



НОВЫЕ

ISSN 1683-4518

ОГНЕУПОРЫ

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ

*С Новым
Годом!*

12

ДЕКАБРЬ 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. EWAIS (ЕГИПЕТ)
ГОРБАНЕНКО В. М.	СОКОВ В. Н.	GARTEN VICTORIA (ГЕРМАНИЯ)
ГОРОХОВСКИЙ А. В.	СОКОЛОВ В. А.	JACEK SZCZERBA (ПОЛЬША)
ГОРОХОВСКИЙ А. М.	СОСКОВЕЦ О. Н.	MARTYNENKO VALERY (УКРАИНА)
ДАВЫДОВ С. Я.	СТОЛИН А. М.	PISCHEK STEFAN PAUL (АВСТРИЯ)
ДОРОГАНОВ В. А.	СУВОРОВ С. А.	RASCHMAN PAVEL (СЛОВАКИЯ)
КАЛЕНДА А. В.	СУЗДАЛЬЦЕВ Е. И.	STONYS RIMVYDAS (ЛИТВА)
КУЗНЕЦОВ Д. В.	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) 955-01-82
E-mail: ogneupor@imet.ru, ognemet@misic.ru



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

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

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

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

Подписано в печать 18.12.18. Формат 60×84 1/8.
Бумага мелованная.
Цифровая печать. Усл. печ. л. 9,50.
Заказ

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

Серов Г. В., Комиссаров А. А., Тихонов С. М., Сидорова Е. П., Кушнерев И. В., Мишнев П. А., Кузнецов Д. В. Влияние раскисления на состав неметаллических включений низколегированной стали.....3

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Подболотов К. Б., Волочко А. Т., Хорт Н. А., Гусаров С. В. Огнеупорные материалы на основе вторичных ресурсов и фосфатных соединений.....9

ПРОИЗВОДСТВО И ОБОРУДОВАНИЕ

Давыдов С. Я., Семин А. Н. Создание термических режимов при использовании строительных укрывных устройств.....14

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

Зданявичус П., Антонович В., Борис Р., Стонис Р., Шукис Р., Витек Е. Исследование модифицированного жаростойкого бетона в зависимости от сорта шамотного заполнителя.....17

Хмельёв А. В. Получение муллит–сиалон–ZrB₂-материалов плазменно-искровым способом и их свойства.....22

Клюшников А. М., Селиванов Е. Н., Пикулин К. В., Беляев В. В., Лебедь А. Б., Удоева Л. Ю. Деструкция периклазохромитовых огнеупоров под воздействием пылегазовой среды в ходе переработки сульфидного медного сырья.....31

Беляев Г. Е., Власкин М. С., Григоренко А. В., Жук А. З., Липатова И. А., Школьников Е. И. Повышение химической чистоты электрокорунда путем высокотемпературного прокаливания.....37

Вдовин К. Н., Пивоварова К. Г., Понамарева Т. Б., Феоктистов Н. А. Анализ метакАОлина на содержание химически связанной воды.....44

Гилёв В. Г., Каченюк М. Н. Фазообразование при синтезе Ti₂AlN плазменно-искровым спеканием в системе Ti/AlN...49

Гороховский А. В., Мещеряков Д. В., Бурмистров И. Н., Севрюгин А. В. Теплоотражающие керамические материалы на основе системы полититанат калия–кремнезем...54

Кузин В. В., Григорьев С. Н., Волосова М. А. Рациональное расположение заготовок из оксидной керамики при струйно-абразивной обработке.....58

ЭКОЛОГИЯ

Гольцов А. Б., Логачёв К. И., Аверкова О. А., Ткаченко В. А. Исследование пылевоздушного потока вблизи вертикально расположенного вращающегося цилиндрического местного отсоса.....62

ИНФОРМАЦИЯ И ХРОНИКА

Перечень статей, опубликованных в журнале «Новые огнеупоры» в 2018 г.67

Abstracts.....75

REFRACTORIES IN THE HEAT UNITS

Serov G. V., Komissarov A. A., Tikhonov S. M., Sidorova E. P., Kushnerev I. V., Mishnev P. A., Kuznetsov D. V. Deoxidizing effect on the low-alloyed steel's non-metallic inclusion's compositions.....3

RAW MATERIALS

Podbolotov K. B., Volochko A. T., Khort N. A., Gusarov S. V. Refractory materials on base of the secondary resources and phosphate compounds.....9

MANUFACTURING AND EQUIPMENT

Davydov S. Ya., Semin A. M. The thermal conditions' arrangement when covering facility using in the constructional industry.....14

SCIENTIFIC RESEARCH AND DEVELOPMENT

Zdanyavichus P., Antonovich V., Boris R., Stonis R., Shukis R., Vitek E. The investigation of the modified refractory concrete in terms of the clay filler's kind.....17

Hmelov A. V. Using the spark-plasma technique to produce the mullite-sialon-ZrB₂ materials and their properties examination.....22

Klyushnikov A. M., Selivanov E. N., Pikulin K. V., Belyaev V. V., Lebed' A. B., Udоеva L. Yu. The periclase-chromite refractory decomposition by the action of the pulverized coal and gas medium in course of copper-sulfide raw materials processing.....31

Belyaev G. E., Vlaskin M. S., Grigorenko A. V., Zhuk A. Z., Lipatova I. A., Shkol'nikov E. I. The fused corundum's chemical purity improving by means of high-temperature roasting.....37

Vdovin K. N., Pivovarova K. G., Ponomareva T. B., Feoktistov N. A. Metakaolin test for the chemically bound water.....44

Gilev V. G., Kachenyuk M. N. Phase formation at the Ti₂AlN under the spark-plasma sintering in the Ti/AlN system.....49

Gorokhovskii A. V., Meshcheryakov D. V., Burmistrov I. N., Sevryugin A. V. Heat-reflecting ceramic materials based on potassium poly-titanate and silicon oxide.....54

Kuzin V. V., Grigoriev S. N., Volosova M. A. The oxide ceramic blanks' effective arrangement for the abrasive-jet machining.....58

ECOLOGY

Gol'tsov A. B., Logachev K. I., Averkova O. A., Tkachenko V. A. The investigation of the dust-air flow close to the vertical rotating cylinder local exhaust.....62

INFORMATION

Guige index of the articles published in the journal «Novye огнеупоры» in 2018.....67

Abstracts.....75

Д. Т. Н. Г. В. Серов¹, К. Т. Н. А. А. Комиссаров¹,
К. Т. Н. С. М. Тихонов¹, Е. П. Сидорова¹ (✉), К. Т. Н. И. В. Кушнерев²,
К. Т. Н. П. А. Мишнев³, К. Т. Н. Д. В. Кузнецов¹

¹ ФГАОУ ВО «НИТУ «МИСИС», Москва, Россия

² ООО «Группа «Магнезит», Москва, Россия

³ ПАО «Северсталь», г. Череповец, Россия

УДК 666.762.32.043.1.017:621.746.329.017]:620.193

ВЛИЯНИЕ РАСКИСЛЕНИЯ НА СОСТАВ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ НИЗКОЛЕГИРОВАННОЙ СТАЛИ

Представлены результаты экспериментальных исследований влияния раскислителей на состав неметаллических включений в трубных сталях, выплавленных в вакуумной индукционной печи с периклазовой футеровкой. Выполнен термодинамический расчет активности кислорода в расплавах с лантаном, церием, алюминием и иттрием для металла четырех плавов. Оценены условия образования включений магнезиальной шпинели в зависимости от используемых раскислителей и глубины раскисления. Показаны влияние пониженных концентраций алюминия при ковшевой обработке металла на состав неметаллических включений и возможности их модифицирования в ходе промышленных плавов трубной стали.

Ключевые слова: трубная сталь, неметаллические включения, раскисление, активность кислорода, константа равновесия, периклазовая футеровка, модифицирование.

Среди факторов, снижающих коррозионную стойкость углеродистых и низколегированных сталей, используемых для нефтепромысловых трубопроводных систем, отмечают химический состав стали, присутствие серы, водорода, фосфора, неметаллических включений, микро- и макроструктуру металла, наличие дефектов прокатного производства [1, 2]. Опасными признаны коррозионно-активные неметаллические включения (КАНВ) двух типов: на основе алюминатов кальция с присутствием сульфидов кальция и алюмомагнезиевой шпинели с сульфидами кальция и марганца [2–4].

Современная технология выплавки и ковшевой обработки низколегированной стали широко использует присадки в жидкий металл Al и Ca для раскисления, десульфурации и решения проблем разливки стали. Длительное пребывание раскисленного металла в контакте со шлаком и периклазовой футеровкой ковша в условиях высоких температур, продувки расплава аргоном и вакуумирования создает благоприятные условия для образования алюмомагнезиевой шпинели [2, 4].

Цель исследования — изучение влияния раскисления расплава Al, La, Ce, Y на состав неметаллических включений в низколегированной

стали, выплаваемой в лабораторной печи с периклазовой футеровкой, а также влияния пониженных концентраций Al и S в металле на состав неметаллических включений в трубной стали, выплаваемой в промышленных условиях.

Проведены четыре опытные плавки низколегированной стали в 10-кг вакуумной индукционной печи в тигле из плавного периклаза (массовая доля MgO не менее 95 %). Раскисление производили La и Ce в присутствии малых остаточных содержаний алюминия Al, только Al, а также Y с Al. Плавки выполняли без наведения шлака.

Состав неметаллических включений изучали на литых образцах готовой стали. При лабораторных плавках исходной шихтой служило армо-железо производства ОАО ОЭМК. Плавление шихты массой 7800 кг проводили под вакуумом ($P_{\text{ост}} = 1$ мм рт. ст.), время нагрева до расплавления составило 49–53 мин. После расплавления шихты и достижения 1600 °C в рабочем пространстве печи напускали аргон, а в расплав последовательно вводили расчетные количества Si, Mn, Cr, графита и других материалов. Раскислители (Al, Y, мишметалл) вводили за 10 мин до окончания плавки. Слив металла из печи производили при 1600 °C в атмосфере аргона в изложницу, находящуюся в рабочем пространстве печи. Общее время плавки в опытах составило 88–93 мин. После окончательного затвердевания металла изложницу со слитком выгружали из рабочего пространства печи. От донной части слитка отрезали полосу толщиной



Е. П. Сидорова

E-mail: elena.sidorova91@gmail.com

5 мм для определения химического состава и исследований неметаллических включений.

Низколегированную сталь трубного сортамента выплавляли по описанной технологии при использовании разных раскислителей (табл. 1). В первых двух плавках для раскисления использовали мишметалл с содержанием Се 66,78 % и La 32,90 %, в третьей плавке металл раскисляли Al, в 4-й с Al дополнительно вводили Y. Присадки Ca не использовали.

Активность кислорода в равновесии с La, Се, Y, Al в расплаве для опытных плавков оценивали с помощью термодинамических расчетов. Данные, использованные в расчетах, приведены в табл. 2, 3. Термодинамические расчеты для лабораторных опытных плавков показали, что раскисленность металла в первых двух плавках контролируется La, в третьей — Al, в четвертой — Y (табл. 4).

Определение элементного состава неметаллических включений в образцах выполняли на

сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega 3 SEM с энергодисперсионной приставкой EDX Oxford Instruments X-Act. Типичные составы образцов опытных плавков 1–4 представлены в табл. 5.

В составе неметаллических включений образцов металла плавков 1, 2 присутствуют La, Се, O и S, т. е. оксиды лантана и сульфиды церия, Mg не обнаружен. Содержание S коррелирует с содержанием Се: во включениях с пониженным содержанием Се (5,0–20,0 мас. %) содержание S составило 1,6–4,0 мас. %, во включениях с содержанием Се 30 мас. % и более — 6–10 мас. % соответственно.

Для плавки 3 активность кислорода в расплаве определялась Al, его содержание составило 0,044 мас. %, на плавке 4 в расплав вводили Al (0,031 мас. %) и Y (0,048 мас. %), и раскисленность металла контролировалась Y (см. табл. 4).

Во всех образцах плавки 3 в неметаллических включениях присутствовали O, Al, Mg, Mn

Таблица 1. Состав металла лабораторных плавков, мас. %

Номер плавки	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Al	V	Nb	Ti	Ce	Y	La
1	0,074	0,267	0,884	0,010	0,011	0,736	0,013	0,239	0,0077	0,005	0,0038	0,0021	0,023	–	0,004
2	0,076	0,233	0,309	0,010	0,013	0,504	0,033	0,243	0,0140	0,005	0,0034	0,0013	0,046	–	0,020
3	0,057	0,344	0,884	0,011	0,012	0,681	0,282	0,366	0,0440	0,005	0,0300	0,0150	0,014	–	–
4	0,060	0,358	0,883	0,010	0,012	0,679	0,293	0,366	0,0310	0,005	0,0310	0,0160	0,015	0,048	–

Таблица 2. Температурные зависимости констант равновесия K_p реакций раскисления [5–7]

Реакция	$K_p = \varphi(T)$	Величина K_p при 1873 К
$(La_2O_3) = 2[La] + 3[O]$	$\lg K_p = -\frac{58115}{T} + 12,57$	$3,48 \cdot 10^{-19}$
$(Al_2O_3) = 2[Al] + 3[O]$	$\lg K_p = -\frac{58320}{T} + 18,02$	$7,63 \cdot 10^{-14}$
$(Y_2O_3) = 2[Y] + 3[O]$	$\lg K_p = -\frac{67028}{T} + 20,19$	$2,53 \cdot 10^{-16}$
$(Ce_2O_3) = 2[Ce] + 3[O]$	$\lg K_p = -\frac{64128}{T} + 17,37$	$1,35 \cdot 10^{-17}$

Таблица 4. Концентрации элемента-раскислителя и равновесные значения активности кислорода, $T = 1873$ К

Элемент	Концентрация, мас. %	Активность кислорода $a_{[O]}$
Al	0,014	$7,1 \cdot 10^{-4}$
	0,044	$3,3 \cdot 10^{-4}$
La	0,004	$5,5 \cdot 10^{-5}$
	0,020	$8,1 \cdot 10^{-6}$
Ce	0,023	$1,6 \cdot 10^{-4}$
	0,046	$1,4 \cdot 10^{-4}$
Y	0,048	$4,9 \cdot 10^{-5}$

Таблица 3. Термодинамические параметры взаимодействия e_i^j для компонентов в жидком железе, $T = 1873$ К [7–9]

Элемент i	Элемент j									
	C	O	Al	Cr	S	Si	La	Mn	Y	Ce
Al	0,0966	-1,380	0,0450	–	–	0,056	–	–	–	–
Y	-0,3240	-4,410	–	–	–	–	–	–	0,03	–
La	-0,3300	-4,956	-0,0776	0,0216	-12,13	-0,350	-0,0078	–	–	–
Ce	-0,0770	-5,600	-2,5800	–	-40,00	–	–	0,13	–	0,0039

Таблица 5. Состав неметаллических включений в образцах металла плавков 1–4, мас. %

Номер плавки	Fe	La	Ce	O	S	Mg	Al	Ti	Cr	Mn	Y
1, 2	29,10	13,32	39,73	10,24	7,61	–	–	–	–	–	–
	44,27	11,13	29,25	9,55	5,90	–	–	–	–	–	–
	62,47	8,53	17,64	7,29	4,08	–	–	–	–	–	–
3	48,94	–	–	23,06	0,80	2,53	22,41	–	–	2,26	–
	28,86	–	–	31,17	–	2,81	34,17	0,20	–	0,82	–
	28,91	–	–	30,45	2,10	2,65	31,67	–	0,47	3,75	–
4	48,31	–	–	14,09	2,00	–	–	–	0,43	0,45	34,72
	71,41	–	–	9,84	0,53	–	–	–	0,55	0,81	16,87
	47,72	–	–	17,73	1,85	–	–	–	0,36	0,55	31,78

и S, т. е. с алюмомагниево́й шпинелью во включениях присутствуют сульфиды марганца (см. табл. 5). Крупность включений составила 2–6 мкм, часть из них имели форму, близкую к глобулярной. В неметаллических включениях плавки 4 присутствовали O, S, Y, Cr и Mn в концентрациях менее 1 %, Al и Mg не обнаружены. Глубокое раскисление металла Y послужило препятствием образованию Al_2O_3 и последующему образованию алюмомагниево́й шпинели по реакции $4(Al_2O_3) + 3[Mg] = 3(Al_2O_3 \cdot MgO) + 2[Al]$ [10].

Установлены благоприятные условия для образования алюмомагниево́й шпинели в плавке 3, несмотря на кратковременное нахождение раскисленного металла в тигле (10 мин). В плавке 4 раскисленность расплава контролировалась иттрием и кислород находился во включениях в виде оксида иттрия.

Алюмомагниево́я шпинель успешно образуется в металле, если расплав содержит Al в количестве, контролирующем раскисленность металла. Можно предположить, что условия для формирования неметаллических включений алюмомагниево́й шпинели и сульфидов при обработке стали в ковше с периклазовой футеровкой будут менее благоприятны с уменьшением концентрации Al и S в металле.

При внепечной обработке низколегированных сталей в промышленных условиях основным раскислителем, определяющим величину активности кислорода в расплаве, как правило, является Al. Его концентрация по ходу рафинирования изменяется от 0,02 до 0,06 мас. % и более. Влияние пониженных концентраций Al в расплаве на состав неметаллических включений оценили по результатам выплавки низколегированной трубной стали Северкор в промышленных условиях ПАО «Северсталь». С этой целью проследили изменение содержания Al и S в металле при выплавке и обработке 4 промышленных плавков.

Технология производства низколегированной трубной стали на ПАО «Северсталь» включает выплавку полупродукта в кислородном конвертере (КК), обработку стали на установке печь-ковш (УПК), рафинирование на установке вакуумирования стали (УВС), разливку на установке непрерывной разливки стали (УНРС). Технология обработки жидкой стали допускает при необходимости повторную обработку

на УПК после УВС. Одной из задач выплавки и обработки стали в ковше с периклазовой футеровкой является уменьшение содержания коррозионно-активных неметаллических включений.

В четырех промышленных плавках стали Северкор рассмотрели изменение содержания Al в стали по ходу ковшевой обработки, оценили влияние Al на формирование состава включений и их последующую модификацию. Во всех плавках (условные номера 5–8) чугун для кислородного конвертирования предварительно подвергали десульфурации на установке доводки чугуна (УДЧ). Конечное содержание S в чугуне составляло 0,0020 % (табл. 6).

Следует отметить различные количества введенного в металл на плавках Al (650–750 кг) в ходе выпуска полупродукта из КК при близких концентрациях углерода в конце окисления. При введении 750 кг Al на плавке 7, расплав в начале обработки на УПК содержал 0,095 % Al, после обработки на УПК 0,066 %, при вводе 650 кг Al на плавке 8 — соответственно 0,003 и 0,024 %. В основное время ковшевой обработки стали (УПК, УВС) раскисленность металла на плавках контролируется алюминием, ввод ферротитана и кальция производится при обработке на УВС незадолго до окончания рафинирования. Образцы металла всех четырех промышленных плавков успешно прошли испытания на механические и антикоррозионные свойства. Образцы металла плавки 8, проведенной с наименьшими концентрациями Al при ковшевой обработке и в готовом металле, подвергли дополнительному исследованию.

Металл плавки 8 был прокатан на стане 2800 с последующей закалкой полученных листов при 950 °С. Для определения режима отпуска, обеспечивающего оптимальное сочетание механических свойств и коррозионной стойкости, использованы 4 режима — при 200, 400, 500 и 600 °С. Были отобраны образцы стали, соответствующие этим температурам отпуска (табл. 7).

Во всех неметаллических включениях образцов обнаружено присутствие O, Al, Ca, Si, Cr и Mn. В подавляющем большинстве включений содержится Mg в количестве от 0,4 до 3 %, редко достигает 5–8 %. Si присутствует во всех включениях в концентрациях от 1–2 до 10 % и более,

Таблица 6. Содержание Al, C, S в стали по ходу выплавки и обработки

Номер плавки	Введение Al при сливе металла из конвертера, кг	Содержание, мас. %					
		C после окислительной продувки в КК	Al				S после обработки на УВС
			в начале обработки на УПК	после первой обработки на УПК	после второй обработки на УПК	после обработки на УВС	
5	700	0,033	0,023	0,047	0,030	0,032	0,0018
6	700	0,034	0,022	0,040	0,027	0,018	0,0014
7	750	0,024	0,095	0,066	–	0,033	0,0014
8	650	0,035	0,003	0,024	–	0,013	0,0015

Таблица 7. Механические свойства образцов после отпуска

Маркировка образца	Температура отпуска, °С	Временное сопротивление разрыву, МПа	Предел текучести, МПа	Относительное удлинение, %	Класс прочности
1	200	586,3	438,3	27,2	K56
2	400	527,0	420,4	25,6	K52
3	500	507,3	412,0	30,1	K50
4	600	499,5	419,5	26,0	K50

Cr и Mn — 0,3–0,9 и 0,4–0,7 % соответственно. Содержание Ca в большинстве включений составляет от 1,0 до 13 %, в редких случаях достигает 18 % и более. Типичные составы образцов промышленных плавов представлены в табл. 8.

При высоком содержании Ca отмечается пониженное содержание Si и наоборот. При содержании Ca 15–25 % концентрация Si составляет не более 3 %. При содержании Ca менее 3 % Si присутствует в концентрациях более 4 % и достигает 15–20 % (при Ca 0,5 %). Появление Cr и Mn отмечено практически во всех включениях независимо от температуры отпуска. Отмечено появление Ti в концентрациях от 0,5 до 5,0 %. Повышенное содержание S 5–9 % коррелирует с высоким содержанием Ca (12–25 %).

Полученные опытные данные согласуются с результатами термодинамического моделирования процессов в системе металлический расплав – MgO для стали, раскисленной Al [11]. Расчет показал возможность трансформации включений корунда в алюмомагниевою шпинель уже при содержании Al 0,015–0,020 мас. %. При содержании Al менее 0,015 мас. % отмечено существенное снижение взаимодействия Al₂O₃ с Mg с образованием алюмомагниевою шпинели.

В работе [11] отмечена необходимость присутствия Ca в стали для модифицирования неметаллических включений и рассчитано его необходимое содержание. Эффективное модифицирование неметаллических включений возможно при концентрациях Al, близких к 0,01 мас. % и менее. Увеличение концентрации Al выше 0,02 мас. % приводит к резкому увеличению доли MgO·Al₂O₃ в неметаллическом включении.

Изменения концентрации элементов в неметаллических включениях в зависимости от параметров термообработки не установлено. Влияние

термообработки на коррозионные свойства металла можно оценить по изменению структуры металла в приграничных к включениям областях [12]. Размер неметаллических включений составляет от 3 до 5 мкм. Глобулярную форму преимущественно имеют включения с повышенным содержанием Ca, что можно объяснить появлением на поверхности включения легкоплавких алюминатов кальция. Примерный вид и состав неметаллического включения образца проката металла плавки 8 показаны на рис. 1, распределение элементов в этом включении — на рис. 2. Данное включение трудно отнести к коррозионно-активным вследствие его глубокой модификации за счет присутствия Ca, Si, Ti и в небольших концентрациях Cr и Mn. Низкое содержание Al в металле по ходу внепечной обработки (0,020 мас. % и менее) привело к участию в процессе раскисления Si и других компонентов расплава. Низкое содержание Al в металле ухудшает условия для образования алюмомагниевою шпинели, а последующее введение в расплав Ca приводит к модификации включений и изменению их свойств.

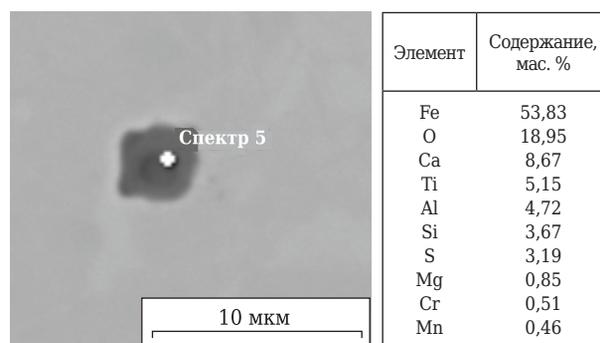


Рис. 1. Микрофотография и состав неметаллического включения образца проката (плавка 8)

Таблица 8. Состав неметаллических включений, мас. %, в образцах после отпуска

Номер образца	Fe	Mg	Ca	O	S	Si	Mn	Al	Ti	Cr	Cu
1	32,37	8,21	25,19	21,06	9,20	0,52	0,29	2,23	0,70	0,24	–
	63,93	0,56	5,37	19,05	0,32	7,23	0,53	1,32	–	0,98	0,60
	47,68	–	0,82	29,01	0,59	19,83	0,27	–	–	0,64	0,86
2	49,81	0,47	11,90	24,57	7,23	6,33	0,53	1,39	2,72	0,45	–
	45,49	2,29	1,52	30,12	0,58	10,19	0,31	3,88	4,33	0,69	0,60
	50,78	–	0,18	27,33	–	20,45	0,50	–	–	0,50	0,56
3	54,39	–	16,81	13,84	7,65	1,44	0,46	1,54	2,72	0,71	0,45
	56,68	5,75	4,82	16,32	2,82	1,48	0,55	8,04	0,26	0,61	0,67
	25,93	0,39	24,30	27,11	17,47	2,14	–	0,89	0,41	0,43	–
4	55,18	–	2,89	24,87	0,96	19,73	0,56	3,28	–	0,70	0,73
	78,99	–	3,60	7,98	1,12	4,35	0,99	0,73	0,70	0,73	0,56
	42,09	0,98	12,60	27,02	6,21	3,24	0,41	4,60	1,25	0,54	0,60

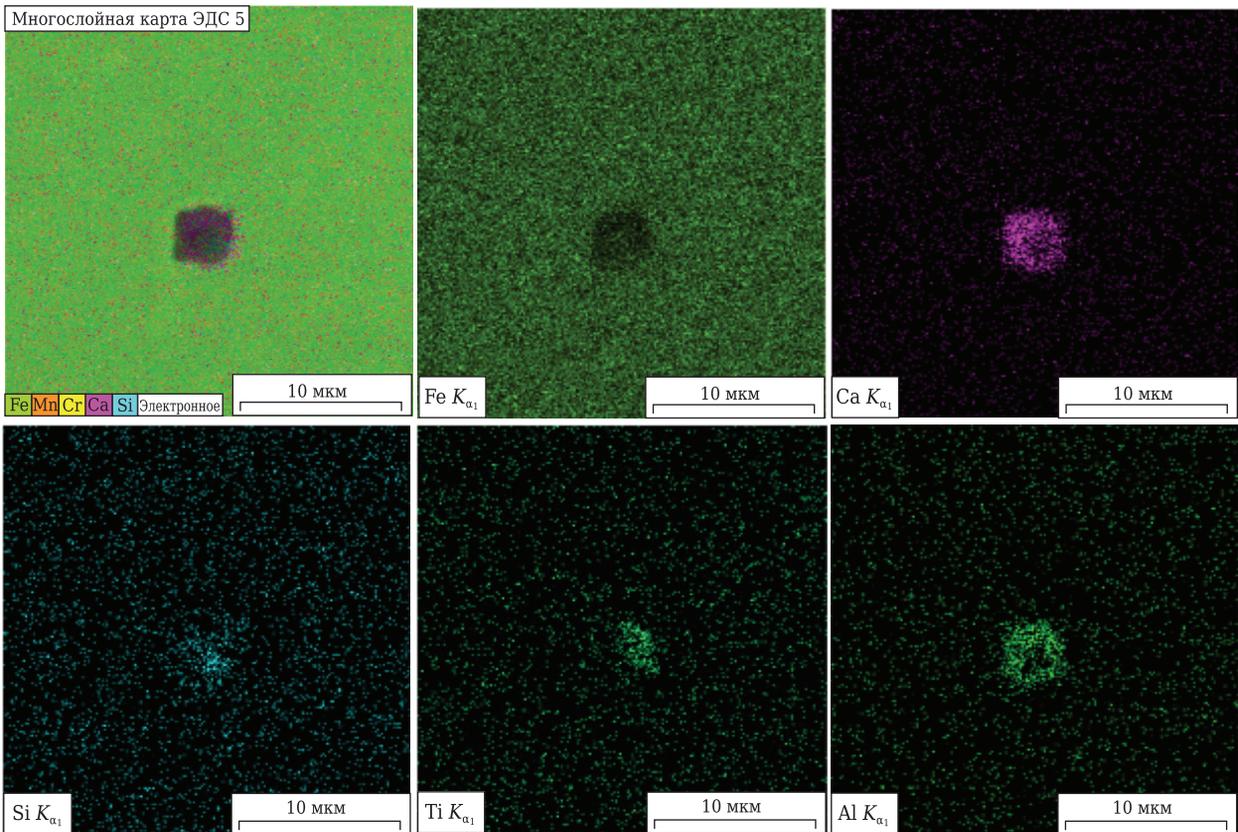


Рис. 2. Распределение элементов в неметаллическом включении образца проката (плавка 8)

При этом Ca может присутствовать в неметаллическом включении в виде оксида или сульфида, а Ti преимущественно в виде нитрида.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование La, Ce, Y для раскисления низколегированной стали при выплавке в индукционной вакуумной печи с периклазовой футеровкой в количествах, обеспечивающих контроль за раскисленностью расплава, позволило практически полностью исключить образование включений алюмомагниево-шпинели при концентрациях Al 0,008–0,031 мас. %. Раскисление низколегированной стали Al (0,044 мас. %) при выплавке в печи с периклазовой футеровкой приводит к появлению неметаллических включений с алюмомагниево-шпинелью.

