3,4 до 8,1 %, что обусловлено процессом кристаллохимического превращения SiC → SiO<sub>2</sub> в форме кристобалита. Предложен метод оценки степени окисления SiC в композиционном материале. Установлено, что этот показатель для материалов различного состава находится в интервале 50–100 %. Показатели  $P_{отк}$  образцов после термообработки составляли 18–22 %,  $\sigma_{изг}$  50–80 МПа,  $\sigma_{сж}$  240–390 МПа.

(Продолжение следует)

### Библиографический список

1. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области композиционных ВКВС и огнеупорных материалов на их основе в системе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>–SiC. Часть 1 / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2018. — № 3. — С. 17–27.
2. **Кайнарский, И. С.** Карборундовые огнеупоры / И. С. Кайнарский, Э. В. Дегтярева. — Харьков : Metallurgy, 1963. — 252 с.
3. **Гнесин, Г. Г.** Карбидокремниевые материалы / Г. Г. Гнесин. — М. : Metallurgy, 1977. — 215 с.
4. **Лавриненко, В. А.** Коррозия конструкционной керамики / В. А. Лавриненко, Ю. Г. Гогоци. — М. : Metallurgy, 1989. — 198 с.
5. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 14. Состав и некоторые свойства керамобетонов композиционного состава в системе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>–SiC–C / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, Л. В. Остряков // Новые огнеупоры. — 2018. — № 2. — С. 24–32.
6. **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. — 2017. — Vol. 57, № 5. — P. 536–544.

7. **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, А. Ю. Колобов // 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, A. Yu. Kolobov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2017. — Vol. 57, № 6. — P. 637–644.

8. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 9. Получение и свойства смешанных ВКВС состава: плавный 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.

9. **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 боксито-корунд, 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.

10. **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.

**Pivinskii, Yu. E.** Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 12. Composite composition HCBS (bauxite electrocorundum, quartz glass) and some properties of materials based upon them / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, L. V. Ostryakov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2018. — Vol. 58, № 5. — P. 514–520.

11. **Пивинский, Ю. Е.** 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 / Ю. Е. Пивинский, В. А. Перепелицын, П. В. Дякин, А. Ю. Колобов, Д. С. Прохоренков // Новые огнеупоры. — 2017. — № 12. — С. 27–35.

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, Л. В. Остряков // Новые огнеупоры. — 2017. — № 8. — С. 57–63.

**Pivinskii, Yu. E.** Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina

HCBS. Part 11. Composite composition HCBS (fused corundum-bauxite, sintered bauxite, quartz glass) and some properties of materials based upon them / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, L. V. Ostryakov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2017. — Vol. 58, № 4. — P. 450–456.

13. **Бакунов, В. С.** Керамика из высокоогнеупорных окислов / В. С. Бакунов, В. Л. Балкевич, А. С. Власов [и др.] ; под ред. Д. Н. Полубояринова, Р. Я. Попильского. — М. : Металлургия, 1977. — 304 с.

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

15. **Кайзер, В. Л.** Взаимодействие на контакте между  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  / В. Л. Кайзер // Керамика. Сб. тр. I и II Британского и Голландского керамических обществ ; пер. с англ. — М. : Металлургия, 1967. — С. 122–134.

16. **Пивинский, Ю. Е.** Разработка технологий, производство и служба формованных и неформованных огнеупоров на основе ВКВС / Ю. Е. Пивинский, Е. М. Гришпун, А. М. Гороховский // Новые огнеупоры. — 2015. — № 5. — С. 29–39.

**Pivinskii, Yu. E.** Engineering, manufacturing, and servicing of shaped and highly concentrated ceramic binding suspensions / Yu. E. Pivinskii, E. M. Grishpun, A. M. Gorokhovskii // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 56, № 3. — P. 245–253.

17. **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.

18. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленного кварца. Часть 6. Влияние температуры обжига на спекание и кристобалитизацию материалов / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2015. — № 7. — С. 22–31.

**Pivinskii, Yu. E.** Research in the area of preparing materials based on fused quartz HCBS. Part 6. Effect of firing temperature on material sintering and cristobaliteization / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 56, № 4. — P. 366–373. ■

Получено 10.05.17

© Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, 2018 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

ЕАМС — European Advanced Materials Congress

Европейский конгресс

по высокотехнологичным материалам

20–23 августа 2018 г.

г. Стокгольм, Швеция

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

К. т. н. **В. А. Кукарцев**<sup>1</sup> (✉), к. т. н. **В. В. Кукарцев**<sup>1</sup>, к. э. н. **А. В. Кукарцев**<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

<sup>2</sup> ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнева», г. Красноярск, Россия

УДК 666.762.2:669.186.3.043.1

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБРАБОТКИ КВАРЦИТА НА СТОЙКОСТЬ ФУТЕРОВКИ ИНДУКЦИОННЫХ ТИГЕЛЬНЫХ ПЕЧЕЙ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЧАСТОТЫ

Предложен новый режим температурной обработки первоуральского кварцита ПКМИ-1В, используемого для футеровки индукционной тигельной печи промышленной частоты. Новый режим позволяет проводить в печи выплавку синтетического чугуна при температуре выше 1450 °С, сохраняя при этом высокую стойкость футеровки.

**Ключевые слова:** индукционная тигельная печь промышленной частоты (печь ИЧТ), синтетический чугун, стойкость футеровки, кварцит, кристобалит, параметры кристаллической решетки.

Индукционная тигельная печь промышленной частоты (ИЧТ) относится к основным производственным фондам литейного предприятия и непосредственно влияет на уровень производственных затрат и производительность труда. Поэтому увеличение надежности работы плавильного агрегата является одной из основных задач, обеспечивающих необходимую степень воспроизводства основных производственных фондов с целью соблюдения следующих параметров агрегата: применение в металлозавалке легковесных шихтовых материалов [1], универсальности при выплавке сплавов, производительности, высокой стойкости футеровки, энергоэффективности и затрат на обслуживание [2].

Печь ИЧТ рассчитана на выплавку сплавов при температуре не выше 1450 °С и использовании при этом кислой футеровки. При правильной эксплуатации печи кислая футеровка выдерживает до 300–350 плавов. Длительность процесса перифутеровки печи ИЧТ-1 (от начала ее остановки до первого полноценного слива готового расплава) составляет от 2,5 до 3 сут. По этой причине снижение стойкости футеровки приводит к увеличению простоев, трудовых затрат, затрат на материалы и электроэнергию.

Для обеспечения максимальной стойкости футеровки печи ИЧТ вначале применяли технологию плавки, при которой неременным условием было сохранение в печи после слива готового расплава

жидкого остатка (болота) не менее 1/3 вместимости тигля. Кроме того, допустимое количество используемого стального лома составляло не более 30 % всей вместимости тигля. Ограничение содержания стального лома обосновано его температурой плавления — так, температура плавления углеродистого стального лома составляет в зависимости от химического состава 1400–1600 °С.

Однако ситуация на рынке вторичного сырья на сегодняшний день такова: чугунный лом практически отсутствует, а стоимость чушковых чугунов резко возросла, как и транспортные расходы при их доставке. По этой причине выплавку синтетического чугуна в печи ИЧТ можно производить только при использовании повышенного количества стального лома, науглероживателя и ферросплавов, но для этого необходимо поднимать температуру плавления выше допустимой для этой печи. Практика показала, что установленная мощность печи позволяет вести плавку при температуре выше 1450 °С. Это объясняется тем, что при разработке конструкции печи ИЧТ была учтена необходимость ее работы при разных режимах плавки: при частичном заполнении тигля расплавом, в процессе науглероживания, при сушке и спекании тигля. Для этого печи ИЧТ комплектуются специальным трансформатором, который имеет постоянную мощность на первых 4–5 ступенях напряжения за счет запаса мощности (15–20 %), поэтому при номинальной мощности ток его будет больше, чем при номинальном напряжении [3].

Однако возникает проблема, связанная со стойкостью кислой футеровки. Практика показала, что если производить выплавку сплава при 1550 °С, то стойкость футеровки снижается до 180 плавов [4]. Замена кислой футеровки на футеровку из других видов огнеупорных материалов



В. А. Кукарцев  
E-mail: sarbernar777@mail.ru

приводит к ее удорожанию в 4–6 раз. Кроме того, готовые футеровочные массы предназначены для применения в печах средней частоты, в которых индуктор замоналичен, а в печи ИЧТ он свободен и деформируется при циклических режимах плавки, что негативно влияет на стойкость футеровки. По этой причине сохранение высокой стойкости кислот футеровки при выплавке синтетических чугунов в печах ИЧТ при температуре выше 1450 °С является актуальной задачей [5]. На стойкость футеровки влияют дефекты, причиной появления которых являются множество факторов при ее изготовлении [6], проведении режима спекания и воздействии шлаков [7, 8] (табл. 1). Кроме того, на стойкость футеровки влияет качество используемого кварцита и изготовления футеровочной массы:

1. Кварцит должен отвечать требованиям ТУ и применяться определенной фракции, зависящей от вместимости печи.

2. Влажность кварцита не должна превышать 0,3 %.

3. Не допускается сегрегация футеровочной массы при набивке тигля с образованием ослабленных зон с крупнозернистыми частицами кварца, склонных к образованию трещин. Сегрегация является причиной образования в футеровке горизонтальных трещин значительной толщины и глубины. Это возможно даже при использовании кварцита, соответствующего требованиям ТУ, так как сегрегация зерен может произойти при транспортировке.

4. Необходимо обеспечивать тщательное перемешивание кварцита с боросодержащей добавкой при изготовлении футеровочной массы. Многие литейные производства используют добавку  $H_3BO_3$ , так как ее необходимое количество в 2 раза больше, чем  $B_2O_3$ , и поэтому ее легче равномерно распределить в объеме футеровочной массы. Неравномерное перемешивание приводит к разрыхлению и отслаиванию футеровки в начальный период эксплуатации.

Еще в 1912 г. С. N. Fenner [9] установил фазовые превращения в кварците при воздействии на него температуры. В дальнейшем исследования фазовых превращений в кварците с использованием современных методов не выявили существенных изменений их закономерностей [10, 11]. Однако в 2013 г. В. И. Веттегрень [12] обнаружил, что при нагреве кристалла синтетического кварца выше 400 К в его поверхностном слое формируются растягивающие напряжения, достигающие 300 МПа. Появление напряжений объяснено увеличением объема слоя, лежащего под ним, из-за образования  $\beta$ -кварца. Поэтому исследование фазовых превращений в кварците, применяемом для футеровки печей ИЧТ, — актуальная задача.

Цель настоящей работы — исследование процессов, приводящих к изменению параметров кристаллической решетки кварцита марки ПКМИ-1В при его термообработке для обеспечения необходимой влажности. Кварцит ПКМИ производит Первоуральский динасовый завод для футеровки индукционных тигельных печей ВАЗа, КаМАЗа,

Таблица 1. Дефекты футеровки, снижающие ее стойкость

№ п/п	Дефект футеровки	Причины образования дефектов	Мероприятия по недопущению дефектов
1	Повреждения в зоне подины, непосредственно после пуска и в начале кампании печи, а в зоне выше индуктора — сразу после пуска	Остаточная влажность, наблюдаемая заметным паровыделением при работе печи	Применять исходные материалы влажностью не более 0,3 %, соблюдать режим спекания
2	Посторонние включения, наблюдаемые в выбитой футеровке, показавшей низкую стойкость	Повышенное содержание металлических включений и посторонних примесей при изготовлении футеровки	Применять качественные исходные материалы, выполнять требования к качеству изготовления шаблона и технологии набивки тигля
3	Повреждения в зоне подины индуктора сразу после запуска и в начале кампании, а в зоне выше индуктора — в течение срока эксплуатации	Неравномерное уплотнение футеровочной массы при набивке тигля	Соблюдать технологию изготовления футеровки
4	Повреждения футеровки в любой зоне с самого начала кампании	Нарушение режима спекания	Вести журнал плавки с фиксированием режима спекания
5	Аварийная остановка работы печи, приводящая к перефутеровке	Возникновение короткого замыкания на внешней поверхности индуктора. Разрушение индуктора в соединениях системы охлаждения. Проникновение жидкого металла выше верхнего витка индуктора	Соблюдать технологию изготовления изоляции витков индуктора, проводить своевременную проверку его на герметичность. Не допускать заполнения тигля выше верхнего уровня расплава в печи [7]
6	Неравномерная толщина футеровки, приводящая к работе при повышенной мощности	Применение эллипсных металлических шаблонов	Использовать шаблоны, изготовленные по требованиям чертежа
7	Ускоренное образование сильно остеклованной поверхности рабочего слоя футеровки	Использование после ремонта индукторов с деформированными витками, что приводит к необходимости увеличения толщины изоляционного слоя	После ремонта индуктор должен соответствовать требованиям чертежа

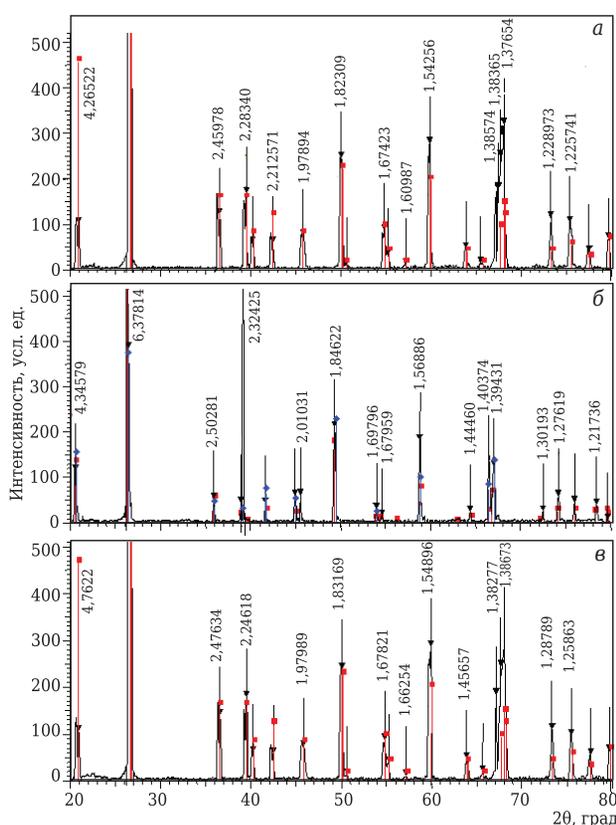
ГАЗа, ЗИЛа и литейных центролитов. Вначале добытое сырье подвергается дроблению для получения фракций мельче 5 мм и отгружается навалом в полувагонах. По этой причине в проектах литейных производств предусматривались оборудование для сушки кварцита (печи типа СДО), помольные бегуны (типа 1А18) и рассев кварцита на фракции с помощью сит. Известно, что тридимит является самой устойчивой фазой, обеспечивающей стабильный объем при 840–1470 °С. По этой причине для обработки кварцита для получения влажности не более 0,3 % был выбран следующий температурный режим: нагрев до 800–900 °С и последующая выдержка в течение 8–10 ч с использованием тары из нержавеющей стали.

Первоуральский динасовый завод может поставлять кварцит влажностью менее 0,3 %, а по согласованию с заказчиком — не более 3,0 %. Обе

спечение влажности 0,3 % достигается сушкой с последующим отжигом, как и для динасовых изделий, при температурах выше 1000 °С [13]. Поставка сухого кварцита осуществляется в металлических контейнерах, что для многих литейных предприятий является большим неудобством, так как металлические контейнеры являются возвратной тарой, а ее сложно вернуть в установленные сроки по железной дороге из-за невозможности обеспечить необходимую загрузку вагона. Влажный кварцит поставляется в мешках биг-бэг вместимостью 800–900 кг, которые возвращать не требуется. По этой причине применение влажного кварцита более удобно и цена его в 2 раза ниже. Единственный недостаток — необходимость его сушки.

Изменения параметров кристаллической решетки кварцита ПКМИ-1В по ТУ 1511-022-00190495–2003 исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) с использованием рентгеновского дифрактометра D8 ADVANCE (Bruker) с фокусировкой по Брэггу – Брентано. Для проведения температурных экспериментов применяли высокотемпературную камеру НТК 16 и рентгеновскую трубку с медным анодом. Регистрацию дифракционного спектра проводили на высокоскоростном позиционно-чувствительном детекторе VANTEC-1, съемка при  $2\theta = 10\div 90$  град с шагом 0,007 град [13]. Вначале проводили съемку навески кварцита при 25 °С, затем ее нагревали до 800 °С и осуществляли съемку после выдержки в течение 2 ч. После этого навеску охлаждали до комнатной температуры с последующей съемкой. Дифрактограммы кварцита показаны на рис. 1, результаты исследований приведены в табл. 2.

Было обнаружено неизвестное ранее изменение состояния кристаллической решетки кварцита, заключающееся в сдвиге угла межплоскостных расстояний. Различия в размерах кристаллической решетки кварцита при 25 и 30 °С незначительны и вписываются в погрешность измерения. Для подтверждения этого вывода было принято решение о проведении синхронного термического анализа на приборе STA 449C Jupiter (Netzsch). Скорость нагрева приняли равной 10 К/мин, скорость сбора точек 100 точек/мин. Для измерений использовали два тигля, в один из которых был помещен исследуемый образец, а другой тигель использовали как эталон. Экспериментальные исследования проводили в



**Рис. 1.** Дифрактограммы исходного кварцита при 25 °С (а), после нагрева до 800 °С с 2-ч выдержкой (б) и после охлаждения до 30 °С (в): ▼ — кварцит с размерами ячейки 5,0×5,0×5,4 Å; ■ — кварцит с размерами ячейки 4,994×4,994×5,438 Å

**Таблица 2. Изменение параметров кристаллической решетки кварцита**

Температура съемки, °С	Межплоскостное расстояние $d_{ср}$ , Å	Сдвиг угла межплоскостных расстояний $2\theta$ , %	Плотность элементарной ячейки $D_e$ , г/см <sup>3</sup>	Объем элементарной ячейки $V$ , Å <sup>3</sup>	Размеры ячейки, Å
25	1,89674	–	2,643	113,28	$a = b = 4,913$ , $c = 5,405$
800	1,9856	10,9	2,216	118,86	$a = b = 4,994$ , $c = 5,438$
30	1,88221	6,6	2,643	113,28	$a = b = 4,913$ , $c = 5,405$

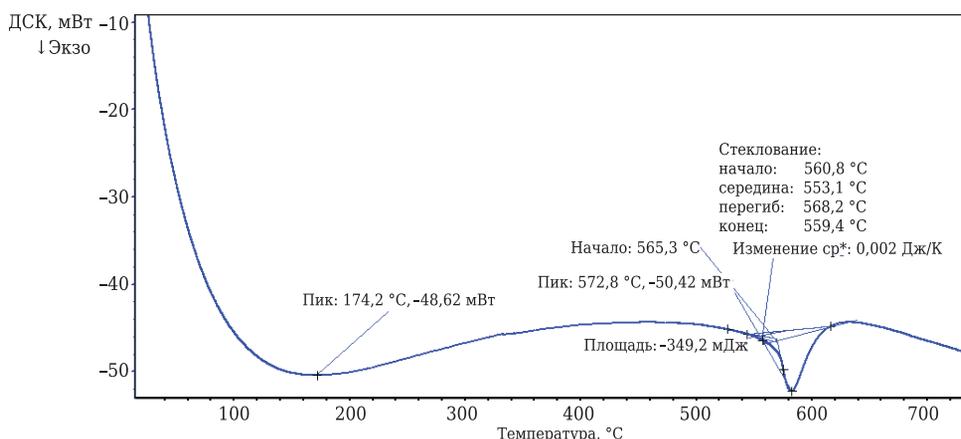


Рис. 2. Дериватограмма кварцита, нагретого при 800 °С с выдержкой 2 ч

корундовых тиглях [15]. После нагрева до 800 °С и выдержки 2 ч получили дериватограмму, показанную на рис. 2.

При 570 °С произошло достаточно интенсивное фазовое превращение с выделением тепла. Оно характеризуется (см. рис. 2) площадью пика или площадью термического эффекта образования новой фазы (энтальпией), численно равной -349,2 мДж. Процесс фазового превращения сопровождается возникновением более разреженного агрегатного состояния (увеличением объема и снижением плотности за счет расширения кристаллической решетки). Затем было решено провести такие же исследования при термообработке по режиму, который подобрали опытным путем, ориентируясь на изменение цвета кварцита (темно-красный цвет при 800–900 °С превращается в серый, естественный ниже 300 °С): нагрев до 200 °С и выдержке 4 ч. Полученные результаты приведены в табл. 3 и показаны на рис. 3.

Установлено, что при нагреве до 200 °С и выдержке 4 ч никаких изменений в кристаллической решетке кварцита не наблюдается. По этой причине возникла необходимость в проведении следующего этапа исследования, заключающегося в воздействии на кварцит после удаления влаги температурных режимов, соответствующих технологическим операциям плавки (рис. 4). Эти режимы сохраняются до полного технологического износа футеровки, т. е. до момента ее выбивки. Для проведения исследований применяли РФА, результаты приведены в табл. 4.

Примененный способ решения задачи по изменению термообработки кварцита являет-

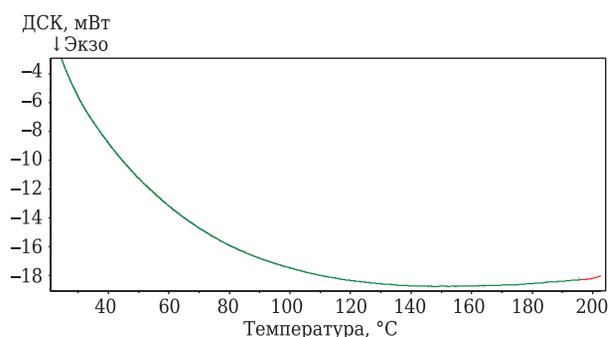


Рис. 3. Дериватограмма кварцита, нагретого при 200 °С и выдержке 4 ч

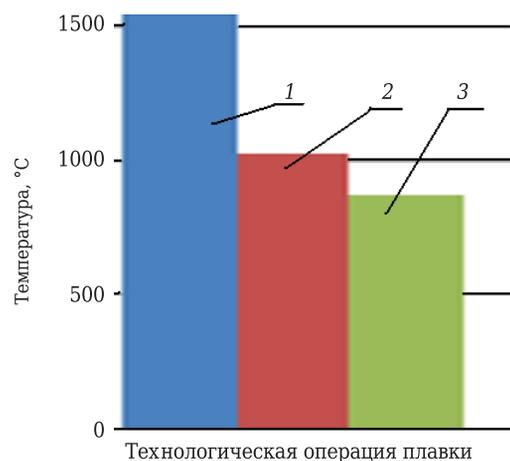


Рис. 4. Технологические операции плавки синтетического чугуна: 1 — режим плавления, 1550–1570 °С; 2 — температура в печи после слива первой порции металла, 1025 °С; 3 — температура после окончательного слива и загрузки свежей металлозавалки, 870 °С

Таблица 3. Изменение параметров кристаллической решетки кварцита по данным РФА

Температура съемки, °С	$d_{ср}, \text{Å}$	Сдвиг угла межплоскостных расстояний $2\theta, \%$	$D_n, \text{г/см}^3$	$V, \text{Å}^3$	Размеры ячейки, Å
25	1,8541	–	2,640	112,98	$a = b = 4,913,$ $c = 5,405$
200	1,9253	2,9	2,548	117,46	$a = b = 4,921,$ $c = 5,400$
30	1,85243	–	2,640	112,98	$a = b = 4,913,$ $c = 5,405$

Таблица 4. Изменения параметров кристаллической решетки кварцита ПКМИ-1В при температурных режимах, соответствующих режиму плавки

Предварительная термообработка	Режим	Полиморфная модификация	$D_x$ , г/см <sup>3</sup>	$V$ , Å <sup>3</sup>	Размеры ячейки, Å
800 °С, наличие сдвига межплоскостных расстояний	1550 °С после спекания	Кварцит гексагональный Тридимит моноклинный	2,595 2,25	116,79 2125,08	$a = b = 4,965$ , $c = 5,424$ $z = 18,504$ , $b = 5,0054$ , $c = 23,845$
	1550–1570 °С — второй режим плавки	Кварцит гексагональный Тридимит моноклинный	2,595 2,25	116,79 2125,08	$a = b = 4,965$ , $c = 5,424$ $z = 18,504$ , $b = 5,0054$ , $c = 23,845$
200 °С	1550 °С после спекания	Кварцит гексагональный Кристаллит кубический	2,595 2,211	116,79 360,94	$a = b = 4,965$ , $c = 5,424$ $a = b = c = 7,120$
	1550–1570 °С — второй режим плавки	Кварцит гексагональный Кристаллит кубический	2,595 2,211	116,79 360,94	$a = b = 4,965$ , $c = 5,424$ $a = b = c = 7,120$

ся одним из широко используемых методов для разрешения различного рода проблем, имеющих комплексный характер, и относится к программно-целевому подходу, который ориентирован на достижение определенных результатов [16].

Проведенная исследовательская работа доказывает эффективность применения режима термообработки первоуральского кварцита марки ПКМИ-1В при 200 °С, так как футеровка на его основе обеспечивает выплавку синтетических чугунов при температуре выше 1450 °С, перегрев расплава, необходимый для обеспечения максимального усвоения науглероживателя, и производство износостойкого чугуна при сохранении высокой стойкости (250–300 плавок). Кроме того, она позволяет выплавлять сталь [17] и ферросилиций [18].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В кварците, подвергнутом термообработке при 800 °С, после спекания образуется тридимит

### Библиографический список

1. Шумихин, В. С. Синтетический чугун / В. С. Шумихин, П. П. Лузан, М. В. Жельнис. — Киев : Наукова думка, 1971. — 160 с.
2. Кукарцев, В. В. Комбинированный метод принятия решений по воспроизводству основных производственных фондов / В. В. Кукарцев, О. А. Антамошкин // Проблемы машиностроения и автоматизации. — 2011. — Вып. 2. — С. 56–60.
3. Простяков, А. А. Индукционные печи и миксеры для плавки чугуна / А. А. Простяков. — М. : Энергия, 1977. — 216 с.
4. Сасса, В. С. Футеровка индукционных плавильных печей и миксеров / В. С. Сасса. — М. : Энергоатомиздат, 1983. — 120 с.
5. Riposan, Iulian. Enhanced quality in electric melt grey cast irons / Iulian Riposan, Mihai Chisamera, Stelian

и при дальнейших режимах плавки происходит только увеличение его содержания.

2. В кварците, подвергнутом термообработке при 200 °С, после спекания образуется кристаллит (минуя фазу тридимита) и при дальнейших режимах плавки происходит только увеличение его содержания. Эта фаза выдерживает более высокую температуру (1450–1600 °С), что позволяет использовать в металлозавалке до 80–90 % стального лома.

3. Меняя температуру обработки сырого кварцита для удаления влажности от 800 на 200 °С можно применять низкотемпературные нагревательные печи, снижая тем самым производственные затраты. Особенно это касается расхода электроэнергии и замены нержавеющей стали на углеродистую, применяемую для изготовления тары, в которой производится сушка кварцита. Так, стоимость листа из нержавеющей стали в 3–5 раз больше углеродистой, расход электроэнергии на 1 т садки в печи СДО 15.15.10/12, обеспечивающей нагрев кварцита до 900 °С, в 3 раза выше, чем у печи СДОС 10.12.5.10/2,5ИЗ для нагрева этой же садки до 200 °С.

- Stan // ISIJ Int. — 2017. — Vol. 53, № 10. — P. 1683–1695.
6. Kassie, Achamyeleh A. Minimization of casting defects IOSR / Achamyeleh A. Kassie, Samuel B. Assfaw // J. Eng. (IOSRJEN). — 2013. — Vol. 3, № 5. — P. 31–38.
7. Zuno-Silva, J. Estudio a nivel laboratorio de la Degradación atípica en un refractario tipo SiO<sub>2</sub> utilizado en hornos de inducción Laboratory scale study of uncommon degradation SiO<sub>2</sub> refractories used on induction furnaces / J. Zuno-Silva, A. Bedolla-Jacuinde, J. M. Martínez- Vázquez [et al.] // Revista Electronica Nova Scientia. — 2013. — Vol. 6, № 11. — P. 113–134.
8. Кукарцев, В. А. Причины разрушения кварцитовой футеровки при эксплуатации индукционной тигельной печи и способы их предотвращения / В. А. Кукарцев // Заготовительное производство. — 2013. — № 9. — С. 7–9.

9. **Fenner, C. N.** The various forms of silica and their mutual relations / *C. N. Fenner* // *J. Wasn. Acad. Sci.* — 1912. — Vol. 2. — P. 471–480.
10. **Wahl, F. M.** Phase transformations in silica as examined by continuous X-Ray diffraction / *F. M. Wahl, R. E. Grim, R. B. Graf* // *The American Mineralogist.* — 1961. — Vol. 46, January–February. — Режим доступа: [http://minsocam.org/ammin/AM46/AM46\\_196.pdf](http://minsocam.org/ammin/AM46/AM46_196.pdf).
11. **Thompson, Alan Bruce.** Heat capacities and inversions in tridymite, cristobalite, and tridymite-cristobalite mixed phases / *Alan Bruce Thompson, Mechthild Wennemer* // *American Mineralogist.* — 1979. — Vol. 64. — P. 1013–1026. [Электронный ресурс]. — Режим доступа : [http://minsocam.org/ammin/AM64/AM64\\_1018.pdf](http://minsocam.org/ammin/AM64/AM64_1018.pdf).
12. **Веттегрень, В. И.** Размытый фазовый переход в поверхностном слое кварца при изменении температуры / *В. И. Веттегрень, Р. И. Мамалиев, Г. А. Соболев* // *Физика твердого тела.* — 2013. — Т. 55, № 10. — С. 1987–1992.
13. **Кащеев, И. Д.** Химическая технология огнеупоров / *И. Д. Кащеев, К. К. Стрелов, П. С. Мамыкин.* — М. : Интернет Инжиниринг, 2007. — 752 с.
14. **Кукарцев, В. А.** Исследование рентгеновскими методами влияния температуры на межплоскостные расстояния кристаллической решетки первоуральского кварцита, используемого для футеровки индукционных печей / *В. А. Кукарцев, А. К. Абкарян* // *Новые огнеупоры.* — 2013. — № 10. — С. 44–46.
- Kukartsev, V. A.** Study by X-Ray methods of the effect of temperature on crystal lattice interplanar distances of pervoural'sk quartzite used for induction furnace lining / *V. A. Kukartsev, A. K. Abkaryan* // *Refractories and Industrial Ceramics.* — 2013. — Vol. 54, № 5. — P. 413–415.
15. **Кукарцев В. А.** Термический анализ кварцита, используемого для футеровки индукционной тигельной печи промышленной частоты / *В. А. Кукарцев, А. И. Трунова, А. В. Кукарцев* // *Новые огнеупоры.* — 2014. — № 5. — С. 33–35.
- Kukartsev, V. A.** Thermal analysis of quartzite used to line a crucible-equipped industrial-frequency induction furnace / *V. A. Kukartsev, A. I. Trunova, A. V. Kukartsev* // *Refractories and Industrial Ceramics.* — 2014. — Vol. 55, № 3. — P. 220–222.
16. **Горлевский, К. И.** Принципы управления инновационными бизнес-процессами предприятия ракетно-космической промышленности / *К. И. Горлевский, А. В. Кукарцев* // *Экономика и менеджмент систем управления.* — 2014. — № 1 (11). — С. 44–52.
17. **Кукарцев, В. А.** Выплавка стали в индукционных тигельных печах промышленной частоты (ИЧТ) / *В. А. Кукарцев* // *Литейщик России.* — 2012. — № 12. — С. 35, 36.
18. **Chaabet, Mohamed.** Steelmaking based on inductive melting heat processing / *Mohamed Chaabet, Erwin Dötsch* // *Heat Processing.* — 2012. — Vol. 10, № 1. — P. 49–58. ■

Получено 12.12.17

© В. А. Кукарцев, В. В. Кукарцев,  
А. В. Кукарцев, 2018 г.

*Предлагаю брошюры*

«**Квазиизостатическое прессование керамических изделий**» — краткое содержание докторской диссертации (объем 68 с.), 1990 г., и «**Некоторые виды брака в технологии прессования керамических изделий**» (объем 71 с.), 1989 г.

Квазиизостатическое прессование как метод в технологии изостатического прессования является единственным способом трехосевого объемного прессования, не требующим дорогостоящих изостатов. Прессование осуществляется на прессах статического прессования в пресс-формах, аналогичных пресс-формам статического прессования, прессуемым материалом в которых является твердый эластичный уретан. Метод разработан в СССР впервые в мире. К 1990 г. был освоен на 19 предприятиях страны, а также в 8 странах, но в связи с перестройкой технология была утрачена.

В брошюре приведена теория квазиизостатического прессования, описаны схемы разработанных способов прессования, схемы устройства пресс-форм, их общий вид. Представлены кинетика эластичных прессующих элементов пресс-форм, формулы для расчета пресс-буферов для каждого типа изделий.

Ассортимент предлагаемых изделий: 13 наименований колец, мелющие шары, капсулы и обечайки, тигли, диски и шайбы, трубки и стержни, ребристые изоляторы. Способом квазиизостатического прессования опробована прессуемость графита, металлических порошков, стеклопорошков, ситаллов. Все материалы показали хорошую прессуемость, опрессованный полуфабрикат характеризовался высокими плотностью и механической прочностью.

Квазиизостатическое прессование обеспечивает высокое качество изделий, его производительность значительно выше, чем статического, также в несколько раз выше эксплуатационная стойкость пресс-форм.

Для возрождения утраченной технологии предлагаю указанные брошюры.

Разработчик технологии квазиизостатического прессования, кандидат химических наук

Тимохова Мария Ивановна

Контактный телефон: 8 495 613 56 20  
Электронная почта: 06051961@yandex.ru

К. т. н. **М. Н. Каченюк**, к. т. н. **В. Г. Гилёв** (✉), к. т. н. **А. А. Сметкин**

ФГБОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», г. Пермь, Россия

УДК 546.822/824.022.2

## ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ НА СМЕСИ ДЛЯ СИНТЕЗА КАРБОСИЛИЦИДА ТИТАНА

Представлены результаты исследований композиционных порошков состава Ti–C–SiC–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученных механоактивацией в планетарной мельнице. Показано, что при механоактивации в течение первого часа формируются композитные частицы чешуйчатой формы, представляющие собой титановую матрицу с внедренными частицами SiC и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Наблюдается постепенное снижение соотношения SiC/Ti по мере измельчения и образования композитных частиц, что объясняется значительным различием (в ~7 раз) глубины проникновения Cu K<sub>α</sub>-излучения в Ti и SiC.

**Ключевые слова:** карбосилицид титана (Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>), механоактивация (МА), композиционный материал (КМ).

### ВВЕДЕНИЕ

Одними из перспективных функциональных материалов для изготовления деталей и изделий, подвергающихся интенсивному износу в процессе эксплуатации, являются композиты системы Ti–C–SiC–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [1–3]. Оптимальный элементный состав такой композиции обеспечивает при высокотемпературной консолидации формирование тернарного соединения Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, которому присущи свойства как металла, так и керамики. Карбосилицид титана Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> обладает уникальной комбинацией характеристик: высокими модулем Юнга, электро- и теплопроводностью, стойкостью к окислению и термоудару, сопротивлением усталости [4], удивительно низким для керамического материала пределом текучести [5].

Введение мелкодисперсного порошка Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, имеющего высокую активность и равномерность распределения по границам зерен исходных порошков в процессе механоактивации (МА), обеспечит снижение роста зерна при термомеханической консолидации, приведет к повышению твердости и износостойкости, снижению трещиностойкости композиционного материала (КМ). Важным является тот факт, что Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с высокими твердостью и модулем Юнга имеет ТКЛР (8,5·10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>), близкий к ТКЛР Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> (9,0·10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>). Поэтому введение Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> вполне оправданно, и в ряде работ [6–9] показаны способы формирования и некоторые свойства КМ Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При этом следует отметить, что в большинстве случаев в таких

композитах при их консолидации используется чистый порошок карбосилицида титана.

Получение сложной композиции без использования готового карбосилицида титана сопряжено с особенностями исходных компонентов. Процесс МА является уникальным способом подготовки смеси к последующей консолидации материала. Обработка смесей в планетарной мельнице способствует снижению температуры спекания продуктов помола и повышению реакционной способности твердых реагентов. Именно МА обуславливает скорость и полноту протекания различных физических и химических процессов в смесях и, следовательно, влияет на структуру и свойства КМ. Активация материалов с использованием механических сил может быть представлена в виде многоступенчатого процесса, в котором на каждом этапе в материале изменяются физико-химические параметры, а также накапливаемая энергия [10, 11].

Цель настоящей работы — исследование кинетики измельчения, процессов формирования структуры и морфологии композиционных частиц при МА порошковой композиции Ti–C–SiC–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; МА этой композиции является подготовительным этапом формирования КМ на основе карбосилицида титана.

### ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ

В качестве исходных материалов для создания композиций Ti – 25 мас. % SiC – 4,5 мас. % C – 5 мас. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (далее А5) и Ti – 25 мас. % SiC – 4,5 мас. % C – 10 мас. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (далее А10) использовали порошки титана ТПП-7 фракции мельче 325 мкм, технического карбида кремния фракции мельче 10 мкм, углерода С-1, измельченного глинозема



В. Г. Гилёв

E-mail: xray@pm.pstu.ac.ru

фракции мельче 0,3 мкм с преимущественной фазой  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . МА шихты проводили в планетарной мельнице САНД при частоте вращения барабана мельницы 280 мин<sup>-1</sup> в атмосфере вакуума в течение 1, 3 и 4 ч. Соотношение масс мелющих тел и обрабатываемого материала 7,5 : 1. Для исключения загрязнения материала при помоле использовали оснастку, изготовленную из титана.

Удельную поверхность МА-смесей определяли методом БЭТ на приборе Sorbi 4.1, фазовый состав смесей и структурные параметры частиц — на рентгеновском дифрактометре XRD-6000 (Shimadzu, Япония) в  $\text{Cu K}_\alpha$ -излучении, морфологию, структуру и элементный состав частиц — с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Vega 3 (Tescan) во вторичных и обратно рассеянных электронах при ускоряющем напряжении 20 кВ.

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

Состав смесей А5 и А10 предложен из соображений получения в последующем реакционным горячим прессованием или плазменно-искровым спеканием матрицы из карбосилицида титана, формирование которого происходит через реакции промежуточных фаз  $\text{TiC}_x$  и  $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x$  выше 1250 °С [12, 13].

Анализ удельной поверхности смесей А5 и А10 до и после МА показал, что в процессе МА происходят интенсивное измельчение в первую очередь хрупких компонентов шихты и незначительное дробление пластичных частиц титана. Поэтому изменение удельной поверхности обусловлено в первую очередь мелкой фракцией карбида кремния и измельчением титановых частиц (табл. 1).

Для корректной интерпретации СЭМ-изображений и результатов спектрального энергодисперсионного анализа необходимо учитывать условия, при которых они получены. В первую очередь следует обратить внимание на размер области взаимодействия первичных элек-

Таблица 1. Зависимость удельной поверхности смесей А5 и А10 от продолжительности МА  $\tau_{\text{МА}}$

$\tau_{\text{МА}}$ , мин	Удельная поверхность $S_{\text{уд}}$ , м <sup>2</sup> /г, смеси	
	А5	А10
0,5	6,75±0,16	9,97±0,01
1,0	10,96±0,29	11,44±0,73
2,0	10,28±0,19	11,68±0,16
3,0	12,6±0,08	11,75±0,32

тронов с анализируемым веществом. Для расчета глубины пробега электрона  $r$  или определения глубины зоны генерации использовали формулу Kanaya–Okayama [14]:

$$r = 2,76 \cdot 10^{-2} \frac{A \cdot E_0^{1,67}}{\rho \cdot Z^{0,89}}, \tag{1}$$

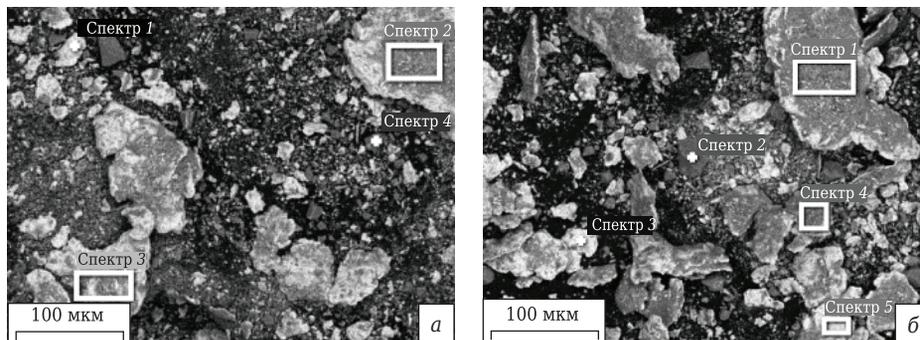
где  $A$  — средняя атомная масса;  $E_0$  — энергия электрона возбуждения;  $\rho$  — плотность материала;  $Z$  — средний атомный номер материала.

Глубина пробега электрона в образце пропорциональна начальной энергии, обратно пропорциональна плотности, слабо зависит от атомного номера, поэтому произведение пройденного пути на плотность примерно постоянно для всех элементов при данной энергии  $E_0$  [15]. В соответствии с формулой (1) рассчитана глубина пробега электрона  $r$  при ускоряющем напряжении 20 кВ (табл. 2).

Анализ состава порошков после различной  $\tau_{\text{МА}}$  показал, что при МА смесей формируются композиционные частицы, представляющие собой титановую матрицу с внедренными более мелкими частицами SiC и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (рис. 1). На СЭМ-изображениях хорошо различимы внедренные в титановую матрицу частицы SiC размерами порядка 1–2 мкм

Таблица 2. Глубина пробега электрона  $r$  в композиции Ti–SiC– $\text{Al}_2\text{O}_3$

Элемент	$A$ , г/моль	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$r$ , мкм
Ti	47,88	4,50	2,56
Si	28,08	2,33	4,65
C	12,01	2,26	4,43
Al	26,98	2,70	4,13
O	15,99	1,43	7,21



Спектр	C	O	Al	Si	Ti
1	11,10	–	0,97	1,21	86,72
2	30,75	14,39	4,74	18,50	31,44
3	20,92	14,35	3,39	9,05	52,29
4	30,81	2,24	–	65,44	1,51

Спектр	C	O	Al	Si	Ti
1	19,52	20,13	9,40	17,78	33,18
2	43,04	8,53	1,44	42,86	4,13
3	32,92	6,67	1,44	0,81	58,16
4	25,22	25,71	8,79	13,68	26,60

Рис. 1. СЭМ-изображение и элементный состав, %, смесей А5 (а) и А10 (б) после МА в течение 3 ч

и  $Al_2O_3$  размерами менее 100 нм. С увеличением  $\tau_{МА}$  морфология частиц титана претерпевает наиболее существенные изменения, они приобретают чешуйчатую форму диаметром порядка 20 и толщиной 2–6 мкм. Наблюдаемое изменение формы титановых частиц обусловлено многократной пластической деформацией при МА, внедрением в них частиц SiC и  $Al_2O_3$ . При этом очевидно, что с ростом  $\tau_{МА}$  происходит измельчение уже композиционных частиц до размера 2–3 мкм.

Полнопрофильный анализ дифрактограмм смесей указывает на одинаковый характер уменьшения размеров областей когерентного рассеяния (ОКР). По мере увеличения  $\tau_{МА}$  наиболее интенсивное измельчение наблюдается до  $\tau_{МА} = 30$  мин, далее размер ОКР остается практически неизменным для смеси как А5, так и А10. При этом величина микроискажений  $d\alpha/a$  также значительно увеличивается при  $\tau_{МА} = 30$  мин, а далее остается практически постоянной (рис. 2). При анализе фазового состава смесей необходимо учитывать глубину проникновения [16]. При использовании  $Cu K\alpha$ -излучения с длиной волны 0,154 нм и энергией 8,051 эВ глубина проникно-

вения составляет единицы микрометра. Сравнение дифрактограмм смесей показывает, что при увеличении  $\tau_{МА}$  от 30 до 180 мин растет интенсивность линий Ti и уменьшается интенсивность линий SiC (рис. 3). Особенно это заметно, если сравнивать максимальную интенсивность линии SiC при  $2\theta = 35,6$  град и интенсивность линии Ti при  $2\theta = 40,2$  град. После 30 мин МА видны две слабые линии политипа 15R-SiC. При увеличении  $\tau_{МА}$  они исчезают. Ранее наблюдались аналогичные явления в виде исчезновения при помолу SiC политипов высокой слоистости [17]. Аналогичная закономерность (но менее ярко) просматривается и для смеси А5. Кроме того, в смеси А5 уже после 30 мин МА исчезают линии политипа 15R-SiC (см. рис. 3). Оценка соотношения SiC/Ti методом полнопрофильного анализа подтверждает это наблюдение. В исходном расчетном составе это отношение равно 25/71, т. е. меньше единицы. После простого перемешивания (без помола) а также после помола в течение 30 мин это отношение значительно больше единицы, а при увеличении  $\tau_{МА}$  уменьшается до уровня около 0,6, т. е. постепенно приближается к величине 0,334, рассчитанной для исходного состава смеси.

Наблюдаемое изменение результатов можно объяснить следующим образом. На ранних стадиях МА смеси частицы Ti, представляющие собой фрагменты титановой губки, обладают высокой пористостью и, кроме того, они покрываются слоем частиц SiC. Поэтому в поверхностном слое объекта исследования преобладает SiC. В результате более длительного помола частицы Ti уплотняются и часть частиц SiC фиксируется внутри агломератов из титана, в результате чего в поверхностном слое соотношение SiC/Ti

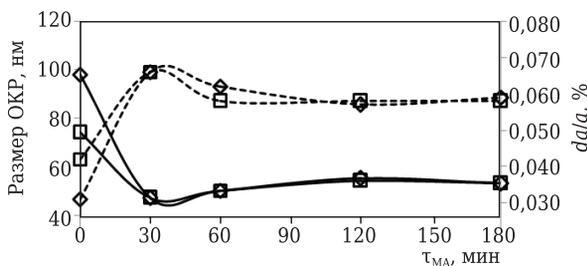


Рис. 2. Зависимости размера ОКР (—) и микроискажений  $d\alpha/a$  (- -) от  $\tau_{МА}$  смесей А5 (◇) и А10 (□)

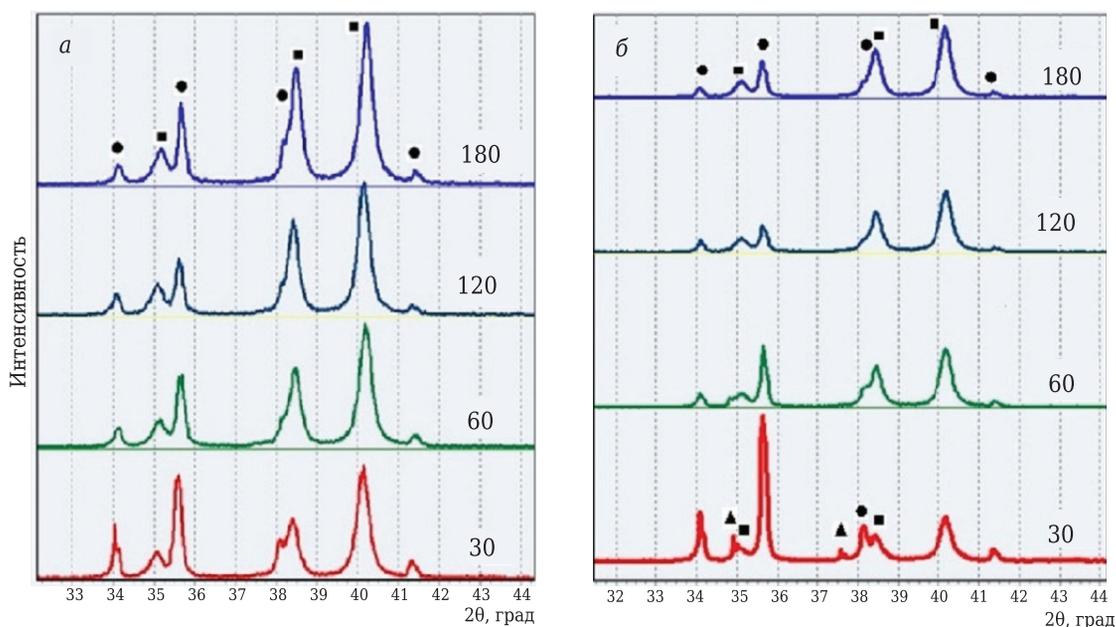


Рис. 3. Сравнение дифрактограмм смесей А5 (а) и А10 (б) после различной  $\tau_{МА}$  (указана на кривых, мин): ■ — Ti; ● — 6H-SiC; ▲ — 15R-SiC

приближается к среднему составу (рис. 4). По-видимому, происходит образование композиционных частиц, как это показано в статье [18]. Поэтому полученный результат лучше всего объяснить, исходя из глубины проникновения характеристического излучения меди в титан и карбид кремния. Оценка глубины проникновения рентгеновского излучения от медного анода рентгеновского дифрактометра показала, что глубина проникновения в Ti примерно в 7 раз меньше, чем в SiC, при  $2\theta$  от 30 до 70 град и составляет для Ti соответственно от 5,4 до 10,1 мкм, а для SiC от 36,5 до 66 мкм. Оценка проведена согласно [19] на сайте [16].

Таким образом, при прочих равных условиях, если представить модельный образец толщиной более глубины проникновения (70 мкм), сигнал от участков Ti и SiC с равными толщинами и площадями будут создавать объемы SiC, превышающие в 7 раз объемы Ti. Полученный результат после этих прикидок уже не кажется странным. И становится понятным, что уже на первых стадиях МА происходит образование композитных частиц, приводящее к снижению соотношения SiC/Ti.

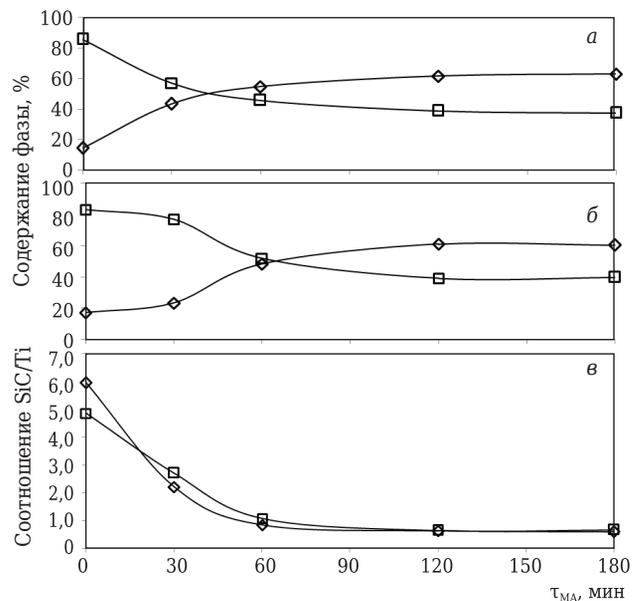
Имеется ряд работ, посвященных МА смесей порошков металлов и керамики, отмечающих процессы плакирования твердых частиц более мягким материалом металлических порошков. На начальных стадиях этот процесс сопровождается адгезией, химическим взаимодействием, диффузией и (иногда) образованием новых соединений [20–22]. В исследованном нами случае, по-видимому, происходят аналогичные процессы, однако частицы Ti крупнее частиц SiC, и это выглядит на ранних стадиях как налипание (поверхностное внедрение) частиц SiC на поверхность частиц Ti.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С применением рентгеноструктурного анализа и СЭМ определены изменения в структурном состоянии и фазовом составе смесей Ti–C–SiC–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для синтеза материала на основе Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>

## Библиографический список

1. **Zhao, B.** Fabrication and mechanical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiC<sub>w</sub>–TiC<sub>np</sub> ceramic tool material / B. Zhao, H. Liu, C. Huang [et al.] // *Ceram. Int.* — 2017. — Vol. 43, № 13. — P. 10224–10230. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.05.049.
2. **Cabrero, J.** Fabrication and characterization of sintered TiC–SiC composites / J. Cabrero, F. Audubert, R. Pailler // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2011. — Vol. 31, № 3. — P. 313–320. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2010.10.010.
3. **Chen, J.** Characterization of sintered TiC–SiC composites / J. Chen, W. J. Li, W. Jiang // *Ceram. Int.* — 2009. — Vol. 35, № 8. — P. 3125–3129. DOI: 10.1016/j.ceramint.2009.04.022.
4. **Yoo, H.-I.** Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> has negligible thermopower / H.-I. Yoo, M. W. Barsoum, T. El-Raghy // *Nature*. — 2000. — № 407. — P. 581, 582. DOI: 10.1038/35036686.



**Рис. 4.** Зависимости количества фаз SiC (□) и Ti (◇) для смесей A5 (а), A10 (б) и соотношения SiC/Ti (в) по результатам полнопрофильного анализа дифрактограмм от τ<sub>МА</sub>

в процессе МА в планетарной мельнице САНД. Формирования фаз тернарного соединения Ti–Si–C на этапе МА не происходит. Наблюдается постепенное снижение соотношения количества фаз SiC/Ti по мере измельчения и образования композитных частиц, что объясняется значительным различием (в ~7 раз) глубины проникновения Cu K<sub>α</sub>-излучения в Ti и SiC.

На основании полученных результатов можно рекомендовать результаты измерений фазового состава смеси методом рентгеноструктурного анализа использовать как критерий для оценки степени перемешивания компонентов смеси в процессе МА и образования композитных частиц, т. е. как критерий степени готовности смеси к спеканию.

\*\*\*

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 17-48-590547 p<sub>а</sub>.*

5. **Howie, P. R.** Softening non-metallic crystals by inhomogeneous elasticity / P. R. Howie, R. P. Thompson, W. J. Clegg // *Scientific Reports*. — 2017. — № 7. — P. 11602. DOI: 10.1038/s41598-017-09453-1.
6. **Cai, Y.** Microstructures and mechanical properties of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>/TiC–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites synthesized by reactive hot pressing / Y. Cai, H. Yin, L. Pan [et al.] // *Mater. Sci. Eng., A*. — 2013. — Vol. 571, № 1. — P. 137–143. DOI: 10.1016/j.msea.2013.02.017.
7. **Wang, H. J.** Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites prepared by SPS / H. J. Wang, Z. H. Jin, Y. Miyamoto // *Ceram. Int.* — 2003. — № 29 (5). — P. 539–542. DOI: 10.1016/S0272-8842(02)00199-2.
8. **Yeh, C. L.** Formation of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in situ composites by SHS involving thermite reactions / C. L. Yeh, R. F. Li, Y.

- G. Shen // J. Alloys Compd. — 2009. — Vol. 478, № 1/2. — P. 699–704. DOI: 10.1016/j.jallcom.2008.11.131.
9. Wang, H. J. Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on mechanical properties of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite / H. J. Wang, Z. H. Jin, Y. Miyamoto // Ceram. Int. — 2002. — № 28. — P. 931–934. DOI: 10.1016/S0272-8842(02)00076-7.
10. Болдырев, В. В. Механохимия и механическая активация твердых веществ / В. В. Болдырев // Успехи химии. — 2006. — Т. 75, № 3. — С. 203–216. DOI: 10.1070/RC2006v075n03ABEH001205.
11. Григорьева, Т. Ф. Механохимический синтез в металлических системах / Т. Ф. Григорьева, А. П. Баранова, Н. З. Ляхов. — Новосибирск : Параллель, 2008. — 311 с.
12. El-Raghy, T. Processing and mechanical properties of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>: I. Reaction path and microstructure evolution / T. El-Raghy, M. W. Barsoum // J. Am. Ceram. Soc. — 1999. — Vol. 82. — P. 2849–2854. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1999.tb02166.x.
13. Wu, E. Reaction kinetics in Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> synthesis studied by time-resolved neutron diffraction / E. Wu, D. P. Riley, E. H. Kisi, R. I. Smith // J. Eur. Ceram. Soc. — 2005. — Vol. 25, № 15. — P. 3503–3508. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2004.09.005.
14. Kanaya, K. Penetration and energy loss theory of electrons in solid targets / K. Kanaya, S. Okayama // J. Phys. D. — 1972. — № 5. — P. 43–58.
15. Рид, С. Дж. Б. Электронно-зондовый микроанализ и растровая электронная микроскопия в геологии / С. Дж. Б. Рид. — М. : Техносфера, 2008. — 232 с.
16. [http://henke.lbl.gov/optical\\_constants/atten2.html](http://henke.lbl.gov/optical_constants/atten2.html).
17. Gilev, V. G. Structural changes during milling of silicon carbide / V. G. Gilev, S. V. Smirnova, V. I. Karmanov, I. V. Filimonova // Powder Metall. Met. Ceram. — 2003. — Vol. 42, № 3/4. — P. 109–113.
18. Shkodich, N. F. Effect of mechanical activation on ignition and combustion of Ti–BN and Ti–SiC–C blends / N. F. Shkodich, A. S. Rogachev, S. G. Vadchenko [et al.] // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. — 2011. — Vol. 20, № 3. — P. 191–199.
19. Henke, B. L. X-ray interactions: photoabsorption, scattering, transmission, and reflection at  $E = 50\text{--}30000$  eV,  $Z = 1\text{--}92$  / B. L. Henke, E. M. Gullikson, J. C. Davis // At. Data Nucl. Data Tables. — 1993. — Vol. 54, № 2. — P. 181–342.
20. Wang, R. Microstructure and morphology of mechanical alloying Ni/SiC compound powder / R. Wang, H. Ma, D. Wei // Special Casting and Nonferrous Alloys. — 2015. — № 11. — P. 102–105. DOI: 10.15980/j.tzzz.2015.11.025.
21. Wei, D. Preparation of Cu/SiC mixed powder by high energy ball milling / D. Wei, S. Shi, X. Li // Special Casting and Nonferrous Alloys. — 2015. — № 6. — P. 73–77. DOI: 10.15980/j.tzzz.2015.06.002.
22. Довыденков, В. А. Оптимизация состава компонентов в композиционном материале из механолегированных гранул системы Cu–Al–O–C и связующего на основе меди / В. А. Довыденков, А. В. Довыденкова, М. В. Ярмольк, Г. П. Фетисов // Технология металлов. — 2016. — № 12. — С. 20–23. ■

Получено 25.12.17

© М. Н. Каченюк, В. Г. Гилёв,  
А. А. Сметкин, 2018 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

**THERMEC'2018 in FRANCE**

MINES ParisTech

Université de Lille

UNIVERSITÉ FRANÇOIS-RABELAIS TOURS

[www.thermec2018.sciencesconf.org](http://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

Д. т. н. А. В. Хмелёв (✉)

Рижский технический университет,  
Институт силикатных материалов, г. Рига, Латвия

УДК 666.762.11:666.9.022.6]:66.046.44

## ПОЛУЧЕНИЕ МУЛЛИТ–TiC–TiN-МАТЕРИАЛОВ ПЛАЗМЕННО-ИСКРОВОМ СПОСОБОМ С ВЫСОКОЙ НАГРУЗКОЙ ПРЕССОВАНИЯ И ИХ СВОЙСТВА

Исследованы фазовый состав синтезированных порошков TiC и TiN, а также свойства муллит–TiC–TiN-образцов с различным соотношением TiC и TiN, спеченных плазменно-искровым способом в диапазоне 1200–1600 °C с нагрузкой прессования 75 МПа. Образцы с различным соотношением TiC и TiN характеризуются интенсивной муллитизацией в диапазоне от 1200 до 1600 °C. Увеличение концентрации TiC и, соответственно, уменьшение концентрации TiN в спекаемых смесях порошков способствует формированию при 1500 °C плотносспекшейся кристаллической структуры, состоящей из множества кристаллов муллита, TiC и частично TiN, образовавшихся из расплавов. В интервале 1400–1600 °C относительная плотность и линейная усадка образцов постепенно возрастают с уменьшением открытой пористости, а модуль упругости, твердость по Виккерсу и предел прочности при сжатии образцов увеличиваются.