Пониженные концентрации Al и S в металле в ходе внепечной обработки трубной стали Северкор приводят к формированию неметаллических включений сложного состава, включающих O, Ca, Mg, Al, S, а также Si, Mn, Cr, Ti. Неметаллические включения в образцах проката существенно модифицированы и уже не соответствуют обычным представлениям о КАНВ. В каждом четвертом из исследованных неметаллических включений (плавка 8) Mg не был обнаружен.

Установлены основные условия получения трубной стали чистой от КАНВ: использование при выплавке трубной стали чугуна с содержа-

нием серы не более 0,0020 мас. %; ограничение содержания Al (не более 0,020 мас. %) по ходу ковшевой обработки; регулирование времени и количества вводимых модификаторов (прежде всего Ca); введение технологических добавок Al в конце рафинирования и не ранее, чем перед присадкой ферротитана; управление шлаковым режимом.

* * *

Исследования проводили в рамках комплексного проекта по созданию высокотехнологичного производства по теме «Разработка и освоение наукоемкой технологии производства хладостойкого и коррозионностойкого проката для изготовления прямошовных газонефтепроводных труб в рамках инфраструктурного развития ТЭК РФ с целью импортозамещения» (постановление Правительства РФ № 218 от 09.04.10, договор № 02.025.31.0141).

Библиографический список

1. **Кац, Н. Г.** Химическое сопротивление материалов и защита оборудования для нефтегазопереработки от коррозии / Н. Г. Кац, В. П. Стариков, С. Н. Парфенова. — М.: Машиностроение, 2011. — 436 с.
2. **Зайцев, А. И.** Комплексные неметаллические включения и свойства стали / А. И. Зайцев, В. С. Крапошин, И. Г. Родионова [и др.]. — М.: Металлургиздат, 2015. — 276 с.
3. **Григорович, К. В.** Влияние технологии раскисления трубных сталей на состав и количество неметаллических включений / К. В. Григорович, Т. В. Шибалева, А. М. Арсенкин // Металлы. — 2011. — № 5. — С. 164–170.

4. **Зайцев, А. И.** Новые типы неблагоприятных неметаллических включений на основе $MgO-Al_2O_3$ и металлургические факторы, определяющие их содержание в металле. Часть I. Причины и механизмы образования в стали неметаллических включений на основе алюмомагниевого шпинели / А. И. Зайцев, И. Г. Родионова, Г. В. Семернин [и др.] // *Металлург.* — 2011. — № 2. — С. 50–55.
5. **Михайлов, Г. Г.** Термодинамическое моделирование процессов взаимодействия лантана с компонентами металлических расплавов на основе железа / Г. Г. Михайлов, Л. А. Макроев, Л. А. Смирнов // *Изв. вузов. Черная металлургия.* — 2015. — Т. 58, № 12. — С. 877–883.
6. **Yong, W.** Effect of lanthanum and boron on the microstructure and magnetic properties of non-oriented electrical steel / W. Yong, C. Weiging, W. Shaojie // *High Temperature Materials and Processes.* — Vol. 33, № 2. — P. 115–121.
7. **Михайлов, Г. Г.** Термодинамика процессов взаимодействия иттрия, кальция, магния и алюминия с кислородом в жидкой стали / Г. Г. Михайлов, Л. А. Макроев, Л. А. Смирнов // *Вестник ЮУрГУ, сер. «Металлургия».* — 2016. — Т. 16, № 2. — С. 5–13.
8. *Steelmaking Data Sourcebook. Revised Edition by The Japan Society for the Science. The 19th Committee on Steelmaking. Gordon and Breach Science Publishers. — New York, 1988. — 325 p.*
9. **Белковой, Ю. В.** Параметры взаимодействия первого порядка в расплавах на основе железа : обзор. информ. / Ю. В. Белковой, Р. А. Алеев, В. К. Баканов. — М. : Черметинформация, 1987. — 42 с.
10. **Yang, W.** Characteristics of inclusions in low carbon Al-killed steel during ladle furnace refining and calcium treatment / W. Yang, L. Zhang, X. Wang [et al.] // *ISTJ International.* — 2013. — Vol. 53. — P. 1401–1410.
11. **Кушнерев, И. В.** Прогнозирование состава количества неметаллических включений при производстве трубных сталей / И. В. Кушнерев, Г. В. Серов, С. М. Тихонов [и др.] // *Новые огнеупоры.* — 2017. — № 12. — С. 36–41.
- Kushnerev, I. V.** Prediction of nonmetallic inclusion composition and amount during low-alloy pipe steel production / I. V. Kushnerev, G. V. Serov, S. M. Tikhonov [et al.] // *Refractories and Industrial Ceramics.* — 2017. — Vol. 58, № 6. — P. 660–665.
12. **Родионова, И. Г.** Влияние неметаллических включений на коррозионную стойкость углеродистых и низколегированных сталей для нефтепромысловых трубопроводов / И. Г. Родионова, О. Н. Бакланова, А. В. Амежнов [и др.] // *Сталь.* — 2017. — № 10. — С. 41–48. ■

Получено 12.11.18

© Г. В. Серов, А. А. Комиссаров, С. М. Тихонов, Е. П. Сидорова, И. В. Кушнерев, П. А. Мишнев, Д. В. Кузнецов, 2018 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

UNITECR 2019

Refractories for the Future:
Collaboration among Customers, Manufactures and Academia in Pursuit of Further High-Temperature Technology

Дата 13–16 октября 2019 г.

Место Pacifico Yokohama
г. Йокогама, Япония

Темы:

- Огнеупоры для производства:
 - железа и стали
 - стекла
 - цемента
- Огнеупоры для цветной металлургии
- Огнеупоры для нефтехимических процессов
- Огнеупоры для сжигания отходов
- Сырье
- Экологическая устойчивость и переработка сырья
- Достижения в области производства и оборудования
- Огнеупорные инженерные системы и дизайн
- Новые разработки
- Базовая наука
- Энергосбережение и теплоизоляция
- Тестирование огнеупоров
- Образование
- Промышленное применение огнеупоров
- Высокотемпературная инженерная керамика
- Сотрудничество между клиентами, производствами и научными организациями

Hosted by TARJ. Technical Association of Refractories, Japan

<http://unitecr2019.org/index.html>

К. т. н. **К. Б. Подболотов** (✉), д. т. н. **А. Т. Волочко, Н. А. Хорт, С. В. Гусаров**

*Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси,
г. Минск, Республика Беларусь*

УДК 666.76:54.057

ОГНЕУПОРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНЫХ РЕСУРСОВ И ФОСФАТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Приведены результаты исследований огнеупорных материалов на основе систем, содержащих вторичные ресурсы (бой шамотных огнеупоров, муллитсодержащие отходы и шлак плавки алюминия), огнеупорную глину и фосфорную кислоту. Установлены зависимости физико-химических и прочностных характеристик материалов от содержания добавок, фракционного состава заполнителя, а также температуры обжига. Установлено, что оптимальное содержание добавок шлака плавки алюминия и муллитсодержащих отходов составляет 5 и 15 % соответственно. Материал, изготовленный из разработанного состава при температуре обжига до 1200 °С, имеет плотность 1785–1795 кг/м³, открытую пористость 20–23 %, предел прочности при сжатии 40–50 МПа и термостойкость 30–50 теплосмен (1000 °С – вода).

Ключевые слова: *фосфатные соединения, вторичные ресурсы, шлак плавки алюминия, муллитсодержащие отходы, термостойкость.*

ВВЕДЕНИЕ

Керамика на основе фосфатных связей — особая группа огнеупорных материалов, характерной особенностью которой является образование достаточно прочных структур при относительно невысоких температурах (до 550–600 °С) и сохранение прочностных характеристик при нагреве до высоких температур (более 1500–1700 °С). Кроме того, керамика на основе фосфатов отличается достаточно высокой термостойкостью и устойчивостью к воздействию агрессивных сред (солей, расплавов, стекла и др.) [1–5].

Критериями регулирования процесса синтеза керамики на основе фосфатных связующих, формирования ее структуры и свойств являются химический состав оксидов и гидроксидов, вступающих в реакцию с кислотой, выбор концентрации кислоты, гранулометрический состав шихты и способ введения ее в реакционную смесь, а также температурный режим синтеза.

Анализ литературы [6–8] позволяет говорить о возможности классифицирования оксидов и гидроксидов по степени их взаимодействия с ортофосфорной кислотой. В системе $MeO-P_2O_5-H_2O$ для ряда оксидов (CaO , Cu_2O , BaO , Li_2O_3)

из-за бурно протекающих реакций взаимодействия не образуется структура твердения. Ряд оксидов типа MnO , MgO , CdO , ZnO создают твердеющие структуры только после предварительного обжига оксидов при 1000–1200 °С. Связующие на основе оксидов типа Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZnO_2 твердеют только после нагревания суспензии. Регулировать скорость взаимодействия оксидов и гидроксидов с фосфатной кислотой можно путем введения солей, варьирования соотношения тех или иных оксидов. Также для снижения скорости взаимодействия могут быть использованы огнеупорные глины, а для увеличения — порошки металлов (например, алюминия, хрома и др.).

Выбор концентрации ортофосфорной кислоты должен также учитывать ряд критериев, основными из которых являются прочность, термостойкость, огнеупорность. Для алюмосиликатных огнеупоров $mAl_2O_3 \cdot nSiO_2$ наибольшей термостойкостью обладают материалы, полученные с использованием ортофосфорной кислоты концентрации >60 %.

Повысить интенсивность взаимодействия кислых и полукислых материалов с фосфатным связующим можно с помощью повышения дисперсности порошков при помоле. Свойства фосфатных связей определяются температурой нагрева при термообработке и эксплуатации. Фосфатные связи претерпевают ряд структурных фазовых превращений в ходе полимеризации и поликонденсации в процессе удаления физически и химически связанной воды. В результате растворения оксидов и гидроксидов



К. Б. Подболотов
E-mail: kirilbor@gmail.com

получают высоковязкие суспензии, которые могут длительное время находиться в гомогенном состоянии [9–11].

Номенклатура используемого сырья для составляющих керамики может быть существенно расширена за счет использования различных промышленных отходов. Это позволяет снизить стоимость, а в ряде случаев добиться более высоких свойств материалов. Ввиду этого особый интерес вызывают фосфаты алюминия, которые чаще всего используются с обязательным участием SiO_2 . Оксид фосфора P_2O_5 , взаимодействуя с силикатами, при их значительном количестве может приводить к снижению огнеупорности вследствие появления легкоплавких соединений. Поэтому синтез фосфатов как вяжущих в производстве огнеупорной керамики должен рассматриваться по многокомпонентным системам. При этом кремнезем относится к числу наиболее инертных веществ по отношению к ортофосфорным кислотам [12, 13].

Существует несколько методов получения алюмосиликатной огнеупорной керамики на основе фосфатного связующего. Первый из них связан с введением ортофосфорной кислоты непосредственно в поршковую шихту перед ее формованием. Второй — с предварительным синтезом связки для последующего добавления в шихту перед ее формованием.

Известно, что во избежание чрезмерного выделения фосфорного ангидрида технология производства шамотных безобжиговых огнеупоров с использованием ортофосфорной кислоты и фосфатных связующих должна предусматривать минимально возможную влажность бетона и сушку при температурах не выше $200\text{ }^\circ\text{C}$, при этом дальнейшая термообработка недостаточно высушенного материала нежелательна [14].

Известны многочисленные огнеупорные массы, изготовленные на фосфатных связках [15–20]. Разработанные материалы характеризуются высокими физико-механическими и теплофизическими свойствами как при обычных, так и при высоких температурах. При этом возможность использования отходов производства, лома и боя огнеупорных изделий, доступность сырьевых материалов и их низкая стоимость, простота технологического процесса получения материалов открывают широкие перспективы в разработке новых материалов на фосфатных связующих с улучшенными характеристиками.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для получения огнеупорных материалов использовали шамот (бой огнеупорных изделий марки ША), муллитсодержащие отходы, шлак плавки алюминия (ШПА), огнеупорную глину марки ПГБ, ортофосфорную кислоту (ГОСТ 6552). Муллитсодержащие отходы — бой форм для отлив-

ки жаростойких сплавов, состоящий, по данным РФА, из муллита, Al_2O_3 и примеси SiO_2 (отмечается присутствие аморфной фазы). Структура материала представлена волокнистыми образованиями фазы муллита, сцементированными аморфной составляющей. Бой измельчали до прохождения через сито с ячейкой $0,20\text{ мм}$.

ШПА состоит из смеси металлического алюминия, хлоридов натрия и калия, оксидов алюминия, кремния, железа, а также продуктов взаимодействия металла и флюса с атмосферой и футеровкой плавильной печи и содержит также частицы разрушившегося огнеупора. Используемый ШПА представляет собой порошок серого цвета. Химический анализ показал присутствие в нем следующих элементов, %: Al 35,0–43,5, O 40,0–46,2, Si 4,0–5,0, Mg 2,3–2,5, Na 0,9–2,0, K 0,3–0,8, Ca 0,6–0,7, Fe 0,7–1,9, Cl 0,9–1,5, N 5,0–10,5, что в целом при пересчете на чистые оксиды соответствует следующему составу, %: Al_2O_3 70,2–80,8, SiO_2 10,0–12,0, MgO 5,0–6,0, CaO 0,8–1,0, Na_2O 0,6–2,5, K_2O 0,2–0,6, FeO 0,8–2,4. С помощью РФА установили, что в шлаке присутствуют металлический Al (5–10 %), Si, Al_2O_3 , шпинель MgAl_2O_4 , AlN, мервинит $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ и NaCl в малых количествах. Al_2O_3 в шлаке присутствует в форме γ -фазы с кубической кристаллической решеткой, которая при $800\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$ превращается в корунд (α -фазу) с гексагональной решеткой. Для исследования ШПА измельчали до прохождения через сито с ячейкой $0,1\text{ мм}$.

Сырьевую смесь готовили сухим смешением исходных компонентов, после чего добавляли раствор фосфорной кислоты. Полученную массу выдерживали в течение 1 ч. Образцы в виде цилиндров диаметром и высотой 30 мм прессовали при $30\text{--}40\text{ МПа}$ на гидравлическом прессе марки ПСУ-50 и затем сушили при $(100\pm 5)\text{ }^\circ\text{C}$ в сушильном шкафу типа СНОЛ до постоянной массы. Образцы спекали в лабораторной электропечи типа SNOL 6,7/1300 (на воздухе) при $1100\text{--}1300\text{ }^\circ\text{C}$ с выдержкой при максимальной температуре 1 ч. Образцы охлаждали инерционно вместе с печью до комнатной температуры.

Кажущуюся плотность, водопоглощение, открытую, закрытую и общую (истинную) пористость образцов определяли по стандартной методике, предел прочности при сжатии — на прессе типа ИП-100, теплопроводность материала — на приборе LFA 457 MicroFlash фирмы Netzsch Gerätebau (Германия). Термостойкость изучали лабораторным способом, заключающимся в определении количества теплосмен ($1000\text{ }^\circ\text{C}$ – вода) до разрушения материала.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения материала, обладающего хорошими физико-механическими характеристиками, необходимы следующие условия: материал

основы-заполнителя должен иметь, кроме необходимых механических и термомеханических характеристик, по возможности наиболее плотную упаковку частиц; связующее должно равномерно покрывать зерна компонентов в смеси; для облегчения перемещения частиц при уплотнении необходимо присутствие пластичных добавок, которые должны иметь минимальный размер зерен для предотвращения образования пор при их взаимодействии с компонентами. Модель структуры разрабатываемых материалов показана на рис. 1. В данном случае в качестве материала-основы использовали алюмосиликатный шамот, пластифицирующей и активной добавки — огнеупорную глину, балластной добавки — муллитсодержащие отходы, связующего — фосфорную кислоту и фосфатные соединения.

В качестве базового принят состав, содержащий 65 % алюмосиликатного шамота, 35 % огнеупорной глины и фосфорную кислоту 10 % от массы смеси. Исследовали влияние количества ШПА и муллитсодержащих отходов, а также гранулометрического состава шамотного заполнителя на физико-химические и механические характеристики материала.

Использование ШПА в составе смесей позволяет обеспечить ввиду наличия в шлаке оксидов алюминия и алюминия в активной форме более быстрое образование алюмофосфатов, что позволяет повысить прочность и плотность получаемых материалов. Добавка 5–10 % ШПА позволяет незначительно снизить пористость материала при практически неизменной плотности (рис. 2). Увеличение температуры обжига усиливает эффективность спекания при возрастании количества добавки ввиду увеличения количества образующейся жидкой фазы. Максимальный эффект проявляется при больших количествах добавки, однако при этом использование шлака представляется неэффективным из-за выделяющихся при взаимодействии с кислотой вредных газов. Кроме того, наличие в нем большого количества солей приводит к формированию стеклофазы, которая снижает термостойкость материалов. Таким образом, оптимально введение ШПА в состав смесей в количестве не более 5 %.

Применение муллитсодержащих отходов позволяет ввиду их игольчатой структуры осуществить армирование с повышением термомеханических характеристик материалов. Исследования проводили для составов с 60 % шамота и 5 % ШПА. При введении отходов наблюдается различие в их влиянии на пористость и плотность при разной температуре обжига (рис. 3): при обжиге при 1100 °С влияние практически не наблюдается (они даже несколько снижают плотность при содержании 10 %), в то время как при 1200 °С плотность повышается, а пористость снижается. Это можно объяснить структурно-фазовыми из-

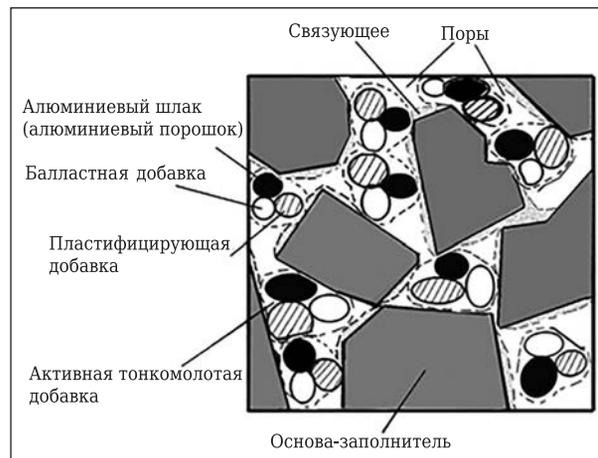


Рис. 1. Модель структуры создаваемого керамического материала

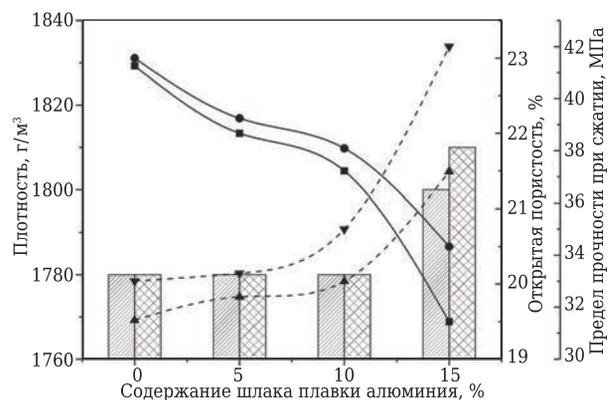


Рис. 2. Свойства материалов, полученных при использовании добавки ШПА: ▨, ▩ — плотность; ●, ■ — открытая пористость; ▲, ▼ — предел прочности при сжатии при обжиге при температуре соответственно 1100 и 1200 °С

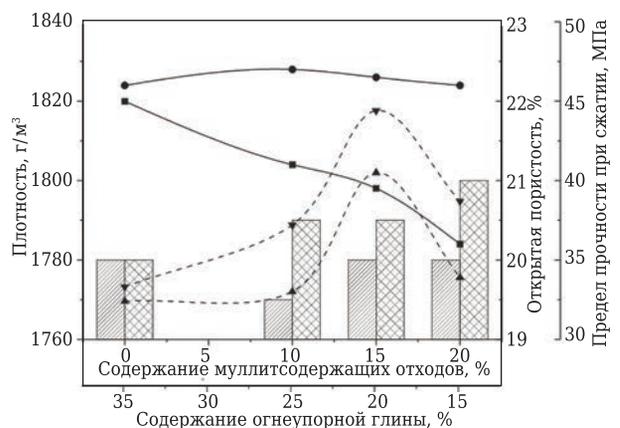


Рис. 3. Свойства материалов, полученных при использовании добавки муллитсодержащих отходов: ▨, ▩ — плотность; ●, ■ — открытая пористость; ▲, ▼ — предел прочности при сжатии при обжиге при температуре соответственно 1100 и 1200 °С

менениями при изменении температуры обжига. Так, при 1200 °С кварц и аморфная составляющая в составе отходов начинают взаимодействовать с компонентами смеси, в первую очередь с окси-

дом алюминия в составе ШПА, глины и шамота с образованием первичного муллита. Это приводит к разрушению связи волокон муллита в структуре отходов и обеспечивает их подвижность, также происходит зарастание пор при образовании первичного муллита. Температура обжига 1100 °С недостаточна для активного протекания данных процессов, и уплотнение материала отсутствует.

Отмечена сложная зависимость прочности материала от количества отходов: при увеличении их содержания до 15 % прочность материалов увеличивается на 25–35 %, а при дальнейшем увеличении содержания до 20 % прочность снижается. Повышение прочности, вероятно, связано с увеличением доли армирующей волокнистой составляющей, а снижение — с нарастанием общего количества отщипителя в системе, что не позволяет обеспечить необходимую степень связанности частиц.

Фракционный состав огнеупорного заполнителя оказывает сильное влияние на формирование свойств материала из-за различной плотности упаковки частиц.

Применение фракционного состава шамота непрерывного типа (<3 мм) неэффективно, поскольку не позволяет получить плотную упаковку частиц заполнителя (рис. 4). Это приводит к снижению прочности и увеличению пористости

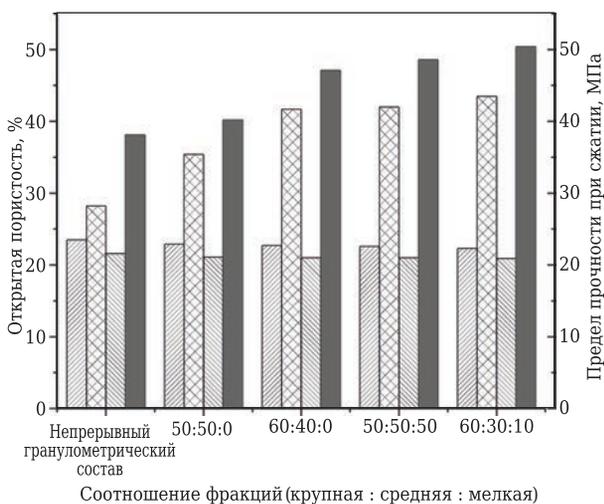


Рис. 4. Свойства материала в зависимости от гранулометрического состава шамотного заполнителя: ▨ — открытая пористость; ▩, ■ — предел прочности при сжатии при обжиге при температуре соответственно 1100 и 1200 °С

Библиографический список

1. Семченко, Г. Д. Неформованные огнеупоры / Г. Д. Семченко. — Харьков : НТУ ХПИ, 2007. — 304 с.
2. Семченко, Г. Д. Вогнетривкі виробі для футерування теплових технологічних агрегатів : навч. посіб. / Г. Д. Семченко. — Харків : НТУХПІ, 2009. — 176 с.
3. Шаяхметов, У. Ш. Опыт применения в промышленности керамических и огнеупорных материалов на основе фосфатных связующих / У. Ш. Шаяхметов,

материалов. Фракционированный шамотный заполнитель использовали при различных соотношениях фракций: крупная (3–1 мм) : средняя (1,0–0,5 мм) : мелкая (<0,5 мм). Показано, что применение трехфракционного состава по сравнению с двухфракционным обеспечивает формирование более плотного и прочного материала. Наиболее эффективно и оптимально использование фракционного состава, рассчитанного исходя из теории плотной упаковки при соотношении фракций крупная : средняя : мелкая, равном 60 : 30 : 10.

Таким образом, в качестве основы для производства огнеупорных керамических материалов можно рекомендовать состав, содержащий 60–70 % шамота алюмосиликатного при соотношении фракций 60 : 30 : 10 (крупная : средняя : мелкая), 20–30 % огнеупорной глины, <5 % ШПА, 15 % муллитсодержащих отходов и фосфорную кислоту до 10 % от массы сухой смеси. Термостойкость материалов составляет 30–50 теплосмен (1000 °С – вода).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность изготовления огнеупорных керамических материалов с высокими прочностью и термостойкостью на основе композиций фосфорной кислоты и вторичных ресурсов — алюмосиликатного шамотного заполнителя из боя огнеупоров, добавок шлака плавки алюминия и муллитсодержащих отходов из боя тиглей.

Установлены зависимости физико-химических и прочностных характеристик материалов от содержания добавок и фракционного состава заполнителя, а также температуры обжига. Показано, что наиболее эффективно и оптимально использование фракционного состава, рассчитанного исходя из теории плотной упаковки, при соотношении фракций крупная : средняя : мелкая, равном 60 : 30 : 10. Оптимальное содержание добавок для формирования прочной и плотной структуры составляет до 5 % ШПА и 15 % муллитсодержащих отходов. Установлено, что при увеличении содержания муллитсодержащих отходов до 15 % прочность материалов увеличивается на 25–35 %, а при увеличении до 20 % прочность материала снижается.

Материал из разработанного состава имеет плотность 1785–1795 кг/м³, открытую пористость 20–23 %, предел прочности при сжатии 40–50 МПа и термостойкость 30–50 теплосмен (1000 °С – вода).

- В. А. Щепелин, К. А. Васин, И. М. Валеев // Огнеупоры и техническая керамика. — 2004. — № 2. — С. 26–31.
4. Кащеев, И. Д. Химическая технология огнеупоров : уч. пособие / И. Д. Кащеев, К. К. Стрелов, П. С. Мамыкин. — М. : Интермет Инжиниринг, 2007. — 752 с.
5. Копейкин, В. А. Материалы на основе металлофосфатов / В. А. Копейкин, А. П. Перова, И. Л. Рашкован. — М. : Химия, 1976. — 200 с.