**Ключевые слова:** муллит–TiC–TiN-материал, плазменно-искровое спекание, высокая нагрузка прессования, физико-механические свойства.

### ВВЕДЕНИЕ

Оксидно-безоксидные материалы, в частности  $Al_2O_3$ – $B_4C$ , муллит–TiC, муллит–TiC–ZrC, муллит–TiC–TiN, получаемые плазменно-искровым спеканием при высокой температуре с относительно небольшой нагрузкой прессования (20–35 МПа), характеризуются кристаллизацией оксидных и безоксидных фаз, увеличением степени спекания (относительной плотности), снижением пористости, а также улучшением физико-механических свойств в зависимости от интенсивности спекания бескислородных порошков и их смесей [1–4]. Это обусловлено слабой диффузией в спекаемых порошках [1, 2] и их смесях [3, 4]. Проблема связана с трудностью деформации структур спекаемых бескислородных порошков, например TiC, ZrC, TiN, и их перехода в вязкотекучее (пластическое) состояние при небольшой нагрузке прессования в сочетании с выраженными в них ковалентными связями, за исключением оксидного порошка, наиболее интенсивно образующего расплав и стимулирующего перенос вещества через расплав [3–6]. Эта проблема в основном решается двумя способами: увеличением нагрузки прессования, в частности до 50 или 75 МПа, и повышением температуры до 1800 или 1400 °C в ходе плазменно-искрового

спекания [7, 8] или применением высокотемпературного спекания со сверхвысокой нагрузкой прессования, в частности до 1900 °C и 7,5 ГПа [8]. Увеличение нагрузки прессования с ростом температуры способствует изменению структуры спекаемых порошков TiC, ZrC, TiN, увеличению степени упаковки частиц, активной и полной диффузии вещества в спекаемых порошках [7, 8]. В результате отсутствует рекристаллизация частиц, улучшается спекание, интенсивнее формируются кристаллические фазы, образуется более равномерная структура при более низкой температуре, повышается стойкость к трещинообразованию и улучшаются физико-механические свойства материала [7, 8]. Увеличение нагрузки прессования до 100 МПа при спекании смесей оксидного и безоксидного порошков (например, корунд–BN, муллит–BN с незначительным количеством нитрида бора — 10 об. %) предотвращает или существенно снижает активные фазовые трансформации в нитриде бора с ростом температуры, что положительно влияет на физико-механические свойства материала [9, 10].

Цель работы — получение муллит–TiC–TiN-образцов плазменно-искровым спеканием в интервале 1200–1600 °C с высокой нагрузкой прессования — 75 МПа из приготовленных смесей порошков  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ , TiC и TiN, изучение фазового состава синтезированных порошков TiC и TiN, а также свойств образцов с различным соотношением TiC и TiN. Методика получения смесей порошков  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$ , TiC и TiN описана в статье [4]. Порошки TiC и TiN перемешивали в пропорциях,



А. В. Хмелёв

E-mail: aleksejs.hmellov44@gmail.com,  
aleksejs.rtu1@inbox.lv

**Массовые пропорции компонентов в исходных смесях системы муллит–TiC–TiN\***

Показатели	Обозначение состава				
	M10TiC90TiN	M30TiC70TiN	M50TiC50TiN	M70TiC30TiN	M90TiC10TiN
Содержание, мол. %:					
TiC	10	30	50	70	90
TiN	90	70	50	30	10
Масса компонентов TiC/TiN, г, на 100 г смеси	9,7 / 90,3	29,32 / 70,68	49,26 / 50,74	69,23 / 30,77	89,69 / 10,31

\* Отношение  $3Al_2O_3/2SiO_2$  на 100 г смеси для всех составов 71,8/28,2.

указанных в таблице, до получения однородных смесей. Смесь порошков  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$  перемешивали с приготовленными смесями порошков TiC и TiN. Далее полученные смеси компонентов засыпали в графитовую пресс-форму диаметром 30 мм и спекали плазменно-искровым методом [4] с нагрузкой прессования 75 МПа. Методика определения свойств полученных порошков и спеченных из них образцов описана в статье [4]. Фазовый состав порошков TiC и TiN, синтезированных плазмо-химическим способом при 1600 °С с нагрузкой прессования 30 и 75 МПа, аналогичен [4]. На рентгенограмме присутствуют в основном интенсивные дифракционные максимумы TiC и TiN с незначительным количеством оксикарида титана, который является нестехиометрическим карбидом титана, содержащим непрореагировавшее количество  $TiO_2$  и C [4]. Фазовый состав образцов, спеченных из смесей исходных компонентов плазменно-искровым методом в диапазоне 1200–1600 °С, показан на рис. 1.

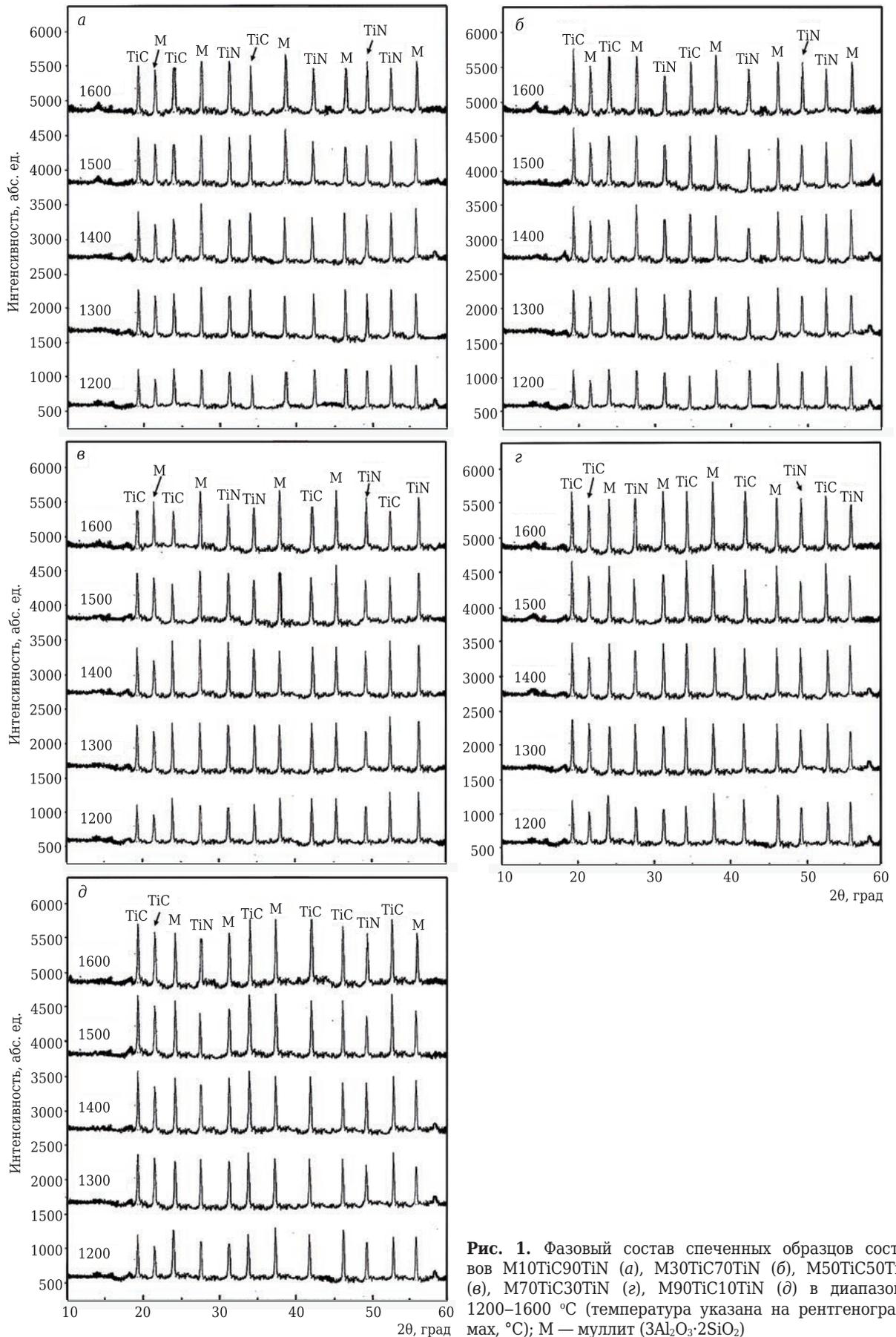
Образцы, полученные плазменно-искровым спеканием от 1200 до 1400 °С с нагрузкой прессования 75 МПа, характеризуются интенсивной муллитизацией; непрореагировавшие фазы корунда и кварца, которые наблюдались в образцах, спеченных из аналогичных смесей порошков в диапазоне 1200–1400 °С с нагрузкой прессования 30 МПа [4, см. рис. 2], отсутствуют. Это обусловлено значительным увеличением площади контакта (степени упаковки) частиц порошков  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$ , их активным переходом в вязкотекучее (пластическое) состояние при относительно невысокой температуре спекания с нагрузкой прессования 75 МПа. С повышением температуры от 1400 до 1600 °С наблюдается активный рост содержания муллита, особенно в образцах составов M70TiC30TiN и M90TiC10TiN (см. рис. 1, г, д). Это связано с наиболее интенсивным структурированием и формированием стехиометрического состава муллита в результате большего роста кристаллов муллита из расплава (рис. 2, е). При этом взаимодействия муллита с TiC и TiN в диапазоне 1200–1600 °С не происходит, поскольку не образуются продукты распада муллита и продукты окисления (восстановления) TiC и TiN.

В образцах составов M10TiC90TiN и M30TiC70TiN (см. рис. 1, а, б) наблюдается постепенное увеличение содержания TiC в диапазоне 1200–1400 °С, которое усиливается в интер-

вале 1400–1600 °С, особенно в образце состава M30TiC70TiN. В то же время количество TiN в образцах постепенно увеличивается в интервале 1200–1600 °С. Образец состава M50TiC50TiN показывает интенсивный рост количества TiC в диапазоне 1200–1400 °С, который замедляется с расширением дифракционных максимумов TiC при 2θ 18,5, 43,5 и 52,5 град в интервале 1400–1600 °С, и незначительное увеличение содержания TiN в диапазоне 1200–1600 °С (см. рис. 1, в). Это обусловлено процессами, происходящими в структуре спекаемого состава (рис. 2, б). Образцы составов M70TiC30TiN и M90TiC10TiN характеризуются наибольшим увеличением содержания TiC в диапазоне 1200–1600 °С (см. рис. 1, г, д). Рост количества TiC в интервале 1200–1400 °С объясняется наиболее интенсивной деформацией структуры и его активным переходом в вязкотекучее состояние, что максимально стимулирует диффузию TiC. Развитие TiC в диапазоне 1400–1600 °С обусловлено структурированием TiC благодаря росту его кристаллов (см. рис. 2, в). Причем в образце состава M90TiC10TiN этот рост интенсивнее, что подтверждается резким увеличением количества TiC в интервале 1400–1600 °С (см. рис. 1, д). Наблюдается относительно интенсивный рост содержания TiN в диапазоне 1200–1400 °С, что связано с его частичным переходом в вязкотекучее состояние и частичным формированием кристаллов TiN из расплава (см. рис. 2, е). Однако в интервале 1400–1600 °С количество TiN увеличивается постепенно, что объясняется трансформацией процесса спекания обоих составов.

Формирования новых дифракционных максимумов TiC и TiN в диапазоне 1200–1600 °С на рентгенограммах образцов (см. рис. 1, а–д) не наблюдается. Образцы различаются количественным соотношением дифракционных максимумов TiC и TiN в зависимости от пропорций TiC и TiN в спекаемых составах (см. таблицу).

При спекании составов с разным соотношением TiC и TiN значительно различается структура полученных образцов. Это связано с трансформацией агрегатного состояния компонентов в составе спекаемых смесей порошков, что влияет на кристалличность структуры образцов. Так, микроструктура образца состава M30TiC70TiN представлена плотносспекшимися областями муллита, муллита и TiC в виде расплавов, относительно спеченными областями муллита и зернами TiC



**Рис. 1.** Фазовый состав спеченных образцов составов M10TiC90TiN (а), M30TiC70TiN (б), M50TiC50TiN (в), M70TiC30TiN (г), M90TiC10TiN (д) в диапазоне 1200–1600 °С (температура указана на рентгенограммах, °С); М — муллит (3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>)

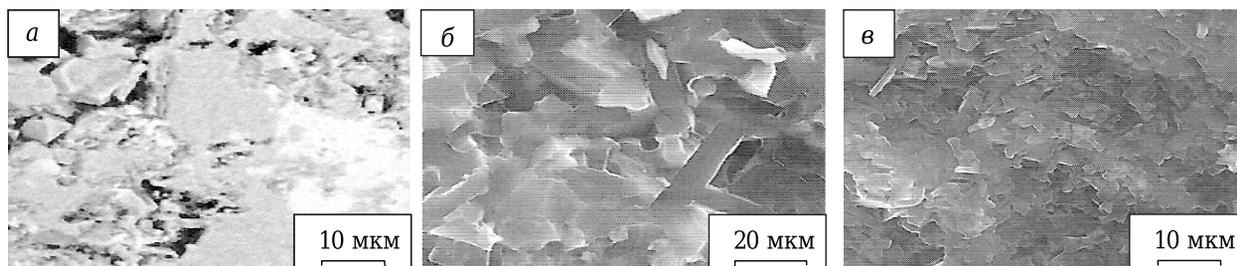


Рис. 2. Микроструктура образцов составов M30TiC70TiN (а), M50TiC50TiN (б) и M70TiC30TiN (в), спеченных при 1500 °С

и TiN (рис. 2, а). Это, соответственно, указывает на вязкотекучее и частичное твердофазное спекание, стимулированное вязким течением расплава муллита и TiC. На участках, в которых развивается частичное твердофазное спекание, присутствуют границы областей муллита и зерен TiC и TiN, что связано с менее активной диффузией и неравномерным спеканием зерен TiC и TiN.

Микроструктура образца состава M50TiC50TiN состоит из кристаллов муллита вытянутой формы размерами 20–30 мкм и «плотносплавленных» областей TiC (см. рис. 2, б). Формирование и рост кристаллов муллита объясняется насыщением расплава муллита расплавом TiC с повышением вязкости и снижением температуры расплава муллита. Это обусловлено формированием расплава муллита при более низкой температуре и меньшей вязкостью расплава. Нагрузка прессования в данном случае ускоряет эти процессы. Одновременно развивается обратный процесс, связанный с насыщением расплава TiC расплавом муллита. Однако этот процесс наименее интенсивный и не способствует образованию кристаллов TiC, сохраняя области TiC «сплавленными». Это объясняется большей вязкостью расплава TiC. С другой стороны, вязкое течение расплава TiC уравнивается твердофазным спеканием TiN в интервале 1400–1600 °С из-за равного количественного соотношения TiC и TiN в исходной смеси компонентов (см. таблицу). Это также способствует формированию «сплавленных» областей TiC. Такой результат обусловлен отсутствием процесса взаимного насыщения расплавов TiC и TiN. При этом зерна TiN в микроструктуре образца незаметны, что объясняется их расположением внутри образовавшихся «сплавленных» областей TiC. Исходя из результатов развития дифракционных максимумов TiC в интервале 1400–1600 °С (см. рис. 1, в), в «сплавленных» областях наряду с кристаллизацией TiC присутствует аморфизация. Таким образом, «сплавленные» области TiC являются аморфно-кристаллическими. В результате формируется полукристаллическая структура образца, служащая промежуточным этапом спекания от состава к составу.

В свою очередь, микроструктура образца состава M70TiC30TiN достаточно кристалличе-

ская, плотноспекшаяся, состоящая из множества кристаллов муллита небольшого размера, TiC и частично TiN (см. рис. 2, в). Образование и рост кристаллов муллита происходят из расплава при более низкой температуре, чем в образце состава M50TiC50TiN (см. рис. 2, б), на что указывает фазовый состав образца (см. рис. 1, а). Это обусловлено наиболее активным формированием и вязким течением расплава TiC (70 мол. %) с нагрузкой прессования 75 МПа, что компенсирует большую вязкость расплава TiC при более низких температурах. При этом кристаллы муллита в образце состава M70TiC30TiN формируются интенсивнее, чем в образце состава M50TiC50TiN, и аналогично, как при взаимонасыщении расплавов разных компонентов. При этом расплав TiN незначительно стимулирует образование кристаллов муллита из расплава из-за частичного перехода TiN (30 мол. %) в вязкотекучее состояние. Образование и рост кристаллов TiC и TiN объясняются одновременным насыщением расплавов TiC и TiN расплавами TiN и TiC в диапазоне 1300–1400 °С. При этом кристаллы TiC формируются активнее, чем кристаллы TiN (см. рис. 2, в). Это объясняется более полным переходом TiC в вязкотекучее состояние и меньшей вязкостью расплава TiC, что способствует полному насыщению расплава TiC расплавом TiN, в отличие от TiN и его расплава. В то же время в структуре наблюдаются некоторые включения, образовавшиеся в ходе наиболее активного взаимонасыщения расплавов TiC и TiN в интервале 1300–1400 °С (см. рис. 2, в).

Результаты исследований относительной плотности, открытой пористости, линейной усадки, модуля упругости, твердости по Виккерсу, предела прочности при сжатии, а также отпечатки вдавливания образцов с различным соотношением TiC и TiN в диапазоне 1200–1600 и при 1500 °С соответственно показаны на рис. 3–5.

При спекании образцов составов M10TiC90TiN и M30TiC70TiN от 1200 до 1400 °С поры заполняются вязким расплавом муллита при незначительной диффузии TiC. С ростом температуры от 1400 до 1600 °С активнее возрастает вязкое течение расплава муллита с частичным (состав M10TiC90TiN) и более полным проникновением (состав M30TiC70TiN) вязкого

расплава TiC в поры, судя по росту спекания этих составов. Наиболее активно спекаются образцы состава M50TiC50TiN в диапазоне 1350–1600 °C, что объясняется интенсивно возрастающим проникновением вязкого расплава TiC в поры в процессе образования из расплава аморфно-кристаллических «сплавленных» областей TiC (см. рис. 2, б) с некоторой долей аморфного TiC, существенно улучшая свойства образца. Относительно интенсивно спекаются образцы составов M70TiC30TiN и M90TiC10TiN с увеличением относительной плотности, линейной усадки и снижением открытой пористости до температуры 1400 °C, выше которой спекание менее интенсивно. Замедление спекания образцов этих составов в диапазоне 1400–1600 °C связано с активным ростом образовавшихся из расплавов кристаллов муллита и TiC (см. рис. 2, в) и с вызванным этим твердофазным спеканием. При этом замедление спекания образца состава M90TiC10TiN больше, чем у образца состава M70TiC30TiN, что объясняется более полным переходом TiN (10 мол. %) в вязкотекучее состояние с активным насыщением расплава муллита и TiC расплавом TiN и формированием из этих расплавов кристаллов муллита, TiC и TiN в интервале 1200–1300 °C и большим ростом кристаллов при твердофазном спекании в интервале 1400–1600 °C. Это коррелирует с результатами фазового состава образцов (см. рис. 1, г, д).

При спекании аналогичных составов в диапазоне 1400–1600 °C с нагрузкой прессования 30 МПа основной проблемой является рекристаллизация частиц TiC и TiN [4]. При спекании с нагрузкой 75 МПа рост этих частиц в образцах составов M50TiC50TiN, M70TiC30TiN и M90TiC10TiN минимальный или отсутствует. Это обусловлено главным образом активным вязким течением расплава TiC в диапазоне 1200–1600 °C, частичным или полным вязким течением расплава TiN в интервале 1200–1300 °C в этих составах, трансформируя этот процесс в твердофазное спекание (составы M70TiC30TiN и M90TiC10TiN) в интервале 1400–1600 °C, и существенным увеличением степени упаковки частиц в смесях порошков, спекаемых с нагрузкой прессования 75 МПа, что в большей степени стимулирует диффузию вещества и спекание, чем рост частиц TiC и TiN.

Улучшение физико-механических свойств (см. рис. 4), в частности повышение твердости по Виккерсу и предела прочности при сжатии образцов составов M50TiC50TiN, M70TiC30TiN и M90TiC10TiN, совпадает с улучшением спекания этих составов (см. рис. 3) и возрастанием модуля упругости, особенно в интервале 1400–1600 °C, в котором изменения структуры образцов наиболее четко выражены (см. рис. 2, а–в).

В образце состава M30TiC70TiN (см. рис. 2, а) наблюдается неравномерно спекающаяся микроструктура с определенным количеством границ

областей муллита и зерен TiC и TiN. Это ухудшает упругие свойства и снижает стойкость образцов к внешней приложенной нагрузке, наименее активно увеличивая, соответственно, модуль упругости и предел прочности при сжатии в диапазоне 1200–1600 °C, существенно уменьшая стойкость образца к трещинообразованию, формируя микротрещины с более извилистой траекторией распространения (см. рис. 5, а). Образующаяся полукристаллическая микроструктура образца состава M50TiC50TiN, содержащая аморфно-кристаллические «сплавленные» области TiC (см. рис. 2, б) с некоторой долей аморфного TiC, значительно стимулирует улучшение упругих свойств и рост стойкости образца к внешней приложенной нагрузке, интенсивно повышая модуль упругости и предел прочности при сжатии в диапазоне 1400–1600 °C. Такие образцы показывают высокую твердость по Виккерсу, формируя отпечаток вдавливания без видимых дефектов и повышая стойкость образца к трещинообразованию (см. рис. 5, б). Более кристаллическая микроструктура образца состава M70TiC30TiN, состоящая из множества кристаллов муллита, TiC и частично

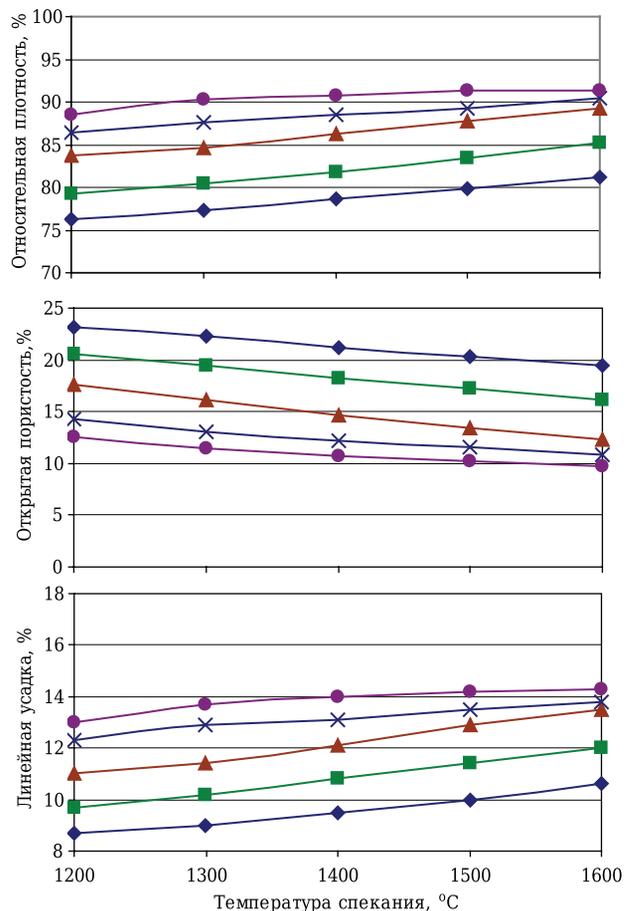
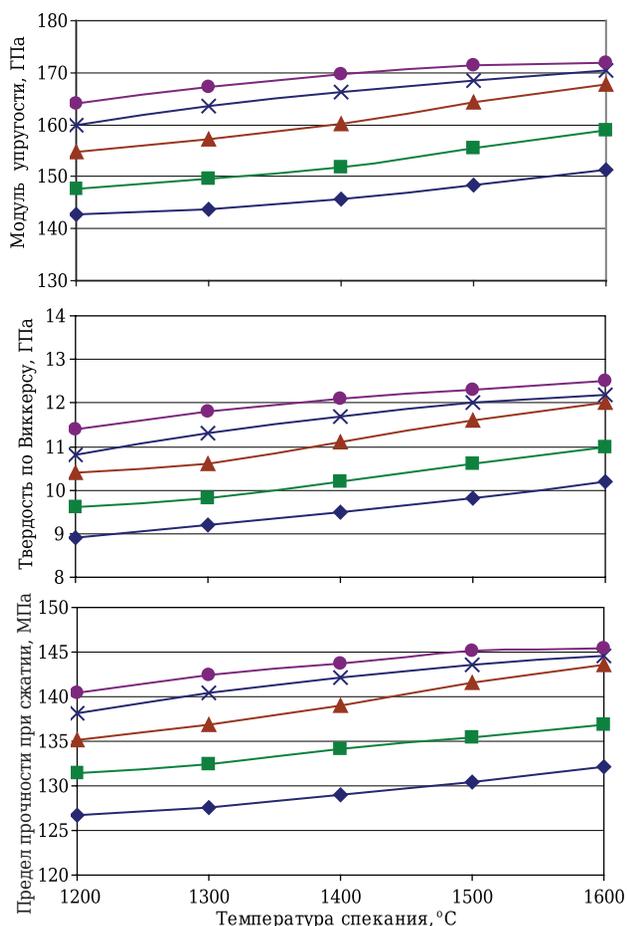


Рис. 3. Увеличение относительной плотности, открытой пористости и линейной усадки образцов в диапазоне 1200–1600 °C с различным соотношением TiC и TiN: ◆ — M10TiC90TiN; ■ — M30TiC70TiN; ▲ — M50TiC50TiN; × — M70TiC30TiN; ● — M90TiC10TiN



**Рис. 4.** Рост модуля упругости, твердости по Виккерсу и предела прочности при сжатии образцов в диапазоне 1200–1600 °С с различным соотношением TiC и TiN: ◆ — M10TiC90TiN; ■ — M30TiC70TiN; ▲ — M50TiC50TiN; × — M70TiC30TiN; ● — M90TiC10TiN

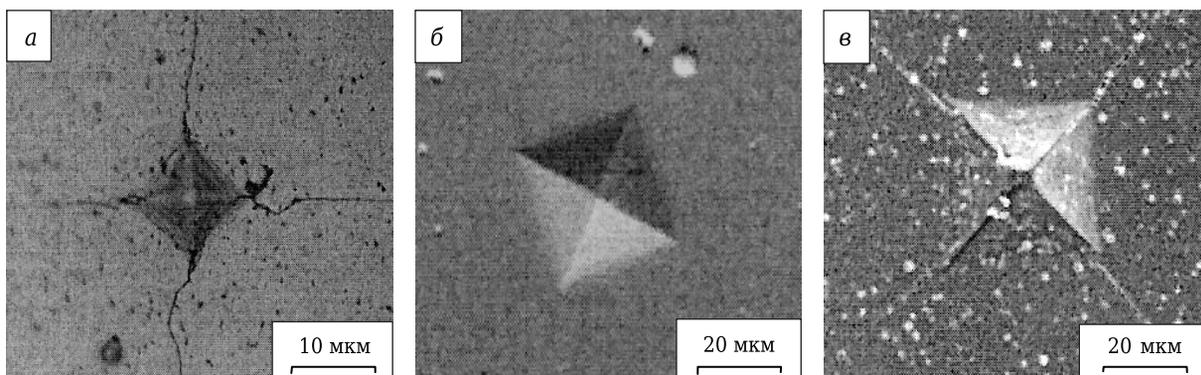
TiN (см. рис. 2, в), замедляет улучшение физико-механических свойств в диапазоне 1400–1600 °С из-за вызванных этими кристаллами развития твердофазного спекания и увеличения внутренних напряжений на границах оксидной фазы и зерен TiC и TiN. Постепенное улучшение свойств показывает образец состава M90TiC10TiN, что связано с большим влиянием этих факторов. В ре-

зультате вокруг отпечатка вдавливания образца состава M70TiC30TiN наблюдаются микротрещины (см. рис. 5, в).

Результаты линейной корреляции модуля упругости и предела прочности при сжатии спеченных образцов разных составов показаны на рис. 6.

Неравномерно спекшаяся структура с границами областей муллита и зерен TiC и TiN в образце (см. рис. 2, а, состав M30TiC70TiN) ухудшает упругие свойства и уменьшает стойкость образца к внешней приложенной нагрузке (см. рис. 4), что искажает линейную корреляцию модуля упругости и предела прочности при сжатии образца, уменьшая величину достоверности аппроксимации  $R^2$  и точность данных. При этом значение  $R^2$  образца состава M30TiC70TiN меньше, чем у образца состава M10TiC90TiN. Полукристаллическая микроструктура образца (см. рис. 2, б, состав M50TiC50TiN), содержащая аморфно-кристаллические «сплавленные» области TiC с некоторой долей аморфного TiC, максимально улучшает свойства образца, повышает линейную корреляцию модуля упругости и предела прочности при сжатии с наибольшим увеличением величины  $R^2$ . Формирование и рост кристаллов муллита, TiC и TiN (составы M70TiC30TiN и M90TiC10TiN) немного ухудшают упругие свойства и снижают стойкость образцов к внешней приложенной нагрузке (см. рис. 4), что незначительно нарушает линейную корреляцию свойств с некоторым уменьшением величины  $R^2$  и точности значений. При этом влияние роста кристаллов в образце состава M90TiC10TiN на линейную корреляцию физико-механических свойств немного больше, чем в образце состава M70TiC30TiN.

В целом линейные прямые располагаются по-разному относительно друг друга по сравнению с примерно равным их расположением с незначительными отклонениями от прямой при спекании аналогичных составов в интервале 1200–1600 °С с нагрузкой прессования 30 МПа [4]. В данном случае процессы спекания и формирования микроструктуры в каждом из спе-



**Рис. 5.** Отпечатки вдавливания при измерении твердости по Виккерсу на спеченных при 1500 °С образцах составов M30TiC70TiN (а), M50TiC50TiN (б) и M70TiC30TiN (в)

каемых составов с ростом температуры от 1200 до 1600 °С с нагрузкой прессования 75 МПа значительно различаются, что вызывает некоторые различия в линейной корреляции свойств этих образцов с разной величиной  $R^2$ .

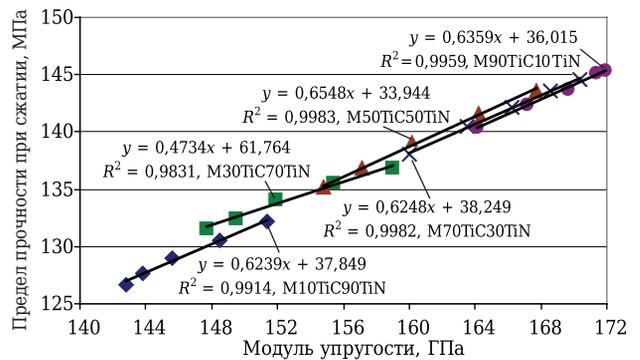
### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследованы фазовый состав синтезированных порошков TiC и TiN, а также свойства муллит–TiC–TiN-образцов с различным соотношением TiC и TiN, спеченных плазменно-искровым способом в диапазоне 1200–1600 °С с нагрузкой прессования 75 МПа.

Образцы с различным соотношением TiC и TiN характеризуются интенсивной муллитизацией в интервале от 1200 до 1600 °С. В образцах составов M10TiC90TiN и M30TiC70TiN наблюдается постепенное увеличение содержания TiC от 1200 до 1400 °С и TiN в интервале 1200–1600 °С. Образец состава M50TiC50TiN показывает увеличение содержания TiC в диапазоне 1200–1400 °С, снижаясь в интервале от 1400 до 1600 °С. В образцах составов M70TiC30TiN и M90TiC10TiN интенсивно кристаллизуется TiC от 1200 до 1600 °С и относительно активно увеличивается содержание TiN в интервале 1200–1400 °С. Увеличение концентрации TiC и, соответственно, уменьшение концентрации TiN в спекаемых смесях порошков способствует формированию в образце при 1500 °С кристаллической плотносспекшейся структуры, состоящей из множества кристаллов муллита, TiC и частично TiN, образовавшихся из расплавов. В результате относительная плотность и ли-

### Библиографический список

1. **Chuan, S.** Effect of alumina addition on the densification of boron carbide ceramics prepared by spark plasma sintering technique / S. Chuan, L. Yunkai, W. Yunfei, Z. Lingbo // *Ceram. Int.* — 2014. — Vol. 40, № 8. — P. 12723–12728.
2. **Ghahremani, D.** Densification, microstructure and mechanical properties of mullite–TiC composites prepared by spark plasma sintering / D. Ghahremani, T. E. Ebadzadeh // *Ceram. Int.* — 2015. — Vol. 41, № 2. — P. 1957–1962.
3. **Хмелёв, А. В.** Получение муллит–TiC–ZrC-керамических материалов плазменно-искровым способом и их свойства / А. В. Хмелёв // *Новые огнеупоры.* — 2016. — № 12. — С. 36–41.
4. **Хмелёв, А. В.** Получение муллит–TiC–TiN-материалов плазменно-искровым способом и их свойства / А. В. Хмелёв // *Новые огнеупоры.* — 2017. — № 8. — С. 22–30.
5. **Хмелёв А. В.** Preparation of mullite–TiC–TiN ceramic materials by a plasma-ARC method and their properties / A. V. Hmelov // *Refrac. Indust. Ceram.* — 2017. — Vol. 57, № 6. — P. 645–650.
6. **Хмелёв А. В.** Preparation of mullite–TiC–TiN materials by a plasma spark method and their properties / A. V. Hmelov // *Refrac. Indust. Ceram.* — 2017. — Vol. 58, № 4. — P. 418–425.



**Рис. 6.** Линейная корреляция модуля упругости и предела прочности при сжатии образцов в интервале 1200–1600 °С

нейная усадка образцов составов M70TiC30TiN и M90TiC10TiN возрастают постепенно по сравнению с интенсивным ростом этих показателей в образце состава M50TiC50TiN от 1400 до 1600 °С. Аналогично уменьшается открытая пористость образцов в диапазоне 1400–1600 °С. Соответствующим образом увеличиваются модуль упругости, твердость по Виккерсу и предел прочности при сжатии образцов в интервале 1400–1600 °С. В образце состава M70TiC30TiN наблюдаются микротрещины, в то время как в образце состава M50TiC50TiN микротрещины при 1500 °С отсутствуют. В результате линейная корреляция модуля упругости и предела прочности при сжатии образцов составов M70TiC30TiN и M90TiC10TiN меньше, чем у образца состава M50TiC50TiN в интервале 1200–1600 °С.

5. **Ryu, H. J.** Sintering behaviour and microstructures of carbides and nitrides for the inert matrix fuel by spark plasma sintering / H. J. Ryu, Y. W. Lee, S. H. Hong // *J. Nucl. Mater.* — 2006. — Vol. 352, № 1–3. — P. 341–348.
6. **Cheng, L.** Densification and mechanical properties of TiC by SPS-effects of holding time, sintering temperature and pressure condition / L. Cheng, Z. Xie, G. Liu, W. Liu // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2012. — Vol. 32, № 12. — P. 3399–3406.
7. **Kelvin, Y. X.** Effect of alumina on the structure and mechanical properties of spark plasma sintered boron carbide / Y. X. Kelvin, F. T. Muhammet, K. Kanak, Z. Binwei // *J. Am. Ceram. Soc.* — 2014. — Vol. 97, № 11. — P. 3710–3718.
8. **Klimczyk, P.** Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–cBN composites sintered by SPS and HPHT methods / P. Klimczyk, M. E. Cura, A. M. Vlaicu // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2016. — Vol. 36, № 7. — P. 1783–1789.
9. **Hotta, M.** Densification and microstructure of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–cBN composites prepared by spark plasma sintering / M. Hotta, T. Goto // *J. Ceram. Soc. Jap.* — 2008. — Vol. 116, № 6. — P. 744–748.
10. **Hotta, M.** Densification, phase transformation and hardness of mullite – cubic BN composites prepared by spark plasma sintering / M. Hotta, T. Goto // *J. Ceram. Soc. Jap.* — 2010. — Vol. 118, № 2. — P. 157–160. ■

Получено 13.12.17  
© А. В. Хмелёв, 2018 г.

Д. т. н. Т. А. Хабас<sup>1</sup> (✉), д. т. н. Т. В. Вакалова<sup>1</sup>, К. С. Камышная<sup>1</sup>,  
Е. В. Дьяконова<sup>1</sup>, А. И. Черепанова<sup>1</sup>, к. т. н. А. А. Бирюкова<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск, Россия

<sup>2</sup> Институт металлургии и обогащения, г. Алматы, Республика Казахстан

УДК 666.3:549.6]-127

## ПОРИСТАЯ КОРДИЕРИТОВАЯ КЕРАМИКА С ПОРООБРАЗОВАТЕЛЯМИ РАЗНОЙ ПРИРОДЫ

Приведены результаты разработки керамических пористых материалов на основе кордиерита. В качестве порообразователя применяли древесные отходы и карбамид в кристаллическом виде. Анализ поровой структуры показал, что все образцы имеют сложную структуру порового пространства с большим количеством удлинённых связанных пор. Наилучшие параметры пористости и достигнуты с применением органического кристаллического порообразователя. Показано, что нанодисперсный металлический алюминий оказывает упрочняющее действие при спекании пористой керамики. Глиноорганическая суспензия улучшает спекаемость кордиеритового порошка и приводит к образованию дополнительных нано- и микропор.

**Ключевые слова:** кордиеритовая керамика, древесные отходы, карбамид, нанопорошок алюминия (НПА).

### ВВЕДЕНИЕ

Керамические материалы на основе кордиерита ( $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ ) благодаря низкому ТКЛР, хорошим диэлектрическим свойствам и высокой химической стойкости [1] являются важным сегментом современной керамической промышленности и широко используются в качестве керамических изоляторов, теплоизоляторов, носителей катализаторов для очистки воздуха от выхлопных выбросов автотранспорта [2–5] и др. Такая керамика применяется достаточно давно, но интерес к синтезу кордиерита из различного сырья и приданию керамике необходимых свойств не ослабевает. В настоящее время известны разные варианты синтеза кордиерита, в том числе спеканием оксидов, по золь-гель технологии и др. [6, 7]. Однако в основном кордиерит по-прежнему получают твердофазным спеканием природных минеральных смесей с компонентами в виде талька, магнезита, каолинита, сепиолита, андалузита, диатомита, полевого шпата и других минералов [8–11, 14]. В такую смесь обычно вводят глину, тальк и глинозем. При этом эффективность процесса твердофазного спекания зависит от свойств всех компонентов.

Среди разнообразных изделий из кордиеритовой керамики важное место занимает пористая керамика. Для ее получения исследуют

различные порообразователи: полностью выгорающие (кукурузная мука, крахмал картофельный и кукурузный, семена мака [10–14]) или частично выгорающие добавки (горючие сланцы [15], продукты горения, газовыделяющие добавки, в том числе промышленные отходы — зола уноса [16], феррошлак [17]), из которых только небольшое число обеспечивает создание не замкнутой, а сквозной (проницаемой) пористости. Керамику с закрытой пористостью получают, применяя методы пено- и гелеобразования, контролируемой сушки, замораживания и вымораживания [18, 19]. Особый интерес вызывает керамика с проницаемой пористостью, которая может быть применена для создания фильтров и носителей катализаторов. В их числе самым доступным является применение древесных отходов в виде опилок. При этом для создания проницаемой пористости пригодны только древесные опилки игольчатой формы, следовательно, необходимы предварительный рассев и разделение опилок по размеру и форме, что само по себе является непростой задачей. Кроме того, в качестве малозольной выгорающей добавки-порообразователя могут быть успешно использованы некоторые органические соединения, например камфен и карбамид [20–22]. При создании определенных условий возможна организация направленной кристаллизации органической добавки в оксидной суспензии, что обеспечивает сквозную проницаемость керамики [18, 20]. Однако это сложно организуемый процесс, требующий большого внимания исследователей и точного воспроизведения темпера-



Т. А. Хабас  
E-mail: habas@yandex.ru

турных и временных параметров. Количество выгорающей добавки обычно составляет 20–30 мас. %, так как увеличение пористости снижает механическую прочность керамики.

Цель настоящей работы — получение кордиеритовой керамики с заданным фазовым составом и высокой проницаемой пористостью на основе природных глиноземсодержащих и магнезиально-силикатных материалов с применением наномодифицированной связки и двух типов порообразователей.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Синтез кордиерита проводили в смесях, содержащих огнеупорную глину и серпентинит-содержащее магнезиально-силикатное сырье Казахстана. В качестве компонента, вносящего недостающий оксид алюминия, применены глинозем и боксит. Химический состав исходных материалов приведен в табл. 1, состав шихт для синтеза кордиерита — в табл. 2. Исходные компоненты предварительно измельчали в сухом виде до прохождения через сито с размером ячейки 0,063 мм. Смесь компонентов тщательно перемешивали в шаровой мельнице при соотношении материал : шары : вода — 2 : 2 : 1 в течение 8 ч. Далее из шихты в воздушно-сухом виде формовали брикеты под давлением 45–50 МПа, которые обжигали при 1200–1300 °С с выдержкой при конечной температуре 2 ч.

Для формирования поровой структуры керамики в группу образцов I в качестве порообразователя вводили древесные опилки, в группу образцов II — кристаллы карбамида. Технический карбамид  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  — диамид угольной кислоты (мочевина) содержит 46,6 % азота и 56,7 % аммиака. В чистом виде карбамид представляет собой бесцветные кристаллы, не имеющие запаха, плотностью 1335 кг/м<sup>3</sup> и температурой плавления 132,4 °С. Выпускается карбамид в виде сферических гранул. Особенностью проводимых исследований является то, что для реализации проницаемой пористости необходимо применение и того, и другого порообразователя в виде удлиненных частиц. Поэтому для введения в массу выбирали древесные опилки иглообразной формы, а карбамид предварительно подвергали перекристаллизации с получением иглообразных кристаллов (рис. 1). Перед введением в шихту порообразователи просеивали и использовали фракцию 1,25–0,63 мм.

Образцы формовали из порошка синтезированного и измельченного кордиерита методом полусухого одноосного прессования под дав-

Таблица 2. Состав шихт для синтеза кордиерита

Шифр шихты	Содержание компонента, мас. %			
	глина	серпентинит	глинозем	боксит
1К	60,00	30,00	10,00	–
2К	57,25	26,71	–	16,04

Таблица 1. Химический состав используемого сырья, мас. %

Материал	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	Δt <sub>прк</sub>
Глина огнеупорная	37,20	40,40	1,93	< 0,10	0,83	0,32	0,12	2,70	16,40
Серпентинитовая порода	34,80	0,90	7,30	39,00	0,80	–	–	–	17,20
Боксит	7,60	47,80	17,30	< 0,10	1,14	0,03	0,03	3,5	22,50
Глинозем технический ГК-1	0,12	99,85	0,030	0,07	0,01	0,30	0,30	0,01	0,20

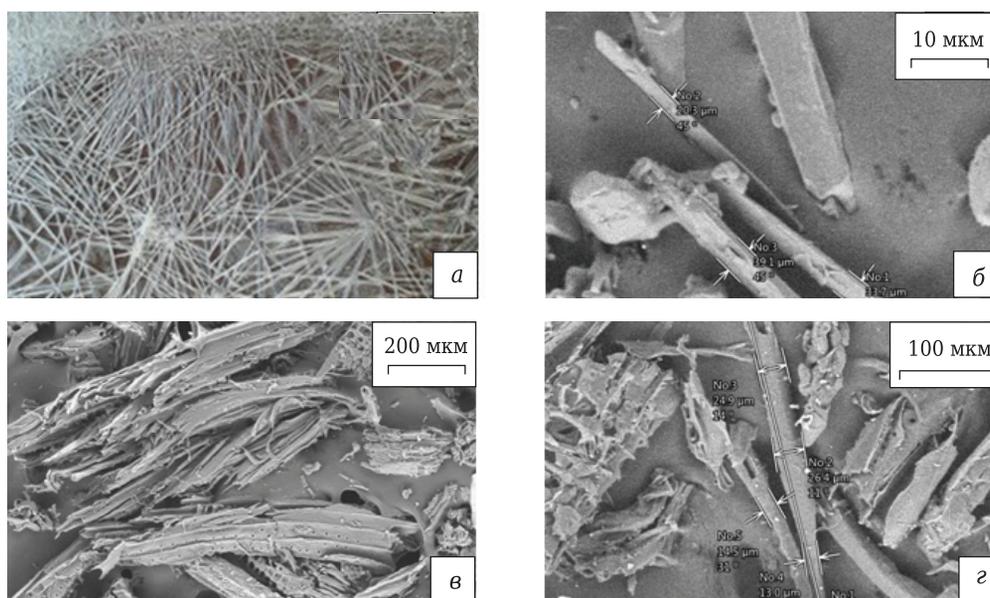


Рис. 1. Игольчатые частицы порообразователя: а — перекристаллизованный карбамид; б — карбамид; в, г — древесные опилки

лением 40–50 МПа (диаметр образцов 36 мм) и 115–150 МПа (диаметр образцов 20 мм) и спекали в воздушной среде. При формовании применяли связки на водной основе (образцы группы I с порообразователем в виде древесных опилок) и на основе парафина (образцы группы II с органическим порообразователем). В образцах группы I применяли два вида наномодифицированных связующих: суспензию нанопорошка алюминия (НПА) в растворе карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) и органо-минеральную связку. В последнем варианте при этом использовали смесь раствора КМЦ с сухим порошком огнеупорной глины, которая является природным наноструктурированным материалом. НПА ( $d_{cp} = 60\div 80$  нм) перед введением в шихту освобождали от технологических включений: крупных частиц, коротких кусочков проволоки просеиванием в сухом виде через сито № 025. Таким образом, связки содержали 0,5, 1,0 и 2,0 мас. % НПА в составе шихты или 5 и 10 мас. % порошка глины; при этом масса 3 %-ного раствора органической связки в смеси составляла 6–8 мас. %.

При подготовке шихты к прессованию образцов группы I применяли следующую последовательность: в первом случае НПА перемешивали с порошком синтезированного кордиерита и древесных опилок (2 %), затем в смесь вводили органическую связку, компоненты тщательно перемешивали, смесь оставляли для созревания на 5–10 ч в герметичной емкости. Затем образцы группы I формовали полусухим прессованием без повторного добавления связки. Во втором случае (также образцы группы I с порообразователем в виде опилок) в первую очередь к порообразователю (древесным опилкам) добавляли раствор органической связки (3 %-ный раствор КМЦ), тонкоизмельченный порошок глины, компоненты тщательно перемешивали, затем вводили кордиерит. Анализ морфологии прессовок показал, что шихта с добавкой связки, модифицированной НПА, наиболее пластична. Прессовки, полученные под давлением 117–132 МПа, не имеют видимых дефектов.

Применение органического выгорающего порообразователя карбамида в образцах группы II требует особой технологии введения. Ввиду его легкой растворимости в воде, что влечет за собой потерю игольчатой формы, при приготовлении гранулята для прессования необходимо применение только неполярной среды. В данном исследовании использовали расплав парафина, в котором распределяли заранее приготовленную смесь порошка кордиерита и порообразователя в соотношении 80 : 20 мас. % соответственно. Оптимальная масса парафина подобрана в количестве 12,5 % сверх 100 % основной смеси. Фактически такая смесь в горячем виде представляет собой термопластичный шликер, но в данном исследовании предпочти-

тельно было приготовить порошок (гранулят) для прессования. Протираем охлажденной смеси через сито можно создать гранулят любой дисперсности.

Фазовые превращения в процессе термообработки исследовали с помощью рентгеновской дифрактометрии. При анализе структуры керамических материалов применяли электронный микроскоп JCM-6000 (JEOL), характер пористости керамики определяли методом ртутной порометрии на приборе Pore Master 33 (Quantachrome), который позволяет оценивать размеры пор в диапазоне от 0,0064 до 950 мкм и их распределение по объему. Проницаемую пористость измеряли методом насыщения образцов водой по соотношению объема впитываемой воды к объему всего материала.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Синтез кордиерита и прочность спекаемой керамики

Изменение фазового состава при термообработке шихт с добавками глинозема и боксита несколько различается (см. табл. 2, рис. 2, а). Однако наложение дифрактограмм образцов показывает, что при достижении температуры обжига 1300 °С качественный фазовый состав синтезируемых материалов обеих шихт практически идентичен (рис. 2, б). Но, несомненно,

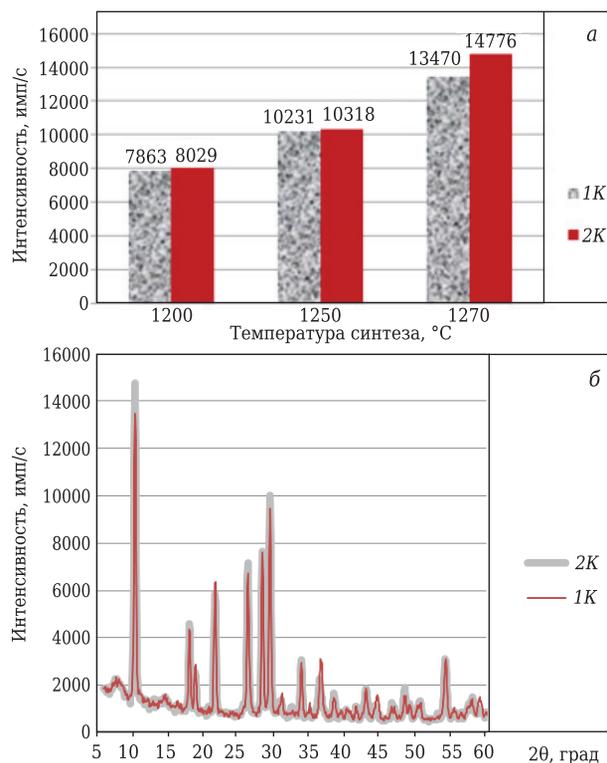
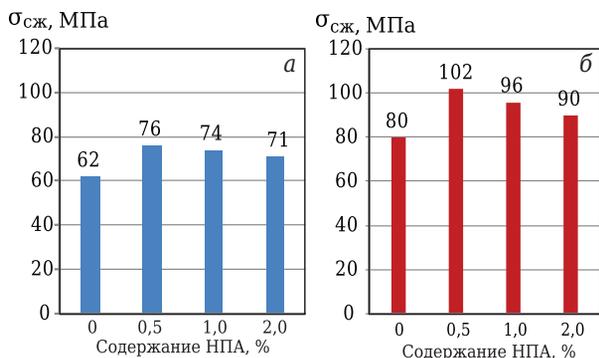


Рис. 2. Изменение интенсивности главного рефлекса кордиерита (0,845 нм) при разных температурах синтеза (а) и рентгенограммы шихты с добавкой боксита (2К) и глинозема (1К) после обжига при 1300 °С (б)

что присутствие в добавке бокситовой породы большого количества примесей (особенно железа) облегчает при низких температурах синтез (возможно, из-за образования некоторого количества расплава) и лучшее спекание.

По этой причине образцы, полученные при спекании кордиерита, синтезированного из шихты 2К с бокситом, отличаются более высокой прочностью (рис. 3). Для увеличения меха-



**Рис. 3.** Предел прочности при сжатии  $\sigma_{сж}$  образцов керамики с различным содержанием НПА (порообразователь — древесные опилки): а — шихта 1К; б — шихта 2К (см. табл. 2)

нической прочности керамики в состав шихты был добавлен НПА. Измерение  $\sigma_{сж}$  образцов (группа I) с порообразователем в виде древесных опилок показало, что при введении в шихту НПА  $\sigma_{сж}$  повышается минимум на 10 %. Лучшим  $\sigma_{сж}$  обладают образцы, содержащие 0,5 % НПА. Однако введение даже 2 % НПА в шихты 1К с глиноземом (см. рис. 3, а) не позволяет достичь  $\sigma_{сж}$ , сопоставимого с  $\sigma_{сж}$  керамики из шихты 2К с бокситом (см. рис. 3, б). Введение НПА в количестве больше оптимального нецелесообразно, поскольку это может привести к образованию обособленных участков оксида, спекание в которых сопровождается фазовой трансформацией с уменьшением удельного объема и появлением пустот и микротрещин. Кроме того, несмотря на увеличивающийся выпуск НПА, он все еще остается дорогостоящим материалом.

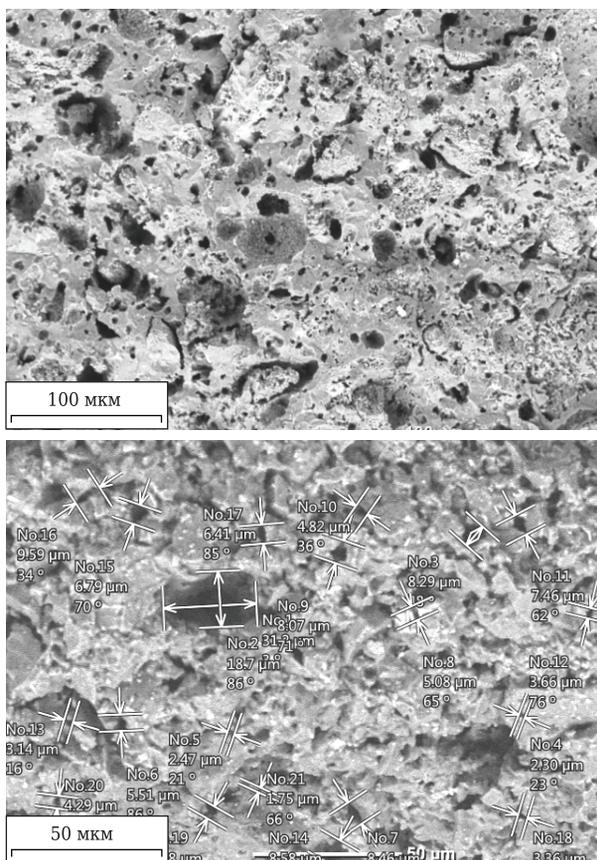
### Пористость керамики

Изучение микроструктуры керамики показало присутствие многочисленных пор, повторяющих форму порообразователя: округлых в сечении и удлиненных (рис. 4). Поры объединены в сообщающиеся каналы, что позволяет керамике иметь проницаемую пористость.

Применяемые древесные опилки имеют плотность 450 кг/м<sup>3</sup> и насыпную плотность 116 кг/м<sup>3</sup>; у карбамида соответствующие показатели 1335 и 304 кг/м<sup>3</sup>, поэтому древесные опилки намного легче и, кроме того, более упруги, чем карбамид. Предотвратить саморазрушение прессовок из смеси с опилками удастся с помощью предварительной обработки их органоминеральным связующим (КМЦ + порошок тонкомолотой глины). Увеличение содержания глины от 5 до 10 мас. % повышает плотность образцов при спекании, но уменьшает их общую пористость; при этом благодаря игольчатой форме опилок уровень проницаемой пористости керамики сохраняется.

Карбамид более плотный, не обладает такой сопротивляемостью упругим деформациям, какую имеет дерево, поэтому может быть введен в состав шихты в значительно большем количестве. Для получения бездефектной заготовки в состав шихты керамики не удастся ввести более 2 мас. % опилок, а карбамид, как показали исследования, может быть введен в количестве более 10 мас. %. Проницаемая пористость с увеличением содержания карбамида возрастает, однако прочность получаемой керамики имеет максимальное значение при содержании карбамида 10 мас. %, а затем снижается (рис. 5). Края образцов после спекания с введением более 20 мас. % карбамида осыпаются. Поэтому дальнейшие исследования проводили с введением только 20 % карбамида.