6. **Соколова, С. В.** Влияние структурно-энергетических характеристик гидроксидов металлов на их химическое связывание с ортофосфорной кислотой с целью получения фосфатных связующих для жаростойких бетонов / С. В. Соколова // Огнеупоры и техническая керамика. — 2004. — № 9. — С. 29–31.
7. **Волочко, А. Т.** Исследование физико-химических процессов при нагреве жаростойких материалов на фосфатном связующем / А. Т. Волочко, И. А. Белов, О. Г. Бацевичус // Вест. НАН Беларуси. Сер. физ.-техн. наук. — 2003. — № 3. — С. 40–43.
8. **Хорошавин, Л. Б.** Влияние концентрации фосфорной кислоты на некоторые свойства тонкомолотых огнеупорных материалов / Л. Б. Хорошавин, П. Н. Дьячков, Б. В. Пономарёв // Огнеупоры. — 1968. — № 3. — С. 40–43.
- Khoroshavin, L. B.** Effect of phosphoric acid concentration on some properties of finely milled refractory materials / L. B. Khoroshavin, P. N. D'yachkov, B. V. Ponomarev // Refractories. — 1968. — Vol. 9, № 3/4. — P. 166–169.
9. **Глинка, Н. Л.** Общая химия ; 3-е изд. / Н. Л. Глинка. — М. : Химия, 2001. — 499 с.
10. **Александрова, Г. Н.** Жаростойкие бетоны на фосфатных связках / Г. Н. Александрова. — М. : ЦИНИС, 1971. — 30 с.
11. **Везер, В.** Фосфор и его соединения / В. Везер ; пер. под ред. А. И. Шерешевского. — М. : Иностран. лит., 1962. — 688 с.
12. **Сычев, М. М.** Неорганические клеи / М. М. Сычев. — Л. : Химия, 1986. — 152 с.
13. **Судакас, Л. Г.** Фосфатные вяжущие системы / Л. Г. Судакас. — СПб. : РИА «Квинтет», 2008. — 260 с.
14. **Пилипчатин, Л. Д.** Определение фосфорного ангидрида в газообразных продуктах термообработки глинисто-шамотных масс на ортофосфорной кислоте / Л. Д. Пилипчатин, В. И. Коздоба, А. С. Луценко, В. В. Песчанская // Огнеупоры. — 1993. — № 1. — С. 17–20.
15. **Будников, П. П.** Огнеупорные бетоны на фосфатных связках / П. П. Будников, Л. Б. Хорошавин. — М. : Metallurgia, 1971. — 192 с.
16. **Волочко, А. Т.** Огнеупорные и тугоплавкие керамические материалы / А. Т. Волочко, К. Б. Подболотов, Е. М. Дятлова. — Минск : Беларуская навука, 2013. — 385 с.
17. **Шаяхметов, У. Ш.** Фосфатные композиционные материалы и опыт их применения / У. Ш. Шаяхметов. — Уфа : Старая Уфа, 2001. — 150 с.
18. **Arun, S.** Wagh chemically bonded phosphate ceramics / S. Arun. — Elsevier, 2016. — 442 p.
19. **Харыбина, Ю. В.** Безобжиговые муллитокорундовые огнеупоры на фосфатных связках / Ю. В. Харыбина, Я. Н. Путако, О. Я. Путако // Вісник НТУ «ХПИ». — 2014. — № 7. — С. 141–146.
20. **Luz, A. P.** High-alumina phosphate-bonded refractory castables: Al(OH)₃ sources and their effects / A. P. Luz, D. T. Gomes, V. C. Pandolfelli // Ceram. Int. — Vol. 41, № 7. — P. 9041–9050. ■

Получено 16.06.18

© К. Б. Подболотов, А. Т. Волочко, Н. А. Хорт,
С. В. Гусаров, 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 в 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, тиглы, диски и шайбы, трубки и стержни, ребристые изоляторы. Способом квазиизостатического прессования опробована прессуемость графита, металлических порошков, стеклпорошков, 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

УДК 666.3:662.997]:678.742

СОЗДАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ СТРОИТЕЛЬНЫХ УКРЫВНЫХ УСТРОЙСТВ

Представлено приводное подвижное в вертикальной плоскости укрывное устройство, используемое при производстве керамических изделий, пропарочных камер для интенсификации твердения бетона и при рекультивации нарушенных земель глинистых сырьевых материалов стройиндустрии. Описаны особенности конструкции и службы приводного укрывного устройства. Даны расчетные зависимости определения толщины пленочного элемента, прочности и относительного удлинения при разрыве, а также физико-механические и электрические показатели полиэтиленовой пленки.

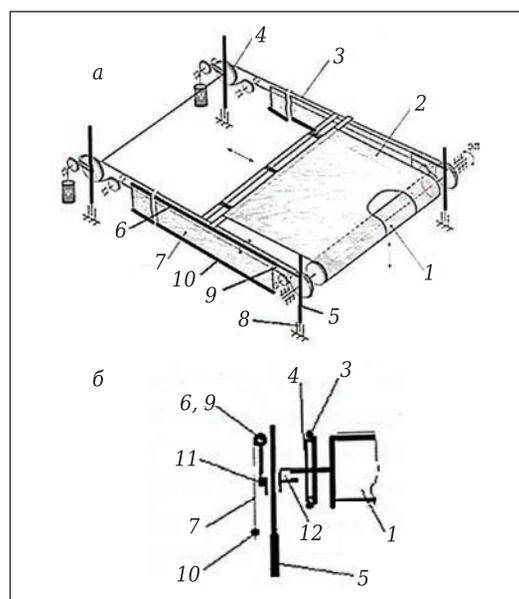
Ключевые слова: твердение бетона, глинистые сырьевые материалы, приводное укрывное устройство.

При производстве керамических изделий и пропарочных камер для интенсификации твердения бетона [1], рекультивации нарушенных земель глинистых сырьевых материалов стройиндустрии [2] предложено использование приводных укрывных устройств [3, 4]. Применяемые полимерные пленки должны обладать достаточной прочностью, эластичностью, пароводонепроницаемостью при эксплуатации, а также свариваться при температуре текучести полимера, склеиваться или сшиваться между собой.

Самым рациональным способом защиты бетона является укрывание залитого бетона различными утеплителями, например пленкой ПВХ [3]. При прогревании бетона с применением теплового оборудования укрытие следует укладывать на бетон с образованием воздушного зазора над ним. Чем выше будет температура воздуха над бетоном, тем быстрее он схватится и затвердеет.

Укрывное устройство [5] содержит приводной барабан 1 с намотанным на него гибким укрывным полотном 2 (см. рисунок). Гибкие тяговые связи 3 охватывают блоки 4. Раздвижные эллиптические стойки 5 могут раздвигаться по вертикали, приподнимая и опуская укрывное полотно 2. Рулоны 6 для наматывания и сматывания гибких боковых полотен 7 установлены вдоль тяговых гибких связей 3. Приводные устройства 8 каждой эллиптической стойки 5 предназначены для изменения высоты все-

го укрывного гибкого полотна 2 или одного его края для образования наклонной поверхности. На валах 9 установлены рулоны 6 с намотанными гибкими боковыми полотнами 7, концы нижних краев которых снабжены утяжелителями 10, например в виде сплошного прутка. Скользящие каретки 11 имеют возможность двигаться по вертикали эллиптических стоек 5 вместе с барабаном 1 и рулонами 6. На одной паре кареток 11 смонтированы приводной барабан 1 и валы 9 боковых рулонов 6 с гибкими полотнами 7, а на противоположной стороне пары кареток смонтированы блоки 4 и валы 9 боковых рулонов 6 с гибкими полотнами 7. Подшипниковые узлы 12 являются опорами вращающегося барабана 1.



Схемы приводного устройства (а) и раздвижных эллиптических стоек (б)

✉
С. Я. Давыдов
E-mail: davidovtrans@mail.ru

Под действием приводного барабана приходят в движение и гибкие тяговые связи, которые тянут укрывное полотно на закрытие или открытие укрываемых поверхностей. Другой конец укрывного полотна в это время разматывается или наматывается на приводной барабан. При необходимости изменения высоты всего укрывного полотна или одного его края для образования наклонной поверхности используются приводные устройства, которые раздвигают по ветикали эллиптические стойки. В результате приподнимается и опускается скользящая каретка вместе с барабаном с укрывным полотном и рулоном с гибкими полотнами. При соприкосновении боковых поверхностей валов и эллиптических стоек за счет трения вращаются валы с рулонами, наматывая и разматывая гибкие пленки. Утяжелители в виде сплошного прутка обеспечивают постоянное натяжение пленок по вертикали.

Толщину пленочного элемента δ , мм, по допускаемым напряжениям при растяжении от действия гидростатического давления следует определять по формуле [6]

$$\delta = 0,135dq_r \sqrt{\frac{E}{\sigma_{\text{доп}}^3}},$$

где d — минимальный диаметр самой крупной фракции грунта, рассеянного с использованием стандартных сит, мм; q_r — гидростатическое давление, МПа; E — модуль упругости материала пленки, МПа; $\sigma_{\text{доп}}$ — допустимое напряжение при растяжении материала пленки, МПа.

Толщина пленочного элемента должна приниматься не менее 0,2 мм. Длина смотанной в рулон пленки обычно кратна 50: 50, 100, 150 или 200 м.

Предел прочности при растяжении σ_z , МПа, рассчитывали по формуле [7]

$$\sigma_z = F_{\text{max}}/A_0,$$

где F_{max} — максимальная растягивающая нагрузка при испытании на растяжение, Н; A_0 — начальное поперечное сечение образца, мм².

Предел прочности при разрыве σ_r , МПа, рассчитывали по формуле [7]

$$\sigma_r = F_r/A_0,$$

где F_r — растягивающая нагрузка в момент разрыва, Н.

Относительное удлинение при максимальной нагрузке ε_z , %, вычисляли по формуле

$$\varepsilon_z = \frac{\Delta l_{0z}}{l_0} \cdot 100,$$

где Δl_{0z} — изменение расчетной длины образца в момент достижения максимальной нагрузки, мм; l_0 — начальная расчетная длина образца, мм.

Относительное удлинение при разрыве ε_r , %, вычисляли по формуле

$$\varepsilon_r = \frac{\Delta l_{0r}}{l_0} \cdot 100,$$

где Δl_{0r} — изменение расчетной длины образца в момент разрыва, мм.

Для получения качественной смотки и намотки необходимо создать постоянное натяжение пленки при постоянной линейной скорости. При сматывании пленки в рулоны она по всей длине испытывает напряжения изгиба, близкие к пределу текучести. Таким образом, момент на валу барабана M , создаваемый приводом, состоит из двух составляющих:

$$M = M_{\text{нат}} + M_{\text{из}},$$

где $M_{\text{нат}}$ — момент от натяжения, Н·м; $M_{\text{из}}$ — момент, необходимый для деформации пленки, Н·м.

$M_{\text{нат}}$ рассчитывали по формуле

$$M_{\text{нат}} = \sigma_n Rbh,$$

где σ_n — удельное натяжение пленки, МПа; R — текущее значение радиуса рулона, м; b и h — ширина и толщина пленки соответственно, м.

Максимально возможный момент, необходимый для деформации пленки, $M_{\text{из}}$ равен величине пластического момента. Так как он действует в плоскости, перпендикулярной оси барабана, то он и является моментом на оси барабана:

$$M_{\text{из}} = \sigma_n bh^3/4.$$

Тогда мощность двигателя N , кВт, равна

$$N = (M_{\text{нат}} + M_{\text{из}})\omega/(1000\eta),$$

где ω — угловая скорость вращения барабана, с⁻¹, $\omega = v/R$; v — скорость смотки, м/с; η — КПД привода.

Конечный радиус рулона (барабана) R_k , м, определяют по формуле

$$R_k = \sqrt{\frac{SL_k}{\pi} + R_0^2},$$

где S — толщина ленты, мм; L_k — емкость рулона, м; R_0 — начальный радиус рулона, м.

В зависимости от назначения и исходной композиции выпускают пленку различных марок. Марку Т используют для изготовления изделий технического назначения, строительства временных сооружений, защитных укрытий, упаковки и комбинированных пленок. Максимальная ширина пленки всех марок — 6000 мм. Строительная пленка обладает повышенной прочностью, что обеспечивает ей стойкость к механическому воздействию. Она выдерживает большие нагрузки, при этом не деформируется и не рвется. Это позволяет применять ее при работе с фундаментом и фасадом. Применяемая в строительстве пленка обладает повышенным коэффициентом герметичности. Она

Физико-механические и электрические свойства пленки марки Т

Показатель	Норма для марки Т толщиной*		
	до 0,03 мм	от 0,03 до 0,10 мм	от 0,10 мм
Прочность при растяжении, МПа, не менее:			
в продольном направлении	16,1 / 16,1	14,7 / 14,7	14,7 / 14,7
в поперечном направлении	13,7 / 13,7	13,7 / 12,7	13,7 / 12,7
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее:			
в продольном направлении	150 / 120	300 / 250	360 / 300
в поперечном направлении	150 / 150	400 / 350	430 / 350
Статический коэффициент трения	- / -		0,1–0,5
Удельное поверхностное электрическое сопротивление, Ом, не более	- / -		1·10 ¹⁶

* В числителе указаны значения для пленки высшего сорта, в знаменателе — для первого сорта.

не пропускает влагу, ее использование обеспечивает надежную защиту от любых негативных воздействий. Запайвание швов пленки между собой обеспечивает полную герметичность. По физико-механическим и электрическим показателям полиэтиленовая пленка должна соответствовать требованиям к нормам, указанным в таблице [6].

Увеличение коэффициента трения гибких связей по шкивам достигается с помощью футеровки поверхности приводных шкивов материалами с повышенными фрикционными свойствами. В сухой атмосфере коэффициент трения шкива f с точеной поверхностью равен 0,25, а футерованного резиной — 0,4. При влаж-

ной атмосфере эти значения составляют 0,15 и 0,2 соответственно. Тяговую способность приводных барабанов можно повысить с помощью установки отклоняющих барабанов, позволяющих для однобарабанного привода получить угол 240 град. При передаче значительных тяговых усилий используют двухбарабанную схему привода, в соответствии с которой два барабана последовательно огибаются лентой. Угол обхвата для такого привода принимают равным сумме углов обхвата обоих барабанов, его величина может достигать 440 град [8]. Для увеличения коэффициента трения гибких связей контактная поверхность шкива должна быть футерована фрикционным материалом.

Библиографический список

1. Руководство по применению полимерных пленок для ухода за твердеющим бетоном в условиях сухого жаркого климата / Центральный научно-исследовательский и проектно-экспериментальный институт организации, механизации и технической помощи строительству Госстроя СССР. — М.: Стройиздат, 1981. — 18 с.
2. Проблемы рекультивации нарушенных земель, находящихся на федеральном и муниципальном балансах. <http://zmdosie.ru/resursy/prochie/3913-problemy-rekultivatsii>.
3. **Давыдов, С. Я.** Энергосберегающие технологии при использовании приводных укрывных устройств в промышленности / С. Я. Давыдов, А. Н. Семин, Н. Г. Валиев [и др.] // Новые огнеупоры. — 2015. — № 10. — С. 18–21.
Davydov, S. Ya. Energy conservation technologies in the use of a power-driven covering apparatus in industry / S. Ya. Davydov, A. N. Semin, N. G. Valiev [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2016. — Vol. 56, № 5. — P. 461–464.
4. **Пат. 153240 РФ.** Укрывное устройство / Давыдов С. Я., Валиев Н. Г., Семин А. Н. — № 2015106164; заявл. 24.02.2015; опубл. 10.07.2015, Бюл. № 19.
5. **Заявка на изобретение 2017138742** от 07.11.2017. Укрывное подвижное устройство; заявитель ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет».
6. **ГОСТ 10354–82.** Пленка полиэтиленовая. Технические условия. https://www.unipack.ru/static_one/140/.
7. **ГОСТ 14236–81.** Пленки полимерные. Метод испытания на растяжение. <http://docs.cntd.ru/document/120002077>.
8. **Васильев, К. А.** Транспортные машины и оборудование шахт и рудников: уч. пособие / К. А. Васильев, А. К. Николаев, К. Г. Сазонов. — СПб.: Лань, 2012. — 544 с. ■

Получено 06.02.18
© С. Я. Давыдов, А. Н. Семин, 2018 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

ICACC19 — 43-я Международная конференция и выставка высокотехнологичной керамики и композитов
27 января — 1 февраля 2019 г. | Дейтона-Бич, США

43RD INTERNATIONAL CONFERENCE AND EXPOSITION ON ADVANCED CERAMICS AND COMPOSITES
ceramics.org/icacc2019



П. Зданявичус¹, д. т. н. В. Антонович¹, д. т. н. Р. Борис¹,
д. т. н. Р. Стонис¹ (✉), д. т. н. Р. Шукис², д. т. н. Е. Витек³

¹ Институт строительных материалов, Вильнюсский технический университет им. Гедиминаса, Литва

² Кафедра строительных материалов и пожарной безопасности, Вильнюсский технический университет им. Гедиминаса, Литва

³ Отдел огнеупорных материалов в Гливице, Институт керамики и строительных материалов, Польша

УДК 666.974.2

ИССЛЕДОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ЖАРСТОЙКОГО БЕТОНА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СОРТА ШАМОТНОГО ЗАПОЛНИТЕЛЯ

Исследованы свойства традиционного жаростойкого бетона, модифицированного добавкой микрокремнезема и дефлокулянта, с шамотными заполнителями разных сортов. Установлено, что бетон с шамотным заполнителем марки Бос145 (содержание Al_2O_3 ~44 %) характеризуется меньшей открытой пористостью, высокими плотностью и пределом прочности при сжатии по сравнению с характеристиками бетонов с заполнителями марок Бос125 и Бос135 (содержание Al_2O_3 ~26 и ~37 % соответственно). Также установлено, что независимо от сорта шамотного заполнителя дополнительная добавка на основе SiO_2 способствует увеличению щелочной стойкости бетона в 5 раз и более. Показано, что применение такой добавки эффективно при температурах до 1100 °С, при 1200 °С пористость шамотного бетона увеличивается и стойкость материала к щелочному расплаву значительно падает.

Ключевые слова: жаростойкий бетон, шамотный заполнитель, щелочная стойкость.

ВВЕДЕНИЕ

Традиционные жаростойкие бетоны с глиноземистым цементом (количество в бетоне 15–30 %) и шамотными заполнителями широко применяются в тепловых агрегатах энергетической промышленности. Причинами этого являются простота в изготовлении (часто такие бетоны изготавливаются прямо на рабочих площадках путем смешивания шамотного заполнителя и цемента), хорошие технологические свойства (легкость смешивания, хорошая удобоукладываемость и живучесть смеси), а также низкая стоимость (применяются недорогие сорта цемента с $Al_2O_3 \leq 40$ % и шамотного заполнителя с $Al_2O_3 < 30$ %). Основным недостатком такого бетона — его низкие механические свойства после обжига при 800–1100 °С (например, предел прочности при сжатии < 20 МПа). Прочность традиционного жаростойкого бетона можно улучшить, модифицируя его состав ультрадисперсной добавкой микрокремнезема и дефлокулянта [1].

* По материалам Международной конференции огнеупорщиков и металлургов (19–20 апреля 2018 г., Москва).

Шамотные заполнители, применяемые для бетона, изготавливаются путем обжига каолиновой глины, также исходным материалом может служить бой или лом огнеупорных изделий. Шамотные заполнители классифицируются по содержанию Al_2O_3 (содержащие не менее 28 % и не менее 32 %). Алюмосиликатные заполнители с содержанием Al_2O_3 от 14 до 28 % относятся к типу полукислых заполнителей [2].

Проблемы футеровки энергетических котлов (топочных камер) из шамотного материала возникают при применении альтернативных сортов топлива: древесины, соломы, торфа и др. [3, 4]. Следует отметить, что к быстрому разрушению материала приводят щелочные соединения калия и натрия в продуктах горения альтернативного топлива, вызывающие процессы химической коррозии алюмосиликатного материала, к которому относится шамот. В результате щелочной реакции могут образоваться новые минералы: калсилит $(K,Na)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, лейцит $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$, полевоый шпат $(K,Na)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ и др. Процесс коррозии сопровождается изменением объема минералов (до 30 об. %), вследствие чего происходит разрушение материала [5]. Еще один фактор, влияющий на процесс разрушения материала, — наличие в нем некоторого количества Fe_2O_3 и, как следствие, присутствие в продуктах горения CO



Р. Стонис

E-mail: rimvydas.stonys@vgtu.lt

(в интервале 400–800 °С в процессе редуции Fe₂O₃ и образования Fe₃C выделяется углерод [3, 6]). Дополнительный негативный фактор — термические напряжения в материале из-за частых остановок – пусков энергетических котлов для их очистки от золы и шлаков. В таких условиях долговечность традиционных шамотных бетонов из-за их низкой термической стойкости (10–15 водяных теплосмен при нагреве до 800 °С) довольно низкая.

В случае применения шамотного бетона для агрегатов, работающих с альтернативными сортами топлива, рекомендуются следующие параметры бетона [5]: содержание, %: Al₂O₃ более 50, Fe₂O₃ менее 1; предел прочности при сжатии не менее 60 МПа; плотность не ниже 2200 кг/м³; термостойкость не менее 30 циклов (по DIN 51068/1).

Для увеличения щелочной стойкости в состав бетона могут быть введены различные добавки, создающие защитный барьер, который предотвращает проникновение щелочных соединений в глубь материала, такие как SiO₂ [7] и добавки карбидкремниевый заполнителя [8]. Также используется пропитка материала гелем SiO₂. Термостойкость бетона может быть увеличена за счет применения различных волокон [9], уменьшения количества цемента [10] и др.

Цель данной работы — исследование как основных свойств, так и щелочной стойкости модифицированного традиционного жаростойкого бетона с различными сортами шамотного заполнителя.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Были использованы следующие материалы: глиноземистый цемент Istra-40 (состав, %: Al₂O₃ 38–42, CaO 37–40, Fe₂O₃ 13–17 и др.; S_{уд} = 295 м²/кг; огнеупорность 1250 °С) фирмы Calusem GmbH (Германия), шамотный заполнитель фракции <6 мм марок Бос125, Бос135 и Бос145 (табл. 1) фирмы Tabex Ozmo (Польша), молотый дисперсный заполнитель (те же шамотные заполнители, моло-

тые в течение 1 ч в шаровой мельнице, S_{уд} ~370 м²/кг), микрокремнезем (состав, %: SiO₂ 96,1, Al₂O₃ 0,20, Fe₂O₃ 0,05, С 0,60, CaO 0,25, MgO 0,40, K₂O 1,20, Na₂O 0,10, SO₃ 0,35) марки RW-Fuller фирмы RW Silicium GmbH (Германия), дефлокулянт поликарбоксилатный эфир марки Castament FS30 фирмы BASF Construction Solutions GmbH (Германия), разработанная авторами работы для повышения щелочной стойкости бетона добавка (ДК) на основе SiO₂ (S_{уд} = 490 м²/кг), карбонат калия K₂CO₃ (99,0 %) — химический реагент компании Sigma-Aldrich (США). Составы бетонов приведены в табл. 2. В составах бетонов Б1–Б3 использовались добавки микрокремнезема и дефлокулянта, в составах Б1–Д÷Б3–Д дополнительно добавка на основе SiO₂.

Сухие компоненты бетона смешивали в планетарном смесителе Хобарта в течение 5 мин и в течение 4 мин с водой. Изготавливали образцы-кубы с ребром 70 мм. Сушку при (110±5) °С и обжиг при 1100 и 1200 °С образцов проводили в соответствии с требованиями LST EN ISO 1927-5:2013 [11]. Основные физические и механические свойства установлены в соответствии с требованиями LST EN ISO 1927-6:2013 [12]. Термическую стойкость бетона определяли по ГОСТ 20910-90:1991 путем нагрева до 950 °С и охлаждения в воде [13], теплосмены продолжали до потери 20 % массы образца. Кажущаяся пористость бетона установлена в соответствии с требованиями LST EN ISO 10545-3:2000 [14].

Таблица 1. Характеристики используемых шамотных заполнителей

Показатели	Марка заполнителя		
	Бос125	Бос135	Бос145
Содержание, %:			
Al ₂ O ₃	26,31	36,60	44,30
SiO ₂	59,18	53,70	49,50
CaO	2,05	3,05	0,60
Fe ₂ O ₃	2,90	3,33	2,07
Насыпная плотность, кг/м ³	1350	1420	1510
Огнеупорность, °С	1690	1710	1750

Таблица 2. Составы исследуемых бетонов (мас. %)

Состав	Марка бетона					
	Б1	Б2	Б3	Б1-Д	Б2-Д	Б3-Д
Заполнитель:						
Бос125	60	–	–	60	–	–
Бос135	–	60	–	–	60	–
Бос145	–	–	60	–	–	60
Цемент	25	25	25	25	25	25
Микрокремнезем	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Молотый заполнитель:						
Бос125	12,5	–	–	10	–	–
Бос135	–	12,5	–	–	10	–
Бос145	–	–	12,5	–	–	10
ДК	–	–	–	2,5	2,5	2,5
Дефлокулянт	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Вода*	10,4	10,4	8,5	10	10	8,5

* Сверх 100 % сухой смеси.

Для испытаний щелочной стойкости бетона использовали метод «тигля» в соответствии с требованиями ASTM C 454-83:2007 [15]. Были изготовлены образцы-кубы с ребром 70 мм с цилиндрическим отверстием диаметром 20 и глубиной 40 мм. Образцы сушили при 110 °С, далее отверстие наполняли 9 г K₂CO₃ и обжигали в течение 5 ч при 1100 и 1200 °С. Степень разрушения образцов определяли визуально после многочисленных повторений теста (тепловых), наблюдая за возникновением и развитием трещин. Некоторые из образцов разрезали на две части и анализировали площадь проникновения щелочного расплава. Температура деформации под нагрузкой установлена в соответствии с требованиями EN ISO 1893:2009 [16].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследовали модифицированные эффективными добавками составы традиционного бетона (см. табл. 2), в которых применялись различные сорта шамотного заполнителя с содержанием Al₂O₃ ~26, ~37 и ~44 %. Следует отметить, что для изготовления смеси нормальной консистенции для бетонов Б3 и Б3-Д потребовалось примерно на 2 % меньше воды по сравнению с другими составами. Это можно объяснить большей плотностью (меньшей пористостью) заполнителя марки Бос145, использованного в бетонах Б3 и Б3-Д, по сравнению с другими марками шамотного заполнителя (см. табл. 1).

Результаты показали, что несмотря на различия в химическом составе и плотности заполнителей Бос125 и Бос135 полученные физико-механические и термические свойства бетонов Б1 и Б2 с этими заполнителями в основном одинаковы или незначительно отличаются между собой (табл. 3). Из-за меньшей водопотребности бетонной смеси и свойств заполнителя Бос145 бетон Б3, изготовленный и обожженный при 1100 °С, характеризуется меньшей открытой по-

ристостью (на ~13,5 %), более высокими плотностью (на ~8,5 %) и пределом прочности при сжатии (на ~50 %) по сравнению с такими же характеристиками бетонов Б1 и Б2. Также установлено, что термостойкость бетона Б3 в 2 раза выше, чем у бетонов Б1 и Б2, в которых использовались заполнители с меньшим содержанием Al₂O₃ (см. табл. 3).

Следует отметить достаточно высокие для традиционного бетона с шамотными заполнителями механические свойства модифицированных бетонов Б1-Б3 (предел прочности при сжатии >40 МПа после обжига при 1100 °С), а также характерное для них снижение прочности после обжига (44–66 МПа) по сравнению с этим показателем после сушки (71–109 МПа). Зафиксированное снижение прочности бетона после обжига при 1100 °С (примерно на 38 %) связано с рекристаллизацией минералов цемента, произошедшей в интервале 800–1100 °С по схеме C₁₂A₇→CA→CA₂ (C = CaO; A = Al₂O₃) [17]. В ходе этого процесса в бетоне с большим содержанием цемента значительно увеличивается пористость материала и снижается его прочность.

Для увеличения щелочной стойкости бетонов применяли комплексную добавку ДК на основе SiO₂. Такая добавка незначительно увеличила плотность и предел прочности бетонов, в которых использовали заполнители с меньшим содержанием Al₂O₃ (Б1-Д и Б2-Д), и в то же время незначительно снизила эти показатели у бетона Б3-Д с заполнителем Бос145 (см. табл. 3). Более заметное влияние добавки ДК наблюдается при исследовании усадки, открытой пористости и термостойкости бетонов. Из-за полиморфных превращений кварца, содержащегося в добавке, происходит расширение этого минерала и, как следствие, уменьшение усадки и пористости бетона (положительное воздействие), а также не критично снижается термостойкость бетонов Б1-Д÷Б3-Д (на 10–15 %).