У образцов керамики, спеченной при 1300 °С с упрочняющей добавкой НПА, наблюдается по-



**Рис. 4.** Микроструктура керамики из кордиерита, синтезированного с добавкой глинозема, с порообразователем в виде карбамида (а) и древесных опилок (связка содержит 5 % глины) (б)

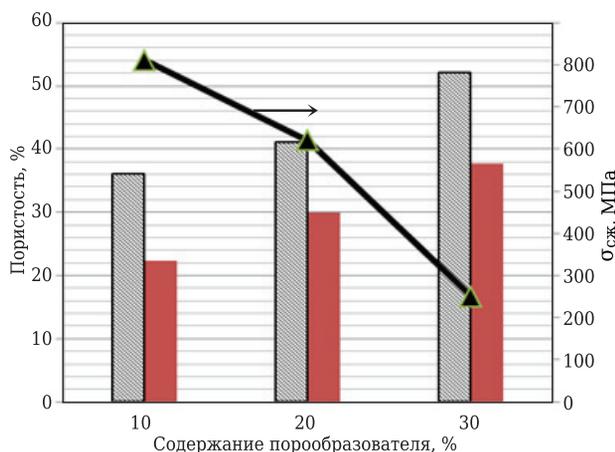


Рис. 5. Зависимости пористости и прочности образцов керамики от содержания порообразователя в виде карбамида ( $T_{сп} = 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 2 ч): ■ — общая пористость; ■ — проницаемая пористость

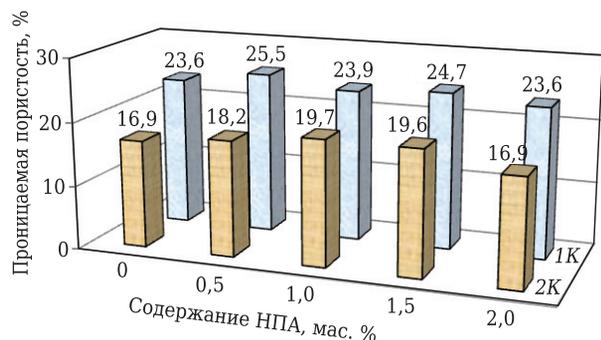


Рис. 6. Зависимость проницаемой пористости образцов керамики от содержания НПА в шихтах 1К с добавкой глинозема и 2К с добавкой боксита. Порообразователь — древесные опилки

вышение проницаемой пористости при содержании в шихте 1К для синтеза добавки глинозема. Проницаемая пористость образца из шихты 1К, содержащего 0,5 % НПА, достигает 25,5 %. Таким образом, введение НПА в шихту для спекания упрочняет пористую керамику (рис. 6), но при этом закономерно несколько снижает пористость, в том числе ее проницаемую составляющую. В образцах из бокситосодержащего сырья (шихта 2К) проницаемая пористость не достигает 20 %.

Наиболее эффективной добавкой для повышения  $\sigma_{сж}$  керамики с введением боксита в шихту 2К для синтеза оказалась добавка 0,5 мас. % НПА, однако проницаемая пористость в данном случае значительно снижается (до 18 %). Лучшей проницаемой пористостью обладают образцы с добавкой 1,0 и 1,5 % НПА. Это может быть объяснено фазовой трансформацией оксида алюминия, образующегося при окислении металла, не вошедшего в структуру кордиерита, с уменьшением удельного объема и образованием дополнительных пор. Исследование характера пористости спеченных материалов показало, что объем пор от 3 до 20 мкм по отношению к общему объему порового пространства у образцов с порообразователем в виде древесных опилок составляет 52–54 %, с карбамидом 60–63 %. Более мелкие поры (0,7–5,0 мкм) в образце с введением древесных опилок составляют 13–15 %, с введением карбамида — до 40 %.

Очень узкое распределение пор по размерам фиксируется в образце с введением карбамида в шихту (рис. 7, а) по сравнению с образцом с порообразователем в виде древесных опилок (рис. 7, б). Доминирующий максимум на гистограмме распределения пор (см. рис. 7, а) лежит

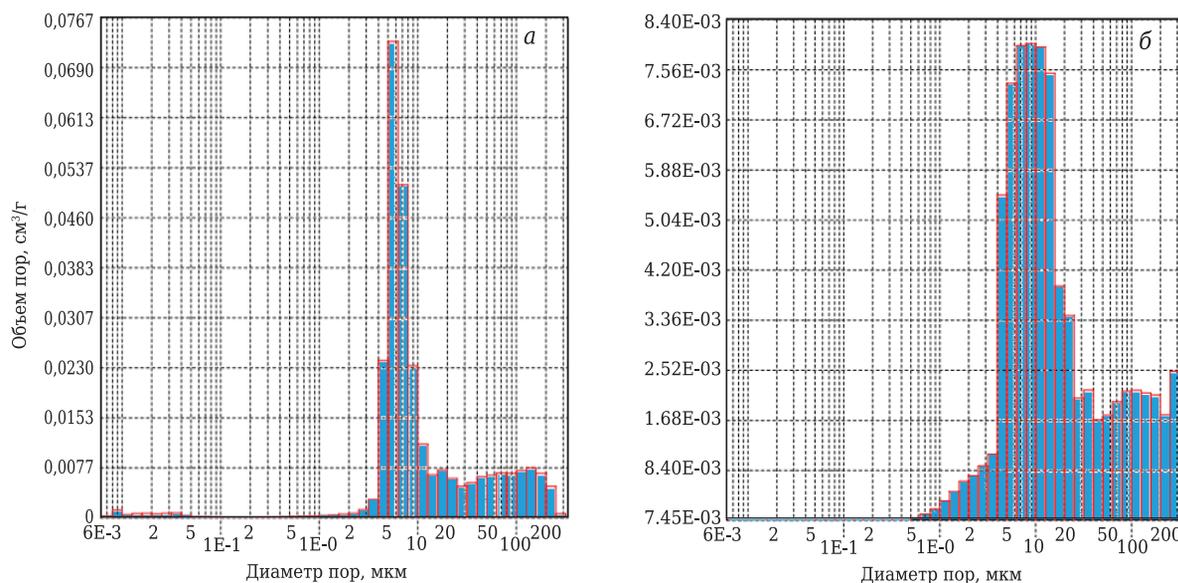


Рис. 7. Распределение пор по размерам в образцах пористой кордиеритовой керамики с порообразователем в виде 20 мас. % карбамида с игольчатыми кристаллами (а) и 2 мас. % древесных опилок (б);  $T_{сп} = 1270\text{ }^{\circ}\text{C}$

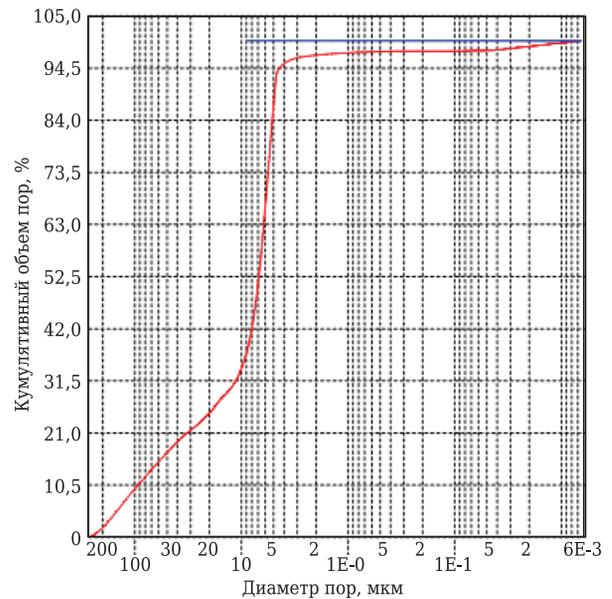
в диапазоне от 1 до 15 мкм и имеет вершину при 5–6 мкм. В объеме порового пространства этого образца фиксируются также поры размерами  $10^{-3}$ – $10^{-2}$  мкм, т. е. поры наноразмера (рис. 8). Видимо, благодаря наличию пор микро- и наноразмера образец с карбамидом в исходной смеси обладает повышенной проницаемой пористостью (до 40 %). В целом можно отметить, что образцы с порообразователем в виде карбамида отличаются более узким распределением пор по размерам, бóльшим содержанием мезо- и микропор и присутствием пор нанодиапазона. Это можно объяснить достаточно легким делением (расщеплением) игольчатых кристаллов на более узкие фрагменты.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что перспективным для формирования пор необходимого размера является порообразователь в виде как фракционированных древесных опилок, так и перекристаллизованного игольчатого карбамида. Применение разного вида порообразователей отражается на уровне прочности пористой кордиеритовой керамики: образцы с древесными опилками существенно менее прочны, чем с карбамидом. Причина этого, на наш взгляд, состоит в том, что на стадии формования упругие древесные опилки производят многочисленные дефекты в заготовке, в то время как заготовки с карбамидом, сформованные из органо-минерального гранулята на парафиновой основе, практически бездефектны и отличаются более высокой прочностью. Эффект упрочнения пористой керамики может быть достигнут также введением небольшого количества нанопорошка алюминия. При этом добавка в количестве до 2,0 мас. % существенно не влияет на пористость образцов, но имеет упрочняющее действие.

### Библиографический список

1. **Avvakumov, E. G.** Role of acid-base interactions in synthesis of cordierite from talc and sillimanite group minerals / E. G. Avvakumov, G. G. Lepezin, A. A. Gusev, O. B. Vinokourova // Science of Sintering. — 2013. — Vol. 45. — P. 273–279.
2. **Stoyanova, D. D.** Cordierite-like catalyst supports based on clay materials / D. D. Stoyanova, D. Ch. Vladov, N. A. Kasabova, D. R. Mekhandzhiev // Kinet. Catal. — 2005. — Vol. 46, № 4. — P. 609–612.
3. **Benhammou, A.** Tanouti. Influence of sintering temperature on the microstructural and mechanical properties of cordierite synthesized from andalusite and talc / A. Benhammou, Y. El Hafiane, A. Abourriche [et al.] // Mater. Lett. — 2016. — Vol. 172. — P. 198–201.
4. **Хабас, Т. А.** Низкотемпературный синтез кордиеритовой фазы в керамических массах из природного сырья / Т. А. Хабас, В. И. Верецагин, Т. В. Вакалова [и др.] // Новые огнеупоры. — 2002. — № 4. — С. 41–48.



**Рис. 8.** Интегральный объем пор в образце керамики из 80 мас. % синтезированного с глиноземом кордиерита (шихта 1К) и 20 мас. % кристаллического карбамида;  $T_{сн} = 1270$  °С

Применение обоих видов порообразователей с частицами удлиненной игольчатой формы обеспечивает образование воспроизводимой поровой структуры. Кроме того, при применении карбамида имеется возможность получения узкого распределения пор по размерам. И в том, и в другом случае есть свои сложности, обусловленные влиянием процесса спекания основного материала (кордиеритовой матрицы) и необходимостью контролируемой подготовки порообразователя (карбамида). Для получения прочной высокопористой кордиеритовой керамики целесообразен более трудоемкий, но эффективный метод с использованием парафинового органо-минерального гранулята с перекристаллизованным карбамидом.

5. **Khabas, T. A.** Low-temperature synthesis of the cordierite phase in ceramic mixtures of natural raw materials / T. A. Khabas, V. I. Vereshchagin, T. V. Vakalova [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2003. — Vol. 44, № 3. — P. 181–185.
6. **Al-Harbi, Omar A.** Fabrication and characterization of single phase cordierite honeycomb monolith with porous wall from natural raw materials as catalyst support / Omar A. Al-Harbi, Cem Özgür, M. M. Khan // Ceram. Int. — 2015. — Vol. 41. — P. 3526–3532.
7. **Bing Zhang.** Preparation low dielectric constant material of cordierite with polyacrylamide gel method / Bing Zhang, Chuanbao Cao, Hesun Zhu, Gguobao Li // J. Mater. Sci. — 2005. — Vol. 40. — P. 1781–1783.
8. **Ye Li.** Properties of highly porous cordierite ceramic obtained by direct foaming and gelcasting method / Ye Li, Wei Cao, Lunlun Gong [et al.] // Ceram. Silik. — 2016. — Vol. 60, № 2. — P. 91–98.

8. **Вакалова, Т. В.** Теплоизоляционные керамические материалы с нанопористой структурой, изготовленные с использованием золосодержащих отходов ТЭЦ / Т. В. Вакалова, Т. А. Хабас, И. Б. Ревва, И. А. Павлова // Новые огнеупоры. — 2014. — № 12. — С. 6–11.

**Vakalova, T. V.** Heat-insulating ceramics which have a nanoporous structure and are made with the use of ash-bearing wastes from power plants / T. V. Vakalova, T. A. Khabas, I. B. Revva, I. A. Pavlova // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 55, № 6. — P. 505–510.

9. **Thomaidis, E.** Synthesis of cordieritic materials using raw kaolin, bauxite, serpentinite/olivinite and magnesite / E. Thomaidis, G. Kostakis // Ceram. Int. — 2015. — Vol. 41. — P. 9701–9707.

10. **Jianer Zhou.** Utilization of sepiolite in the synthesis of porous cordierite ceramics / Jianer Zhou, Yingchao Dong, Stuart Hampshire, Guangyao Meng // Applied Clay Science. — 2011. — Vol. 52. — P. 328–332.

11. **Gass, Sebastián E.** High temperature mechanical behavior of porous cordierite-based ceramic materials evaluated using 3-point bending / Sebastián E. Gass, María Laura Sandoval, Mariano H. Taloua [et al.] // Proc. Mater. Sci. — 2015. — Vol. 9. — P. 254–261.

12. **Ayala-Landeros, J. G.** Influence of corn flour as pore forming agent on porous ceramic material based mullite: morphology and mechanical properties / J. G. Ayala-Landeros, V. Saucedo-Rivalcoba, S. Bribiesca-Vasquez [et al.] // Science of Sintering. — 2016. — Vol. 48. — P. 29–39.

13. **Gregorova, Eva.** Porous ceramics prepared using poppy seed as a pore-forming agent / Eva Gregorova, Willi Pabst // Ceram. Int. — 2007. — Vol. 33. — P. 1385–1388.

14. **Li, Ye.** Effect of starch on sintering behavior for fabricating porous cordierite ceramic / Ye Li, Cao Wei, Gong Lunlun [et al.] // High Temp. Mater. Processes. — 2016. — Vol. 35, № 9. — P. 955–961.

15. **Benhammou, A.** Effects of oil shale addition and sintering cycle on the microstructure and mechanical properties of porous cordierite-ceramic / A. Benhammou, Y. El Hafiane, A. Abourriche [et al.] // Ceram. Int. — 2014. — Vol. 40. — P. 8937–8944.

16. **Jing, Liua.** Feasible recycling of industrial waste coal fly ash for preparation of anorthite-cordierite based porous ceramic membrane supports with addition of dolomite / Jing Liua, Yingchao Donga, Xinfu Dongc [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2016. — Vol. 36. — P. 1059–1071.

17. **Chuanbei, Liu.** Fabrication and characterization of porous cordierite ceramics prepared from ferrochromium slag / Liu Chuanbei, Liu Laibao, Tana Kefeng [et al.] // Ceram. Int. — 2016. — Vol. 42, № 1. Part A. — P. 734–742.

18. **Cheraitia, A.** Synthesis and characterization of microporous silica-alumina membranes / A. Cheraitia, A. Ayril, A. Julbe [et al.] // Journal of Porous Materials. — 2010. — Vol. 17, № 3. — P. 259–263.

19. **Qian, L.** Controlled freezing and freeze drying: a versatile route for porous and micro/nano-structured materials / L. Qian, H. F. Zhang // J. Chem. Technol. Biotechnol. — 2011. — Vol. 86, № 2. — P. 172–184.

20. **Vijayan, S.** Dispersion and setting of powder suspensions in concentrated aqueous urea solutions for the preparation of porous alumina ceramics with aligned pores / S. Vijayan, R. Narasimman, K. Prabhakaran // J. Am. Ceram. Soc. — 2013. — Vol. 96, № 9. — P. 2779–2784.

21. **Камышная, К. С.** Исследование процесса получения пор заданной конфигурации в керамике из диоксида циркония за счет направленной кристаллизации карбамида / К. С. Камышная, Т. А. Хабас // Новые огнеупоры. — 2016. — № 9. — С. 33–38.

**Kamyshnaya, K. S.** Study of preparation of prescribed pore configuration in zirconium dioxide ceramic due to carbamide directional solidification / K. S. Kamyshnaya, T. A. Khabas // Refractories and Industrial Ceramics. — 2017. — Vol. 57, № 5. — P. 490–495.

22. **Macchetta, A.** Fabrication of HA/TCP scaffolds with a graded and porous structure using a camphene-based freeze-casting method / A. Macchetta, I. G. Turner, C. R. Bowen // Acta Biomaterialia. — 2009. — № 5. — P. 1319–1327. ■

Получено 29.01.18

© Т. А. Хабас, Т. В. Вакалова, К. С. Камышная,  
Е. В. Дьяконова, А. И. Черепанова,  
А. А. Бирюкова, 2018 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

## 19-й ВСЕМИРНЫЙ КОНГРЕСС ПО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЮ

**19TH WORLD CONGRESS ON MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING**

11–13 июня 2018 г. г. Барселона, Испания

Theme: Science and Technology of Materials from Nano to Macro level

<https://materialsscience.conferenceseries.com/europe/>

Д. т. н. В. Н. Соков (✉)

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

УДК 666.762.11-492.3-127

# ВЫСОКОПОРИСТЫЙ ГРАНУЛИРОВАННЫЙ КОРУНДОВЫЙ ЗАПОЛНИТЕЛЬ ИЗ ГЛИНОЗЕМОПЕНОПОЛИСТИРОЛЬНЫХ МАСС. Часть 7. Изучение возможности получения полых корундовых гранул\*

Фракционный состав корундовых гранул определяется в основном гранулометрией пенополистирольных ядер, влажностью смеси и параметрами грануляции. Применение высоких динамических уплотняющих нагрузок отрицательно сказывается на качестве продукции. Установлены частота вращения тарели, угол ее наклона и продолжительность грануляции. Разработан порядок получения полых гранул на основе технического глинозема.

**Ключевые слова:** полые корундовые гранулы, пенополистирольные ядра, агрегация, формовочная влажность, динамическая уплотняющая нагрузка.

Первая стадия изготовления сырцовых полых гранул предусматривает формирование гранулированных ядер из зерен пенополистирола. При этом первоочередной задачей является получение ядер, не разрушающихся в процессе их минерализации огнеупорным компонентом. Предварительно было выявлено, что получение полых сфер из смесей на основе электрокорунда затруднено ввиду значительной крупности его зерен и недостаточности адсорбционных сил для его удержания на поверхности пенополистирольных ядер. Поэтому в данном разделе статьи рассмотрены методы получения полых гранул на основе молотого технического глинозема.

Предварительная обработка выгорающей добавки в смесительном агрегате раствором ПАВ способствует равномерному смачиванию поверхности ее зерен и агрегации их в центры окомкования. При этом адсорбционная способность жидкости, смачивающей поверхность зерен пенополистирола, будет зависеть от количественного содержания в ней добавки с.с.б. В

этой связи в работе изучали влияние плотности раствора с.с.б. на гранулометрический состав и прочность пенополистирольных ядер. Результаты исследований приведены в табл. 1. Анализ полученных результатов показал, что наиболее благоприятное соотношение фракций 5–10 и 10–20 мм при достаточной прочности ядер получается при плотности с.с.б., равной 1100 кг/м<sup>3</sup>, что и предопределило ее выбор для дальнейших исследований.

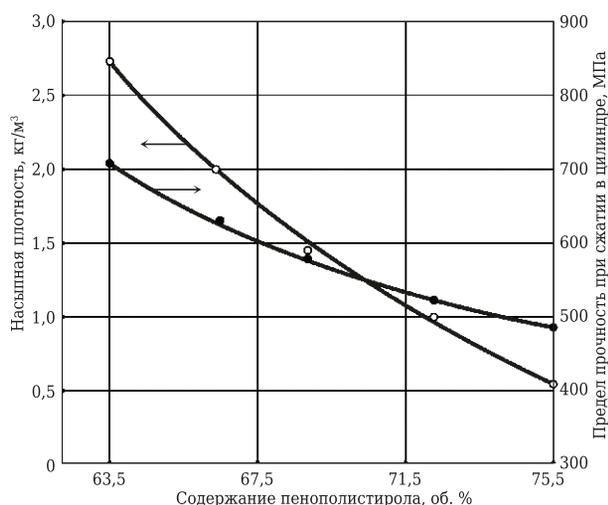
На показатели физико-технических свойств полых корундовых гранул наиболее существенно влияет соотношение технического глинозема и пенополистирола. При этом наибольший интерес представлял подбор такого соотношения компонентов, которое обеспечивало бы получение гранул с минимальной насыпной плотностью при достаточных прочностных характеристиках. Была проведена серия экспериментов по подбору составов исходных смесей для получения полых гранул (рис. 1). Оптимальные составы смесей, полученные в результате анализа опытных данных, приведены в табл. 2. Следует отметить, что увеличение содержания пенополистирола сверх 77–80 об. % нежелательно

\*1 Продолжение. Части 1 и 2 статьи опубликованы в журнале «Новые огнеупоры» № 7 за 2017 г., часть 3 — в № 9 за 2017 г., часть 4 — в № 11 за 2017 г., часть 5 — в № 1 за 2018 г., часть 6 — в № 3 за 2018 г.

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

Таблица 1. Влияние плотности с.с.б. на гранулометрический состав пенополистирольных ядер

Плотность с.с.б., кг/м <sup>3</sup>	Выход фракций, мас. %, размерами, мм			
	<5	5–10	10–20	20–40
1050	40,0	45,0	14,0	1,0
1075	21,0	50,0	26,0	3,0
1100	8,0	49,0	36,0	7,0
1150	1,0	22,0	38,0	39,0



**Рис. 1.** Влияние содержания пенополистирола на предел прочности при сжатии и насыпную плотность полых корундовых гранул на основе технического глинозема. Температура обжига 1550 °С

вследствие трудности получения качественных гранул из-за нехватки глинозема для создания равномерной сплошной обмазки пенополистирольных ядер.

Фракционный состав получаемого материала определяется в основном гранулометрией пенополистирольных ядер и зависит от влажности формовочной смеси и параметров грануляции. Влияние степени увлажнения выгорающей добавки на гранулометрический состав и прочность пенополистирольной подложки изучали при следующих параметрах грануляции: угол наклона тарелки 45°, частота ее вращения 18 об/мин, продолжительность окатывания 8,0 мин. Исследования показали (табл. 3), что абсолютная влажность пенополистирола должна находиться в пределах 44,0–46,0 %, поскольку при такой влажности получают наиболее прочные и однородные гранулы. Влияние общей формовочной влажности на прочностные характеристики

**Таблица 2. Составы смесей для получения полых корундовых гранул**

Компонент	Содержание, об. %, компонента для получения гранул с насыпной плотностью, кг/м³		
	400 (состав 1)	600 (состав 2)	800 (состав 3)
Молотый технический глинозем	24,5–24,0	31,0–30,5	36,0–35,5
Пенополистирол	75,5–76,0	69,0–69,5	64,0–64,5

**Таблица 3. Влияние абсолютной влажности пенополистирола на гранулометрию пенополистирольных ядер**

Влажность пенополистирола, %	Выход фракции, мас. %, размерами, мм			
	<5	5–10	10–20	20–40
40,0	12,0	55,0	28,0	5,0
45,0	5,0	50,0	38,0	7,0
50,0	1,0	36,0	47,0	16,0

сырцовых гранул с разной насыпной плотностью указано в табл. 4.

Выявлено, что наиболее высокая прочность гранул с насыпной плотностью 400, 600 и 800 кг/м³ получается при формовочной влажности соответственно 62,0, 50,0 и 42,0 %, которая была использована в дальнейших исследованиях.

Предварительными опытами, направленными на выявление рациональных условий формирования полых гранул, было установлено, что применение высоких динамических уплотняющих нагрузок отрицательно сказывается на качестве готового продукта. Увеличение угла наклона до 50° и частоты вращения тарелки до 24 об/мин приводит к образованию до 50–80 % брака и частичному удалению материала из гранулятора. Вместе с тем невысокие уплотняющие нагрузки, особенно на стадии приготовления гранулированных пенополистирольных ядер, имеющих сравнительно небольшую массу, также нежелательны, поскольку, во-первых, затрудняется получение самих ядер, а во-вторых, резко ухудшаются прочностные характеристики сырцовых гранул. Установлено, что наиболее эффективным параметром регулирования физико-технических свойств гранул, таких как прочность, гранулометрический состав и др., является продолжительность грануляции. При изучении влияния продолжительности грануляции формовочных смесей на физико-технические свойства сфер использовали составы, приведенные в табл. 2. Полученные результаты указаны в табл. 5 и 6.

**Таблица 4. Влияние формовочной влажности на прочность гранул**

Насыпная плотность, г/см³	Формовочная влажность, %	Предел прочности единичных гранул при сжатии, Н
400	59,0	0,6
	62,0	1,1
	65,0	0,8
600	47,0	1,5
	50,0	1,9
	53,0	1,7
800	39,0	2,8
	42,0	3,1
	45,0	3,0

**Таблица 5. Зависимость гранулометрического состава пенополистирольных ядер от продолжительности грануляции увлажненного пенополистирола**

Продолжительность грануляции, мин	Содержание, %, фракции, мм			
	<5	5–10	10–20	20–40
3,0	40,0	39,0	18,0	3,0
5,0	21,0	50,0	26,0	3,0
7,0	6,5	58,0	28,0	7,5
10,0	1,0	21,0	43,0	35,0

Таблица 6. Изменения предела прочности при сжатии  $\sigma_{сж}$  и насыпной плотности  $m_n$  гранул различного состава при разной общей продолжительности грануляции сырьевых смесей

Общая продолжительность грануляции, мин	Состав 1		Состав 2		Состав 3	
	$\sigma_{сж}$ , МПа	$m_n$ , кг/м <sup>3</sup>	$\sigma_{сж}$ , МПа	$m_n$ , кг/м <sup>3</sup>	$\sigma_{сж}$ , МПа	$m_n$ , кг/м <sup>3</sup>
10,0	0,7	390	1,0	540	1,4	760
12,0	1,0	430	1,3	585	1,7	820
15,0	1,1	440	1,5	595	1,9	835
18,0	1,2	445	1,6	610	2,0	845
21,0	1,2	450	1,6	615	2,0	860

Как видно из табл. 5, увеличение продолжительности грануляции ведет к укрупнению пенополистирольных ядер, причем наиболее благоприятное соотношение фракций 5–10 и 10–20 мм наблюдается при продолжительности грануляции 7,0 мин. Общая продолжительность грануляции, как следует из табл. 6, должна составлять при получении материала насыпной плотностью 400, 600 и 800 кг/м<sup>3</sup> соответственно 12, 15 и 18 мин. Дальнейшее увеличение продолжительности грануляции для каждого состава не сказывается заметным образом на прочностных характеристиках гранул.

В результате проведенных исследований был установлен следующий порядок получения полых гранул на основе технического глинозема. В лопастной смесителе принудительного действия загружали отдозированный по объему пенополистирол и при непрерывном перемешивании к нему добавляли раствор с.с.б. плотностью 1100 кг/м<sup>3</sup> в количестве 0,85, 0,78 и 0,72 от расчетного для получения гранул с насыпной плотностью 400, 600 и 800 кг/м<sup>3</sup> соответственно. Длительность перемешивания 3–5 мин. Увлажненный пенополистирол засыпали в гранулятор, в котором при угле наклона тарели 45° и частоте ее вращения 18 об/мин в течение 7,0 мин происходило формирование пенополистирольных ядер. В течение последующего времени попеременно увлажняли ядра оставшимся количеством с.с.б. и накатыва-

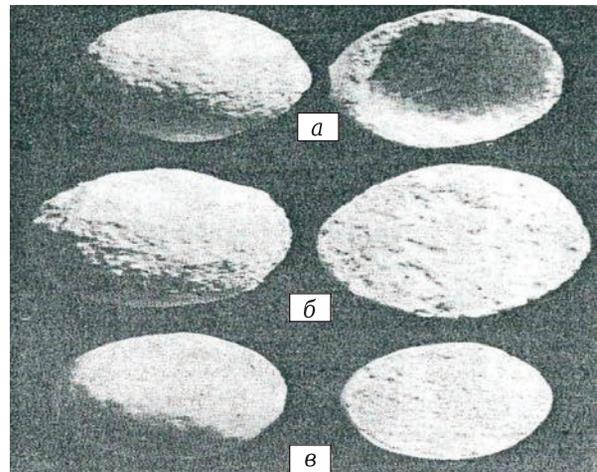


Рис. 2. Сферические корундовые гранулы: а — полые; б — пористые; в — керамзитовые

ли на их поверхность огнеупорный компонент. Далее следовала термообработка гранул. Полученные гранулы (рис. 2) характеризовались следующими показателями: гранулометрический состав 5–40 мм, насыпная плотность 400–800 кг/м<sup>3</sup>, предел прочности при сжатии в цилиндре 1,2–2,1 МПа, термостойкость (1300 °С - воздух) 5–9 теплосмен. ■

Получено 02.03.17  
© В. Н. Соков, 2018 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

**25-й МЕЖДУНАРОДНЫЙ СИМПОЗИУМ ПО МЕТАСТАБИЛЬНЫМ, АМОРФНЫМ И НАНОСТРУКТУРНЫМ МАТЕРИАЛАМ**

2–6 июля 2018 г. г. Рим, Италия

ISMANAM  
Roma 2-6 July 2018  
25<sup>th</sup> INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON METASTABLE, AMORPHOUS AND NANOSTRUCTURED MATERIALS  
<http://ismanam2018.ism.cnr.it/>

УДК 666.762.8:621.357.1

## ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕГРАФИТОВЫХ ФУТЕРОВОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ В АЛЮМИНИЕВОМ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРЕ

Изучен процесс проникновения натрия в предварительно модифицированные литием образцы углеграфитовых материалов (УГМ). Рассчитаны коэффициенты диффузии натрия после обработки УГМ парами лития и определены значения энергии активации процессов диффузии в различных условиях. Полученные кинетические зависимости позволили определить механизм диффузии натрия в модифицированные УГМ. Доказана эффективность их предварительной обработки парами лития, которая позволяет предотвратить разрушение поверхностных слоев катодной футеровки алюминиевого электролизера и повысить срок его эксплуатации. Проведенные тестовые испытания образцов УГМ создают предпосылки для разработки технологии защиты поверхности подины от проникновения натрия в процессе электролиза в криолит-глиноземном расплаве.

**Ключевые слова:** углеграфитовые материалы (УГМ), алюминиевый электролизер, криолит-глиноземный расплав (КГР), интеркаляция лития, катодное устройство, коэффициент диффузии, энергия активации.

### ВВЕДЕНИЕ

Одним из основных показателей работы современных алюминиевых электролизеров является срок службы катодного устройства — основного узла алюминиевого электролизера. Повышение стойкости катодного устройства определяется способностью углеграфитовой подины, а также боковой карбидкремниевой футеровки сохранять максимально свои свойства в течение заданного периода времени (проектных показателей >2000 сут).

Промышленный способ получения алюминия электролизом криолит-глиноземных расплавов (КГР) имеет существенный недостаток — низкий срок службы электролизеров. Одной из главных причин снижения срока эксплуатации катодного устройства алюминиевого электролизера является разрушение его углеродной части вследствие внедрения натрия в кристаллическую решетку углеграфитового материала (УГМ), которое приводит к разрастанию внутренних напряжений, набуханию, разрыхлению и образованию разрывов с микротрещинами, что улучшает условия для последующей адсорбции электролита [1–4].

Существуют запатентованные технические решения [5, 6], направленные на повышение стойкости углеграфитовой футеровки и ее защиту от диффузии натрия при применении различных покрытий, смачивающихся расплавом алюминия, на основе высокотемпературных добавок диборида титана и оксида алюминия. Разрабатываются неугольные инертные катодные материалы, применение которых позволит существенно снизить затраты и повысить срок службы футеровки [7, 8]. Однако несмотря на все достоинства этих решений, они не нашли широкого применения в промышленности ввиду дороговизны, подверженности абразивному износу и трудностям внедрения в действующее производство алюминия.

Ранее проводились исследования, доказывающие значительное снижение деформации катодных блоков за счет интеркаляции лития. Еще в 1955 г. в трудах ВАМИ «Повышение стойкости катодных блоков алюминиевых электролизеров» [9] М. Б. Рапопорт подробно исследовал процесс интеркаляции и сделал выводы относительно того, что атомы лития могут беспрепятственно и без негативных последствий внедряться в межслоевые структурные пространства кристаллической решетки УГМ с образованием ламеллярных соединений  $Li_xC_y$ . В 1967 г. в наиболее известной работе [4] М. Б. Рапопорта представлены результаты исследования, которые показали, что при электролизе в



В. Ю. Бажин  
E-mail: bazhin-alfoil@mail.ru

литиевом криолите и при полном отсутствии в расплаве натрия может протекать реакция образования межслойного продукта внедрения и взаимодействия углерода с литием с существенным снижением деформации УГМ в 9–10 раз по сравнению с деформацией УГМ, выдержанных в обычном натриевом криолите. Однако в данных работах не был проведен структурный анализ полученных образцов до обработки и после воздействия КГР.

Независимо от этих исследований Д. С. Ньюман, Х. Джастнес и Х. Ойя [10] в 1986 г. установили, что скорость проникновения натрия в не пропитанный литием катодный материал на несколько порядков выше, чем в предварительно пропитанный. Авторы предположили, что атомы лития при интеркаляции занимают практически все участки, останавливая проникновение натрия из КГР и процесс взаимодействия натрия с углеродом. Было определено, что предотвращаются локальные расширения в футеровке и сокращается уровень пропитки фтористыми солями [10], однако не были указаны кинетические условия проникновения атомов лития в поверхностные слои УГМ.

В фундаментальной работе М. Сорлье и Х. Ойя [3] указывается также на положительное влияние добавок солей лития LiF как на свойства самого электролита (КГР), так и на стойкость углеграфитовой подины алюминиевого электролизера. Согласно их исследованиям, по сравнению с другими добавками щелочных металлов литий с его наименьшим радиусом атома способен занимать вакантные позиции между слоями углерода и графита, не нарушая общей структуры катодного блока, тогда как натрий вызывает гораздо больше разрушений, как и калий, который по объему разрушений в целом превышает воздействие натрия на футеровку, разрывая при этом слоистую структуру графитированной части. В наиболее актуальной работе [11] по исследованию влияния литиевых добавок в КГР показано положительное влияние добавок лития в КГР на свойства углеграфитовой подовой футеровки. Установлено активное влияние лития на изменение физических и эксплуатационных свойств футеровки в результате процесса интеркаляции. Улучшение свойств углеграфитовой футеровки электролизера подтверждено серией экспериментальных работ, проведенных с литиевыми электролитами.

Следует отметить, что несмотря на доказательство положительного влияния лития на стойкость углеграфитовой футеровки, данные технические решения не нашли своего развития для разработки технологии защиты поверхности угольной подины, позволяющей увеличить срок службы алюминиевого электролизера. В настоящее время добавки лития применяются исключительно для модифицирования электро-

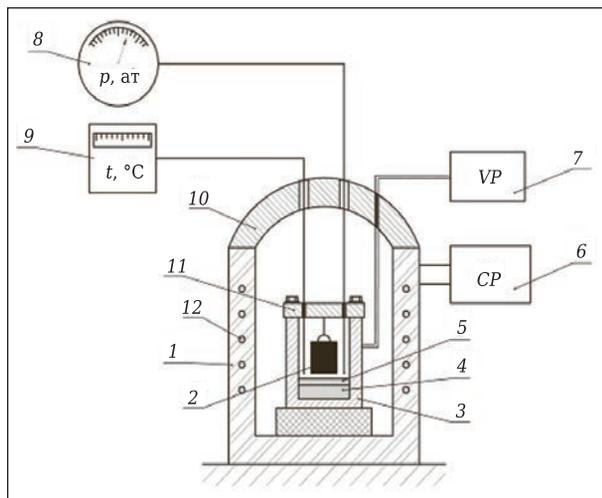
лита с целью увеличения выхода по току. Применение литиевых электролитов экономически выгодно в электролизных ваннах старого типа, если ставится задача повышения их производительности. На современных электролизерах высокие показатели достигаются и без применения литийсодержащих электролитов [12], поэтому многие производители алюминия отказались от использования лития. Таким образом, в сложившихся условиях эффект от внедрения лития необходимо рассматривать в качестве наиболее предпочтительного решения для улучшения эксплуатационных и физических характеристик катодных блоков, основанного на создании барьерного антидиффузионного слоя за счет атомов лития, интеркалированных в поверхностные слои катодных блоков.

Несмотря на изученность вопросов, связанных с внедрением натрия и лития в углеграфитовую футеровку [3, 12–14], в настоящее время не существует целенаправленных технических и технологических решений для использования лития и его добавок как модифицирующей добавки для изменения структурных характеристик поверхностных слоев УГМ и, соответственно, для повышения срока службы футеровки алюминиевого электролизера выше проектных значений. Для реализации цели в настоящей работе предлагается использовать предварительную обработку поверхности УГМ парами лития, поэтому научно-практический интерес работы заключается в изучении процесса проникновения натрия в поверхность УГМ, предварительно обработанную парами лития.

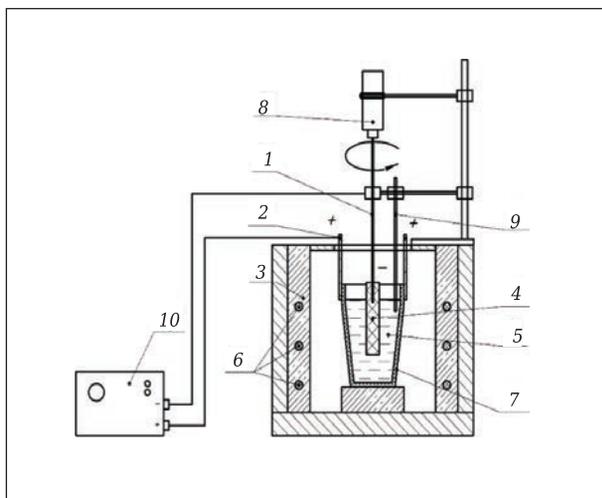
Исследования, представленные в данной работе, опираются на выводы и результаты, полученные в ранее опубликованной работе [14], которые можно рассматривать в качестве продолжения изучения использования литиевых добавок для улучшения характеристик УГМ.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования процесса проникновения натрия в УГМ, а также влияния обработки парами лития поверхности на этот процесс являлся образец стандартного углеграфитового катодного блока ГК «Энергопром». Для обработки парами лития поверхности углеграфитового образца использовали шахтную печь 1, входящую в комплекс экспериментальной установки (рис. 1). Цилиндрические образцы 2 диаметром 40 мм, изготовленные из промышленных углеграфитовых катодных блоков, размещали в подвешенном состоянии в герметичном стальном стакане 3. Температуру контролировали с помощью запрессованной в крышку стакана 11 термопары 9. Расчетное давление паров лития устанавливали регулированием заслонки. В качестве исходного ли-



**Рис. 1.** Схема лабораторной установки: 1 — шахтная электропечь сопротивления СШОЛ-35/11; 2 — углеродный образец; 3 — стальной стакан; 4 — карбонат лития; 5 — кремний; 6 — контрольная панель; 7 — вакуумный насос; 8 — вакуумметр; 9 — платиноплатиновая термопара; 10 — герметичная крышка; 11 — герметичная крышка стального стакана; 12 — нихромовая обмотка



**Рис. 2.** Лабораторная электролитическая ячейка: 1 — токоотвод в виде стального стержня; 2 — токоподвод; 3 — шахтная печь; 4 — углеродный образец; 5 — электролит; 6 — нагревательные элементы; 7 — графитовый тигель; 8 — электрическая мешалка; 9 — термопара ХА; 10 — источник постоянного тока

тийсодержащего сырья использовали карбонат лития. Известно [15], что при нагреве в шахтной печи  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  до  $750\text{ }^\circ\text{C}$  происходит образование оксида лития, который частично возгоняется выше  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  по реакции, соответствующей термодинамическим расчетам:



Для получения паров лития образовавшийся оксид лития восстанавливали мелкодисперсным кристаллическим кремнием:



Данное решение использовали в некоторых работах, и оно является более рентабельным и экономически целесообразным [11, 14]. Далее на дно стакана равномерно насыпали слой карбоната лития, поверх которого равномерно укладывали слой мелкодисперсного кристаллического кремния. При последующем нагревании выше  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  в печи происходило образование диоксида кремния и лития, пары которого постепенно поднимались к поверхности образца, насыщая ее до определенного значения. Для полного взаимодействия и покрытия поверхности образца во время эксперимента стакан находился под избыточным давлением аргона ( $0,6\text{--}0,8\text{ Па}$ ). После окончания обработки парами лития из печи вынимали реакционный стакан и извлекали полученный цилиндрический образец. Наличие включений лития в порах и в структуре углеродного образца, а также глубину его проникновения в структуру определяли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Выявлено, что в течение определенного времени происходило вынужденное воздействие на поверхность графитовых структур УГМ ионами аргона. Результаты исследований внедрения лития в УГМ, представленные в ранее опубликованной работе [14], показали достаточно глубокое внедрение лития после 12-ч выдержки УГМ при обработке парами.

Для исследования процесса проникновения натрия в углеродный образец, а также влияния обработки парами лития поверхности использовали экспериментальную установку в виде электролитической ячейки с измененной полярностью электродов (рис. 2). В качестве катода 4 были использованы как стандартные углеродные образцы без обработки парами лития, так и исследуемые образцы, полученные ранее на экспериментальной установке. Анодом служил стандартный угольный тигель 7. Электролит заданного состава и жидкий алюминий заливали в угольный тигель. Для имитации процесса движения расплава в электролизере исследуемый образец соединяли с мешалкой 8 с возможностью регулирования частоты вращения. Температуру контролировали при помощи контактной термопары 9, закрепленной на штативе. Для исследования влияния температуры и времени контакта КГР с углеродным образцом процесс электролиза проводили при  $960, 980$  и  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  в течение  $6, 9$  и  $12\text{ ч}$  соответственно. После окончания опыта цилиндрический образец извлекали, очищали его поверхность от электролита и алюминия, а затем отправляли на изучение глубины внедрения натрия путем рассверливания образца диаметром  $40\text{ мм}$  за-

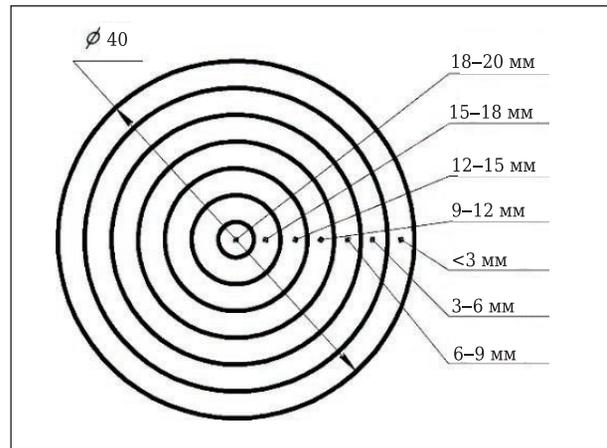
борными сверлами с шагом 6 мм (метод снятия слоев) по схеме, показанной на рис. 3.

Концентрацию внедренного натрия определяли титрованием щелочного раствора, полученного после кипячения углеграфитовой навески в дистиллированной воде, раствором серной кислоты с метилоранжевым индикатором. Результаты анализа представлены в табл. 1 и показаны на рис. 4.

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

Результаты анализа (см. табл. 1, рис. 4) показывают, что с ростом выдержки образцов в электролите и с повышением температуры расплава глубина проникновения натрия и его концентрация повышаются. Наблюдается также уменьшение концентрации натрия обработанных образцов в исследуемых температурных и временных интервалах. Это указывает на положительный эффект интеркаляции атомов лития, который сопровождается структурными изменениями поверхности образцов в течение заданного интервала времени. По характеру полученных зависимостей (см. рис. 4) можно сделать предположение об агрессивном воздействии натрия на стандартные углеграфитовые образцы. После обработки в КГР глубина внедрения натрия по 0,3–1,0 см у стандартных образцов (см. рис. 4, а–в) соответствует линейной зависимости, что подтверждается коэффициентом детерминации в диапазоне от 0,90 до 0,96; при этом в обработанных образцах натрий распределяется по глубине равномерно по экспоненте. Исследования пропитки натрием проводили для получения образцов сравнения и уровня пропитки при заданной степени их графитизации в исходном состоянии стандартного катодного блока.

Предположили [3, 4, 9], что проникновение натрия в УГМ носит диффузионный



**Рис. 3.** Схема снятия слоев с фиксированной глубиной внедрения

характер, подчиняющийся второму закону Фика

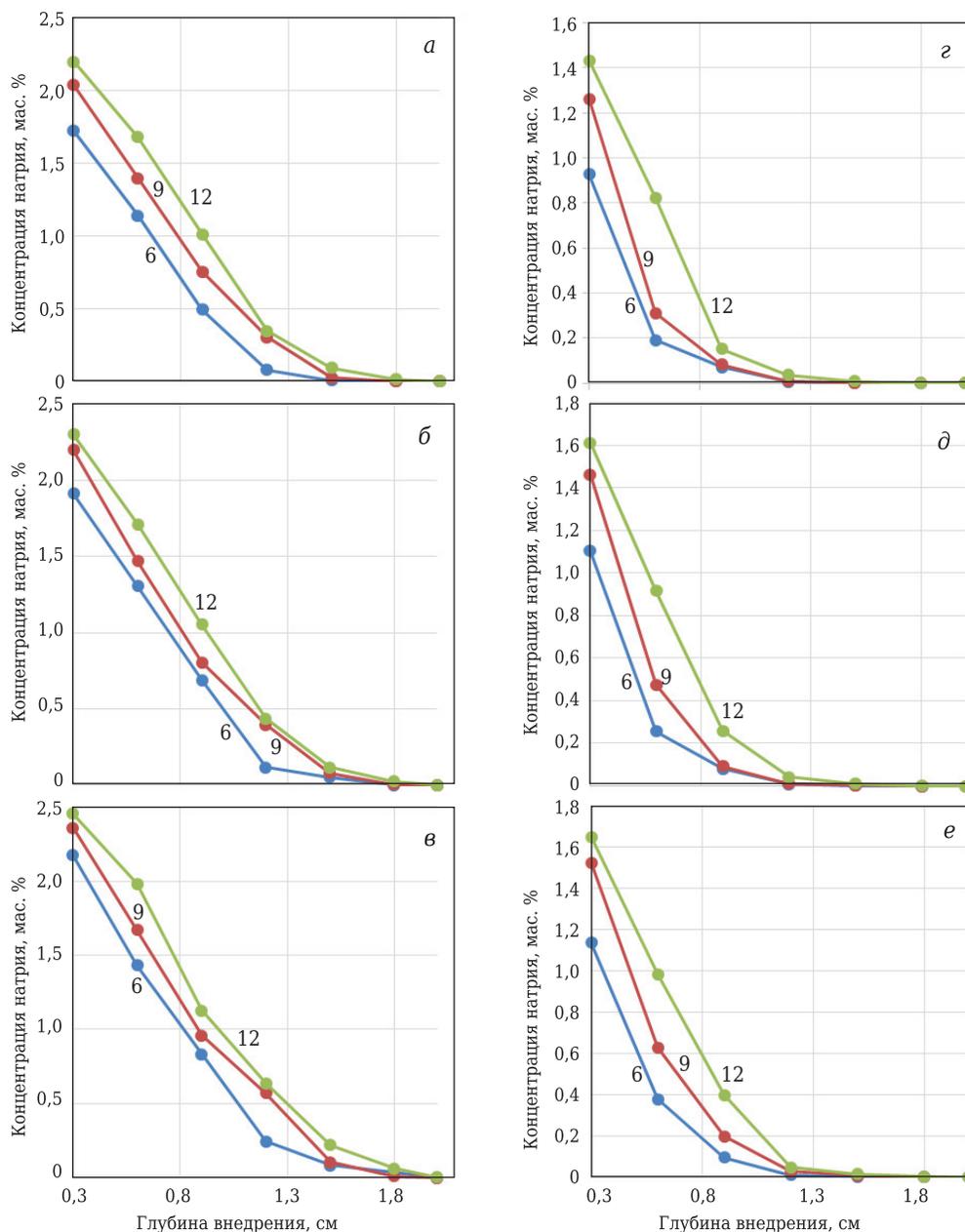
$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \tag{3}$$

где *C* — концентрация натрия, мас. %; *t* — выдержка образца в расплаве, с; *D* — коэффициент диффузии натрия, см<sup>2</sup>/с; *x* — глубина внедрения натрия, см.

В соответствии с этим предположением в качестве критерия для определения активности и скорости внедрения натрия в структуру углеграфитового образца был выбран коэффициент диффузии натрия *D*, который показывает кинетическую зависимость внедрения, т. е. какое количество натрия проходит через участок площади в единицу времени. Для определения *D* эффективно использовать уравнение второго закона Фика. При этом процесс внедрения натрия можно считать нестационарной диффузией в полуограниченное тело из постоянного источника питания при следующих граничных условиях: *C* = *C*<sub>0</sub> = const (*x* = 0, *t* > 0) и *C* = 0 (*x* > 0,

**Таблица 1. Распределение натрия по глубине углеграфитового образца, мас. %**

Глубина внедрения натрия, см	T = 960 °C с выдержкой, ч			T = 980 °C с выдержкой, ч			T = 1000 °C с выдержкой, ч		
	6	9	12	6	9	12	6	9	12
<i>Стандартный образец</i>									
0,3	1,723	2,034	2,197	1,912	2,199	2,301	2,174	2,357	2,453
0,6	1,138	1,395	1,677	1,307	1,47	1,712	1,433	1,67	1,98
0,9	0,495	0,753	1,012	0,689	0,804	1,054	0,832	0,959	1,128
1,2	0,078	0,304	0,348	0,117	0,396	0,437	0,245	0,57	0,636
1,5	0,009	0,027	0,094	0,053	0,078	0,116	0,086	0,105	0,22
1,8	0	0,001	0,014	0	0,003	0,023	0,04	0,012	0,065
2,0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,003
<i>Образец, обработанный парами лития</i>									
0,3	0,927	1,261	1,432	1,105	1,463	1,612	1,135	1,523	1,646
0,6	0,192	0,311	0,824	0,257	0,476	0,917	0,376	0,628	0,983
0,9	0,0716	0,0831	0,153	0,0818	0,0938	0,258	0,0957	0,1963	0,397
1,2	0,0071	0,0092	0,0376	0,0083	0,0116	0,0429	0,0094	0,0274	0,0461
1,5	0,0002	0,0014	0,0082	0,0009	0,0028	0,0105	0,0014	0,0082	0,0157
1,8	0	0	0	0	0	0,0003	0,0002	0,0009	0,0023
2,0	0	0	0	0	0	0	0	0	0



**Рис. 4.** Распределение натрия в углеграфитовом образце при  $T$  960 (а, г), 980 (б, д) и 1000 °С (в, е): а-в — стандартный образец; г-е — образец, обработанный литием; цифры на кривых — выдержка в расплаве, ч

$t = 0$ ). Тогда решение уравнения (3) при заданных граничных условиях имеет следующий вид:

$$C(x,t) = C_0 \cdot \left( 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right), \quad (4)$$

где  $C_0$  — поверхностная концентрация натрия, мас. %;  $\operatorname{erf}$  — функция ошибок Гаусса.

Решение функции ошибок Гаусса в данном уравнении примет вид

$$\operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-y^2} dy. \quad (5)$$

Зная значения исходных данных, представленных в табл. 1, и при согласовании решения

функции ошибок Гаусса были определены коэффициенты диффузии натрия во всех исследуемых точках при различных температуре и выдержке в КГР. Рассчитанные значения коэффициентов диффузии приведены в табл. 2.

Полученные в результате расчетов  $D$  при различных условиях эксперимента показывают, что при повышении температуры и выдержке их значения увеличиваются. Эти данные совпадают с результатами [16], в которых было доказано, что скорость внедрения натрия в УГМ медленно уменьшается с понижением температуры. При этом следует отметить, что процесс образования ламеллярных соединений натрия с

Таблица 2. Коэффициент диффузии натрия  $D$  в углеграфитовый образец при различных температурах расплава и выдержке

Температура расплава, °C	$D, 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ , в образце					
	стандартный при выдержке в расплаве, ч			пропитанный литием при выдержке в расплаве, ч		
	6	9	12	6	9	12
960	1,0972	1,3022	1,9963	0,4356	0,5586	1,1321
980	1,4690	1,6598	2,1213	0,5041	0,7799	1,3955
1000	1,8182	1,9980	2,3031	0,5534	1,0047	1,9780
Среднее значение $D_{\text{ср}}$	1,4653	1,75	2,0398	0,7088	0,8932	1,1787

углеродом  $\text{Na}_x\text{C}_y$  имеет динамический характер, который влияет гораздо значительнее, чем термодинамический.

Термодинамические расчеты доказывают, что поток частиц в химическом поле определяется не градиентом их концентрации, а изменением химического потенциала. В исследуемой системе атомы углерода образуют плотноупакованную и высокоупорядоченную кристаллическую решетку, поэтому это структурное состояние не способствует активной диффузии натрия. Несмотря на это, атомы натрия внедряются в междоузлия кристаллической решетки, образуя сильную разупорядоченную систему, что является фактором образования высокой диффузионной подвижности. Таким образом, в результате локальных сдвигов создаются условия для высоких диффузионных потоков, которые проникают через жесткий каркас подрешетки базисного вещества УГМ — графита.

Графические зависимости  $D$  от выдержки в расплаве показаны на рис. 5. Видно, что для стандартного образца в начальный момент времени 6 и 9 ч температура расплава является определяющим параметром для проникновения и диффузии натрия в слой. В условиях эксперимента получено, что при 960 °C для 6 ч  $D$  равен  $1,0972 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ , в то время как при 1000 °C он составляет  $1,8182 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ , т. е. почти вдвое больше. Это еще раз подтверждает, что скорость пропитки натрия в УГМ увеличивается с повышением температуры и зависит от степени графитизации УГМ.

Согласно [17] известно, что  $D$  в твердых телах существенно зависит от дефектов кристаллической решетки, возникших при нагреве, под действием напряжений, деформаций или других механических воздействиях. Увеличение числа дефектов главным образом приводит к росту числа вакансий, что облегчает перемещение атомов в твердом теле и повышает значение  $D$ . При дальнейшем увеличении выдержки стандартного образца в расплаве наблюдается стабилизация  $D$ . Так, после 12 ч выдержки в расплаве его значение варьируется в диапазоне от  $1,8182 \cdot 10^{-5}$  до  $2,3031 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ .

Обратная связь наблюдается у образцов, обработанных литием. В начальный момент времени при выдержке образцов в расплаве в течение 6 ч изменение температуры расплава почти

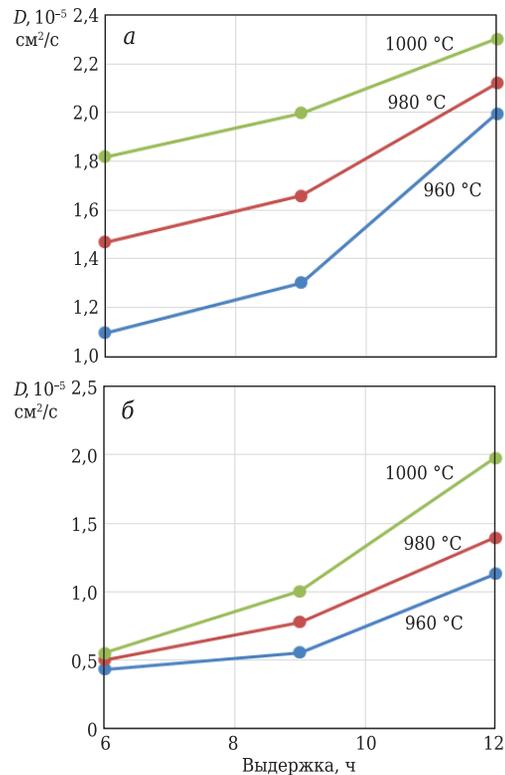


Рис. 5. Коэффициент диффузии стандартного образца (а) и обработанного литием (б) при выдержке в электролите при различных температурах

не влияет на изменения  $D$ , который варьируется от  $0,4356 \cdot 10^{-5}$  до  $0,5534 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ . При последующей выдержке 9 и 12 ч видно, что температура расплава более существенно влияет на активность и скорость внедрения натрия. Увеличение  $D$  с ростом длительности выдержки образцов в расплаве при различной температуре указывает на необратимость процесса внедрения натрия. Это объясняется тем, что образованный интеркалированный поверхностный слой толщиной 5–7 мм за счет предварительной обработки парами лития имеет наиболее эффективную активную защиту в начальный момент времени выдержки образца в электролите. С увеличением длительности контакта КГР с поверхностью обработанного образца происходит проскакивание отдельных атомов натрия, сопровождающееся формированием ламеллярных соединений. Это обусловлено присутствием внутри исходного образца микротрещин и пор, которые не подверглись воздействию обработки поверхности

парами лития. На прореагировавшем участке углеродистого образца видны (рис. 6) трещины и разрушения с включениями электролита, содержащего натрий, поэтому можно предположить, что для увеличения активности и степени внедрения атомов лития необходимо увеличить парциальное давление паров лития в реакционном стакане за счет повышения температуры в печи.