Исследование температур деформации бетонов Б1-Д÷Б3-Д под нагрузкой показало, что на температуры деформации T_{0,5} и T₅ в значительной

Таблица 3. Свойства исследуемых бетонов

Свойства	Марка бетона					
	Б1	Б2	Б3	Б1-Д	Б2-Д	Б3-Д
Плотность, кг/м ³ , после:						
сушки при 110 °С	2080	2080	2260	2090	2100	2240
обжига при 1100 °С	1960	1960	2140	1970	1990	2120
Предел прочности при сжатии, МПа, после:						
сушки при 110 °С	71	71	109	73	76	105
обжига при 1100 °С	44	44	66	46	51	67
Термостойкость, тепловых (950 °С – вода)	9	11	20	8	10	17
Усадка, %, после обжига при 1100 °С	0,06	0,06	0,06	0	0	0
Кажущаяся пористость, %, после обжига при температуре:						
1100 °С	26,2	27,2	23,0	24,5	24,0	22,2
1200 °С	–	–	–	26,4	25,3	23,1
Температура деформации под нагрузкой*, °С:						
T _{0,5}	–	–	–	1150	1200	1200
T ₅	–	–	–	1270	1290	1300

* T_{0,5} и T₅ — деформации 0,5 и 5 % под нагрузкой.

Таблица 4. Макроскопическая оценка образцов бетона, подверженных воздействию K_2CO_3

Марка бетона	Температура испытания, °С	Количество теплосмен до появления трещин шириной > 0,4 мм	Количество теплосмен до разрушения образца на два или больше фрагментов
Б1	1100	1	4
Б2	1100	1	4
Б3	1100	1	4
Б1-Д	1100	5	>20
	1200	1	2
Б2-Д	1100	5	>20
	1200	1	2
Б3-Д	1100	5	>20
	1200	1	2

мере влияет довольно низкая огнеупорность использованного глиноземистого цемента с содержанием $Al_2O_3 \sim 40\%$ (1250 °С). Поэтому интервал температур деформации T_5 незначителен (10–30 °С) и мало зависит от марки применяемого заполнителя, огнеупорность которого составляет 1690–1750 °С. Результаты исследования щелочной стойкости бетонов представлены в табл. 4.

Установлено, что в образцах бетонов Б1–Б3 без добавки ДК трещины шириной более 0,4 мм появляются после 1 теплосмены (1100 °С – охлаждение). Применяемый в исследовании реагент K_2CO_3 плавится при 891 °С и легко впитывается довольно пористой структурой шамотного бетона (рис. 1, а–в). После 4 теплосмен образцы бетона Б1–Б3 разрушились и стали непригодны для дальнейших испытаний (рис. 1, г–е).

При применении в бетоне ДК вследствие ее реакции с K_2CO_3 при 1100 °С образуется слой вязкого стекла – поверхностный защитный барьер, который предотвращает проникновение щелочного расплава вглубь материала (рис. 2, а–в). Трещины шириной более 0,4 мм в образцах такого бетона вне зависимости от сорта шамота появляются только после 5 теплосмен, образцы не разрушаются и выдерживают 20 теплосмен (после 20 теплосмен эксперимент остановлен).

Несмотря на использование ДК, увеличение температуры испытания до 1200 °С приводит к значительному растрескиванию образцов бетона Б1-Д–Б3-Д уже после 1 теплосмены (рис. 2, а–в) и к разрушению после 2 теплосмен. Установлено, что при увеличении температуры с 1100 до 1200 °С пористость образцов увеличивается на 4,0–7,8 % в зависимости от марки использованного заполнителя (см. табл. 3). Можно предположить, что вязкость стекла в поверхностном защитном барьере при увеличении температуры уменьшается. Увеличение пористости модифицированного традиционного бетона до 23–26 % и уменьшение вязкости образующегося стекла приводят к беспрепятственному проникновению как стекла, так и щелочного расплава вглубь материала, из-за чего происходит разрушение образцов бетона.

В котлах, работающих на биотопливе, рабочие темпера-

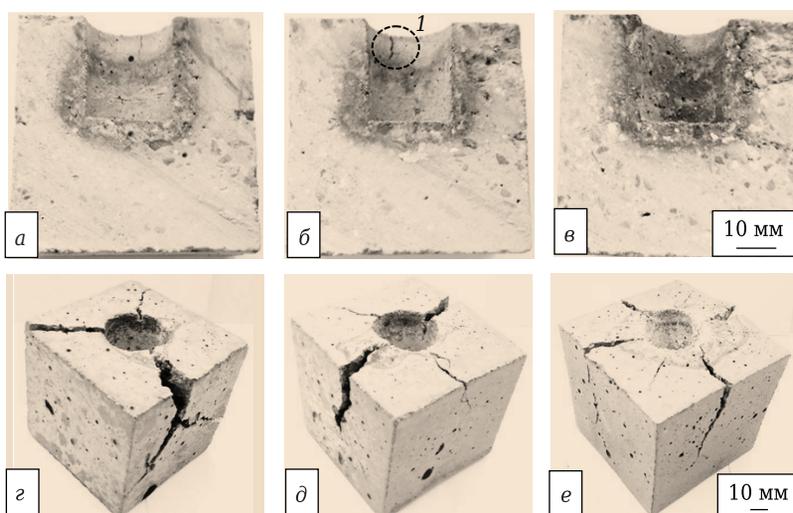


Рис. 1. Вид образцов после испытаний на щелочную стойкость при 1100 °С: а–в – поверхность разреза образцов после 1 теплосмены; г–е – разрушенные образцы после 4 теплосмен; а, г – Б1; б, д – Б2; в, е – Б3; 1 – трещина шириной более 0,4 мм

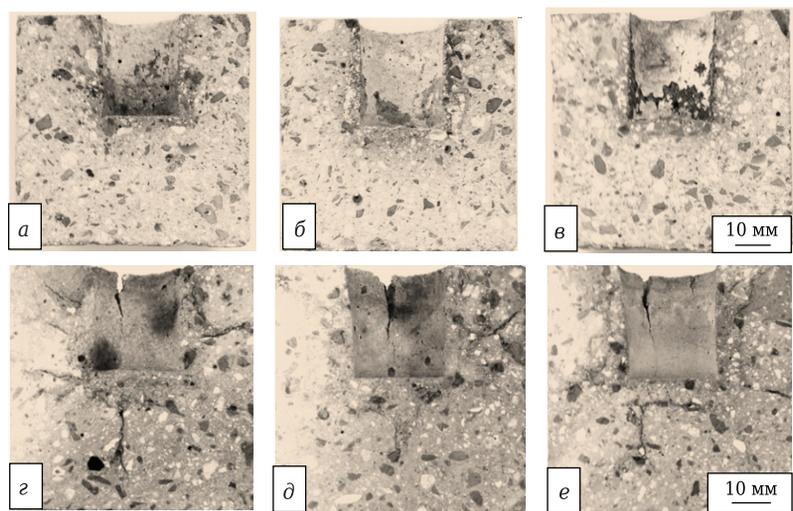


Рис. 2. Вид поверхности разреза образцов бетона с комплексной добавкой ДК после 1 теплосмены при 1100 (а, б, в) и 1200 °С (г, д, е); а, г – Б1-Д; б, д – Б2-Д; в, е – Б3-Д

туры обычно не превышают 1100 °С, поэтому при строгом соблюдении режима эксплуатации традиционные модифицированные бетоны могут применяться в некоторых зонах котла (не рекомендуется в зонах подачи вторичного воздуха и своде топочной камеры).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение плотного шамотного заполнителя с содержанием Al_2O_3 ~44 % в традиционном жаростойком бетоне, модифицированном добавками микрокремнезема и дефлокулянта, позволяет уменьшить водопотребность бетонной смеси. Такой бетон характеризуется меньшей откры-

той пористостью, большей плотностью, почти на 50 % большим пределом прочности при сжатии по сравнению с такими же характеристиками бетонов с заполнителем, в которых содержание Al_2O_3 составляло ~26 и ~37 % соответственно.

Разработанная авторами добавка на основе SiO_2 при испытании при 1100 °С способствует увеличению щелочной стойкости традиционного модифицированного бетона более чем в 5 раз вне зависимости от марки шамотного заполнителя. Установлено, что при увеличении температуры испытания с 1100 до 1200 °С на 4,0–7,8 % увеличивается его пористость, а щелочная стойкость уменьшается до 2 теплосмен.

Библиографический список

- Антонович, В.** Влияние дефлокулянта новой генерации и количества микрокремнезема на свойства традиционного жаростойкого бетона с шамотным заполнителем / В. Антонович, С. Гоберис, И. Пундене, Р. Стонис // Новые огнеупоры. — 2006. — № 5. — С. 44–48.
- Antonovič, V.** A new generation of deflocculants and microsilica used to modify the properties of a conventional refractory castable based on a chamotte filler / V. Antonovič, S. Goberis, I. Pundienė, R. Stonys // Refractories and Industrial Ceramics. — 2006. — Vol. 47, № 3. — P. 178–182.
- <http://internet-law.ru/gosts/gost/58513/>
- Kerienė, J.** Action of the products of biofuel combustion on the phase composition and structure of refractory material / J. Kerienė, R. Boris, V. Antonovič, R. Stonys, J. Škamat // Glass and ceramics. — 2016. — Vol. 72, № 9/10. — P. 345–350.
- Борис, Р.** Исследование щелочной стойкости огнеупорных материалов, используемых в котлах, работающих на древесном топливе / Р. Борис, В. Антонович, Я. Керене [и др.] // Новые огнеупоры. — 2016. — № 12. — С. 42–45.
- Boris, R.** Study of alkali resistance of refractory materials used in boilers operating on wood fuel / R. Boris, V. Antonovič, J. Kerienė [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2017. — Vol. 57, № 6. — P. 651–654.
- Alibasic, E.** Design of castables and their relevance to alkali resistance applications / E. Alibasic, J. Oldin, S. Kannabiran, A. Yiakoum // 57th International Colloquium on Refractories, Eurogress. — 2014. — P. 67–69.
- Роучка, Г.** Огнеупорные материалы. Структура, свойства, испытания : справочник / Г. Роучка, Х. Вутнау, Й. Алленштейн ; под ред. Г. Роучка, Х. Вутнау ; пер. с нем. — М. : Интернет Инжиниринг, 2010. — С. 392.
- Борис, Р.** Исследование стойкости огнеупорных материалов к воздействию щелочных солей / Р. Борис, В. Антонович, Я. Керене [и др.] // Новые огнеупоры. — 2016. — № 3. — С. 52, 53.
- Szczerba, J.** Badania oddziaływania soli alkaliów na beton wysokoglinowy bez i z dodatkami / J. Szczerba, A. Woczoń, B. Studencka // Ceramika. — 2005. — Vol. 88. — P. 158–172.
- Antonovič, V.** The effect of carbon and polypropylene fibers on thermal shock resistance of the refractory castable / V. Antonovič, J. Witek, R. Mačiulaitis [et al.] // Journal of Civil Engineering and Management. — 2017. — Vol. 23, № 5. — P. 672–678.
- Гоберис, С.** О некоторых особенностях пластификации низкоцементного жаростойкого бетона раствором силиката натрия / С. Гоберис, В. Антонович // Новые огнеупоры. — 2004. — № 9. — С. 48–51.
- Goberis, S.** Improving the structure and properties of a refractory castable containing porous chamotte fillers / S. Goberis, V. Antonovič // Refractories and Industrial Ceramics. — 2004. — Vol. 45, № 6. — P. 446–449.
- LST EN ISO 1927-5:2013 Monolithic (unshaped) refractory products - Part 5: Preparation and treatment of test pieces ; опубли. 2013.
- LST EN ISO 1927-6:2013 Monolithic (unshaped) refractory products - Part 6: Measurement of physical properties. — Vilnius, 2013. — 14 p.
- ГОСТ 20910–90:1991. Бетоны жаростойкие. Технические условия. — Москва, 1991. — 18 с.
- LST EN ISO 10545-3:2000 Ceramic tiles - Part 3: Determination of water absorption, apparent porosity, apparent relative density and bulk density. — Vilnius, 2000. — 6 p.
- ASTM C 454-83:2007 Standard practice for disintegration of carbon refractories by alkali. American Technical Standard, 2007. — 2 p.
- ENISO 1893:2009 Refractory products - determination of refractoriness under load - differential method with rising temperature. International Standard Organization, 2009. 18 p.
- Parr, C.** The impact of calcium aluminate cement hydration upon the properties of refractory castable / C. Parr, F. Simonin, B. Touzo [et al.] // Kerneos Aluminate Technologies. Technical Paper. Reference TP-GB-RE-LAF-043. — 2004. — P. 17. ■

Получено 24.05.18

© П. Зданявичус, В. Антонович, Р. Борис, Р. Стонис, Р. Шукис, Е. Витек, 2018 г.

УДК 549.613.4+661.862+546.271]:621.039.542.33

ПОЛУЧЕНИЕ МУЛЛИТ–СИАЛОН– ZrB_2 -МАТЕРИАЛОВ ПЛАЗМЕННО-ИСКРОВОМ СПОСОБОМ И ИХ СВОЙСТВА

Показано влияние различного соотношения сиалона и ZrB_2 в ходе плазменно-искрового спекания при нагрузке прессования 75 МПа в интервале 1200–1600 °С на фазовый состав, содержание Si_3N_4 и Al_2O_3 в сиалоне, микроструктуру, размеры зерен кристаллических фаз, относительную плотность, открытую пористость, линейную усадку, физико-механические свойства и линейную корреляцию модуля упругости и предела прочности при сжатии муллит–сиалон– ZrB_2 -образцов.

Ключевые слова: муллит–сиалон– ZrB_2 -материалы, плазменно-искровое спекание.

ВВЕДЕНИЕ

Основной проблемой при плазменно-искровом спекании смесей оксидного и безоксидного порошков в отличие от аналогичного спекания смесей оксидных порошков с ростом температуры при нагрузке прессования 20–35 и 100 МПа является совместимость спекания этих порошков [1–4]. Это связано с различием коэффициентов диффузии в спекаемых оксидном и безоксидном порошках [2, 3] по сравнению с их незначительным различием в спекаемых оксидных порошках [5]. В образцах спекаемых смесей оксидного и безоксидного порошков в продольном и/или поперечном направлении развивается неравномерное и неполное спекание, формируется не полностью спекшаяся и неравномерная микроструктура, снижается трещиностойкость и ухудшаются физико-механические свойства материалов [1–4].

Данная проблема решается разными способами: плазменно-искровым спеканием порошков Al_2O_3 и SiO_2 со смесью безоксидных порошков, например TiC и ZrC , образующих при 1500 °С твердые растворы (фазы внедрения) [6], плазменно-искровым спеканием смеси Al_2O_3 и V_4C с образованием эвтектики состава оксидной фазы [7], увеличением нагрузки прессования до 75 МПа в диапазоне 1200–1600 °С и использованием высокотемпературного спекания со сверхвысокой нагрузкой прессования, в частности до 1900 °С, при 7,5 ГПа [8]. Однако такие подходы не обеспечивают получения плотноспеченных материалов, в которых сохраняются границы областей оксидных и безоксидных кристаллических фаз [6–8]. Для снижения этого эффекта используется добавка оксид-

ного порошка, в частности Y_2O_3 , образующая с оксидным и безоксидным порошками легкоплавкие эвтектики, стимулирующие диффузию вещества между частицами [9, 10]. Однако эта добавка вызывает окисление безоксидного порошка с изменением состава и уменьшением содержания бескислородного компонента и формирование стеклофазы различного состава, повышающей хрупкость материалов, с увеличением содержания добавки оксидного компонента в спекаемых плазменно-искровым способом смесях порошков и ростом температуры при небольшой нагрузке прессования [9, 10].

При плазменно-искровом спекании смеси оксидного и безоксидного порошков в качестве добавки вводят порошок сиалона, получаемый из Si_3N_4 , AlN и Al_2O_3 [11]. Сиалон является твердым раствором с общей стехиометрией $Si_{6-x}Al_xO_3N_{8-x}$, где $0 < x \leq 4,2$, и сочетает одновременно свойства оксидного и безоксидного компонентов [11]. В зависимости от соотношения этих компонентов диффузия вещества, а следовательно, и спекание сиалона различаются [11]. На практике применяют в основном β -SiAlON со стехиометрией $Si_3Al_3O_3N_5$, где $x = 3$, из-за более стабильной стехиометрии, отсутствия фазовой трансформации, лучшей спекаемости, роста твердости и предела прочности при сжатии материалов с повышением температуры и нагрузки прессования [11].

Цель работы — изучение влияния различного соотношения сиалона и ZrB_2 в ходе плазменно-искрового спекания при нагрузке прессования 75 МПа в интервале 1200–1600 °С на фазовый состав, содержание Si_3N_4 и Al_2O_3 в сиалоне, микроструктуру, размеры зерен кристаллических фаз, относительную плотность, открытую пористость, линейную усадку, физико-механические свойства и линейную корреляцию модуля упругости и предела прочности при сжатии муллит–сиалон– ZrB_2 -образцов.



А. В. Хмелёв

E-mail: aleksejs.hmelov44@gmail.com,
aleksejs.rtu1@inbox.lv

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика получения смеси Al₂O₃ и SiO₂, порошков сиалона и ZrB₂, приготовления смесей оксидного и безоксидных порошков

Для изготовления смеси порошков Al₂O₃ и SiO₂ использовали Al₂O₃ (Aldrich, Belgium, чистота 97,5 %) и SiO₂ (Merck, Germany, чистота 97,5 %). Компоненты (табл. 1) перемешивали в пропорции, отвечающей стехиометрии муллита, равной 3:2, в планетарной мельнице RETSCH PM 400 в течение примерно 10 мин. Порошки сиалона и ZrB₂ синтезировали в плазмохимической установке в вакууме при 1600 °C в течение 1 ч с использованием порошков β-Si₃N₄ (Aldrich, Belgium, чистота 98,0 %), AlN (Merck, Germany, чистота 97,5 %), Al₂O₃ (Aldrich, Belgium, чистота 99,5 %), ZrO₂ (Merck, Germany, чистота 97,5 %) и В (Aldrich, Belgium, чистота 99,5 %) по реакциям:



Порошки сиалона и ZrB₂ перемешивали (см. табл. 1) в планетарной мельнице до получения однородных смесей. Расчетное содержание и соотношение Si₃N₄/Al₂O₃ в сиалоне приведены в табл. 2.

Смеси порошков Al₂O₃ с SiO₂ и сиалона с ZrB₂ смешивали в планетарной мельнице. Далее смеси засыпали в графитовую пресс-форму диаметром 30 мм и спекали плазменно-искровым методом (SPS, Summimoto, модель SPS 825. CE, Dr. Sinter, Japan) в вакууме (6 Па) при нагрузке прессования 75 МПа с выдержкой 2 мин в диапазоне 1200–1600 °C со скоростью нагрева 100 °C/мин.

Методика определения свойств полученных порошков и спеченных образцов

Фазовый состав синтезированных порошков и спеченных образцов, а также микроструктуру образцов

определяли по методике, описанной в статье [12]. Состав и интенсивность пиков элементов сиалона, муллита и ZrB₂, содержание Si₃N₄ и Al₂O₃ в сиалоне каждого образца определяли с использованием рентгеновского спектрометра рассеянных энергий JED-2300T. Размеры зерен кристаллических фаз образцов определяли с использованием лазерного гранулометра Analysette 22 NanoTec. Относительную плотность ρ_{отн}, открытую пористость φ, линейную усадку Δl, модуль упругости E_{упр}, твердость по Виккерсу HV, площадь поверхности отпечатка S, предел прочности при сжатии σ_{сж} каждого образца (см. табл. 1) рассчитывали по методу, описанному в статье [12].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовый состав порошков сиалона и ZrB₂, синтезированных плазмохимическим способом, показан на рис. 1. Он представлен в основном интенсивными дифракционными максимумами β-SiAlON с незначительным количеством непрореагировавшего AlN и интенсивными дифракционными максимумами ZrB₂.

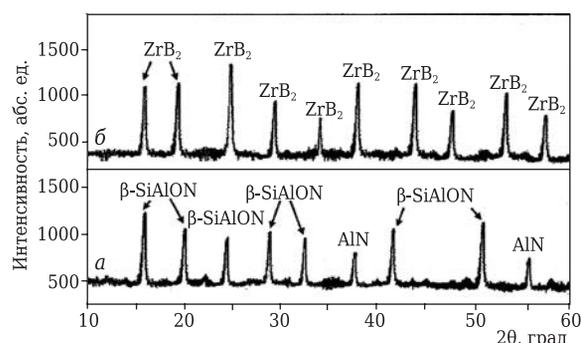


Рис. 1. Фазовый состав порошков сиалона (а) и ZrB₂ (б), синтезированных плазмохимическим способом при 1600 °C

Таблица 1. Массовые пропорции компонентов в исходных смесях*1

Показатели	Обозначение состава				
	M10SiAl90ZrB ₂	M30SiAl70ZrB ₂	M50SiAl50ZrB ₂	M70SiAl30ZrB ₂	M90SiAl10ZrB ₂
Содержание, мол. %:					
β-Si ₃ Al ₃ O ₃ N ₅ *2	10	30	50	70	90
ZrB ₂	90	70	50	30	10
Масса компонентов β-Si ₃ Al ₃ O ₃ N ₅ /ZrB ₂ , г на 100 г смеси	21,79/78,21	51,69/48,31	71,43/28,57	85,38/14,62	95,75/4,25

*1 3Al₂O₃/2SiO₂ на 100 г смеси для всех составов 71,8/28,2.
 *2 Данная стехиометрия сиалона является расчетной с соотношением Si₃N₄/Al₂O₃, равным 0,97 при 100 мол. % β-SiAlON, она видоизменяется в совокупности с соотношением Si₃N₄/Al₂O₃ в зависимости от содержания β-SiAlON в спекаемых составах.

Таблица 2. Расчетное содержание Si₃N₄ и Al₂O₃ и соотношение Si₃N₄/Al₂O₃ в сиалоне*

Содержание сиалона (β-Si ₃ Al ₃ O ₃ N ₅) в спекаемых составах, мол. %	Содержание, мол. %		Соотношение Si ₃ N ₄ /Al ₂ O ₃
	Si ₃ N ₄	Al ₂ O ₃	
10	22,71	77,29	0,29
30	28,71	71,29	0,40
50	34,63	65,37	0,52
70	40,56	59,44	0,68
90	46,50	53,50	0,87
100	49,48	50,52	0,97

* Содержание Si₃N₄ и Al₂O₃ в сиалоне рассчитывали с учетом полного превращения исходных компонентов в β-SiAlON без остатка непрореагировавших компонентов.

Фазовый состав образцов, спеченных из смесей исходных компонентов плазменно-искровым методом в диапазоне 1200–1600 °С, показан на

рис. 2. Образцы всех составов характеризуются интенсивной муллитизацией в диапазоне 1200–1600 °С. Это обусловлено интенсивным

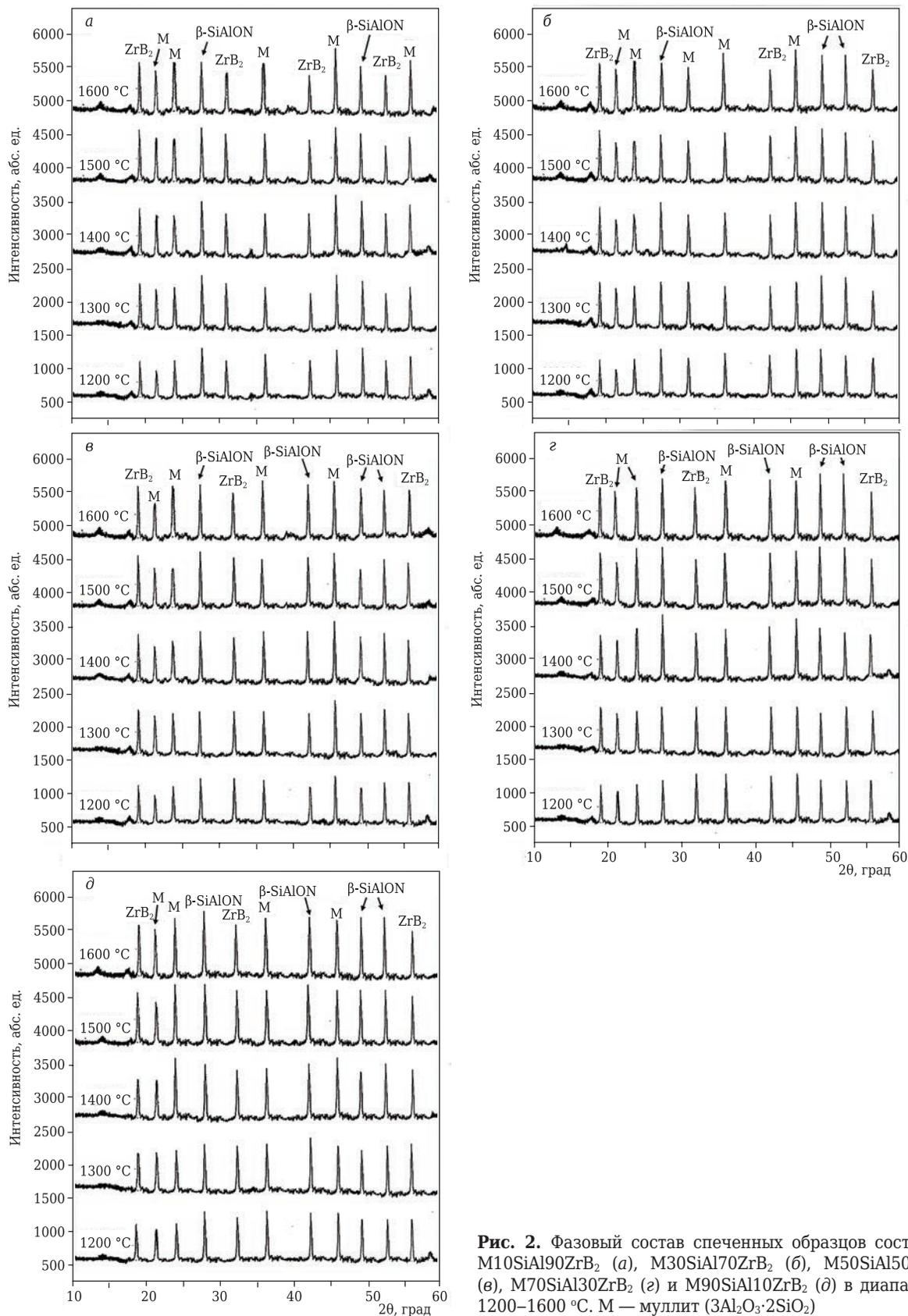


Рис. 2. Фазовый состав спеченных образцов составов $M_{10}SiAl_{90}ZrB_2$ (а), $M_{30}SiAl_{70}ZrB_2$ (б), $M_{50}SiAl_{50}ZrB_2$ (в), $M_{70}SiAl_{30}ZrB_2$ (з) и $M_{90}SiAl_{10}ZrB_2$ (д) в диапазоне 1200–1600 °С. М — муллит ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)

структурированием и формированием муллита стехиометрического состава.

В образцах с 10 и 30 мол. % сиалона наблюдается интенсивный прирост β -SiAlON, равный увеличению содержания муллита в интервале 1200–1400 °С, из-за более активного перехода сиалона в вязкотекучее состояние. Это обусловлено наименьшим содержанием Si_3N_4 и наибольшим количеством Al_2O_3 в образцах с содержанием сиалона 10 и 30 мол. %. Однако увеличение содержания β -SiAlON немного меньше и/или сопоставимо с приростом муллита в диапазоне 1400–1600 °С (см. рис. 2, а, б). С одной стороны, это объясняется недостаточно полной диффузией Si_3N_4 в сиалоне с внедрением непрореагировавшего AlN (см. рис. 1) в структуру сиалона, а с другой — ограниченной растворимостью ZrB_2 в Al_2O_3 через диффузию Zr^{4+} в кристаллическую структуру β -SiAlON со встраиванием в тетраэдрическую структуру $\text{AlN}_x\text{O}_{4-x}$. Ограниченная растворимость ZrB_2 в Al_2O_3 связана с разным содержанием Si_3N_4 в сиалоне каждого из спекаемых составов, препятствующим снижению вязкости и насыщению Al_2O_3 диборидом циркония. Одновременно интенсивный прирост показывает ZrB_2 в интервале 1200–1600 °С, что обусловлено наибольшим ростом зерен ZrB_2 с повышением температуры.