Существуют предпосылки [4], что ламеллярные соединения щелочных металлов с графитом распадаются при высоких температурах. Авторы публикации [13] выдерживали углеродные материалы в атмосфере парообразного натрия при разных температурах и доказали, что с повышением температуры уменьшается содержание натрия. С другой стороны, из этих результатов видно, что с повышением температуры содержание натрия в УГМ коэффициент диффузии повышается почти в 2 раза. Это объясняется тем, что небольшие по размеру атомы внедрения значительно отличаются от параметров решетки и размеров атомов элемента-растворителя, которые удерживаются в своих положениях и связях менее устойчиво, чем узловые атомы кристаллической решетки УГМ. Таким образом, под воздействием электрического тока и при выдержке в изучаемых температурных пределах в

системе протекают параллельно две обратимые реакции:



При повышении температуры равновесие реакции (6) сдвигается вправо, а реакции (7) — влево, т. е. повышение температуры увеличивает два противоречивых процесса. При высокой температуре равновесная активность металлического натрия по реакции (6) выше, чем его равновесная активность по реакции (7). Следовательно, реакция (7) будет сдвигаться вправо с образованием  $\text{NaC}_x$ . Таким образом, повышение температуры и выдержки углеродистых образцов в КГР увеличивает содержание натрия в графите. Несмотря на эти явления, которые происходят при контакте образцов катодных блоков с КГР, коэффициент диффузии натрия при взаимодействии расплава с обработанным углеродистым образцом снижается почти в 2–3 раза по сравнению со стандартным. Таким образом, в результате опытов доказан положительный эффект предварительной обработки поверхности углеродистых образцов парами лития.

Процессы проникновения натрия в кристаллическую решетку графита согласно работам [3, 4, 9] описываются законами диффузии по механизму внедрения, который заключается в массопереносе вещества межузельными атомами, размещающимися в пустотах кристаллической решетки исходного материала — графита. Размещение диффундирующих атомов лития по принципу внедрения и заполнения вакансий происходит в том случае, когда на их соотношение влияют такие факторы, как объемное сжатие диффундирующего атома, химическое взаимодействие с другими атомами, присутствующими в кристаллической решетке, наличие локальных дефектов в исходной кристаллической решетке. Все эти показатели определяют уровень энергетического воздействия, а именно энергии активации, которую нужно приложить к диффундирующему атому в данном объеме кристаллической решетки, чтобы он интеркалировал из исходного положения в последующее, связывая узлы. В связи с вышеизложенным для того, чтобы перейти к определению области протекания процесса, необходимо рассмотреть механизм протекания взаимодействия натрия с поверхностью углеродистого образца при заданных температурных и временных интервалах в расплаве. При помощи известной формулы были определены значения энергии активации для гетерогенных процессов в системе УГМ–КГР.

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (8)$$

где  $D_0$  — предэкспоненциальный множитель;  $E_a$  — энергия активации процесса, кДж/моль;  $R$  —

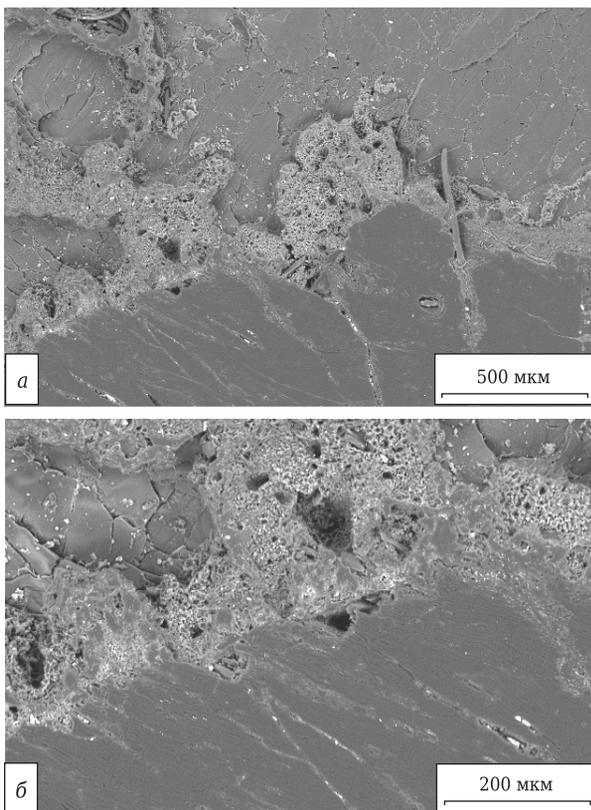


Рис. 6. Поверхность шлифа образца, обработанного литием: а —  $\times 100$ ; б —  $\times 250$

универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);  $T$  — температура расплава, К.

Определение значений энергии активации осуществлялось методом построения графической зависимости в координатах  $\ln D - 1/T$ , для которой тангенс угла наклона равен  $-E_a/R$ . Графики зависимости  $\ln D - 1/T$  показаны на рис. 7, после их обработки определено значение энергии активации процесса диффузии натрия в стандартный углеродистый образец:  $E_a = 108$  кДж/моль, а также для процесса диффузии натрия в обработанный литием углеродистый образец:  $E_a = 166$  кДж/моль.

Полученные значения энергии активации согласно [18] превышают величину энергии активации для идеального диффузионного процесса, значение энергии активации для которого составляет 10–40 кДж/моль. Это объясняется тем, что при диффузии натрия в графитовые части УГМ помимо массопереноса имеет место и химическая диффузия, поскольку атомам натрия нужен запас энергии для того, чтобы не только преодолеть барьер потенциальной энергии для внедрения в поверхность образца, но и преувеличить энергию взаимодействия с другими компонентами КГР.

Так как исследуемая система является многокомпонентной и помимо диффузии натрия происходят процессы внедрения, сопровождающиеся пропиткой поверхности электролитом, такие как образование карбидов алюминия в присутствии примесей от токоподводящих и токоотводящих элементов, механическое разрушение поверхности углеродистого образца вследствие движения и высокой температуры расплава. Определено, что энергия активации процесса диффузии натрия в обработанный углеродистый образец в 1,5 раза больше. Это указывает на то, что помимо вышеописанных процессов атому натрия необходимо преодолеть энергетический барьер образовавшихся связей интеркаляционных соединений типа  $\text{LiC}_x$  во время обработки парами лития. При этом следует отметить, что только свободные атомы участвуют в диффузии, поэтому атомы натрия, обладающие достаточной свободной энергией, смогут разорвать связь лития и его временных соединений с углеродом в одном месте или осуществить переход на вакантную позицию в направлении снижения химического потенциала (перпендикулярно поверхности образца), а далее вновь соединиться с углеродом в новом месте. В соответствии с данными [18, 19] энергия связи при сильных взаимодействиях составляет более 150 кДж/моль и является химической. При ближнем порядке между двумя столкнувшимися элементами происходят более сильные взаимодействия с последующим орбитальным взаимопроникновением зарядов и созданием нового орбитального состояния в системе атомов

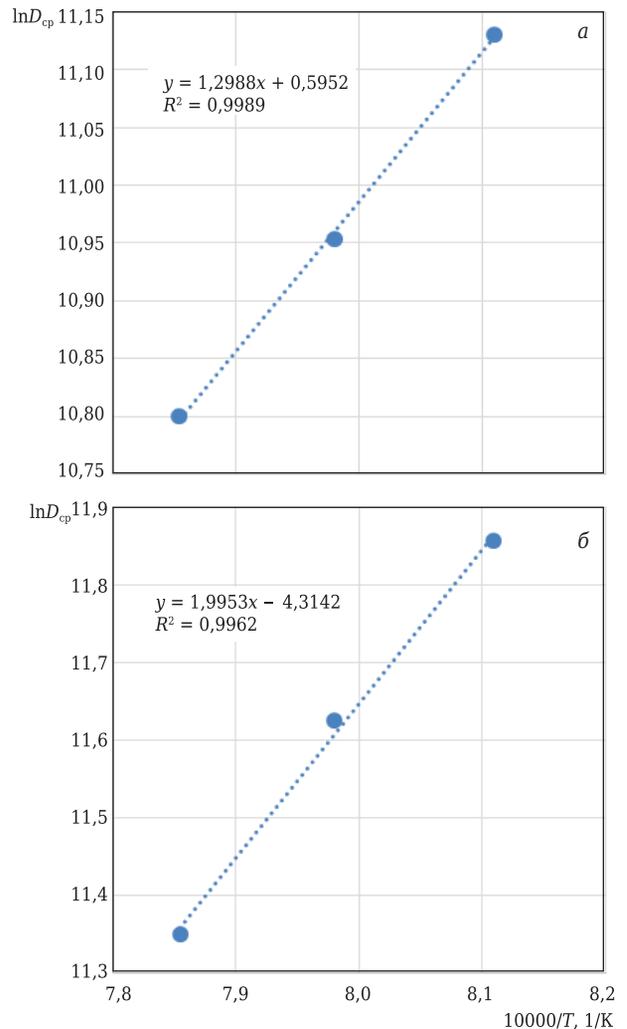


Рис. 7. Зависимость  $\ln D - 1/T$  для определения  $E_a$  для стандартного образца (а) и обработанного литием (б)

и молекул, а именно образования комплекса ламеллярных соединений. Можно предположить также, что высокий коэффициент диффузии обработанного литием образца объясняется тем, что защищенная поверхность не совсем хорошо смачивается электролитом, в результате чего снижается диффузионный поток натрия.

В подтверждение полученных результатов согласно [20] данные коэффициентов диффузии и энергии активации описывают только различные области и участки протекания диффузионных процессов. Поэтому для объяснения процесса диффузии натрия в стандартном углеродистом образце принимают обычно зернограничную диффузию, которая реализуется по границам зерен и характеризуется высокими значениями коэффициента диффузии и низкой энергией активации процесса. Тогда диффузию натрия в обработанный парами лития углеродистый образец можно определить как объемный диффузионный процесс, при котором он протекает внутри объема зерен и характеризуется более высоким значением энергии актива-

ции и низким значением коэффициента диффузии.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные результаты исследований процесса внедрения натрия в обработанные парами лития УГМ во время электролиза КГР доказывают положительный эффект предварительной обработки поверхности углеродистых образцов. Обнаружено уменьшение концентрации натрия на одинаковом расстоянии от поверхности обработанных образцов в исследуемых температурных и временных интервалах.

Результаты экспериментов позволили считать коэффициенты диффузии происходящих процессов, на основе которых можно предположить, что стадия диффузии определяет скорость процесса формирования в структуре УГМ ламеллярных соединений. Сравнение коэффициентов диффузии показало, что образованный интеркалированный слой толщиной 5–7 мм за счет предварительной обработки парами лития имеет наиболее эффективную активную защиту в начальный момент выдержки образца в электролите в течение 8–9 ч, что полностью удовлетворяет промышленным запросам, так как согласно промышленной практике наиболь-

шая степень разрушений углеродистой футеровки приходится на момент пуска электролизера. Следовательно, максимальная защита поверхности катодной футеровки в первые часы работы электролизера является наиболее значимой и определяющей весь жизненный цикл работы электролизера.

Рассчитанные значения энергии активации процессов диффузии натрия доказывают, что диффузия натрия в УГМ помимо массопереноса имеет характер химической диффузии. Энергия активации процесса диффузии натрия в обработанный углеродистый образец в 1,5 раза больше, чем в стандартный, что предполагает гипотезу наличия интеркалированных соединений типа  $\text{LiC}_x$  после обработки и необходимость большей потенциальной энергии атома натрия для преодоления этих связей во время диффузии.

Полученный эффект от внедрения лития можно рассматривать в качестве наиболее предпочтительного решения для улучшения эксплуатационных характеристик и повышения эффективности работы углеродистых катодных блоков, основанного на создании барьерного антидиффузионного слоя за счет внедрения атомов лития с последующим образованием интеркалированных соединений в поверхностных слоях УГМ.

## Библиографический список

1. **Сизяков, В. М.** Особенности разрушения подины высокоамперного электролизера / В. М. Сизяков, В. Ю. Бажин, Р. К. Патрин [и др.] // Новые огнеупоры. — 2013. — № 5. — С. 5–8.
2. **Sizyakov, V. M.** Features of high-amperage electrolyzer hearth breakdown / V. M. Sizyakov, V. Yu. Bazhin, R. K. Patrin [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2013. — Vol. 54, № 3. — P. 151–154.
3. **Саумов, А. В.** Проблемы эксплуатации футеровки современных алюминиевых электролизеров из графитированных катодных блоков / А. В. Саумов, В. Ю. Бажин, Р. Ю. Фещенко // Новые огнеупоры. — 2017. — № 3. — С. 88–91.
4. **Saitov, A. V.** Operational problems of a graphitized cathodic block lining in contemporary aluminum electrolyzers / A. V. Saitov, V. Yu. Bazhin, R. Yu. Feshchenko // Refractories and Industrial Ceramics. — 2017. — Vol. 58, № 2. — P. 126–129.
5. **Sorlie, M.** Cathodes in aluminium electrolysis / M. Sorlie, H. Oye. — Düsseldorf : Aluminium-Verlag, 2013. — 643 p.
6. **Ранопорт, М. Б.** Углеродистые межслойные соединения и их значение в металлургии алюминия / М. Б. Ранопорт. — М. : ЦНИИцветметинформация, 1967. — 67 с.
7. **Горланов, Е. С.** Карбидообразование на смачиваемой алюминием катодной поверхности углеродистой футеровки / Е. С. Горланов, В. Ю. Бажин, С. Н. Федоров // Новые огнеупоры. — 2016. — № 6. — С. 23–27.
8. **Gorlanov, E. S.** Carbide formation at a carbon-graphite lining cathode surface wettable with aluminum / E. S. Gorlanov, V. Yu. Bazhin, S. N. Fedorov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2016. — Vol. 57, № 3. — P. 292–296.
9. **Bao, S.** Wetting of pure aluminium on graphite, SiC and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in aluminium filtration / S. Bao, K. Tang, A. Kvithyld, T. Engh, M. Tangstad // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. — 2012. — Vol. 22, № 8. — P. 1930–1938.
10. **De Nora, V.** Inert anode: Challenges from fundamental research to industrial application / V. De Nora, T. Nguyen // Light Metals. — 2009. — P. 417–421.
11. **Han-bing, He.** Corrosion of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ -10NiO-based cermet inert anodes for aluminium electrolysis / Han-bing He, Y. Wang, Jia-ju Long, Zhao-hui Chen // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. — 2013. — Vol. 23. — Is. 12. December. — P. 3816–3821.
12. **Ранопорт, М. Б.** Повышение стойкости катодных блоков алюминиевых электролизеров / М. Б. Ранопорт // Труды ВАМИ. — 1955. — Т. 38.
13. **Newman, D. S.** The effect of Li on graphitic cathodes used in aluminum electrolysis / D. S. Newman, H. Justnes, H. A. Oye // Metall. — 1986. — Vol. 6. — P. 582–584.
14. **Бажин, В. Ю.** Улучшение физических и эксплуатационных характеристик углеродистой футеровки с литиевыми добавками / В. Ю. Бажин, А. В. Саумов // Новые огнеупоры. — 2018. — № 1. — С. 49–54.
15. **Галевский, Г. В.** Металлургия алюминия. Технология, электроснабжение, автоматизация : уч. пособие для вузов / Г. В. Галевский, Н. М. Кулагин, М. Я. Минцис, Г. А. Сиразутдинов. — М. : Наука, 2008. — 529 с.
16. **Ubbelohde, A. R.** Graphite and its crystal compounds / A. R. Ubbelohde, F. A. Lewis. — Oxford University Press, 1965. — 249 p.
17. **Бажин, В. Ю.** Защита углеродистой футеровки алюминиевого электролизера интеркаляционным

слоем лития / В. Ю. Бажин, Р. Ю. Фещенко, А. В. Саитов, Е. А. Кузнецова // Новые огнеупоры. — 2014. — № 3. — С. 87–91.

**Bazhin, V. Yu.** Protection of an aluminum electrolyzer carbon-graphite lining by a lithium intercalation layer / V. Yu. Bazhin, R. Yu. Feshchenko, A. V. Saitov, E. A. Kuznetsova // Refractories and Industrial Ceramics. — 2014. — Vol. 55, № 2. — P. 81–83.

15. **Емелькин, В. А.** Получение оксида лития при разложении карбоната лития в потоке теплоносителя / В. А. Емелькин, М. Г. Кталхерман, Б. А. Поздняков // Теоретические основы химической технологии. — 2009. — Т. 43, № 1. — С. 93–98.

16. **Dewing, E. W.** The Reaction of sodium with non-graphitic carbon: Reactions occurring in the linings of aluminium reduction cells // Trans. Metall. Soc. AIME. — 1963. — Vol. 227, December. — P. 1328–1334.

17. **Шьюмон, П.** Диффузия в твердых телах / П. Шьюмон. — М.: Металлургия, 1966. — 196 с.

18. **Романовский, Б. В.** Основы химической кинетики: уч. для вузов / Б. В. Романовский. — М.: Экзамен, 2006. — 416 с.

19. **Кондрашева, Н. К.** Сравнительная оценка структурно-механических свойств тяжелых нефтей Тимано-Печорской провинции / Н. К. Кондрашева, Ф. Д. Байталов, А. А. Бойцова // Записки Горного института. — 2017. — Т. 225. — С. 320–329.

**Kondrasheva, N. K.** Comparative assessment of structural-mechanical properties of heavy oils of Timano-Pechorskaya province / N. K. Kondrasheva, F. D. Baitalov, A. A. Boitsova // Zapiski Gornogo instituta. — 2017. — Vol. 225. — P. 320–329.

20. **Елагуна, О. Ю.** Технологические методы повышения износостойкости деталей машин: уч. пособие / О. Ю. Елагуна. — Университетская книга. Логос, 2009. — 485 с. ■

Получено 25.02.18

© А. В. Саитов, В. Ю. Бажин, 2018 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



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



CO-SPONSORED BY  
Ministry of Steel  
Ministry of Mines  
Ministry of Earth Sciences  
Ministry of External Affairs  
Ministry of Micro Small & Medium Enterprises  
Department of Commerce  
Ministry of Heavy Industries and Public Enterprises  
Council of Scientific & Industrial Research  
GOVERNMENT OF INDIA

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

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

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

**Тематика:**

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

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

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

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

УДК 621.771:666.3

# ФИЗИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРЕЦИЗИОННОЙ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКИ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ. Влияние режима обработки

Приведена построенная геометрическая модель полного профиля прорезанной полости в образцах  $Al_2O_3$ -TiC-керамики. Установлено влияние основных технологических параметров режима импульсной лазерной обработки на геометрические характеристики полостей, прорезанных в керамических образцах.

**Ключевые слова:** импульсная лазерная обработка,  $Al_2O_3$ -TiC-керамика, морфология, наплыв, грат, трещина.

## ВВЕДЕНИЕ

Настоящая статья является продолжением работы по изучению процесса импульсной лазерной прорезки полостей в образцах  $Al_2O_3$ -TiC-керамики [1]. Цель настоящего этапа работы — исследование влияния технологических параметров режима импульсной лазерной обработки на геометрические характеристики прорезанных полостей в керамических образцах. Актуальность выявления этих взаимосвязей определяется выводами работ [2–5].

Исследования выполнены в две стадии. На первой стадии построена геометрическая модель полного профиля прорезанной полости в образцах  $Al_2O_3$ -TiC-керамики на основании ранее сформулированных выводов [1]. В соответствии с этими выводами полости, прорезанные в керамических образцах, состоят из внешней и внутренней областей, размеры которых связаны с параметрами режима импульсного лазерного воздействия. На второй стадии с использованием результатов экспериментальных исследований установлено влияние основных

технологических параметров режима импульсной лазерной обработки на геометрические характеристики полостей, прорезанных в керамических образцах. Режимы проведения этих экспериментов приведены в таблице.

Измерение геометрических характеристик прорезанных полостей проводили в их центральной части на длине 1,5 мм с шагом 0,3 мм. Использовали контурграф-профилограф MarSurf LD120 (усилие трассирования 0,01 Н, скорость 0,2 мм/мин) и сканирующий электронный микроскоп VEGA 3 LMN. Среднее значение геометрических характеристик каждой полости рассчитывали по результатам 36 измерений (6 измерений на каждой стороне полости × 2 стороны на каждом образце × 3 образца-дублера).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Существенное влияние технологических параметров режима импульсной лазерной обработки на форму и размеры полостей, прорезанных

Параметр	Номер эксперимента														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
P, Вт	2,5	5	15	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
s, мкм	20	20	20	8	20	50	20	20	20	20	20	20	20	20	20
N, проходы	5	5	5	5	5	5	2	5	8	10	50	100	1	1	1
n	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	100	500	800



В. В. Кузин  
E-mail: kyzena@post.ru

в образцах  $Al_2O_3$ -TiC-керамики, показано рис. 1. Видно, что ширина и глубина полостей изменяются в широком диапазоне, а при прорезке полости с шагом перемещения лазерного луча, превышающим диаметр его пятна на обрабаты-

ваемой поверхности, формируется только совокупность кратеров.

На основе изучения общих закономерностей процесса прорезки полостей в образцах  $Al_2O_3$ -TiC-керамики [1] построена геометрическая модель полного профиля полости (рис. 2). Эта модель включает внешнюю и внутреннюю области полости, которые разделены условной границей. Форма внешней области полости  $fedabcb^1a^1c^1d^1e^1f^1$  определяется следующими геометрическими характеристиками: глубиной внешней области  $h_1$ , высотой валика  $h_3$ , шириной полости  $l_1$ , шириной валика  $l_2$  и шириной наплыва  $l_3$ . Внутренняя область полости  $bcb^1$  характеризуется глубиной канала  $h_2$ . Эти геометрические характеристики полости связаны в систему с использованием исходной поверхности 1, поверхности наплыва 2, поверхности валика 3, дна внешней области полости и дна канала.

С использованием разработанной методики исследований [1] выявлено влияние технологических параметров режима импульсной лазерной обработки на геометрические характеристики полостей в образцах  $Al_2O_3$ -TiC-керамики. Основные результаты этих исследований показаны на рис. 3. Следует отметить, что на интенсивных режимах увеличивается стохастичность процесса взаимодействия импульсного лазерного излучения с твердой и хрупкой керамикой, в результате чего возрастает разброс измеренных значений геометрических параметров прорезанных полостей.

Установлено, что влияние мощности лазерного импульса на геометрические характеристики полости является однозначным — с увеличением  $P$  возрастают  $h_1$ ,  $h_2$ ,  $h_3$ ,  $l_1$ ,  $l_2$  и  $l_3$ , однако характер этого влияния для каждой зависимости является разным (см. рис. 3, а). Наибольшее влияние  $P$  оказывает на глубину каналов, формирующих внутреннюю область, а наименьшее — на высоту валика. На кривых  $P-h_1$  и  $P-l_1$  имеются два характерных участка. На первом участке ( $P$  увеличивается от 2,5 до 5 Вт)  $h_1$  и  $l_1$  резко возрастают, а на втором участке ( $P$  увеличивается от 5 до 15 Вт)  $h_1$  и  $l_1$  плавно возрастают, причем в диапазоне 12–15 Вт практически не изменяются. Например, прирост значений  $h_1$  на первом участке соответствующей кривой, полученных при обработке при  $s = 20$  мкм,  $n = 1000$  и  $N = 5$  проходов, составляет 3,5 раза, а на втором участке 1,3 раза. Одновременно с этим глубина  $h_2$  на

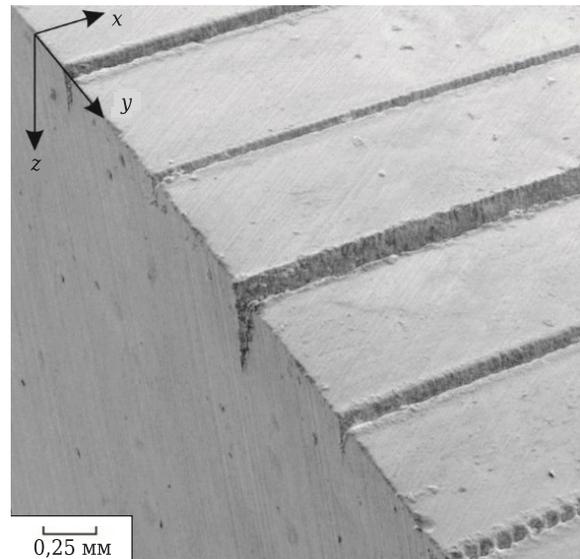


Рис. 1. Общий вид полостей, прорезанных в образцах  $Al_2O_3$ -TiC-керамики, при разных режимах

первом участке соответствующей кривой увеличивается от 21 до 66 мкм (прирост 3,1 раза) и на втором участке от 66 до 175 мкм (прирост 2,7 раза).

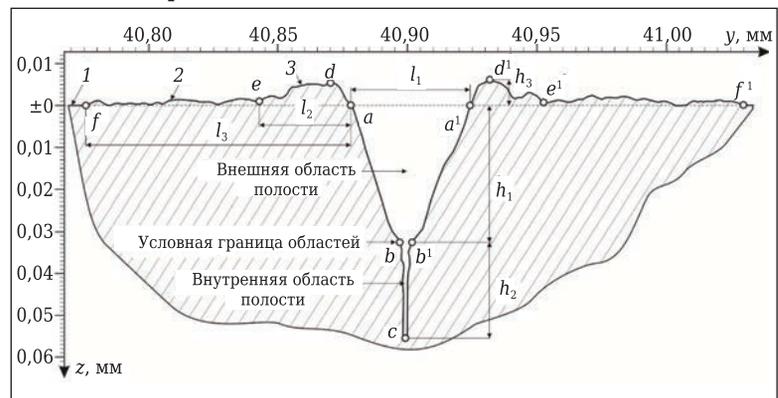


Рис. 2. Геометрическая модель полного профиля прорезанной полости в образцах  $Al_2O_3$ -TiC-керамики

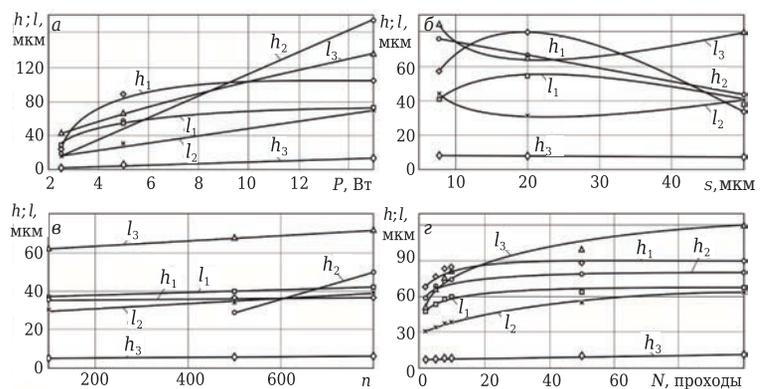


Рис. 3. Влияние основных технологических параметров режима импульсной лазерной обработки на геометрические характеристики полостей, прорезанных в образцах  $Al_2O_3$ -TiC-керамики

На рис. 3, б показано влияние шага перемещения лазерного луча  $s$  ( $P = 5$  Вт,  $n = 1000$  и  $N = 5$  проходов) на размеры профиля полости. Видно, что влияние шага перемещения лазерного луча на геометрические характеристики полости является более сложным по сравнению с его мощностью. С увеличением  $s$  в диапазоне 8–20 мкм  $h_1$  возрастает от 58 до 81 мкм и  $l_1$  растет от 41 до 54 мкм. Дальнейшее увеличение  $s$  от 20 до 50 мкм приводит к уменьшению  $h_1$  и  $l_1$ . В противоположность этому влиянию  $h_2$  и  $l_3$  первоначально уменьшаются, а затем увеличиваются. Наиболее простое влияние шаг перемещения лазерного луча  $s$  оказывает на глубину внутренней полости  $h_2$  и толщину наплыва  $h_3$ . Кривые  $s-h_2$  и  $s-h_3$  имеют линейный характер и с увеличением  $s$  в диапазоне 8–50 мкм  $h_2$  и  $h_3$  уменьшаются на 42 и 10 %.

Влияние числа импульсов в пачке  $n$  ( $P = 5$  Вт,  $s = 20$  мкм и  $N = 1$  проход) на геометрические параметры полости показано на рис. 3, в. Установлено, что с увеличением числа импульсов в пачке в диапазоне от 100 до 1000 значения  $h_1$ ,  $h_2$ ,  $h_3$ ,  $l_1$ ,  $l_2$  и  $l_3$  линейно возрастают, причем наибольшее влияние  $n$  оказывает на изменение  $h_2$ , а наименьшее — на  $h_3$ . С увеличением  $n$  от 100 до 1000 значения  $h_1$ ,  $h_3$ ,  $l_1$ ,  $l_2$  и  $l_3$  увеличиваются от 33 до 52, от 4,4 до 5,9, от 34 до 40, от 6 до 9 и от 19 до 27 мкм соответственно. Следует отметить, что при прорезке полостей с числом импульсов в пачке 100 каналы, формирующие внутреннюю область полости, не образуются. Образование этих каналов зафиксировано при обработке на режиме с числом импульсов в пачке 500 и более.