Образец с 50 мол. % сиалона показывает примерно равный рост содержания β -SiAlON и ZrB_2 с некоторым возрастанием этих кристаллических фаз в диапазоне 1200–1600 °С (см. рис. 2, в). Это обусловлено снижением растворимости ZrB_2 в Al_2O_3 с уменьшением его содержания в сиалоне, возрастанием растворимости ZrB_2 в Si_3N_4 в твердой фазе и менее интенсивным ростом зерен ZrB_2 в диапазоне 1200–1600 °С. В свою очередь, образцы с 70 и 90 мол. % сиалона показывают активное увеличение содержания β -SiAlON, особенно в интервале 1400–1600 °С (см. рис. 2, г, д). При этом прирост β -SiAlON сопоставим с увеличением количества муллита и/или немного больше в данном температурном диапазоне по сравнению с приростом β -SiAlON до 1400 °С. Это обусловлено возрастающей диффузией Si_3N_4 в составе сиалона и активным растворением ZrB_2 в Si_3N_4 в твердой фазе через диффузию Zr^{4+} в кристаллическую структуру β -SiAlON со встраиванием в тетраэдрическую структуру $\text{SiN}_x\text{O}_{4-x}$, что способствует структурированию сиалона. Одновременно в этих образцах наблюдается интенсивное увеличение содержания ZrB_2 в интервале 1400–1600 °С (см. рис. 2, г, д), что объясняется минимальным ростом зерен ZrB_2 . В результате этого стимулируются упорядочивание и структурирование ZrB_2 в этих образцах при нагрузке прессования 75 МПа с ростом температуры. Указанные механизмы встраивания Zr^{4+} в тетраэдрические структуры $\text{AlN}_x\text{O}_{4-x}$ и $\text{SiN}_x\text{O}_{4-x}$ по-разному влияют на интенсивность структурирования и кристаллизации Si_3N_4 и Al_2O_3 при изменении содержания Si_3N_4 и Al_2O_3 и соотношения $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ в сиалоне

с ростом температуры. Образцы с разным содержанием сиалона и ZrB_2 различаются количественным соотношением дифракционных максимумов β -SiAlON и ZrB_2 (см. рис. 2). Взаимодействие муллита с β -SiAlON и ZrB_2 в диапазоне 1200–1600 °С не происходит, так как не образуется продуктов распада муллита и сиалона, а также продуктов окисления (восстановления) ZrB_2 (см. рис. 2).

Элементный состав муллита, β -SiAlON и ZrB_2 по данным рентгеноспектроскопии в образцах составов M90SiAl10ZrB_2 – M10SiAl90ZrB_2 , спеченных при 1200 и 1500 °С, показан на рис. 3.

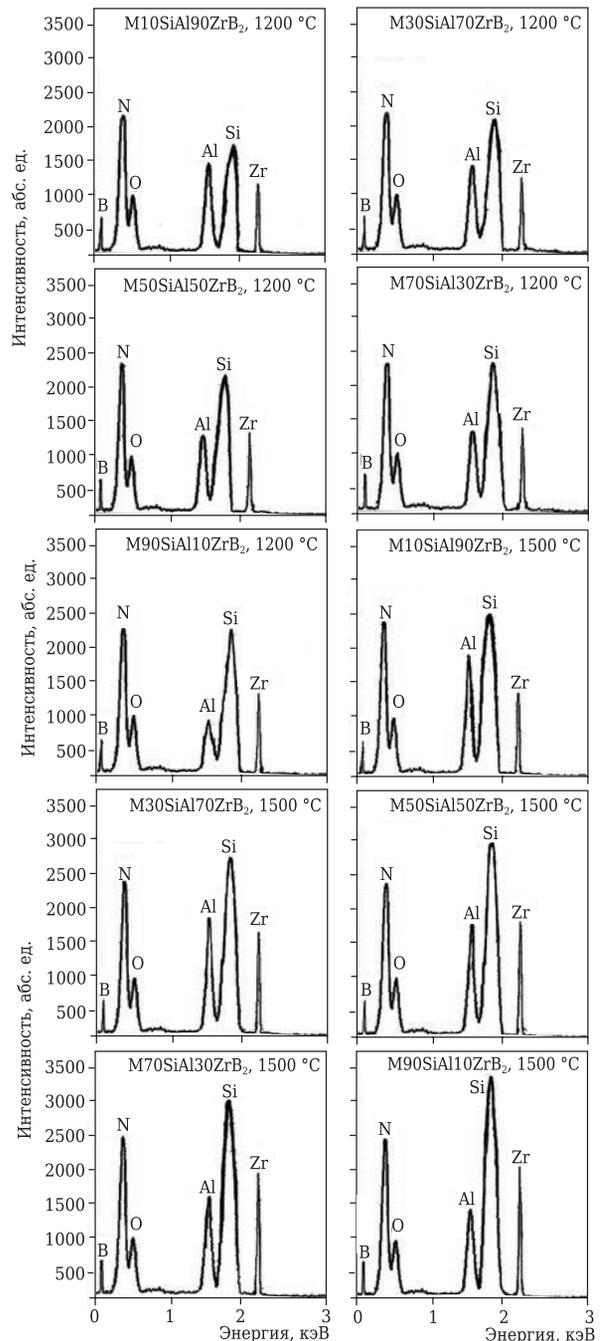


Рис. 3. Элементный состав муллита, β -SiAlON и ZrB_2 в образцах M10SiAl90ZrB_2 – M90SiAl10ZrB_2 , спеченных при 1200 и 1500 °С

Данные элементного состава муллита, β -SiAlON и ZrB_2 в образцах, спеченных при 1200 и 1500 °С, соответствуют результатам рентгенофазового анализа образцов при аналогичных температурах (см. рис. 2). Формирование пиков Si и Al разной степени интенсивности связано с соответствующим структурированием кристаллических фаз муллита и сиалона (см. рис. 2). Увеличение содержания сиалона по-разному влияет на содержание элементов, экспериментальную стехиометрию сиалона при 1200 и 1500 °С (табл. 3), количество Si_3N_4 и Al_2O_3 (табл. 4), соотношение Si_3N_4/Al_2O_3 (табл. 5) в сиалоне каждого из образцов, спеченных в интервале 1200–1600 °С. Расположение пиков Si и Al, входящих в состав муллита и сиалона, совпадает, так как в обоих соединениях катионы Si и Al равнокоординированы и находятся в схожих видоэдрических позициях кристаллических структур этих фаз. Кроме того, при 1500 °С в элементном составе образцов с 10 и 30 мол. % сиалона интенсивность пиков циркония ниже, чем в образцах с 50–90 мол. % сиалона. В первом случае это обусловлено интенсивным растворением ZrB_2 в Al_2O_3 в составе сиалона, ростом зерен ZrB_2 и, как результат, менее активным структурированием ZrB_2 , а во втором — менее интенсивным растворением ZrB_2 в Si_3N_4 в составе сиалона с минимальным ростом зерен ZrB_2 и более развитым структурированием ZrB_2 в твердой фазе с соответствующим развитием ZrB_2 (см. рис. 2, в–д).

Микроструктура образцов, спеченных плазменно-искровым способом при 1500 °С, показана на рис. 4. Микроструктура образца состава

$M30SiAl70ZrB_2$ (см. рис. 4, а) состоит в основном из областей плотного расплава муллита и сиалона в виде плотных агрегатов разного размера, с незначительным количеством пор малого размера. Это объясняется переходом образующегося муллита и сиалона в вязкотекучее состояние.

Микроструктура образца состава $M50SiAl50ZrB_2$ (см. рис. 4, б) неравномерна и представлена слабо спекшимися аморфно-кристаллическими (полукристаллическими) агрегатами муллита и сиалона, зернами ZrB_2 , а также значительным количеством пор относительно крупных размеров. Это коррелирует с данными по открытой пористости образца при 1500 °С (рис. 5). Такую микроструктуру можно рассматривать как начало кристаллизации. Это связано с инициацией растворения ZrB_2 в Si_3N_4 в твердой фазе и соответствует наибольшему соотношению Si_3N_4/Al_2O_3 в сиалоне в образце, спеченном при 1500 °С (см. табл. 5). Наиболее кристаллическая и частично неоднородная микроструктура образца формируется при спекании образца состава

Таблица 5. Соотношение Si_3N_4/Al_2O_3 в сиалоне

Температура спекания, °С	Соотношение Si_3N_4/Al_2O_3 в образцах с содержанием сиалона, мол. %				
	10	30	50	70	90
1200	0,07	0,33	0,73	1,80	4,46
1300	0,09	0,36	0,79	1,93	4,60
1400	0,09	0,38	0,85	2,06	4,85
1500	0,10	0,39	0,90	2,10	4,91
1600	0,11	0,40	0,93	2,18	5,22

Таблица 3. Элементный состав сиалона и экспериментальная стехиометрия сиалона* в образцах, спеченных при разных температурах

Содержание сиалона, мол. %	Содержание элемента, %				Экспериментальная стехиометрия
	Si	Al	O	N	
<i>Температура спекания 1200 °С</i>					
10	8,14	50,67	10,14	31,05	$Si_{8,14}Al_{50,67}O_{10,14}N_{31,05}$
30	24,29	34,42	9,22	32,07	$Si_{24,29}Al_{34,42}O_{9,22}N_{32,07}$
50	38,07	19,97	7,85	34,11	$Si_{38,07}Al_{19,97}O_{7,85}N_{34,11}$
70	44,46	13,49	5,30	36,75	$Si_{44,46}Al_{13,49}O_{5,30}N_{36,75}$
90	52,12	5,75	3,89	38,24	$Si_{52,12}Al_{5,75}O_{3,89}N_{38,24}$
<i>Температура спекания 1500 °С</i>					
10	9,75	54,70	11,75	23,80	$Si_{9,75}Al_{54,70}O_{11,75}N_{23,80}$
30	29,30	35,57	9,67	25,46	$Si_{29,30}Al_{35,57}O_{9,67}N_{25,46}$
50	42,36	23,80	8,35	25,49	$Si_{42,36}Al_{23,80}O_{8,35}N_{25,49}$
70	49,54	19,95	6,97	23,54	$Si_{49,54}Al_{19,95}O_{6,97}N_{23,54}$
90	59,20	10,29	5,20	25,31	$Si_{59,20}Al_{10,29}O_{5,20}N_{25,31}$

* Содержание элементов Si, Al, O, N в сиалоне определяли по зернам; погрешность содержания элементов $\pm 0,3$, $\pm 0,35$, $\pm 0,2$, $\pm 0,31$ соответственно.

Таблица 4. Содержание Si_3N_4 и Al_2O_3 *1 в сиалоне

Температура спекания, °С	Содержание Si_3N_4 и Al_2O_3 *2, %, в образцах с содержанием сиалона, мас. %				
	10	30	50	70	90
1200	7,25 / 92,75	25,07 / 74,93	42,20 / 57,80	64,30 / 35,70	81,70 / 18,30
1300	8,57 / 91,43	26,93 / 73,07	44,25 / 55,75	65,90 / 34,10	82,15 / 17,85
1400	8,85 / 91,15	27,90 / 72,10	46,10 / 53,90	67,40 / 32,60	82,92 / 17,08
1500	9,75 / 90,25	28,07 / 71,93	47,50 / 52,50	67,80 / 32,20	83,10 / 16,90
1600	9,93 / 90,07	29,03 / 70,97	48,30 / 51,70	68,60 / 31,40	83,93 / 16,07

*1 Содержание Si_3N_4 и Al_2O_3 рассчитывали по количественному содержанию элементов в сиалоне (см. табл. 3) с точностью ± 2 %.
*2 В числителе — содержание Si_3N_4 , в знаменателе — содержание Al_2O_3 .

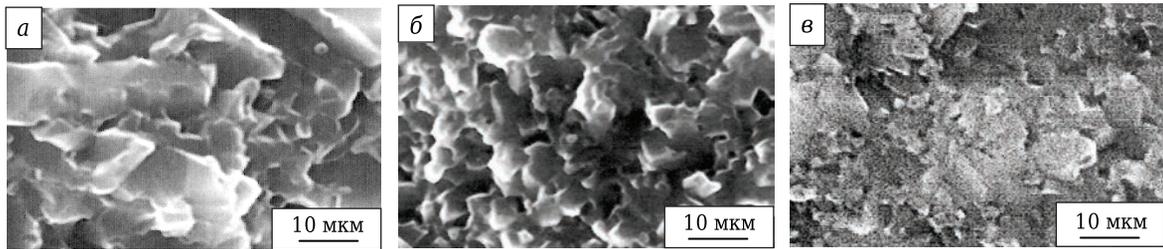


Рис. 4. Микроструктура образцов составов M30SiAl70ZrB₂ (а), M50SiAl50ZrB₂ (б) и M70SiAl30ZrB₂ (в), спеченных при 1500 °С

ва M70SiAl30ZrB₂ (см. рис. 4, в). Она состоит из множества спекшихся кристаллических агрегатов муллита и сиалона разного размера, зерен ZrB₂, незначительного количества пор небольшого размера. Это указывает на неравномерную диффузию вещества в ходе твердофазного спекания.

Результаты измерения размеров зерен кристаллических фаз, $\rho_{отн}$, φ , Δl , а также оценки физико-механических свойств образцов с разным соотношением сиалона и ZrB₂ показаны на рис. 5–8. Наиболее интенсивно с соответствующим уменьшением φ спекаются образцы составов M10SiAl90ZrB₂ и M30SiAl70ZrB₂ в интервале 1200–1400 °С. Это обусловлено активным вязким течением муллита и сиалона в поры. Однако в интервале 1400–1500 °С наблюдается плавный рост $\rho_{отн}$ и Δl образцов с равновесным развитием свойств в диапазоне 1500–1600 °С. Это обусловлено наиболее полным заполнением пор вследствие вязкого течения муллита и сиалона, растворением ZrB₂ в большем количестве Al₂O₃ в образцах с 10 и 30 мол. % сиалона (см. табл. 4) и большим ростом зерен ZrB₂ (см. рис. 5) в диапазоне 1400–1600 °С. При этом формируются сравнительно небольшие размеры зерен ZrB₂ в интервале 1200–1600 °С. Это обусловлено ограниченной растворимостью ZrB₂ в Al₂O₃ благодаря разному содержанию Si₃N₄ в сиалоне каждого состава (см. табл. 4), по-разному препятствующему снижению вязкости и насыщению Al₂O₃ диборидом циркония с ростом температуры. Наиболее активно этот процесс развивается в образце с 30 мол. % сиалона (см. рис. 6). Это объясняется инициацией растворения ZrB₂ в Si₃N₄ в твердой фазе с уменьшением содержания Al₂O₃ в сиалоне в образце с 30 мол. % сиалона (см. табл. 4). Одновременно в обоих образцах наблюдается разное по интенсивности увеличение размеров зерен муллита и сиалона, которое меньше, чем рост размеров зерен ZrB₂, с формированием полидисперсного состава кристаллических фаз в диапазоне 1200–1600 °С (рис. 5).

Образец состава M50SiAl50ZrB₂ показывает прямолинейный рост спекания в интервале 1200–1600 °С. Это связано с увеличением растворимости ZrB₂ в Si₃N₄ в твердой фазе, более

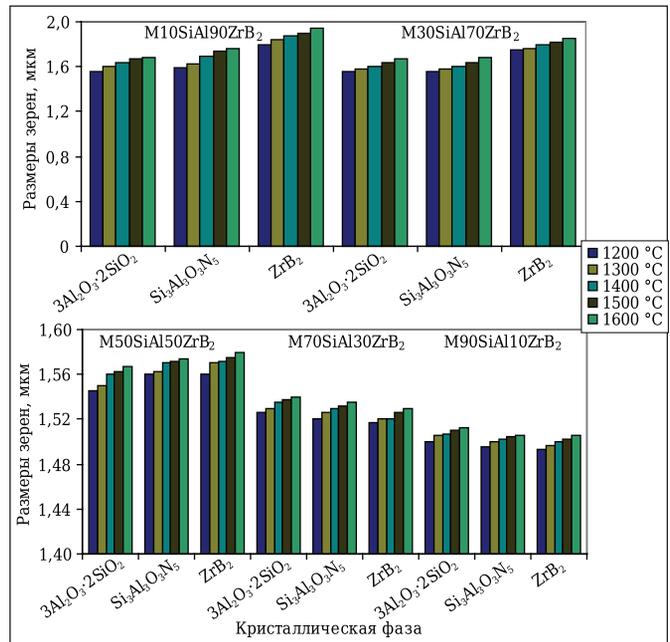


Рис. 5. Размеры зерен кристаллических фаз образцов, спеченных при 1200–1600 °С, с разным соотношением сиалона и ZrB₂

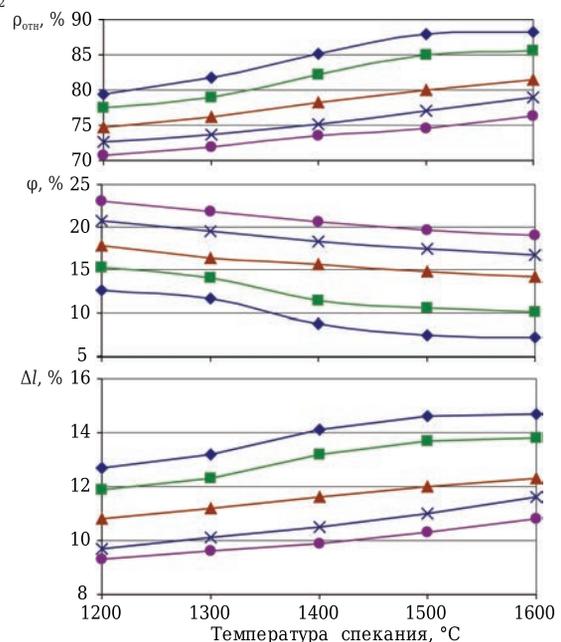


Рис. 6. Показатели $\rho_{отн}$, φ и Δl образцов, спеченных при 1200–1600 °С, с разным соотношением сиалона и ZrB₂: \blacklozenge — M10SiAl90ZrB₂; \blacksquare — M30SiAl70ZrB₂; \blacktriangle — M50SiAl50ZrB₂; \times — M70SiAl30ZrB₂; \bullet — M90SiAl10ZrB₂

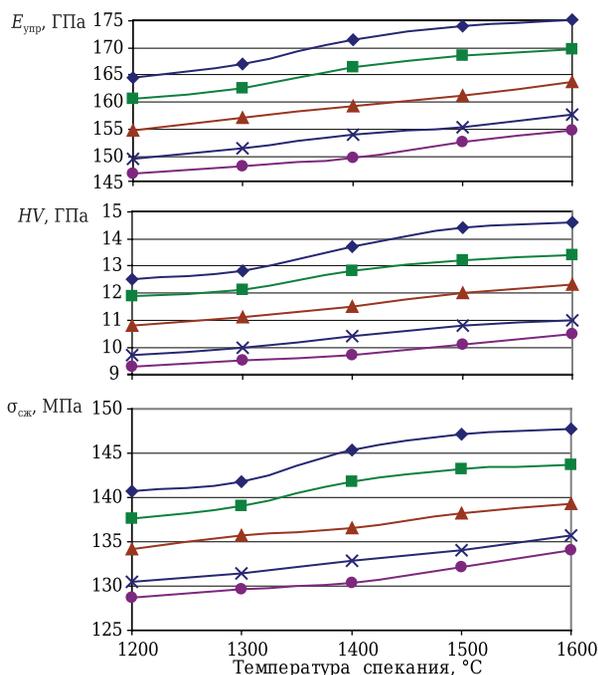


Рис. 7. Показатели $E_{упр}$, HV и $\sigma_{сж}$ образцов, спеченных при 1200–1600 °C, с разным соотношением сиалона и ZrB₂: ♦ — M10SiAl90ZrB₂; ■ — M30SiAl70ZrB₂; ▲ — M50SiAl50ZrB₂; × — M70SiAl30ZrB₂; ● — M90SiAl10ZrB₂

интенсивно происходящей при твердофазном и менее интенсивно при жидкофазном (вязкотекучем) механизме спекания, что связано с переходным этапом спекания от вязкотекучего к твердофазному (см. рис. 6). Это коррелирует с соотношением Si₃N₄/Al₂O₃ в сиалоне (см. табл. 5) и с формирующейся полукристаллической микроструктурой образца (см. рис. 4, б). В результате не полностью заполняются поры и выравниваются размеры зерен муллита, сиалона и ZrB₂ с формированием относительно полидисперсного состава в интервале 1200–1600 °C (см. рис. 5). При этом наблюдается активный рост размеров зерен ZrB₂ с повышением температуры. Это объясняется большим содержанием Al₂O₃ в сиалоне (см. табл. 4), что способствует сравнительно интенсивному растворению ZrB₂ в Al₂O₃, вызывающему повышенную диффузию и укрупнение зерен ZrB₂ в этом составе.

Образцы составов M70SiAl30ZrB₂ и M90SiAl10ZrB₂ показывают наименее интенсивный рост спекания и соответствующее снижение ϕ в интервале 1200–1400 °C, что обусловлено заполнением пор в основном вязким течением муллита и незначительной диффузией Si₃N₄. Более активный рост спекания наблюдается в диапазоне 1400–1600 °C. Это объясняется возрастающей диффузией Si₃N₄ в составе сиалона и активным растворением ZrB₂ в Si₃N₄ в твердой фазе, что способствует твердофазному спеканию. Данная стадия соответствует наибольшему соотношению Si₃N₄/Al₂O₃ в сиалоне в диапазоне 1200–1600 °C (см. табл. 5). В то же время при твердофазном спекании этих составов формируется монодисперсный состав зерен муллита, сиалона и ZrB₂ (см. рис. 5). При этом в образце с 90 мол. % сиалона наблюдается наиболее монодисперсный состав зерен кристаллических фаз. Наименьшие размеры зерен сиалона и ZrB₂ связаны с активным твердофазным спеканием этих составов и интенсивным растворением ZrB₂ в Si₃N₄ в твердой фазе, в ходе которых диффузия вещества неравномерна и сильно ограничена.

Образцы составов M10SiAl90ZrB₂ и M30SiAl70ZrB₂ в интервале 1300–1500 °C показывают значительный рост $E_{упр}$. Это обусловлено большим содержанием оксидной фазы в сиалоне (см. табл. 4), развитием аморфной микроструктуры (см. рис. 4, а) и полидисперсного состава зерен муллита, сиалона и ZrB₂ в каждом из образцов с ограниченным ростом зерен ZrB₂ (см. рис. 5), уплотняющих структуру материала. В результате значительно улучшаются упругие свойства и сопротивление образцов воздействию приложенной внешней нагрузки, повышаются HV и $\sigma_{сж}$. Трещиностойкость образца состава M30SiAl70ZrB₂ увеличивается с сохранением целостности его структуры без образования микротрещин (см. рис. 8, а).

Увеличение $E_{упр}$ образцов составов M50SiAl50ZrB₂, M70SiAl30ZrB₂ и M90SiAl10ZrB₂ в интервале 1300–1500 °C неравномерно. Это связано с возрастанием растворимости ZrB₂ в Si₃N₄ в твердой фазе (см. рис. 2, в–д), формированием полукристаллической микроструктуры (см. рис. 4, б), кристаллической и частично неоднородной

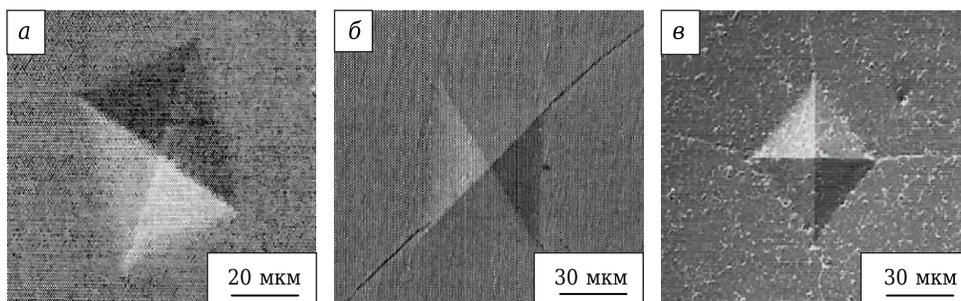


Рис. 8. Отпечатки вдавливания при измерении HV на образцах составов M30SiAl70ZrB₂ (а), M50SiAl50ZrB₂ (б) и M70SiAl30ZrB₂ (в), спеченных при 1500 °C

микроструктуры образца с кристаллическими агрегатами муллита и сиалона (см. рис. 4, в) относительно полидисперсного и монодисперсного состава зерен муллита, сиалона и ZrB_2 в каждом образце (см. рис. 5). Такое изменение упругих свойств влияет на рост HV и $\sigma_{сж}$ образцов. Кроме того, эти образцы характеризуются меньшей трещиностойкостью с формированием разного количества микротрещин, распространяющихся по прямолинейной (см. рис. 8, б), извилистой и извилисто-прямолинейной траекториям (см. рис. 8, в). В первом случае это объясняется относительной полидисперсностью состава зерен кристаллических фаз, выравниванием размеров зерен муллита, сиалона, ZrB_2 (см. рис. 5) и возрастающим соотношением Si_3N_4/Al_2O_3 в сиалоне (см. табл. 5), во втором — большим содержанием не полностью спекшихся зерен кристаллических фаз и неравномерными границами их контактов, что увеличивает внутренние напряжения и хрупкость по границам зерен.

Результаты линейной корреляции $E_{упр}$ и $\sigma_{сж}$ спеченных образцов показаны на рис. 9. В образцах составов $M10SiAl90ZrB_2$ и $M30SiAl70ZrB_2$ возрастает линейная корреляция $E_{упр}$ и $\sigma_{сж}$ образцов с наибольшими значениями достоверности аппроксимации R^2 , с минимальным отклонением линейных прямых относительно точек (значений свойств данных образцов). Это объясняется большим уплотнением структуры зернами ZrB_2 и улучшением упругих свойств образцов (см. рис. 7). Однако R^2 образца с 10 мол. % сиалона немного меньше, чем у образца с 30 мол. % сиалона, что связано с формированием более аморфной микроструктуры и большими размерами зерен ZrB_2 в интервале 1200–1600 °С (см. рис. 5).

Образцы составов $M50SiAl50ZrB_2$, $M70SiAl30ZrB_2$ и $M90SiAl10ZrB_2$ характеризуются наименьшей линейной корреляцией $E_{упр}$ и $\sigma_{сж}$ с соответствующей R^2 . Это обусловлено формированием полукристаллической (см. рис. 4, б), кристаллической и частично неоднородной микроструктуры (см. рис. 4, в), формированием полидисперсного и монодисперсного составов зерен муллита, сиалона, ZrB_2 в каждом образце (см. рис. 5), развитием твердофазного спекания (см. рис. 6) и неравномерным увеличением $E_{упр}$ образцов (см. рис. 7) в диапазоне 1300–1500 °С. При этом R^2 образцов с 50 и 70 мол. % сиалона выше, чем у образца с 90 мол. % сиалона, что обусловлено меньшим содержанием Si_3N_4 и большим количеством Al_2O_3 в сиалоне (см. табл. 4), менее интенсивным развитием твердофазного спекания и снижением его влияния на улучшение физико-механических свойств образцов в диапазоне 1300–1500 °С (см. рис. 7). Значимого отклонения линейной прямой относительно точек $E_{упр}$ и $\sigma_{сж}$ образца с 70 мол. % сиалона не наблюдается в отличие от больших отклонений линейных прямых относительно точек (значений) свойств образцов с 50 и 90 мол. % сиало-

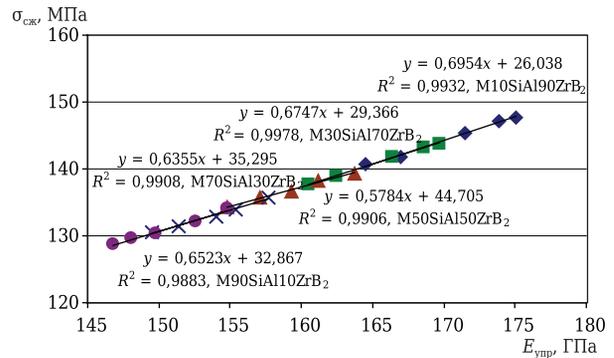


Рис. 9. Линейная корреляция $E_{упр}$ и $\sigma_{сж}$ образцов в диапазоне 1200–1600 °С: ◆ — $M10SiAl90ZrB_2$; ■ — $M30SiAl70ZrB_2$; ▲ — $M50SiAl50ZrB_2$; × — $M70SiAl30ZrB_2$; ● — $M90SiAl10ZrB_2$

на. В образце с 50 мол. % сиалона такой результат объясняется переходным этапом от вязкотекучего спекания к твердофазному (см. рис. 6), а в образце с 90 мол. % сиалона — наиболее интенсивным и неравномерным твердофазным спеканием в диапазоне 1200–1600 °С (см. рис. 6). В то же время линейные прямые образцов с 70 и 90 мол. % сиалона располагаются относительно одной прямой. Это связано с образованием схожих микроструктур, формированием наиболее монодисперсного состава зерен муллита, сиалона, ZrB_2 этих образцов (см. рис. 5) и более активным твердофазным спеканием (см. рис. 6).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано влияние различного соотношения сиалона и ZrB_2 в ходе плазменно-искрового спекания при нагрузке прессования 75 МПа в интервале 1200–1600 °С на фазовый состав, содержание Si_3N_4 и Al_2O_3 в сиалоне, микроструктуру, размеры зерен кристаллических фаз, $\rho_{отн}$, ϕ , Δl , физико-механические свойства и линейную корреляцию $E_{упр}$ и $\sigma_{сж}$ муллит–сиалон– ZrB_2 -образцов.

Синтезированные порошки сиалона и ZrB_2 характеризуются интенсивной кристаллизацией β -SiAlON и ZrB_2 с незначительным количеством непрореагировавшего AlN в порошке сиалона.

Спеченные образцы с различным соотношением β -SiAlON и ZrB_2 показывают интенсивную муллитизацию в интервале 1200–1600 °С. Увеличение содержания сиалона и снижение концентрации ZrB_2 в соотношении сиалон/ ZrB_2 способствуют повышению содержания β -SiAlON и ZrB_2 , Si_3N_4 с уменьшением количества Al_2O_3 в сиалоне в диапазоне 1200–1600 °С, формированию при 1500 °С зернисто-кристаллической микроструктуры образца со множеством пор разного размера, а также наиболее монодисперсного состава зерен муллита, сиалона и ZrB_2 в диапазоне 1200–1600 °С. Образцы с высоким содержанием сиалона спекаются наименее интенсивно и имеют худшие показатели физико-механических

свойств в интервале 1200–1600 °С, меньшую трещиностойкость при 1500 °С, структуру с присутствием микротрещин, распространяющихся по извилистой траектории вокруг отпечатка вдавливания, и меньшую линейную корреляцию $E_{упр}$ и $\sigma_{сж}$ в интервале 1200–1600 °С.

Библиографический список

1. **Ghahremani, D.** Densification, microstructure and mechanical properties of mullite–TiC composites prepared by spark plasma sintering / *D. Ghahremani, T. E. Ebadzadeh* // *Ceram. Inter.* — 2015. — Vol. 41, № 2. — P. 1957–1962.
2. **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. Inter.* — 2014. — Vol. 40, № 8. — P. 12723–12728.
3. **Hotta, M.** Densification and microstructure of Al₂O₃–cBN composites prepared by spark plasma sintering / *M. Hotta, T. Goto* // *J. Ceram. Soc. Jap.* — 2008. — Vol. 116, № 6. — P. 744–748.
4. **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.
5. **Хмелёв, А. В.** Получение муллитциркониевой керамики плазменно-искровым способом / *А. В. Хмелёв* // *Новые огнеупоры.* — 2014. — № 4. — С. 33–38.
6. **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.

7. **Hmelov A. V.** Preparation of mullite–TiC–ZrC ceramic materials by a plasma-ARC method and their properties / *A. V. Hmelov* // *Refractories and Industrial Ceramics.* — 2017. — Vol. 57, № 6. — P. 645–650.
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.** Al₂O₃–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. **Zhang, X.** Effect of Y₂O₃ on microstructure and mechanical properties of ZrB₂–SiC / *X. Zhang, X. Li, J. Han, W. Han* // *J. All. Comp.* — 2008. — Vol. 465, № 1/2. — P. 506–511.
10. **Guo, S.** High-strength zirconium diboride-based ceramic composites consolidated by low temperature hot pressing / *S. Guo, Y. Kagawa* // *Sci. Techn. Adv. Mat.* — 2012. — Vol. 13, № 4. — P. 1–6.
11. **Calloch, P.** New reaction paths for advanced SiAlON/TiN composites / *P. Calloch* // A thesis submitted to Victoria University of Wellington. — 2015. — P. 8–12.
12. **Хмелёв, А. В.** Получение муллит–TiC–TiN-материалов плазменно-искровым способом и их свойства / *А. В. Хмелёв* // *Новые огнеупоры.* — 2017. — № 8. — С. 22–30.
13. **Hmelov, A. V.** Preparation of mullite–TiC–TiN materials by a plasma spark method and their properties / *A. V. Hmelov* // *Refractories and Industrial Ceramics.* — 2017. — Vol. 58, № 4. — P. 418–425. ■

Получено 05.07.18
© А. В. Хмелёв, 2018 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

REFRA 2019 — 20-я КОНФЕРЕНЦИЯ ПО СОВРЕМЕННЫМ ОГНЕУПОРНЫМ МАТЕРИАЛАМ

24–26 апреля 2019 г. г. Прага, Чешская Республика

Темы:

- Энергетические аспекты высокотемпературной обработки
- Огнеупорные и теплоизоляционные материалы для высокотемпературных процессов
- Коррозия огнеупорных материалов
- Структура огнеупорных материалов и их модификация наноматериалами
- Новые свойства огнеупорных материалов

www.silicaty.cz

К. т. н. А. М. Ключников¹ (✉), д. т. н. Е. Н. Селиванов¹, К. В. Пикулин¹,
к. т. н. В. В. Беляев², д. т. н. А. Б. Лебедь², к. т. н. Л. Ю. Удоева¹

¹ ФГБУН «Институт металлургии Уральского отделения РАН», г. Екатеринбург, Россия

² НЧОУ ВО «Технический университет УГМК», г. Верхняя Пышма, Свердловская обл., Россия

УДК 666.762.453.043.1:669.313

ДЕСТРУКЦИЯ ПЕРИКЛАЗОХРОМИТОВЫХ ОГНЕУПОРОВ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ПЫЛЕГАЗОВОЙ СРЕДЫ В ХОДЕ ПЕРЕРАБОТКИ СУЛЬФИДНОГО МЕДНОГО СЫРЬЯ

Приведены результаты исследований состава и структуры периклазохромитовых огнеупоров, контактирующих с пылегазовой атмосферой печей для плавки сульфидного медного сырья. Совместное действие высокотемпературных взвесей обожженного медного концентрата и сернистого газа меняет химический состав поверхностных и глубинных слоев огнеупора, при этом содержание примесей достигает, мас. %: Fe 54,0, Cu 7,2, Zn 6,4, S 1,8. Насыщение оксидами железа и цветных металлов поверхностного слоя огнеупора снижает пористость и способствует образованию легкоплавких соединений и эвтектик. Деструкция периклазохромитовых огнеупоров обусловлена скалыванием слоев с заполненными порами, происходящим при чередовании циклов нагрев – охлаждение из-за различия ТКЛР фаз. При утилизации отработавших огнеупоров целесообразно механическое отделение поверхностного слоя для извлечения цветных металлов, оставшаяся часть пригодна для производства огнеупорных порошков различного назначения.

Ключевые слова: периклазохромит, деструкция, сульфидное сырье, медное сырье, пылегазовая среда.

ВВЕДЕНИЕ

Стойкость огнеупоров в агрегатах цветной металлургии, перерабатывающих сульфидное сырье, определяется не только температурными режимами технологических процессов, но и химическим взаимодействием материалов футеровки с газом, пылью, штейном и шлаком. Так, MgO, являющийся основным компонентом периклазохромитовых огнеупоров, под воздействием газов, содержащих серу, переходит в MgSO₄ [1, 2]. Сульфидные расплавы (штейны) пропитывают огнеупоры, тем самым снижая их пористость и повышая теплопроводность [3]. Высокожелезистые оксидные расплавы (шлаки) растворяют тугоплавкие компоненты огнеупоров вплоть до предела насыщения [4, 5]. Указанные взаимодействия сопряжены с формированием в объеме огнеупора новых фаз, обладающих ТКЛР, отличающихся от присущих исходным изделиям. Теплосмены, имеющие место в ходе нагрева и охлаждения металлурги-

ческого агрегата, приводят к скалыванию поверхностных слоев футеровки [6].

Автогенная плавка сульфидных медных концентратов (кислородно-факельная, во взвешенном состоянии и др.), а также переработка конденсированных продуктов их частичного окислительного обжига в отражательной печи предполагают взаимодействие футеровки с высокотемпературной (до 1600 °С) пылегазовой смесью. Особенностью данных процессов являются повышенное (1–70 об. %) содержание SO₂ и дисперсное состояние твердых и жидких частиц в газе. Оксидно-сульфидный расплав и продукты его расслаивания (шлак и штейн) при контакте с огнеупорами проникают в их поры, образуя новые соединения и меняя свойства футеровки [1, 2, 4].

Знание механизма износа огнеупоров значимо для принятия мер по повышению их стойкости в агрессивных средах и продлению межремонтного цикла металлургических агрегатов. Развитие и усовершенствование технологических процессов, в том числе отражательной плавки, за счет использования кислорода, сводового отопления или продувки расплава топливно-воздушным факелом [7] не меняют принципов деградации огнеупоров, но отража-



А. М. Ключников
E-mail: amk8@mail.ru

ются на их стойкости. По этой причине остаются актуальными задачи оценки механизма деградации и получения новых сведений о поведении материалов футеровки таких важных конструктивных элементов медеплавильных печей, как свод и стены.

Цель настоящей работы — оценка состава и структуры периклазохромитовых огнеупоров, подверженных воздействию высокотемпературной пылегазовой среды, характерной для плавки сульфидного медного сырья.

МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследован периклазохромитовый кирпич (ПХС) из кладки свода отражательной печи предприятия ОАО «Святогор» с видимыми признаками деградации, выраженными в следах оплавления. От кирпича отделен фрагмент в виде параллелепипеда размерами 150×20×75 мм (рис. 1). Путем высверливания и выпиливания фрагментов обнаженной внутренней поверхности отобраны пробы материала разных зон огнеупора.

Состав проб изучен методами рентгенофлуоресцентного (спектрометр S4 Explorer), рентгенофазового (дифрактометр ДРОН-2, Cu K α -излучение, идентификация фаз по базе данных ICDD 2018) и микрорентгеноспектрального (растровый электронный микроскоп JSM-59000LV, оборудованный энергодисперсионным рентгеновским спектрометром OXFORD INCA Energy 200) анализов.

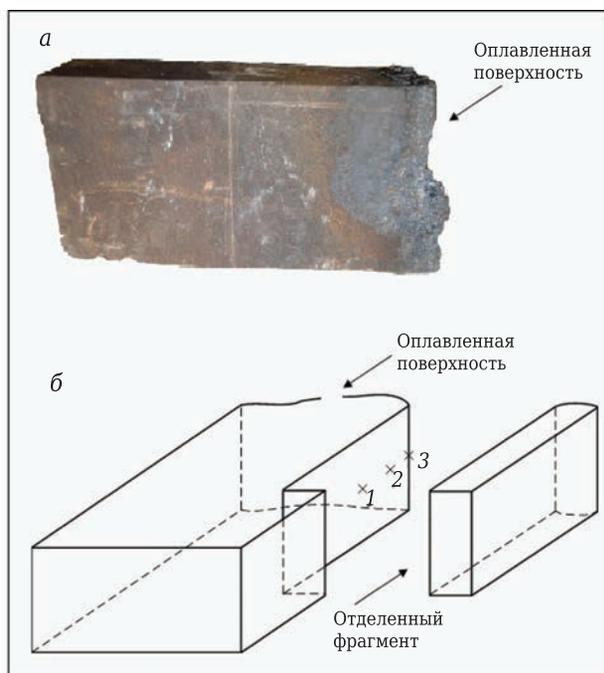


Рис. 1. Исходный кирпич (а) и схема его разделки (б) с указанием точек отбора проб: 1 — 70 мм; 2 — 10 мм от оплавленной поверхности; 3 — оплавленная поверхность

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нагрев шихты в отражательной печи осуществляют путем сжигания газомазутного топлива при коэффициенте избытка воздуха 1,05–1,10. Температура факела по длине печи колеблется в пределах 1300–1600 °С. Предварительно обожженный медный концентрат (огарок) подают через свод на шлаковый расплав. В период загрузки шихта пересекает газовый поток, в результате запыленность газов может достигать 90 г/м³. Обожженный концентрат (крупность до 0,1 мм) содержит, мас. %: Cu 12,0, Zn 2,5, Pb 0,2, Fe 35,5, S 12,9, SiO₂ 23,0, Al₂O₃ 3,0, CaO 4,5. Формы нахождения элементов: сульфиды (Cu₂S, FeS, ZnS, PbS), сульфаты (FeSO₄, PbSO₄, CuSO₄, ZnSO₄), простые (SiO₂) и сложные (Fe₂SiO₄, FeSiO₃ и др.) оксиды. Движение частиц в газовом потоке сопровождается их витанием, окислением, осаждением на шлаковый расплав, возгонкой летучих элементов (Zn, Pb, As, Sb и др.) в виде металлов и соединений. Отходящие газы содержат в среднем, об. %: N₂ 77,3, SO₂ 1,2, SO₃ 0,1, O₂ 5,8, CO₂ 14,7, H₂O 1,0. Состав пыли, улавливаемой в системе газоочистки, мас. %: Cu 10,3, Zn 11,6, Pb 10,0, Fe 11,8, S 9,0, As 5,8, Sb 0,4, Bi 0,3, SiO₂ 0,5, Al₂O₃ 0,2, CaO 0,4. Футеровка свода и открытых участков стен контактирует с высокотемпературными (до 1600 °С) газами и пылью приведенных составов.

В пробе, отобранной от периклазохромитового кирпича до его использования в футеровке печи, содержалось, мас. %: MgO 67,5–68,4, Cr₂O₃ 11,7–12,3, Fe_{общ} 7,6–8,3, SiO₂ 2,6–3,0, CaO 1,7–1,8, Cu 0,03–0,04, Zn 0,03, S 0,01–0,02. Незначительные содержания цветных металлов и серы связаны с составом сырья, применяемого для изготовления огнеупора.

В разрезе образца после службы (см. рис. 1) визуально наблюдали цветовую неоднородность, по границам которой выделены три зоны: I — коричневая, по цвету неотличимая от исходного огнеупора (расположена далее 70 мм от принятой за начало отсчета одной из вершин кирпича со стороны оплавленной поверхности); II — серо-коричневая с глубиной около 60 мм (70–10 мм от оплавленной поверхности); III — темная серо-коричневая глубиной 10 мм (<10 мм от оплавленной поверхности). Отбор проб для анализа проведен с поверхности оплавленной грани и по границам указанных зон.

Данные рентгенофлуоресцентного анализа (табл. 1, рис. 2) свидетельствуют об изменении в химическом составе по выделенным зонам. На глубине 70 мм от поверхности (зона I) выявлено повышенное содержание меди (0,09 %) и серы (1,8 %), что свидетельствует о проникновении SO₂ из пылегазовой смеси в поры и трещины кирпича [1, 2, 4] и протекании реакции $MgO + SO_2 + 0,5O_2 = MgSO_4$.

Меньшая плотность MgSO₄ (2,7 г/см³) по сравнению с MgO (3,6 г/см³) позволяет предполагать

Таблица 1. Химический состав огнеупора

Зона	Место отбора пробы	Химический состав, мас. %									
		MgO	Cr ₂ O ₃	Fe _{общ}	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Cu	Zn	Pb	S
I	70 мм от поверхности	57,2	16,3	8,3	3,2	2,2	4,1	0,09	–	–	1,8
II	10 мм от поверхности	50,6	13,5	10,6	4,8	3,2	3,5	7,21	0,32	0,05	0,2
III	Поверхность	2,2	2,0	54,0	1,7	0,3	2,8	4,69	6,40	–	–

снижение пористости огнеупора и возникновение внутренних напряжений. Методом РФА выявлены основные соединения, характерные для рассматриваемой зоны (рис. 3): периклаз (MgO) и твердый раствор на основе хромшпинелидов с общей формулой (Mg,Fe)(Fe,Cr,Al)₂O₄ [8, 9]. Сульфат магния в связи с его дисперсностью и небольшим количеством указанным методом обнаружить не удалось.

По мере приближения к поверхности (зона II) содержание примесей в огнеупоре увеличивается, мас. %: Fe 10,6, Cu 7,2, S 0,2, Zn 0,3, Pb 0,05. В образце наряду с ранее установленными фазами (см. рис. 3) выявлены гематит (Fe₂O₃) и анортит (CaAl₂Si₂O₈). Предположительно, хромшпинелиды изменили состав и отвечают формуле (Mg,Fe,Cu,Zn)(Fe,Cr,Al)₂O₄ [5]. Изменение химического и фазового составов связано с проникновением в огнеупор оксидов железа и цветных металлов, присутствующих в пылегазовом потоке в виде расплавленных частиц. Смачивание огнеупора и капиллярное движение расплава по порам и трещинам сопровождаются снижением его пористости и повышением плотности.

Оплавленная поверхность огнеупора (зона III) содержит, мас. %: Fe 54,0, Zn 6,4 и Cu 4,7, что близко по составу к шлаку конвертирования медных штейнов. В пробе также содержатся гематит (Fe₂O₃), ферриты меди и цинка (см. рис. 3), что является результатом налипания на поверхность частиц пыли, схожей по составу с обожженным концентратом, и последующего их окисления кислородом газовой фазы. Это положение подтверждается тем, что сера в указанной зоне не обнаружена. Наличие высокожелезистого поверхностного слоя предопределяет его возможное химическое взаимодействие с соединениями огнеупора и формирование новых фаз, отличающихся по температурам плавления и плотности от изначальной матрицы изделия.

Установлена неравномерная зернистость структуры огнеупора, сформированная конгломератами периклаза, хромшпинелидов и магнетита. В зоне I образец имеет текстуру, отличающуюся развитой пористостью (рис. 4). Зерна, обогащенные железом, входящим в состав магнетита и хромшпинелидов, пронизаны порами размером 50–100 мкм. Подтверждено присутствие индивидуальной фазы куприта, не связанного с оксидами хрома, алюминия и трехвалентного железа [8].

В зоне II (рис. 5) полигональные зерна периклаза (100–300 мкм) окружены мелкими кристаллитами (20–100 мкм) хромшпинелидов.

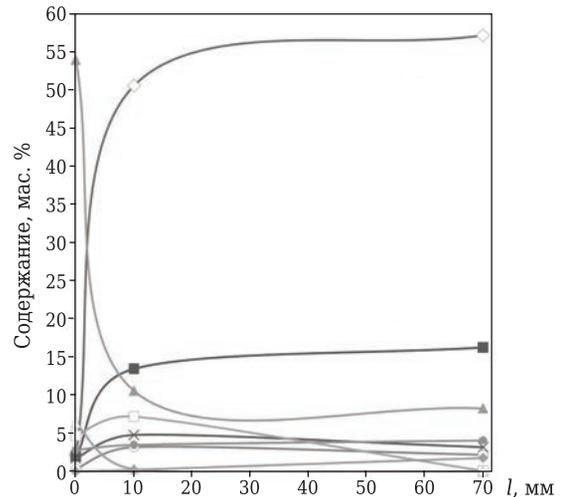


Рис. 2. Изменение химического состава в зависимости от глубины *l* от оплавленной поверхности огнеупора: \diamond — MgO; \blacksquare — Cr₂O₃; \blacktriangle — Fe_{общ}; \times — SiO₂; \circ — CaO; \bullet — Al₂O₃; \square — Cu; Δ — Zn; \blacklozenge — S

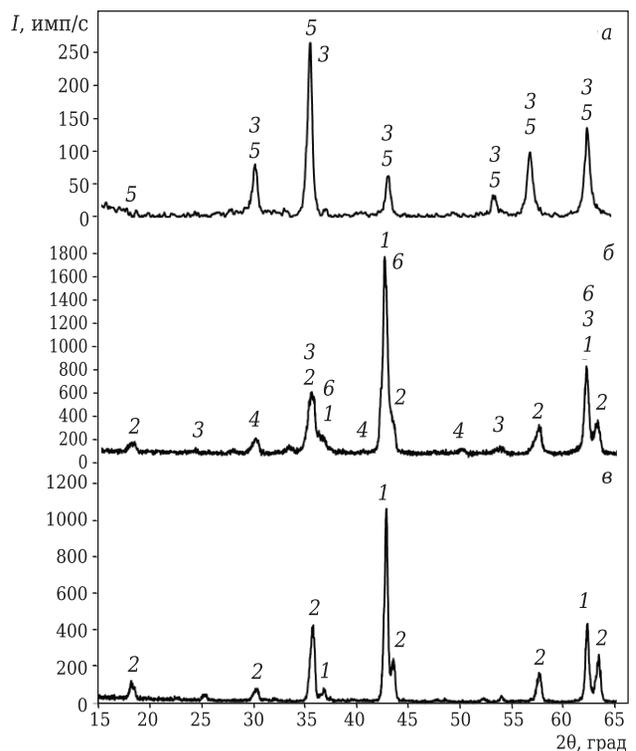


Рис. 3. Дифрактограммы проб, отобранных с поверхности (а), на глубине 10 (б) и 70 мм (в) от оплавленной поверхности: 1 — MgO; 2 — (Mg,Fe)(Fe,Cr,Al)₂O₄; 3 — Fe₂O₃; 4 — CaAl₂Si₂O₈; 5 — (Mg,Fe,Cu,Zn)(Fe,Cr,Al)₂O₄; 6 — Cu₂O

Выявлены включения (20–30 мкм) магнетита, образованного за счет капиллярного движения из поверхностного слоя и последующей кристал-

лизации высокожелезистого расплава. Текстуру образца на участке можно охарактеризовать как массивную, без явно выраженных пор.

По данным микрорентгеноспектрального анализа рассчитаны рациональные составы огнеупора в точках зондирования (табл. 2). В расчетах приняты следующие допущения: железо распределено между хромшпинелидами и магнетитом; медь полностью находится в виде куприта, ее присутствие в составе хромшпинелидов и в виде металла [10, 11] не учитывается. С использованием полученных результатов и справочных данных (табл. 3) рассчитаны средневзвешенные термические коэффициенты линейного расширения α_{Σ} , K^{-1} (см. табл. 2 и 3):

$$\alpha_{\Sigma} = \sum_{i=1}^n \omega_i \gamma_i^{-1} \sum_{j=1}^n \alpha_j \omega_j \gamma_j^{-1},$$

где n — число фаз; ω_i — доля i -й фазы, мас. %; γ_i — плотность i -й фазы, $г \cdot м^{-3}$; α_i — ТКЛР i -й фазы, K^{-1} .

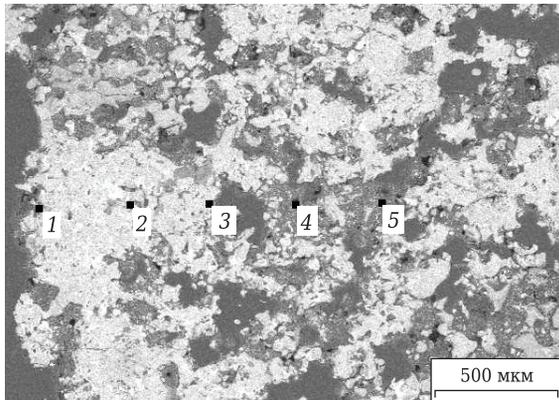


Рис. 4. Микроструктура зоны I (данные локального химического анализа (точки 1–5) приведены в табл. 2)

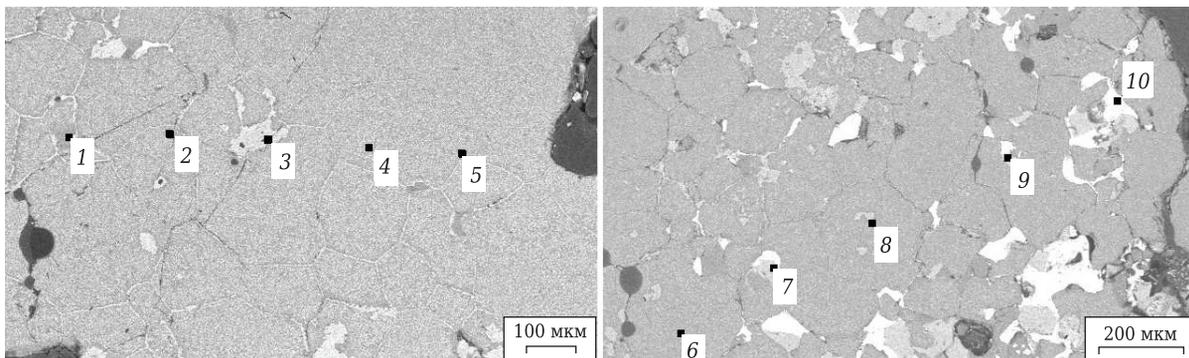


Рис. 5. Микроструктура зоны II (данные локального химического анализа (точки 1–10) приведены в табл. 2)

Таблица 2. Данные микрорентгеноспектрального анализа (см. рис. 4, 5), рациональный состав и значения α_{Σ} в точках локального зондирования

Точка	Элементный состав, мас. %						Рациональный состав, мас. %	α_{Σ} , $10^{-5} K^{-1}$
	Mg	Al	Si	Cr	Fe	Cu		
<i>Зона I</i>								
1	7,5	2,4	–	–	12,3	1,2	Fe ₃ O ₄ 56, FeCr ₂ O ₄ 26, MgO 11, MgAl ₂ O ₄ 6, Cu ₂ O 1	1,28
2	4,2	1,9	–	–	6,9	1,7	Fe ₃ O ₄ 69, FeCr ₂ O ₄ 15, MgO 10, MgAl ₂ O ₄ 4, Cu ₂ O 2	1,37
3	6,1	1,9	–	–	13,5	0,6	Fe ₃ O ₄ 58, FeCr ₂ O ₄ 28, MgO 8, MgAl ₂ O ₄ 5, Cu ₂ O 1	1,28
4	4,4	1,4	26,8	0,9	3,0	–	SiO ₂ 41, Fe ₂ SiO ₄ 36, Mg ₂ SiO ₄ 10, FeCr ₂ O ₄ 5, MgAl ₂ O ₄ 4, CaMgSiO ₄ 4	0,60
5	28,1	10,0	1,4	1,0	7,4	3,7	MgO 38, MgAl ₂ O ₄ 26, FeCr ₂ O ₄ 16, Fe ₃ O ₄ 7, Fe ₂ SiO ₄ 5, Cu ₂ O 4, CaMgSiO ₄ 4	1,16
<i>Зона II</i>								
1	37,3	0,8	0,4	2,0	9,1	16,9	MgO 61, Cu ₂ O 19, Fe ₃ O ₄ 12, FeCr ₂ O ₄ 4, MgAl ₂ O ₄ 2, Mg ₂ SiO ₄ 2	1,38
2	22,5	1,1	–	5,2	29,9	11,7	MgO 37, Fe ₃ O ₄ 36, Cu ₂ O 14, FeCr ₂ O ₄ 11, MgAl ₂ O ₄ 2	1,34
3	3,6	2,3	0,3	26,5	36,0	3,4	FeCr ₂ O ₄ 54, Fe ₃ O ₄ 30, MgAl ₂ O ₄ 6, Cu ₂ O 4, MgO 4, Mg ₂ SiO ₄ 2	1,09
4	17,6	1,1	–	6,6	37,1	9,0	Fe ₃ O ₄ 46, MgO 28, FeCr ₂ O ₄ 13, Cu ₂ O 10, MgAl ₂ O ₄ 3	1,34
5	28,1	1,0	0,4	2,4	17,2	20,2	MgO 46, Cu ₂ O 22, Fe ₃ O ₄ 22, FeCr ₂ O ₄ 5, MgAl ₂ O ₄ 3, Mg ₂ SiO ₄ 2	1,33
6	21,6	1,2	–	6,0	28,9	12,7	Fe ₃ O ₄ 36, MgO 34, Cu ₂ O 14, FeCr ₂ O ₄ 13, MgAl ₂ O ₄ 3	1,32
7	7,4	2,8	–	9,8	49,7	3,4	Fe ₃ O ₄ 61, FeCr ₂ O ₄ 20, MgO 9, MgAl ₂ O ₄ 6, Cu ₂ O 4	1,31
8	28,8	1,2	0,4	4,5	19,1	14,5	MgO 47, Fe ₃ O ₄ 24, Cu ₂ O 14, FeCr ₂ O ₄ 10, MgAl ₂ O ₄ 3, Mg ₂ SiO ₄ 2	1,32
9	35,4	0,9	0,3	2,3	11,4	16,7	MgO 57, Cu ₂ O 19, Fe ₃ O ₄ 15, FeCr ₂ O ₄ 5, MgAl ₂ O ₄ 2, Mg ₂ SiO ₄ 2	1,34
10	0,2	–	–	0,4	3,5	75,6	Cu ₂ O 95, Fe ₃ O ₄ 4, FeCr ₂ O ₄ 1	1,07

Таблица 3. Средние ТКЛР α_i и плотность γ_i некоторых фаз при 20–1000 °С [8, 9, 12, 13]

Фаза	$\alpha_i, 10^{-5} \text{ K}^{-1}$	$\gamma_i, \text{ г/см}^3$	Фаза	$\alpha_i, 10^{-5} \text{ K}^{-1}$	$\gamma_i, \text{ г/см}^3$
MgO	1,41	3,6	MgAl ₂ O ₄	0,86	3,6
Fe ₃ O ₄	1,53	5,2	Cu ₂ O	1,05	6,1
SiO ₂	0,06	2,7	Mg ₂ SiO ₄	1,19	3,2
CaMgSiO ₄	1,25	3,0	MgFe ₂ O ₄	1,28	4,1
Fe ₂ SiO ₄	1,19	4,3	FeCr ₂ O ₄	0,85	4,9

Сопоставление результатов расчета рационального состава с изображением микроструктуры огнеупора указывает на наличие конгломератов (20–100 мм), сформированных тонкодисперсными частицами следующих фаз: MgO, Cu₂O, Fe₃O₄, FeCr₂O₄, MgAl₂O₄, Mg₂SiO₄, Fe₂SiO₄, SiO₂ и CaMgSiO₄. При этом массовые доли фаз изменяются в широких пределах по точкам электронного зондирования. Для участков со значительным изменением химического состава (зона II) установлен следующий диапазон колебаний рационального состава, мас. %: MgO 4–61, Cu₂O 4–95, Fe₃O₄ 4–61, FeCr₂O₄ 1–13, MgAl₂O₄ 2–6, Mg₂SiO₄ 2–3. На участках с меньшими отклонениями от исходного состава (зона I) эти значения составляют, мас. %: MgO 8–38, Cu₂O 1–4, Fe₃O₄ 7–69, FeCr₂O₄ 5–28, MgAl₂O₄ 4–26, Mg₂SiO₄ 11, Fe₂SiO₄ 5–36, SiO₂ 41, CaMgSiO₄ 4.