Зависимости, характеризующие влияние количества проходов в цикле  $N$  ( $P = 5$  Вт,  $n = 1000$  имп,  $s = 20$  мкм) на размеры профиля полости показаны на рис. 3, г. Установлено, что при изменении  $N$  от 2 до 100 проходов размеры профиля полости увеличиваются, причем степень влияния различается. Наибольшее влияние число проходов при лазерной прорезке полостей оказывает на  $h_2$  и  $l_3$ , а наименьшее

— на  $h_3$ . На кривых  $N-h_1$ ,  $N-l_1$ ,  $N-h_2$ ,  $N-l_2$  и  $N-l_3$ , характеризующих размеры полости, имеются два характерных участка. На первом участке ( $N$  увеличивается от 2 до 10 проходов)  $h_1$ ,  $l_1$ ,  $h_2$ ,  $l_2$  и  $l_3$  резко возрастают. На этом участке  $h_1$  увеличивается от 68 до 86 (прирост 1,3 раза),  $h_2$  от 59 до 74 (прирост 1,3 раза),  $h_3$  от 6,4 до 8,3 (прирост 1,3 раза),  $l_1$  от 48 до 60 (прирост 1,3 раза),  $l_2$  от 31 до 38 (прирост 1,2 раза) и  $l_3$  от 49 до 83 мкм (прирост 1,7 раза). На втором участке ( $N$  от 10 до 100 проходов)  $h_1$ ,  $h_2$ ,  $h_3$ ,  $l_1$ ,  $l_2$  увеличиваются в среднем на 10 %, а  $l_3$  — в 1,5 раза.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполненных исследований выявлена взаимосвязь технологических параметров режима импульсной лазерной обработки с геометрическими характеристиками полостей, прорезанных в образцах  $Al_2O_3$ -TiC-керамики. Установлено, что интенсификация режима импульсного лазерного воздействия повышает нестабильность процесса и в большинстве случаев приводит к увеличению размеров профиля полости. Исключением является изменение шага перемещения лазерного луча; увеличение этого технологического параметра в диапазоне от 8 до 50 мкм приводит к уменьшению глубины канала  $h_2$ , а в диапазоне от 20 до 50 мкм зафиксировано уменьшение глубины внешней области  $h_1$  и ширины полости  $l_1$ . Глубина внутренней области прорезанных полостей может превышать глубину их внешней области на наиболее интенсивных режимах обработки. В случае малого числа импульсов в пачке лазерного излучения прорезанная полость характеризуется только внешней областью при отсутствии внутренней области.

\*\*\*

*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. Кузин, В. В. Физико-технологические аспекты импульсной лазерной прорезки полостей в керамике. Общая характеристика процесса / В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, М. Ю. Фёдоров, Е. А. Остриков // Новые огнеупоры. — 2018. — № 3. — С. 64–68.
2. Rihakova, L. Laser micromachining of glass, silicon and ceramics. A review / L. Rihakova, H. Chmelickova // Eur. Int. J. Sci. Technol. — 2015. — Vol. 4, № 7. — P. 41–49.
3. Кузин, В. В. Воздействие импульсного лазерного излучения на поверхность керамики ВОК71 / В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, М. Ю. Фёдоров, М. Р. Портной [и др.] // Новые огнеупоры. — 2015. — № 7. — С. 48–52.
- Kuzin, V. V. Effect of pulsed laser radiation on the surface of ceramic VOK71 / V. V. Kuzin, S. N. Grigor'ev,

- M. Yu. Fedorov, M. R. Portnoi [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 56, № 4. — P. 390–393.
4. Вакс, Е. Д. Практика прецизионной лазерной обработки / Е. Д. Вакс, М. Н. Миленский, Л. Г. Сапрыкин. — М. : Техносфера, 2013. — 708 с.
5. Chen, X. Improving cutting quality by analysis of microstructure characteristics and solidification behaviour of recast layer formation on laser cut ceramic / X. Chen, L. Ji, Y. Bao, Y. Jiang // J. Eur. Ceram. Soc.— 2012 — Vol. 32, № 10. — P. 2203–2211.

Получено 28.03.18

© В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, М. Ю. Фёдоров, 2018 г.

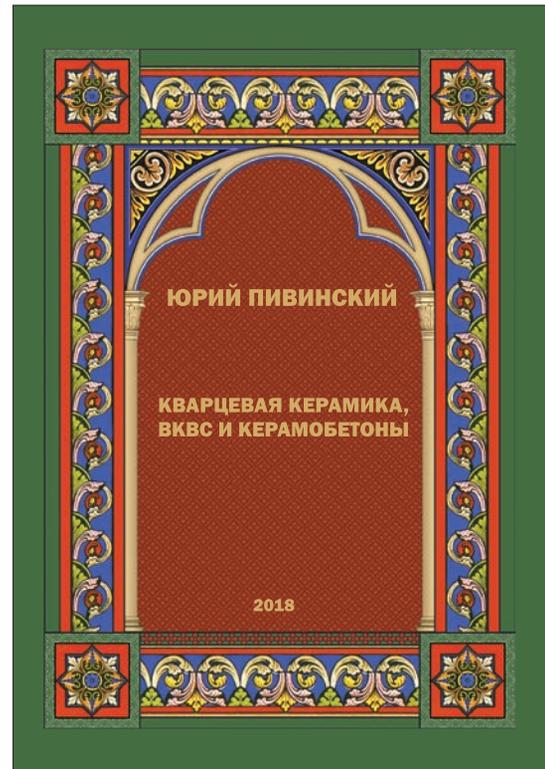
УДК 666.762.2+[666.974.2:666.762.2](049.3)

## **О книге Ю. Е. Пивинского «КВАРЦЕВАЯ КЕРАМИКА, ВКВС И КЕРАМОБЕТОНЫ. ИСТОРИЯ СОЗДАНИЯ И РАЗВИТИЯ ТЕХНОЛОГИЙ» (СПб. : Политехника-принт, 2018. — 360 с.)**

**Р**ецензируемое издание приурочено к 80-летию со дня рождения Ю. Е. Пивинского, академика Академии инженерных наук имени А. М. Прохорова, широко известного своими достижениями в области создания новых керамических и огнеупорных материалов, а также к 20-летию созданной им научно-внедренческой фирмы «Керамбет-Огнеупор».

Книга содержит обширное предисловие академика Ю. В. Гуляева, члена Президиума РАН и президента Академии инженерных наук им. А. М. Прохорова. В нем охарактеризованы основные достижения автора книги в области создания и развития разработанных им технологий, которые широко реализованы на практике: «Необычность и масштабность научно-технических достижений Ю. Е. Пивинского состоит в том, что он смог не только реализовать свои принципиально новые идеи в разработках материалов и технологических процессов, но и создать промышленные производства, позволяющие производить в больших объемах самую эффективную, в том числе и импортозамещающую, продукцию. Созданные им технологии и материалы уже на протяжении около 50 лет успешно применяются не только в области ракетно-космической техники, но и в качестве эффективных огнеупоров для ряда областей промышленности. При этом за все эти годы суммарный объем продукции, производимой по его технологиям, исчисляется сотнями тысяч тонн, а стоимость товарной продукции — многими миллиардами рублей».

Книга состоит из трех частей. В первой части («История технологий, с. 13–138) в 14 фрагментах очерков, написанных от первого лица, автором освещены важнейшие аспекты истории создания и развития технологий в области получения кварцевой керамики, ВКВС и керамобетонов различного состава. Убедительно показано, что разработка технологии кварцевой керамики применительно к материалам ракетно-космической техники, а в последующем и кварцевых сталеразливочных огнеупоров является уникальным примером создания и широкого практического применения наукоемких отечественных технологий в области неорганического материаловедения. В технологии кварцевой керамики впервые обнаружены, изучены и реализованы вяжущие свойства высококонцентрированных суспензий кварцевого стекла, полученных мокрым помолом. Разработкой этой технологии было предопределено рождение нового типа перспективных огнеупорных



вяжущих — ВКВС как основы бесцементных огнеупорных бетонов — керамобетонов. С использованием технологий ВКВС была создана целая серия оксидных, силикатных и ряда более сложных по химическому составу керамических и огнеупорных материалов.

Весьма важным в данной части книги представляется раздел 11, касающийся вопросов, связанных с успешным 20-летним функционированием научно-внедренческой фирмы «Керамбет-Огнеупор». Вполне возможно, что многолетний опыт ее эффективного сотрудничества с ОАО «Динур» в сфере разработки и широкомасштабной реализации новых технологий, а также ведения бизнеса в науке или создания и коммерциализации интеллектуальной собственности может оказаться полезным и для других ученых и инженеров, специализирующихся в области прикладных наук. Кроме того, автор посчитал целесообразным опубликовать в настоящем издании фрагмент, касающийся тех исследований и идей, которые ему не удалось реализовать.

Во второй части книги (с. 139–298) представлены тексты семи избранных обобщающих статей автора. Эти статьи были опубликованы преимуще-

ственно в последние годы. В частности, в публикации «Полувековая эпоха развития отечественной кварцевой керамики» (2017 г.), состоящей из трех частей, в хронологическом аспекте показано развитие технологии и применения этих материалов за последние 50 лет. В двух частях статьи «ВКВС и керамобетоны в XXI веке — проблемы и перспективы применения в области силикатного материаловедения» (2011 г.) приведен анализ этого направления и высказан прогноз его развития в данной области материаловедения. В отдельной статье (с. 212–234) представлены обобщающие данные по разработке технологий, производству и службе различных видов формованных и неформованных огнеупоров, производимых в ОАО «Динур» на основе ВКВС, по состоянию на 2015 г.

В этой же части книги представлена новая статья автора «Размышления о „гамбургском счете“ в науке». В этой статье автором для оценки эффективности работы ученых и инженеров, занятых в области технических (прикладных) наук, в качестве фундаментального предлагается показатель реального масштаба промышленного применения их разработок.

Как отмечено в предисловии академика Ю. В. Гуляева, о существенной значимости для нашей страны научной и инженерной деятельности Ю. Е. Пивинского можно судить из приведенных в настоящей книге трех статей под общим заглавием «Полувековая эпоха развития отечественной кварцевой керамики» (с. 235–290). Еще на заре своей научно-инженерной деятельности в 60-е годы прошлого века он разрабатывает новую технологию и создает материал, который называет «кварцевой керамикой». По этой технологии на основе этого материала многие годы изготавливаются различные изделия конструкционного назначения для ракетно-космической техники, и в частности антенные обтекатели ракет для ракетного комплекса С-300 и зенитно-ракетной системы С-400. Благодаря уникальным характеристикам этих обтекателей по точности и скорости полета эти системы не имеют себе равных в мире. Между тем, как следует из научно-инженерной биографии Ю. Е. Пивинского, отмеченные достижения оказались только стартовыми.

Еще в начале 70-х годов прошлого века в металлургической промышленности СССР возникла весьма сложная проблема, связанная с освоением революционно нового способа непрерывной разливы стали. Для ее реализации потребовалось создание новых сталеразливочных огнеупоров с исключительно высокой термостойкостью, не уступающей аналогичным требованиям для обтекателей ракет. Первые попытки диверсификации технологии кварцевых обтекателей ракет применительно к изготовлению кварцевых сталеразливочных огнеупоров были предприняты Ю. Е. Пивинским в 1970 г. Однако уже после первых

положительных результатов стало очевидным, что по технико-экономическим показателям применительно к производству огнеупоров существовавшая технология не подходит. Как отмечено Ю. Е. Пивинским в одной из приведенных в настоящей книге статей (с. 218), он поставил перед собой задачу — раздвинуть рамки технологии от технической кварцевой керамики (очень дорогие материалы и изделия для ракетно-космической техники) до огнеупоров аналогичного химического состава. Для решения этой задачи необходимо было решить проблему — как увеличить объемы производства по сравнению с обтекателями в тысячи раз, а себестоимость материалов снизить в сотни раз.

Основные научные и инженерные достижения, позволившие решить поставленную задачу, достаточно полно рассмотрены в книге. По разработанной Ю. Е. Пивинским технологии на протяжении более 40 лет как в СССР, так и в РФ в значительном объеме производились и производятся кварцевые сталеразливочные огнеупоры. В определенные годы доля этих огнеупоров на рынке РФ достигала 60–70 %. Научные и технологические достижения в этой крупномасштабной технологии оказались столь существенными, что, как отмечено автором, «базовая технология производства кварцевых обтекателей, «замороженная» на уровне 70-х годов..., может быть названа устаревшей». Один из разделов статьи «Полувековая эпоха...» полностью посвящен аспектам совершенствования технологии кварцевых антенных обтекателей ракет для существенного понижения их себестоимости. Приведенные при этом рекомендации основаны на последних технологических достижениях, которые успешно реализованы в крупномасштабном производстве кварцевых огнеупоров (с. 272–281).

Наряду с отмеченными и несомненными «технологическими» достижениями Ю. Е. Пивинским сделан значительный вклад в развитие коллоидной химии и реологии предельно концентрированных дисперсных систем. Его исследования в области дилатантных и тиксотропно-дилатантных дисперсных систем, как и известное «уравнение Пивинского», уже давно стали классическими и многократно приводятся в учебниках и книгах разных авторов. Кроме того, не менее значимый вклад сделан Ю. Е. Пивинским и в становление основ нанотехнологий в силикатном материаловедении, что красноречиво следует из подзаголовка одной из его статей, приведенных в этой книге: «ВКВС как пример эффективной реализации нанотехнологий за десятилетия до современного „нанобума“» (с. 164–168).

Как отмечено в предисловии академика Ю. В. Гуляева, характеристика научно-инженерной деятельности Ю. Е. Пивинского будет далеко не полной без учета того, что еще 20 лет назад в 1998 г. по его инициативе и на основе его изо-

бретений и разработок была основана научно-внедренческая фирма «Керамбет-Огнеупор». За прошедшие годы этой фирмой по лицензионному соглашению с ОАО «Динур» разработаны и реализованы в широких промышленных масштабах многие технологии современных огнеупорных материалов, которые успешно применяются на ведущих металлургических предприятиях страны. Отмеченная деятельность Ю. Е. Пивинского для нашей страны является достаточно редким и ярким примером бизнеса в области новых технологий или в создании и коммерциализации интеллектуальной собственности.

В третьей части книги («Материалы к библиографии», с. 299–360) представлен перечень его трудов, опубликованных в период с 1999 по 2017 г. — 160 наименований (предшествующая библиография с 320 публикациями издана в 1999 г.). Здесь же представлены список его 52 изобретений (авторских свидетельств и патентов), а также

### Презентация книги Ю. Е. Пивинского

Презентация была проведена в ОАО «Динур» 2 марта 2018 г. Как отмечено в статье (Все было впервые и вновь // Огнеупорщик (газета ОАО «Динур»). — 2018. — № 9 — С. 4): «Собратся вместе руководителям завода, начальникам огнеупорных цехов, сотрудникам производственных участков, ОТК и инженерного центра дали повод 80-летие ученого Юрия Пивинского, презентация написанной им новой книги и 20-летие сотрудничества с его научно-внедренческой фирмой «Керамбет-Огнеупор». И эти замечательные события объединяет наш Первоуральский динасовый завод. Герои 9-минутного видеосюжета, подготовленного на основе архивных видеоклипов о работе участка кварцевой керамики, рассказали об основных вехах становления и совершенствования технологии. Факты и примеры, которыми изобиливали выступления заводских специалистов, вызвали гордость за результаты многолетнего содружества науки и производства».

Об исключительной значимости в судьбе ОАО «Динур» широкомасштабной реализации технологий, разработанных Ю. Е. Пивинским, свидетельствует публикация на сайте завода (Поздравили известного ученого с 80-летием // [www.dinur.ru](http://www.dinur.ru). Новости. 12.03.2018). В ней процитированы слова председателя совета директоров за-

некоторые из ранее опубликованных статей о его деятельности. Ю. Е. Пивинским опубликовано 20 книг и книжных изданий. Примерно из 400 опубликованных статей Ю. Е. Пивинского около половины продублировано в различных журналах на английском языке. Около 180 статей им опубликовано без соавторов.

Следует отметить, что отличительная особенность книги — наличие в ней около 90 фотографий (более половины из них — цветные).

В заключительной части предисловия академик Ю. В. Гуляев отмечает, что «многолетняя и беспрецедентная по результативности научная и инженерная деятельность Ю. Е. Пивинского, вне всяких сомнений, может быть достойно и высоко оценена по высшему «гамбургскому счету».

Несомненно, что настоящая книга представит интерес для многих специалистов, занимающихся разработкой, производством и применением разнообразных керамических и огнеупорных материалов.

*вода Е. М. Гришпуна, высказанные им в процессе презентации книги: «В 1992–1993 годах завод обвалился по производству динаса в семь раз (с 350 до 50 тысяч тонн). Можете себе представить, что стало бы с коллективом! Но мы уже раскручивали производство кварцевой керамики, что позволило восполнить потери... Надо было вдруг, быстро, не мешкая, оперативно предпринять все возможное, чтобы компенсировать тысячи тонн продукции, которые делались руками 3500 человек, а осталось объемов только для пятисот. Спрашивается: без этих принятых нами экстраординарных мер был бы сейчас жив поселок и завод? Думаю, ответ очевиден».*

Как отмечено Ю. Е. Пивинским, в процессе презентации книги за 30-летний период его сотрудничества с ОАО «Динур» по технологиям ВКВС на заводе было произведено около 240 тыс. т различных видов высокоэффективных огнеупоров, что по современным ценам соответствует примерно 20 млрд руб. товарной продукции. ■

© Рецензент — д. г.-м. н., профессор  
**В. А. Перепелицын**, начальник лаборатории  
материаловедения ОАО «Динур», 2018 г.

# ПАМЯТКА ДЛЯ АВТОРОВ

## ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

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

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

### - Список ресурсов

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

### - Политика в отношении исследовательских данных

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

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

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

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

## RULES OF DRAWING UP OF ARTICLES

- It is necessary to state in the article the aim of the research work, to cite factual data, to give their analysis and conclusions. The text of the article should be supplemented with a short abstract and key words. To make out the manuscript, use the 12th font size in 1.5 intervals. The recommended maximum number of pages of the manuscript (A4) is 15. Formulas formed by an individual line should be typed using the Equation Editor. Please use the DOI number in the bibliographic list. Don't make references to sources which are difficult of access. Figures should be distinct, simplified and not overloaded with inscriptions. It is desirable not to scribe a graticule on the diagrams (with the exceptions of nomograms).
- Scientific degree, address and telephone of every author should be given in the article. All the materials of the articles are required to be present to the editorial board in electronic form.
- If the article is sent by e-mail it is required to draw up the images only in the form of separate files in format TIF (tone images — 300 dpi, stroke images — 600 dpi), JPEG, EPS. Images (with the exception of Excel diagrams), introduced into files of format DOC are not accepted as originals because they don't ensure the required standard polygraphic quality.
- Providing the article to Editorial office the authors thereby convey the copyright of publication to the publisher. The authors get either one copy of the article in format PDF. It is not allowed offering the Editorial office an article which has been published by other journals or was sent to other publishing houses.
- The article sent to the Editorial office by foreign author is refereed firstly by an independent reviewer. Then it is edited and red-penciled, then it is translated into Russian and published in the journal «Novye Ogneupory». Further both the article and the original author's article are sent off to be published in the journal «Refractories and Industrial Ceramics». Thus the final article published in the journal «Refractories and Industrial Ceramics» can vary slightly from the original variant sent by the author.

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

### • List of Repositories

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

### • Research Data Policy

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

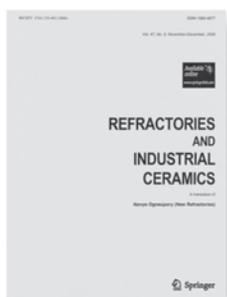
General repositories — for all types of research data — such as figshare and Dryad may also be used.

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

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

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

## ВНИМАНИЕ!



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

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

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

Редакция

## ABSTRACTS

UDC 666.762.11"401.7":66.041.456

### **The resistance of the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ refractories amid the liquid-phase reduction of the iron-containing technogenic wastes**

Podgorodetskii G. S., Aksel'rod L. M., Agapov E. A., Erokhov T. V., Gorbunov V. B., Sankin K. A. // *New Refractories*. — 2018. — No 5. — P. 3–9.

The laboratory investigating results are given in the article related to the  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  refractories workability in the bubble-agitated double-chamber furnaces when processing the whole host of materials, the technogenic wastes including. The refractories were tested for the resistance in the iron-containing melts medium. The operational conditions in both of the melting and reducing chambers of the bubble-agitated furnace were simulated. The optical microscopy methods were used to investigate the zones and the total depth of the crucible–melt interaction on the refractory crucible–melt interface. Ill. 10. Ref. 3. Tab. 3.

**Key words:** bubble-agitated furnace, liquid-phase reduction, alumina-chrome refractories, technogenic wastes, iron-containing melt.

UDC 666.368.2(575.1)

### **Magnesia refractory raw materials and their application potential**

Bugaenko V. A., Kadyrova Z. R., Eminov A. A. // *New Refractories*. — 2018. — No 5. — P. 10–12.

The results of the chemical, mineralogical, X-Ray phase and petrographic analyses are given in the article and the magnesia-silicate and magnesia-ferrous modules for both the raw and burnt samples of the serpentine rocks is defined in order to develop the composition of magnesia, in particular the forsterite, refractory materials. Ill. 1. Ref. 8. Tab. 2.

**Key words:** magnesia refractories, forsterite, serpentine rocks, magnesia-silicate module, magnesia-ferrous module.

UDC 666.266.6.001.8

### **The application of «lean production» capabilities for improvement of the glass-ceramics production by small batches. Part 3. The analysis results and the ways to reduce the defect level**

Kharitonov D. V., Belyakov A. V., Anashkin D. A. // *New Refractories*. — 2018. — No 5. — P. 13–21.

The examples are given for the «lean production» capabilities application (such as Pareto diagram, cause and effect diagram of Ishikawa and others) to the analysis of the problems appearing at the science-absorbing industries in the process of the small batches glass-ceramics wares manufacturing. The reasons for the defects occurrence were established, the influence of the supplementary stages on the amount and nature of the detected defects was demonstrated. Some ways how to remove the identified problems are proposed and backed up with facts. Ill. 11. Ref. 8.

**Key words:** «lean production», glass-ceramics wares, productivity, critical defects, Pareto diagram, cause and effect diagram of Ishikawa.

UDC 666.762.11.022.66+666.762.8.022.66].001.5

### **Researches in the field of composite HCBS and of the refractory materials on their base in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-SiC}$ system. Part 2**

Pivinskii Yu. E., Dyakin P. V. // *New Refractories*. — 2018. — No 5. — P. 22–27.

The influence was investigated of the prolonged heat treatment on the samples properties prepared on base of the composite  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-SiC}$  HCBS. The dispersion degree of the samples containing either 10 or 30 % of SiC varied within 3–200 microns. The estimating method was proposed for the SiC oxidation degree in the composite. Depending on the samples composition the oxidation degree was within 50–100 %. The ultimate bend strength and compressing strength SiC-containing samples attained the values of 80 and 390 MPa respectively. Ill. 6. Ref. 18.

**Key words:** composite HCBS, silicon carbide, mullitization, oxidation degree, SiC.

UDC 666.762.2:669.186.3.043.1

### **The heat treatment influence on the lining resistance of the induction crucible industrial frequency furnaces**

Kukartsev V. A., Kukartsev V. V., Kukartsev A. V. // *New Refractories*. — 2018. — No 5. — P. 28–33.

The new operating mode was proposed for the Pervouralsk quartzite PKMI-1V which is used to line the induction crucible industrial frequency furnaces. The new operating mode allows to found the synthetic pig iron at the temperature higher 1450 °C at the same time maintaining the elevated lining resistance. Ill. 4. Ref. 18. Tab. 4.

**Key words:** induction crucible industrial frequency furnace (ICIF furnace), synthetic pig iron, lining resistance, quartzite, crystobalite, crystal lattice parameters.

UDC 546.822/824.022.2

### **Effect of mechanical activation on the mixture for the synthesis of titanium silicon carbide**

Kachenyuk M. N., Gilev V. G., Smetkin A. A. // *New Refractories*. — 2018. — No 5. — P. 34–38.

The investigating results are given for the Ti–C–SiC– $\text{Al}_2\text{O}_3$ , composite powders, which had been prepared by means of mechanical activation in the planetary mill. It was shown that in course of the mechanical activation during the first hour the composite flaky particles create consisting of the titanic matrix with the embedded SiC and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  particles. With milling and the composite particles creating the gradual reducing of the SiC/Ti ratio is observed, which can be explained by the significant difference (by a factor of about 7) in the penetration depths of the Cu  $K_\alpha$ -radiation into Ti and into SiC. Ill. 4. Ref. 22. Tab. 2.

**Key words:** titanium silicon carbide ( $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ ), mechanical activation (MA), composite material (KM).

UDC 666.762.11:666.9.022.6]:66.046.44

### **Spark-plasma method with the high-load pressing for the mullite–TiC–TiN materials preparation and the material's properties**

Hmelov A. V. // *New Refractories*. — 2018. — No 5. — P. 39–45.

The phase composition of the synthesized TiC and TiN powders and the properties of the mullite–TiC–TiN samples with different TiC and TiN ratio were investigated. The samples have been sintered by means of the spark-plasma method within 1200–1600 °C under the pressing load of 75 MPa. In the range within 1200 and 1600 °C the intense mullitization was observed in the samples with the different TiC and TiN ratio. The TiC concentration growth in the sintered samples and respectively the TiN concentration reducing at 1500 °C give rise to the dense-sintered crystal structure consisting of numerous mullite crystals, TiC and partially TiN, forming out of the solutions. Within 1400–1600 °C the samples' relative density and the linear shrinkage gradually grow the open porosity decreasing, at the same time the samples' elasticity modulus, Vickers hardness number and ultimate compression strength increase under compression. Ill. 6. Ref. 10. Tab. 1.

**Key words:** mullite–TiC–TiN material, spark-plasma sintering, high pressing loading, physical and mechanical properties.

UDC 666.3:549.6j-127

### **Porous cordierite ceramics with the pore-formers of different kinds**

Habas T. A., Vakalova T. V., Kamyshnaya K. S., D'yakonova E. V., Cherepanova A. I., Biryukova A. A. // *New Refractories*. — 2018. — No 5. — P. 46–52.

The investigating results are given on the cordierite ceramic porous materials development. The wood waste and the crystalline carbamide were used as the pore-formers. The pore structure analysis showed that all samples had complex pore space composed of numerous elongated connected pores. The best pore formation factors were achieved when using the organic crystalline pore-former. It was demonstrated that nanodispersive metal alumina acted as the strengthening agent in course of the porous ceramics sintering. The organic clay suspension improves the cordierite powder's agglomeration capacity and gives rise to additional nano- and micro-pores. Ill. 8. Ref. 22. Tab. 2.

**Key words:** cordierite ceramics, wood waste, carbamide, alumina nanopowder (ANP).

UDC 666.762.11-492.3-127

### **Highly porous granulated corundum aggregate prepared out of alumina-polystyrene-foam mixture. Part 7. The study of possibility to prepare the hollow corundum pellets**

Sokov V. N. // *New Refractories*. — 2018. — No 5. — P. 53–55.

Fractional composition of the corundum pellets is defined mostly by the polystyrene foam balls grading, by the

mixture moisture, and by the granulation's parameters. The using of the high dynamic packing loading influences negatively on the production quality. The plate' rotation frequency, its angle and the granulation time were established in the article. The conditions of the hollow pellets production on base of the technical alumina were developed. Ill. 2. Tab. 6.

**Key words:** hollow corundum pellets, polystyrene foam balls, aggregation, molding water content, dynamic packing loading.

UDC 666.762.8:621.357.1

### **The application features of the modified graphitized carbon lining materials in the alumina electrolysis cell**

Saitov A. V., Bazhin V. Yu. // *New Refractories*. — 2018. — No 5. — P. 56–65.

It was studied how Sodium penetrates inside the samples of the Lithium-modified graphitized carbon material (GCM). The Sodium diffusion coefficients were defined after the GCM's treatment by the Lithium vapor and the diffusion activation energy was calculated for different conditions. The obtained kinetic dependencies allowed to establish the mechanism of Sodium diffusion into the modified GCM. It was shown to be reasonable to expose the GCM's samples to the preliminary treatment by the Lithium vapor which prevents the destruction of the alumina electrolysis cells' cathode surface's lining layers and thus increases its service life. As the tested GCM's samples demonstrated, the possibility was achieved to develop the protection technology of the bottom surface of the Sodium penetration in course of the electrolysis in the alumina-cryolite melts. Ill. 7. Ref. 20. Tab. 2.

**Key words:** graphitized carbon materials (GCM), lining, alumina electrolysis cell, alumina-cryolite melts (ACM), Lithium intercalation, cathode structure, diffusion coefficient, activation energy.

UDC 621.771:666.3

### **Physics and technological aspects of the ceramic materials' precision laser treatment**

Kuzin V. V., Grigoriev S. N., Fedorov M. Yu., Ostrikov E. A. // *New Refractories*. — 2018. — No 5. — P. 66–68.

The full profile pattern geometric representation is given in the article for the cavity cut in the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiC ceramic samples. It was established how the main technological conditions of the pulsed laser treatment influence the geometrical parameters of the cavities cut in the ceramic samples. Ill. 3. Ref. 5. Tab. 1.

**Key words:** pulsed laser treatment, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiC ceramics, morphology, beading, weld fin, crack.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

18<sup>th</sup> EUROPEAN CONFERENCE ON COMPOSITE MATERIALS  
**ECCM18**  
 European conference on composite materials  
 24-28 June 2018  
**ATHENS, GREECE**  
 www.eccm18.org  
 MEGARON ATHENS INTERNATIONAL CONFERENCE CENTER  
 ECCM18 — 18-я Европейская конференция по композиционным материалам  
 24–28 июня 2018 г.  
 г. Афины, Греция