Исходя из полученных данных и первоначальных размеров исследуемого кирпича (380×150×75 мм), можно утверждать, что контакт огнеупора с пылью и газом, нагретыми до 1300–1600 °С, ведет к значительному изменению фазового состава огнеупора в слое глубиной до 120 мм. Зона полного износа (разрушения) рассматриваемого образца составила 50 мм, а химических изменений — еще 70 мм. Адгезия капель оксидно-сульфидного расплава происходит при температурах, достаточных для образования легкоплавких соединений и эвтектик, частичного растворения огнеупора в образующейся жидкости и стекания капель в ванну расплава.

В приповерхностной зоне значения α_z находятся в интервале $(1,07–1,38) \cdot 10^{-5}$, в то время как в глубинных слоях они составляют $(0,60–1,37) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Сравнение полученных значений α_z с α_z периклазохромитовых огнеупоров $((1,2–1,4) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ [9]) указывает на их некоторое различие. В результате пропитывания огнеупора высокожелезистым расплавом происходит формирование плотных конгломератов фаз с отличающимися ТКЛР, что способствует возникновению локальных внутренних напряжений и микротрещин [9]. Следует отметить, что разница в значениях α_z конгломератов, образующих пористый материал, влияет на внутренние напряжения в меньшей степени, чем в монолитных блоках [14]. Поэтому уменьшение пористости огнеупора за счет пропитывания его оксидно-сульфидным расплавом, а также заполнения пор вновь образованными фазами оказывает влияние на срок службы изделий.

Установлено существование в огнеупоре участков [9], отличающихся по вещественному составу:

зоны полной деградации, включающей фрагменты, полностью утраченные вследствие коррозии и эрозии; пропитанной расплавом зоны, представляющей собой огнеупор со значительно измененными химическим и фазовым составами; зоны с незначительными фазовыми изменениями, происходящими за счет проникновения газов (SO₂), а также неизмененного материала. Протяженность зон определяется рабочей температурой в печи и продолжительностью контакта с пылью и газами.

В связи с актуальностью проблемы использования образующихся техногенных отходов огнеупорные изделия, отработавшие межремонтный цикл, подлежат утилизации. Выбор возможных вариантов переработки рассмотренных в настоящей работе огнеупорных материалов весьма ограничен. Ранее [15] предложена и опробована технология утилизации лома магнезиальных огнеупоров, основанная на его использовании при изготовлении флюса для конвертерных процессов. Другим вариантом применения отслуживших огнеупоров, при условии сохранения исходных геометрических характеристик и внешнего вида, может быть их повторное использование в малоответственных узлах тепловых агрегатов и печей либо изготовление из них порошков для торкрет-смесей [1]. При реализации перечисленных способов желательно использовать огнеупоры без признаков деградации и, соответственно, с минимальным изменением химического и фазового составов.

Часть элементов футеровки металлургических аппаратов подвергается термическим и химическим воздействиям высокой интенсивности, в ходе которых первоначальные форма и размеры огнеупоров в значительной степени утрачиваются. В частности, в ходе плавки обожженных медных концентратов часть периклазохромитовых кирпичей кладки печи, подвергающихся воздействию высокотемпературной пылегазовой смеси, по истечении 7–11 мес эксплуатации деградируют со значительным разрушением, разрыхлением и деформацией со стороны граней, обращенных в рабочем пространстве печи [10]. Состав и структура рассмотренных в работе огнеупоров указывают на то, что пропитанные расплавами слои представляют собой ценное сырье, по содержанию меди и цинка сопоставимое с медными рудами и концентратами. Нахождение цветных металлов в составе фаз, нехарактерных для шихт медеплавильного производства, требует разработки подходов для их отделения и извлечения.

Исходя из оценки границ пропитанной распла-
вом зоны, следует предположить возможность ее
механического отделения от неизменной части
кирпича. В результате можно получить фрагмен-
ты, после дезинтеграции пригодные для использо-
вания в составе шихт медеплавильного производ-
ства и изготовления огнеупорных порошков.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В пирометаллургических агрегатах для переработ-
ки сульфидных медных концентратов периклазо-
хромитовые огнеупоры подвержены воздействию
агрессивной пылегазовой среды. Повышенное со-
держание SO_2 , высокая температура (до 1600 °C)
и присутствие взвеси частично окисленных мед-
ных концентратов являются факторами, влияю-
щими на деградацию огнеупоров кладки свода и
стен плавильных печей. Основной вклад в разру-

шение периклазохромитовых огнеупоров вносит
скалывание поверхностного слоя за счет запол-
нения пор и трещин вновь сформированными фа-
зами ($MgSO_4$, Cu_2O , Fe_2O_3) с ТКЛР, отличающимися
от свойств матрицы исходных изделий. Снижение
пористости и изменение теплофизических и тер-
мических свойств сопровождается изменением
состава исходных фаз: образованием $MgSO_4$ из
 MgO и $(Mg,Fe,Cu,Zn)(Fe,Cr,Al)_2O_4$ из
 $(Mg,Fe)(Fe,Cr,Al)_2O_4$. Утилизация отработавших
периклазохромитовых огнеупоров высокой степе-
ни деградации возможна путем механического от-
деления фрагментов, насыщенных цветными метал-
лами, их дезинтеграции (дробление, измельчение)
и введения в состав шихты медеплавильного про-
изводства. Части огнеупоров, не подвергающиеся
химическому воздействию, предлагается исполь-
зовать для изготовления порошков.

Библиографический список

1. **Клюшников, А. М.** Структура периклазохромитовых
огнеупоров после службы в печах для переработки суль-
фидного сырья / А. М. Клюшников, К. В. Пикулин, В. В. Бе-
ляев [и др.] // Новые огнеупоры. — 2017. — № 10. — С. 3–7.
Klyushnikov, A. M. Structure of periclase-chromite
refractories after the service life in furnaces for the
processing of sulfide raw material / A. M. Klyushnikov, K. V.
Pikulin, V. V. Belyaev [et al.] // Refractories and Industrial
Ceramics. — 2018. — Vol. 58, № 5. — P. 481–486.
2. **Fotoyi, N. Z.** Interaction of $MgO-MgR_2O_4$ (R: Al, Cr,
Fe) with SO_2 -containing gasses / M. Z. Fotoyi, R. H. Eric
// Southern African Pyrometallurgy 2011 International
Conference, Johannesburg, 6–9 March 2011. — P. 373–388.
3. **Селиванов, Е. Н.** Пропитывание периклазохромитовой
футеровки никелевым штейном / Е. Н. Селиванов // Огнеу-
поры и техническая керамика. — 1995. — № 6. — С. 28, 29.
4. **Аксельрод, Л. М.** Износ хромитопериклазовых огне-
упоров в реакционной зоне вельц-печи цинкового про-
изводства / Л. М. Аксельрод, Т. В. Ярушина, И. Г. Маряев
[и др.] // Новые огнеупоры. — 2016. — № 11. — С. 5–11.
Aksel'rod, L. M. Chromite-periclase refractory wear
in zinc production wealz kiln reaction zone / L. M. Aksel'rod,
T. V. Yarushina, I. G. Maryasev [et al.] // Refractories and
Industrial Ceramics. — 2017. — Vol. 57, № 6. — P. 563–568.
5. **Щекина, Т. И.** Сравнительное исследование устой-
чивости хромитопериклазовых и периклазоуглероди-
стых огнеупоров при их взаимодействии с расплавами
никелевого производства (экспериментальные дан-
ные). 1. Поведение хромитопериклазовых огнеупоров в
присутствии металлошлакового и шлакового распла-
вов / Т. И. Щекина, А. М. Батанова, Т. Н. Курбыко [и др.]
// Новые огнеупоры. — 2014. — № 11. — С. 31–43.
Shchekina T. I. Comparative study of chromite-
periclase and periclase-carbon refractory stability during
reaction with nickel production melts (experimental
data). 1. Behavior of chromite-periclase refractories in
the presence of metal-slag and slag melts / T. I. Shchekina,
A. M. Batanova, T. N. Kurbyko [et al.] // Refractories and
Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 55, № 6. — P. 516–528.
6. **Кожин, В. Г.** Повышение стойкости футеровки пи-
рометаллургических агрегатов ОАО «Святогор» / В. Г.
Кожин, В. В. Беляев, Е. Н. Селиванов // Новые огнеу-
поры. — 2003. — № 10. — С. 22–25.

7. **Kozhin, V. G.** Improving the refractory lining
durability of pyrometallurgical plants in service at the
Svyatogor joint-stock Co / V. G. Kozhin, V. V. Belyaev, E. N.
Selivanov // Refractories and Industrial Ceramics. —
2004. — Vol. 45, № 4. — P. 228–231.
7. **Ванюков, А. В.** Комплексная переработка медного
и никелевого сырья : уч. для вузов / А. В. Ванюков, Н. И.
Уткин. — Челябинск : Metallurgiya. Челябинское от-
деление, 1988. — 432 с.
8. Огнеупорное производство : справочник в 2 т. Т. 2 ; под
ред. Д. И. Гавриша. — М. : Metallurgiya, 1965. — 584 с.
9. **Кащеев, И. Д.** Химическая технология огнеупоров
: уч. пособие / И. Д. Кащеев, К. К. Стрелов, П. С. Ма-
мыкин. — М. : Интермет Инжиниринг, 2007. — 752 с.
10. **Копылов, Н. И.** Диаграммы состояния систем в
металлургии тяжелых цветных металлов / Н. И. Копы-
лов, М. П. Смирнов, М. З. Тогузов. — М. : Metallurgiya,
1993. — 302 с.
11. **Schlesinger, M. E.** Extractive metallurgy of copper /
M. E. Schlesinger, M. J. King, K. C. Sole, W. G. Davenport.
— Elsevier Ltd, 2011. — 481 p.
12. Справочник (кадастр) физических свойств горных
пород ; под ред. Н. В. Мельникова, В. В. Ржевского, М. М.
Протогьяконова. — М. : Недра, 1975. — 279 с.
13. **Хоршавин, А. Г.** Форстерит $2MgO \cdot SiO_2$ / А. Г. Хоро-
шавин. — М. : Теплотехник, 2004. — 368 с.
14. **Алленштейн, Й.** Огнеупорные материалы.
Структура, свойства, испытания : справочник / Й. Ал-
ленштейн [и др.] ; под ред. Г. Роучка, Х. Вутнау ; пер.
с нем. — М. : Интермет Инжиниринг, 2010. — 392 с.
15. **Коновалова, О. А.** Использование лома огнеупор-
ных изделий в технологии изготовления флюса / О. А.
Коновалова, В. Ю. Загороднов, С. М. Каримов [и др.] //
Новые огнеупоры. — 2015. — № 1. — С. 14–16.
Konovalova, O. A. Use of scrap of refractory articles
in the technology employed in the fabrication of flux / O. A.
Konovalova, V. Yu. Zagorodnov, S. M. Karimov [et al.] //
Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 56,
№ 1. — P. 14–16. ■

Получено 22.08.18

© А. М. Клюшников, Е. Н. Селиванов, К. В. Пикулин,
В. В. Беляев, А. Б. Лебедь, Л. Ю. Удоева, 2018 г.

К. ф.-м. н. **Г. Е. Беляев**, к. т. н. **М. С. Власкин**, **А. В. Григоренко**,
д. ф.-м. н. **А. З. Жук** (✉), **И. А. Липатова**, д. т. н. **Е. И. Школьников**

ФГБУН «Объединенный институт высоких температур РАН
(ОИВТ РАН)», Москва, Россия

УДК 66.046.41;66.046.44

ПОВЫШЕНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ЧИСТОТЫ ЭЛЕКТРОКОРУНДА ПУТЕМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПРОКАЛИВАНИЯ

Экспериментально продемонстрирована возможность повышения химической чистоты порошков электрокорунда путем высокотемпературного (~1750 °С) прокаливания в вакууме (~10⁻⁵ мм рт. ст.). Термообработаны три образца промышленного электрокорунда, отличающиеся гранулометрическим и примесным составом, после чего количество примесей снизилось в 10 раз: образцы были практически полностью очищены от примесей Na, Mg, K, Mn, Cu и Zn, а содержание железа снизилось в 8–10 раз. Установлено, что образцы представляют собой набор пористых гранул размером 16–60 мкм, сложенных из сплошных микрочастиц с характерным размером 0,4–0,7 мкм. Удельная площадь поверхности гранул лежит в диапазоне 2,8–3,3 см²/г.

Ключевые слова: электрокорунд, высокотемпературное прокаливание, пористая структура, диффузия примесей.

ВВЕДЕНИЕ

Электрокорунд — огнеупорный и химически стойкий сверхтвердый материал на основе Al₂O₃. В России производят электрокорунд четырех видов: нормальный (93–96 % Al₂O₃), получаемый методом восстановительной плавки из боксита; белый (99 % Al₂O₃), выплавляемый из глинозема; легированный, получаемый при помощи плавки боксита или глинозема с введением элементов (хрома, титана, циркония), существенно изменяющих свойства корунда; монокорунд, получаемый в результате сплавления боксита с сернистым железом и последующего выделения монокристаллов корунда [1].

Белый электрокорунд состоит из α-Al₂O₃ (98–99 %) и примесей (1–2 %) в виде высокоглиноземистого алюмината натрия и других минералов. Производство белого электрокорунда представляет собой процесс дуговой плавки глинозема (Al₂O₃, предварительно полученного из природного боксита в процессе Байера или ему подобного), в результате чего γ-Al₂O₃ полностью преобразуется в α-Al₂O₃. Плавка глинозема производится непрерывным способом с периодическим выпуском расплава электрокорунда в специальные изложницы. Белый электрокорунд используется для обработки по-

верхностей твердых сплавов, в производстве керамических изделий (заполнитель), в литейном производстве для обеспечения антипригарного эффекта и в порошковой металлургии. Использование электрокорунда в качестве заполнителя позволяет получить огнеупоры повышенной прочности и с увеличенным сроком эксплуатации [2].

Химическая чистота электрокорунда является одним из основных свойств, определяющих его потребительские качества и рыночную стоимость. Электрокорунд повышенной химической чистоты используется для изготовления абразивных материалов, высокоплотных корундовых огнеупоров для ответственных узлов футеровки тепловых агрегатов, работающих в условиях переменной окислительно-восстановительной или восстановительной газовой среды, и в частности для реакторов производства технического углерода. Известно, что наиболее стойким огнеупором для работы при температурах до 1900 °С в агрессивных восстановительных газовых средах является высокочистый корундовый огнеупор (Al₂O₃ > 99 %) с минимальным содержанием нежелательных примесей, таких как Na₂O, SiO₂, Fe₂O₃ и др. [2, 3]. Высокотемпературное рафинирование Al₂O₃ лимитируется процессом диффузии примесей к поверхности сплошной микрочастицы и последующей сублимацией примеси с поверхности. Эффективность очистки тем выше, чем меньше размеры сплошных микрочастиц, больше поверхность испарения и меньше плотность пористых гра-



А. З. Жук
E-mail: 666zhuk@ihed.ras.ru

нул. Результатом использования электрокорунда повышенной химической чистоты является повышение термостойкости, эрозионной устойчивости и прочности, уменьшение пористости, а также снижение брака в процессе нагрева огнеупора и последующего охлаждения во всем температурном интервале работы печи. Поэтому получение корунда повышенной химической чистоты является актуальной и практически значимой задачей.

В недавних работах ОИВТ РАН была продемонстрирована возможность очистки $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ до уровня 99,997 % путем высокотемпературного прокаливания в вакууме [5, 6].

Цель данной работы — исследование возможности повышения химической чистоты промышленного белого электрокорунда методом высокотемпературного прокаливания в вакууме. Полученные результаты в целом согласуются с результатами предыдущих работ по рафинированию порошков Al_2O_3 , полученного путем термообработки бёмита [4–6], и могут быть использованы для получения в промышленных масштабах абразивных и огнеупорных корундовых материалов повышенной чистоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах использовали образцы белого электрокорунда, отобранные из слитка, полученного в результате кристаллизации расплава

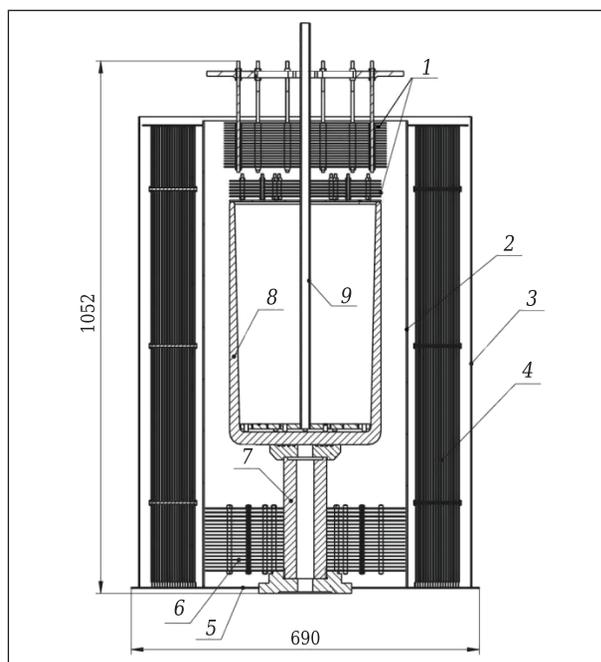


Рис. 1. Схема внутреннего устройства вакуумной печи: 1, 4, 6 — тепловые экраны; 2, 3 — наружные и внутренние стенки; 5 — дно печи; 7 — несущая конструкция тигля; 8 — молибденовый тигель; 9 — блок подачи газа при работе в защитной атмосфере

электрокорунда в изложнице на производстве ОАО «РУСАЛ Бокситогорск». В процессе застывания расплава корунда в слитке формируется ряд областей, химический состав и структура которых существенно различаются [1]. Обычно примеси алюминатов в процессе остывания слитка концентрируются вблизи центра формирующегося слитка. В нижней части слитка образуются кристаллы оксида субмиллиметрового размера с микровкраплениями алюминатов, на боковых поверхностях — структуры дендритного типа.

В экспериментах исследовались три порошковых образца белого электрокорунда: образец I — корка, образовавшаяся на поверхности слитка электрокорунда в результате остывания; образец II — образец из средней части; образец III — образец из нижней части.

Вакуумную термообработку образцов проводили на установке НИКА-М60 производства ФГУП ЭЗАН, которая представляет собой высокотемпературную вакуумную печь с цилиндрическим вольфрамовым нагревателем и теплоизоляционными цилиндрическими молибденовыми экранами, размещенными внутри нагревателя. В пространстве между экранами установлен цилиндрический молибденовый тигель высотой 740 и диаметром 300 мм с толщиной стенки 10 мм (рис. 1, 2). Температуру тигля измеряли оптическим пирометром Кельвин Компакт Д2300. Визирование дна тигля осуществляли через кварцевое смотровое окно в верхней крышке вакуумной камеры (см. рис. 2) и центральное отверстие в тепловом экране 1 (см. рис. 1). Дополнительно температура тигля 8 контролировалась термопарой, которая была подведена к его дну через несущую конструкцию 7. При температурах выше 1000 °С показания термопары и пирометра отличались на величину менее одного градуса.



Рис. 2. Установка для термообработки НИКА-М60: 1 — стойка управления; 2 — вакуумная камера; 3 — регулятор мощности; 4 — система водяного охлаждения; 5 — вакуумная система

Методика получения электрокорунда повышенной чистоты

Каждый образец порошка электрокорунда массой 30 г помещали в отдельную молибденовую кювету прямоугольной формы и размещали на дне молибденового тигля печи НИКА-М60.

Параметры процесса вакуумной высокотемпературной обработки порошков электрокорунда были следующими (рис. 3): дегазация материала при 500–800 °С в вакууме под давлением $(7-4) \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. в течение 2,5 ч; максимальная температура термообработки 1750 °С в вакууме под давлением $(1,8-1,2) \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. в течение 2 ч; плавное охлаждение в течение 8–9 ч.

Химический состав образцов электрокорунда до и после термообработки определяли с помощью масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС, X-2 Thermo Scientific, США) с предварительным растворением вещества в смеси H_2SO_4 и H_3PO_4 [7]. Гранулометрический анализ образцов электрокорунда изучали методом лазерной дифракции с помощью Fritsch Analysette 22 с использованием полупроводникового лазера ($\lambda = 650$ нм, мощность 7 мВт). Диапазон измерений размера гранул порошков составлял 0,3–600 мкм. Относительная погрешность интегральных распределений составляла 5 %. Микроструктуру образцов исследовали на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-7401F. Параметры пористой структуры гранул образцов находили методом лимитированного испарения адсорбата (бензол) [9–13]. На рис. 4 показаны дифференциальные распределения пор по радиусам (РПР) образца III до и после высокотемпературной обработки. Диапазон размеров пор в основном лежит в пределах 20–200 нм. В результате термообработки объем пор существенно уменьшился. При этом следует иметь в виду, что в измеряемый объем частично входит объем промежутков между гранулами, а также объем адсорбционной пленки в более мелких порах, который в рамках данного исследования не учитывался.

Для идентификации пор внутри гранул определяли общую пористость (удельный объем пор) гранул методом их насыщения смачивающей жидкостью (деканом) с последующим определением ее массы и пересчетом в объем, совпадающий с объемом пор. Средний характерный размер микрочастиц, составляющих гранулу, определяли комбинацией обоих методов (рис. 5). Отсекая на РПР объем, соответствующий общему удельному объему пор (из данных по насыщению деканом), находили диапазон пор внутри гранул и приходящееся на них максимальное значение удельной поверхности S . Далее, используя в данном случае сферическую модель формы частиц, оценивали характерный размер микрочастиц d , составляющих пористую гранулу, по выражению:

$$d = 6/(\rho \cdot S), \tag{1}$$

где ρ — истинная плотность $\alpha-Al_2O_3$, равная $3,99$ г/см³.

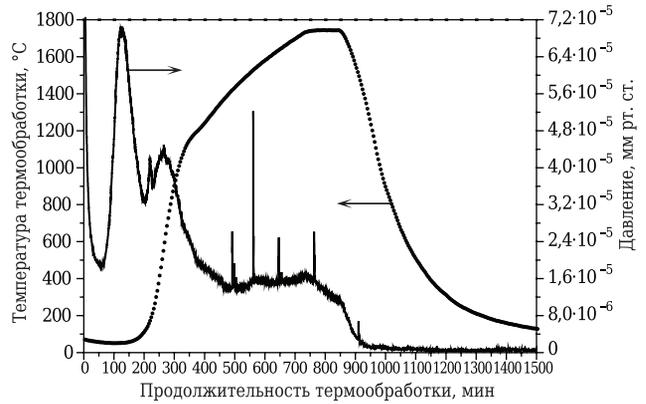


Рис. 3. Зависимости температуры и давления в вакуумной камере от времени

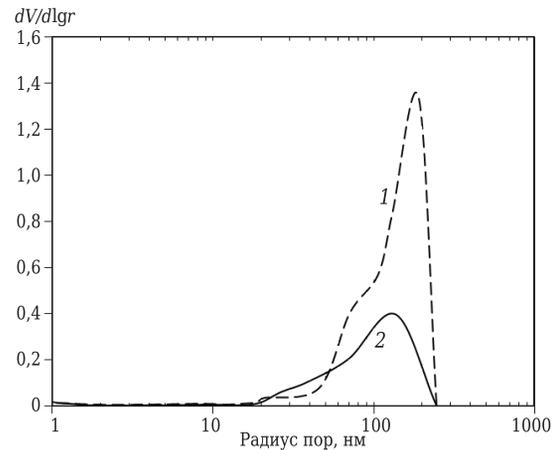


Рис. 4. Дифференциальные РПР образца III до (1) и после (2) высокотемпературной обработки

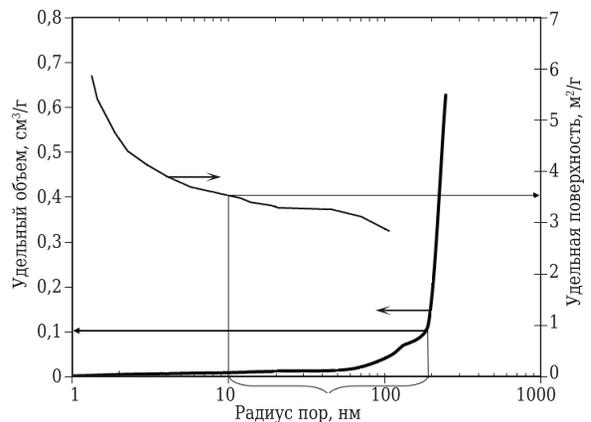


Рис. 5. Кумулятивные распределения объемов пор и удельной поверхности по радиусам пор образца III до высокотемпературной обработки (рисунок иллюстрирует алгоритм расчета размеров частиц корунда)

Результаты химического анализа образцов электрокорунда до и после высокотемпературной обработки в вакууме приведены в табл. 1. Общее содержание примесей уменьшилось примерно в 10 раз, а чистота электрокорунда превысила 99,91 %.

Таблица 1. Содержание примесей, мкг/г, в образцах электрокорунда до и после термообработки в вакууме*

Элемент	ПО, мкг/г	Образец I	Образец II	Образец III
Na	5	1513 / < ПО	3919 / < ПО	3064 / < ПО
K	6	464 / < ПО	1225 / < ПО	961 / < ПО
Zn	1	59,3 / < ПО	20,2 / < ПО	13,6 / < ПО
Cu	1	20,1 / < ПО	5,2 / < ПО	< ПО / < ПО
Mg	1	19,4 / < ПО	27,4 / 3,9	18,0 / < ПО
Mn	0,3	18,5 / < ПО	87,4 / 1,2	81,9 / 1,2
Co	0,2	0,28 / < ПО	0,61 / < ПО	0,26 / < ПО
Ca	16	235 / 207	474 / 474	351 / 353
Ga	0,2	118 / 86,9	133 / 103	124 / 114
Cr	1	2,5 / 1,8	10,4 / 9,5	4,7 / 3,8
Fe	6	1720 / 255	2131 / 283	1077 / 90
Сумма		4180,5 / 557,6	8055,9 / 885,1	5709,8 / 568,6

* В числителе приведены значения до термообработки, в знаменателе — после термообработки. ПО — порог обнаружения для элемента в данном анализе, мкг/г.

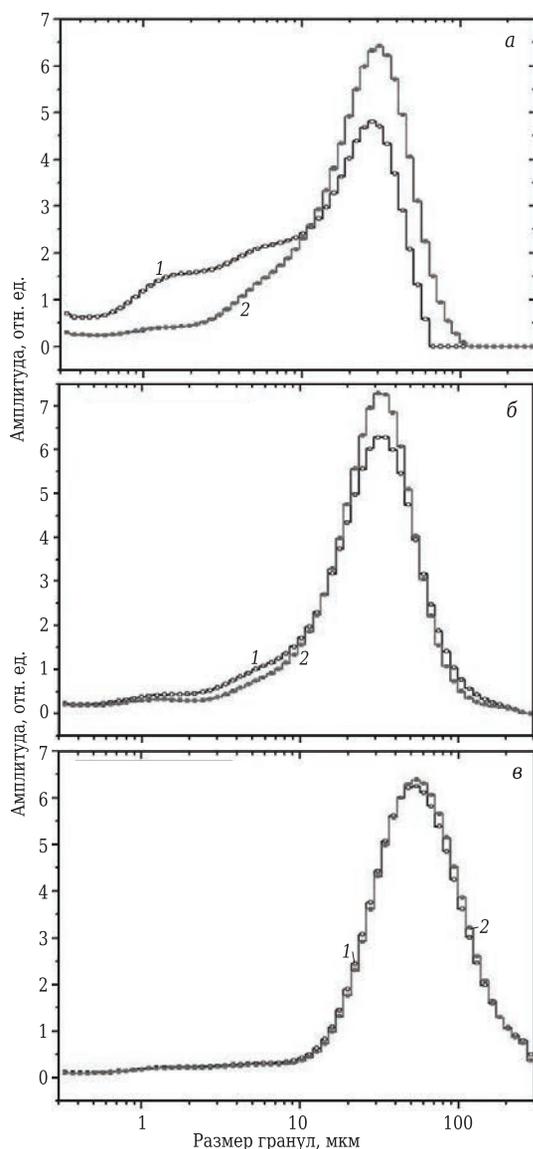


Рис. 6. Распределения по размерам частиц электрокорунда в образцах до (1) и после термообработки (2) по результатам оптических измерений в образцах I (а), II (б) и III (в)

На рис. 6 показаны распределения по размерам гранул трех исследованных порошков электрокорунда до и после термообработки, найденные оптическим методом. Параметры пористой структуры гранул образцов представлены в табл. 2.

Установлено, что гранулы имеют пористую структуру и сложены из микрочастиц с характерным размером порядка 0,5 мкм. Термообработка образцов сопровождается спеканием, что приводит к уменьшению пористости и удельной поверхности образцов (см. табл. 2, рис. 6, 7).

По характеру выхода примеси электрокорунда можно разделить на три группы. Первая группа элементов (см. табл. 1) — Na, K, Fe. В исходных образцах их концентрация была относительно высока (500–1700 мкг/г). После вакуумной термообработки их содержание снизилось более чем в 7 раз. Ко второй группе относятся элементы, содержание которых в исходных образцах относительно невелико (20–60 мкг/г) — Cu, Mg, Mn и Zn. После термообработки их содержание снизилось до порога обнаружения. К третьей группе элементов относятся Ca и Ga. В исходных образцах содержание этих элементов было достаточно велико (235 и 118 мкг/г), а после термообработки их концентрация изменились крайне незначительно.

Наблюдаемые в экспериментах особенности выхода основных примесей (первая и вторая группы) могут быть интерпретированы с помощью хорошо известных моделей, описывающих сублимацию примесей в многокомпонентных смесях и кнудсеновскую диффузию газа в пористых средах [7, 17, 18].

Процесс высокотемпературного сублимационного рафинирования пористого Al_2O_3 состоит из четырех основных этапов: диффузия примесей к поверхности сплошной микрочастицы; испарение примеси с поверхности микрочастицы; кнудсеновская диффузия примесей внутри гранулы к ее поверхности; кнудсеновская диффузия примесей через слой гранул к внешней поверхности порошкового образца.

Интенсивность выхода примеси из образца определяется скоростями диффузии и испарения примесей с поверхности микрочастицы. Ин-

Таблица 2. Свойства гранул*

Свойства	Образец I	Образец II	Образец III
Средний размер гранул, мкм	16 / 25	32 / 32	64 / 65
Удельный объем пор, $см^3/г$	0,10 / 0,11	0,14 / 0,09	0,11 / 0,06
Удельная поверхность образцов, $10^4 см^2/г$	2,8 / 2,5	2,2 / 2,5	3,3 / 1,3
Характерный размер микрочастиц, составляющих гранулу, мкм	0,53 / 0,60	0,68 / 0,60	0,46 / 1,27

* В числителе приведены значения до термообработки, в знаменателе — после термообработки.

тенсивность испарения процесса определяется величинами равновесного давления пара примеси при заданной температуре и текущей концентрации примеси на поверхности микрочастицы.

Характерное время диффузии в сплошной микрочастице можно оценить по формуле

$$x \sim \sqrt{Dt}, \quad (2)$$

где x — характерный размер микрочастицы; t — характерное время диффузии; D — коэффициент диффузии примеси в Al_2O_3 при 1750°C .

Коэффициент кнудсеновской диффузии D_k оценивается по формуле

$$D_k = (d/3)\sqrt{8RT/\pi m}, \quad (3)$$

где d — характерный диаметр поры; R — универсальная газовая постоянная; T — температура; m — молекулярная масса газа [18].

Процесс сублимации в бинарной смеси описывается уравнением Лэнгмюра [7, 17]. Поток частиц примеси с единицы поверхности J^* :

$$J^* = \frac{P_{\text{Fe}}}{v_T}, \quad v_T = \sqrt{\frac{2\pi kT}{m}}, \quad P_{\text{Fe}} = P_{\text{Fe}}^* \frac{\rho}{\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3}^*}, \quad (4)$$

где P_{Fe}^* — равновесное давление пара примеси при температуре T ; P_{Fe} — давление пара примеси при плотности примеси в оксиде ρ ; v_T — тепловая скорость частиц; $\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3}^*$ — плотность оксида; k — постоянная Больцмана.

По данным обзора [19] можно оценить коэффициенты диффузии при температуре эксперимента и характерное время диффузии на расстоянии порядка диаметра микрочастицы (0,5 мкм). Для Na $D = 7,4 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$, $t \sim 30 \text{ с}$, для Fe $D = 6 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$, $t \sim 1,1 \text{ ч}$.

Величина D_k (3) для диаметра поры около 0,2 мкм (см. рис. 5) составляет: для Fe $\sim 0,6 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$, для Na — $1,35 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$.

D_k для Fe на 5 порядков выше коэффициента диффузии в сплошном оксиде. Следовательно, скорость выхода примеси Fe лимитируется диффузией в сплошной микрочастице и скоростью сублимации с поверхности микрочастицы. Наибольший выход Fe наблюдался для образца III с наиболее развитой поверхностью (см. табл. 1, 2). Следовательно, выход примеси Fe в условиях данных экспериментов лимитирован процессом сублимации с поверхности микрочастиц оксида алюминия.

Для характерной длины диффузии, соответствующей размеру гранулы (порядка 10 мкм), время диффузии для примеси Fe будет порядка 100 ч. Следовательно, достаточно интенсивный выход примеси Fe наблюдается вследствие того, что гранула корунда сложена из микрочастиц субмикронного размера и характерное время диффузии в сплошной микрочастице оказывается сравнимым со временем эксперимента.

D_k для Na имеет тот же порядок величины, что и коэффициент диффузии в сплошном оксиде.

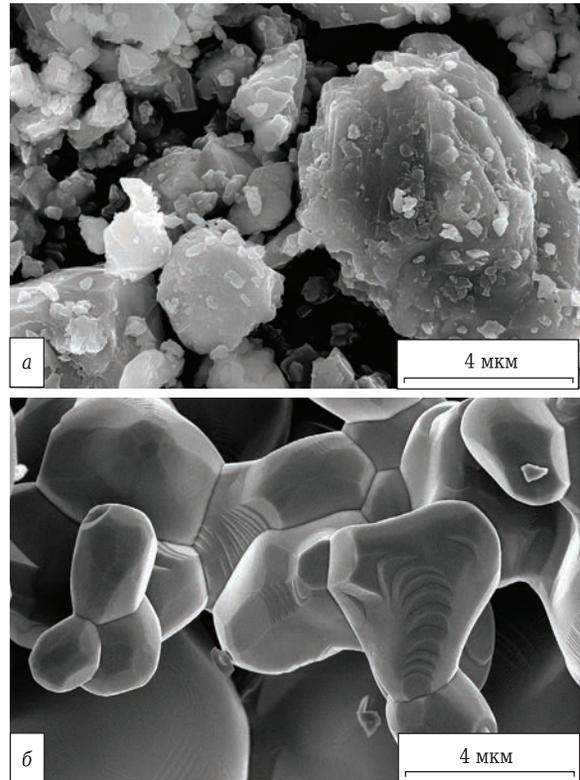


Рис. 7. Микрофотографии образца I до (а) и после (б) термообработки

Таким образом, скорость диффузии Na в образцах Al_2O_3 достаточно велика, и выход примеси Na лимитируется скоростью испарения с поверхности микрочастиц. Можно предположить, что подобная картина наблюдается и для примесей K, но необходимых литературных данных для оценок диффузии K в Al_2O_3 нет.

D_k для Cu и Mg больше коэффициента диффузии Fe [19, 20]. Следовательно, механизмом, лимитирующим выход этих элементов, является сублимация.

Отсутствие влияния термообработки на концентрацию Ca и Ga (третья группа элементов) объясняется тем, что эти элементы находятся в корунде в составе тугоплавких оксидов. Температура плавления CaO 2570°C , Ga_2O_3 в кристаллической решетке корунда не менее 1806°C [21], т. е. существенно выше температуры термообработки 1750°C . В работах [22, 23] исследовали химический состав корундов, синтезированных из гидроксидов алюминия, полученных растворением металла в натриевой щелочи. В исходных образцах натрия находился в виде алюминатов. Существенный выход натрия наблюдался при температурах, превышающих температуру плавления алюмината 1650°C [24]. Известно, что коэффициент диффузии в кристаллах пропорционален амплитуде колебаний атомов и в соответствии с критерием Линдемана, должен заметно возрастать вблизи температуры плавления. Вблизи температуры плавления резко

Таблица 3. Химический состав корунда после вакуумной термообработки

Элемент	Температура термообработки, °С			
	1600 (2 ч)	1600 (10 ч)	1750 (2 ч)	1900 (1 ч)
Na	< 2,00	< 2,00	2,40	2,80
Mg	< 9,00	< 9,00	3,70	7,80
K	< 2,00	< 2,00	< 1,00	< 1,00
Mn	1,10	< 0,20	< 0,10	< 0,10
Fe*	169,00	33,10	13,60	49,10
Co	< 0,04	< 0,04	< 0,30	< 0,10
Ni	< 0,70	< 0,70	1,70	1,30
Cu	< 3,00	< 3,00	< 0,20	< 1,00
Zn	< 0,20	< 0,20	< 0,30	< 1,00

* Исходная концентрация железа около 500 мкг/г.

возрастает концентрация вакансий, что также способствует ускорению диффузии [25].

Повышение температуры термообработки пористого корунда активирует два конкурирующих процесса. Увеличение температуры сопровождается ростом скорости диффузии и сублимации, и благодаря самодиффузии активизируется процесс спекания, что приводит к росту размеров микрочастиц и уменьшению удельной поверхности. Это, в свою очередь, увеличивает диффузионный путь примесей и уменьшает площадь поверхности, с которой происходит их испарение.

В табл. 3 представлены результаты химического анализа корунда, полученного кальцинацией бёмита [5]. При 1600 °С для существенного снижения концентрации железа требуется около 10 ч. Скорость диффузии при этой температуре относительно мала. После термообработки при 1900 °С концентрация железа оказалась выше, чем после нагрева до 1750 °С. Микрочастицы оксида алюминия спекаются, и выход оказывается заметно ниже, несмотря на экспоненциальный рост коэффициента диффузии и

Библиографический список

1. **Гаршин, А. П.** Абразивные материалы и инструменты. Технология производства / А. П. Гаршин, С. М. Федотова. — СПб.: Изд-во Политехнического университета, 2008. — 1009 с.
2. **Bezlepkin, V. A.** Improving (perfecting) the composition of a corundum-based refractory / V. A. Bezlepkin, O. Y. Leizerenok, V. Y. Veselova // *Refractories*. — 1989. — Vol. 30, № 7. — P. 417–418.
3. **Стрелов, К. К.** Структура и свойства огнеупоров / К. К. Стрелов. — М.: Металлургия, 1982. — С. 166–168.
4. **Берш, А. В.** Исследование процессов генерации пароводородной смеси в реакторе гидротермального окисления алюминия для энергетических установок / А. В. Берш, А. В. Лисицын, А. И. Сороковиков [и др.] // *ТВТ*. — 2010. — Т. 48, № 6. — С. 908.
5. **Zhuk, A. Z.** Synthesis of high-purity α -Al₂O₃ from boehmite by high temperature vacuum treatment / A. Z. Zhuk, M. S. Vlaskin, A. V. Grigorenko [et al.] // *Journal of Ceramic Processing Research*. — 2016. — Vol. 17, № 9. — P. 910–918.

рост парциальных давлений компонентов вещества.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность повышения химической чистоты белого электрокорунда путем его термической обработки в вакууме. Суммарное содержание примесей в образцах электрокорунда после вакуумно-термической обработки уменьшилось в десять раз. Чистота электрокорунда изменилась с 99,2–99,6 до 99,95–99,91 %. Представленные результаты могут быть использованы для получения электрокорунда повышенной химической чистоты в промышленных масштабах.

Установлено, что гранулы исследованных пористых образцов имеют пористую структуру и сложены из микрочастиц с характерным размером около 0,5 мкм.

Высокотемпературное рафинирование Al₂O₃ лимитируется процессом диффузии примесей к поверхности сплошной микрочастицы и последующей сублимацией примеси с поверхности микрочастицы. Эффективность очистки тем выше, чем меньше размеры сплошных частиц, больше поверхность испарения и меньше плотность пористых гранул. Интенсивный выход примесей наблюдается вследствие того, что гранула корунда сложена из микрочастиц субмикронного размера и характерное время диффузии в сплошной микрочастице оказывается сравнимым со временем эксперимента.

Авторы выражают благодарность за предоставленные образцы белого электрокорунда управляющему директору ОАО «РУСАЛ Бокситогорск» А. А. Голованову.

6. **Kislenko, S. A.** Diffusion of cation impurities by vacancy mechanism in α -Al₂O₃: effect of cation size and valence / S. A. Kislenko, M. S. Vlaskin, A. Z. Zhuk // *Solid State Ionics*. — 2016. — Vol. 293. — P. 1–6.
7. **Бокштейн, С. З.** Структура и свойства металлических сплавов: монография / С. З. Бокштейн. — М.: Металлургия, 1971. — 496 с.
8. **Khvostikov, V. A.** Analysis of α -alumina samples by mass spectrometry with inductively coupled plasma and laser ablation / V. A. Khvostikov, V. K. Karandashev, Z. P. Burmii // *Inorganic Materials*. — 2015. — Vol. 51, № 14. — P. 1410–1415.
9. **Школьников, Е. И.** Получение изотерм десорбции паров без измерения давления / Е. И. Школьников, В. В. Волков // Доклады РАН. Физическая химия. — 2001. — Т. 378, № 4. — С. 507–510.
10. **Shkolnikov, E. I.** Estimation of pore size distribution in MCM-41-type silica using a simple desorption technique / E. I. Shkolnikov, E. V. Sidorova, A. O. Malakhov [et al.] // *Adsorption*. — 2011. — Vol. 17, № 6. — P. 911–918.

11. **Янилкин, И. В.** Пористая структура и электрическая емкость углей из древесины в водном и органическом электролите / *И. В. Янилкин, А. А. Саметов, И. Н. Атаманюк [и др.] // Журнал прикладной химии.* — 2015. — Т. 88, № 7. — С. 36–46.
- Yanilkin, I. V.** Porous structure and electrical capacitance of charcoals in aqueous and organic electrolytes / *I. V. Yanilkin, A. A. Sametov, I. N. Atamanyuk [et al.] // Russian Journal of Applied Chemistry.* — 2015. — Vol. 7. — P. 1157–1167.
12. **Вервикишко, Д. Е.** Влияние режимов синтеза активированного угля из древесины на его пористую структуру и удельные характеристики двойнослойных суперконденсаторов с электролитом на основе серной кислоты / *Д. Е. Вервикишко, Е. И. Школьников, И. В. Янилкин, Ю. Г. Чирков, В. И. Ростокин // Электрохимия.* — 2017. — Т. 53. — Вып. 5. — С. 1–11.
- Shkolnikov, E. I.** Влияние пористой структуры электродов из активированного угля на характеристики двойнослойных суперконденсаторов / *Е. И. Школьников, Е. А. Киселева, Д. Е. Вервикишко [и др.] // Журнал прикладной химии.* — 2017. — Т. 90, № 4. — С. 449–454.
14. **Chapman, S.** The mathematical theory of non-uniform gases; 3rd edition / *S. Chapman, T. G. Cowling.* — Cambridge University Press, 1990. — P. 88.
15. **Drowart, J.** Inorganic chemistry division / *J. Drowart, C. Chatillon, J. Hastie, D. Bonnell // Pure Appl. Chem.* — 2005. — Vol. 77, № 4. — P. 683–737.
16. **Белов, Г. В.** Моделирование равновесных состояний термодинамических систем с использованием ИВТАНТЕРМО для Windows / *Г. В. Белов, В. С. Иорисш, В. С. Юнгман // Теплофизика высоких температур.* — 2000. — Т. 38, № 2. — С. 191–196.
17. **Powell, A.** Analysis of multicomponent evaporation in electron beam melting and refining of titanium alloys / *A. Powell, J. Van Den Avyle, B. Damkroger [et al.] // Metall. Mater. Trans.* — 1997. — 38B. — P. 1227–1239.
18. **Malek, K.** Knudsen self- and Fickian diffusion in rough nanoporous media / *K. Malek, M. O. Coppens // The Journal of Chemical Physics.* — 2003. — Vol. 119, № 5. — P. 2801–2811.
19. **Doremus, R. H.** Diffusion in alumina / *R. H. Doremus // J. Appl. Phys.* — 2006. — Vol. 100, № 10. — Article № 101301.
20. **Harding, J. H.** Experiment and theory of diffusion in alumina / *J. H. Harding, K. J. W. Atkinson, R. W. Grimes // J. Am. Ceram. Soc.* — 2003. — Vol. 86, № 4. — P. 554–559.
21. **Маслов, В. Н.** Монокристаллы β -Ga₂O₃, выращенные из расплава оксидов галлия и алюминия / *В. Н. Маслов, В. М. Крымов, Е. В. Калашников, В. И. Николаев // Физика и механика материалов.* — 2014. — Т. 21, № 2. — С. 194–199.
22. **Ambaryan, G. N.** Advanced manufacturing process of ultrahigh-purity α -Al₂O₃ / *G. N. Ambaryan, M. S. Vlaskin, O. A. Buryakovskaya [et al.] // Sustainable Materials and Technologies.* — 2018. — Vol. 17. — Article № e00065. — 6 p. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214993718300708>.
23. **Ambaryan, G. N.** Technology for high pure aluminum oxide production from aluminum scrap / *G. N. Ambaryan, M. S. Vlaskin, E. I. Shkolnikov, A. Z. Zhuk // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.* — 2017. — Vol. 250, № 1. — P. 012044.
24. **Волков, А. И.** Большой химический справочник / *А. И. Волков, И. М. Жарский.* — Минск : Современная школа, 2005. — 608 с.
25. **Жирифалько, Л.** Статистическая физика твердого тела / *Л. Жирифалько.* — М. : Мир, 1975. — 382 с. ■

Получено 24.07.18

© Г. Е. Беляев, М. С. Власкин, А. В. Григоренко, А. З. Жук, И. А. Липатова, Е. И. Школьников, 2018 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



7-я МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ И ВЫСТАВКА ПО АЛЮМИНИЮ

31 января – 2 февраля 2019 г.
г. Бхубанесвар, Орисса, Индия

ALUMINIUM INDIA

INCAL 2019
BHUBANESWAR

aluminium-india.com

Д. т. н. **К. Н. Вдовин** (✉), к. т. н. **К. Г. Пивоварова**, **Т. Б. Понамарева**,
к. т. н. **Н. А. Феоктистов**

ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет
имени Г. И. Носова», г. Магнитогорск, Россия

УДК 666.321:691.322:543.3

АНАЛИЗ МЕТАКАОЛИНА НА СОДЕРЖАНИЕ ХИМИЧЕСКИ СВЯЗАННОЙ ВОДЫ

Представлена методика определения химически связанной воды в метакеолине (при массовой доле воды от 0,5 до 5,0 %) ИК-спектрометрическим методом при 900 °С на анализаторе CW-800M фирмы ELTRA, Германия. Длительность анализа одного образца составляет 5–6 мин, что позволяет оперативно проводить входной контроль метакеолина и не допустить в производство некачественную продукцию. Показана возможность определения воды при 600 °С, длительность анализа при этом возрастает до 20–22 мин. Разработанная методика определения химически связанной воды в метакеолине характеризуется приемлемыми показателями точности и сходимости.

Ключевые слова: каолин, метакеолин, химически связанная вода, ИК-спектрометрия, потери массы при прокаливании.

Метакеолин представляет собой высокодисперсный алюмосиликатный природный материал, получаемый при термической обработке каолина ($Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$) по специальной технологии в диапазоне 650–750 °С [1–3]. В процессе обжига он превращается в аморфизованный метакеолин ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) в результате удаления химически связанной воды [4]. Активными фазами метакеолина являются аморфные модификации Al_2O_3 и SiO_2 .

Режимы термической обработки оказывают существенное влияние на активность метакеолина. Низкая температура обжига приводит к неполной дегидратации исходного продукта, высокая — к спеканию и формированию муллита, что может повлиять на качество выпускаемой продукции, так как присутствие остаточного каолина и вновь образованного муллита способствует резкому снижению активности метакеолина. Содержание активных фаз Al_2O_3 и SiO_2 может колебаться от 70 до 98 %.

Метакеолин применяют в составе портландцементных композиций — бетонов и сухих строительных смесей [5–8] как пуццолановую добавку, частично замещающую цемент, что способствует уменьшению усадки бетона и количества в нем трещин. Положительный эффект действия метакеолина основан на его способности связывать гидроксид кальция $Ca(OH)_2$, образующийся в результате гидратации мине-

ралов портландцемента в присутствии воды при обычной температуре. Снижение активности метакеолина приведет к неполноте связывания $Ca(OH)_2$ и, как следствие, к ухудшению его технологических свойств.

В последнее время появились работы об использовании метакеолина в составе глиноземистого цемента, применяемого в производстве сухих строительных смесей [9] и жаростойких композиций [10–12]. Добавка метакеолина в состав глиноземистого и высокоглиноземистого цементов позволяет существенно повысить остаточную прочность огнеупорных бетонов после обжига в интервале 1200–1400 °С, уменьшить усадку цементного камня и повысить трещиностойкость. Однако в процессе сушки и разогрева может возникнуть опасность их взрывного растрескивания под воздействием давления испаряющейся воды (свободной и химически связанной) [13, 14]. В связи с этим производители бетона разрабатывают график сушки и разогрева бетонной футеровки с интервалами постоянной выдержки при определенной температуре. Первую выдержку делают при 125–150 °С — это температура удаления физически свободной воды. Вторая выдержка при 350–500 °С, на ней происходит удаление химически связанной воды за счет дегидратации кристаллогидратов, образующихся в процессе гидратации цемента. Дополнительно в этом температурном интервале увеличивается количество химически связанной воды за счет дегидратации остаточного каолинита (450–600 °С) в метакеолине, что требует корректировки графика. Надежные результаты при использовании метакеолина в составе минерального гидравлического вяжущего могут быть достигнуты только при высоком каче-



К. Н. Вдовин
E-mail: vdovin@magtu.ru

стве продукта, которое, в свою очередь, зависит от активности добавки и удаления химически связанной воды.

Требования к качеству метакаолина установлены в ГОСТ Р 56178–2014. В настоящем документе нормированы ряд показателей, в том числе показатель индекса активности и потери массы при прокаливании $\Delta m_{\text{прк}}$, включающие потери массы как от выделения воды в процессе дегидратации остаточного каолина, так и от разложения присутствующих в его составе примесных минералов (кальцит, доломит, фосфаты, гипс и др.). По $\Delta m_{\text{прк}}$ невозможно точно определить содержание химически связанной воды в метакаолине.

Методики определения индекса активности известны и хорошо описаны в литературе [16–19], а сведения о методах определения химически связанной воды в метакаолине немногочисленны.

В настоящее время одним из методов определения содержания разных видов воды в минералах является термогравиметрический анализ (ТГ). Этот метод основан на регистрации изменения массы образца в зависимости от его температуры в условиях программируемого изменения температуры среды [20]. В ТГ существует много факторов, влияющих на воспроизводимость и точность результатов эксперимента, среди которых выделяют факторы, связанные с измерительным прибором и обусловленные особенностями анализируемого образца [21]. К первым относят объем, форму и материал держателя образца, чувствительность, инерционность, скорость изменения температуры, состав и давление газа в камере измерительной ячейки и др., ко вторым — массу, размер частиц, теплофизические характеристики, растворимость в образце газов и т. п. Таким образом, для получения достоверных результатов анализа воды методом ТГ необходимо вводить поправки для учета влияния вышеперечисленных факторов, что вызывает определенные трудности. Кроме того, при определении низких содержаний компонента (менее 0,5 %) необходимо применять большие навески образца (типичные массы образца для ТГ составляют 20–200 мг). Наиболее надежными методами определения связанной воды в минералах являются методы ядерно-магнитного резонанса (ЯМР) и ИК-спектроскопии [22].

Цель работы — определение химически связанной воды в метакаолине методом инфракрасной абсорбции на анализаторе CW-800M фирмы ELTRA (Германия).

Данный анализатор углерода и воды предназначен для дифференцированного определения различных видов углерода (свободного, аморфного, органического, неорганического) и разновидностей воды (свободной, связанной и др.) в

различных материалах, как органических, так и неорганических, в том числе и в горных породах. Конструктивно он представляет собой прибор, состоящий из печи сопротивления с максимальной температурой нагрева 1000 °С, в которой предусмотрена возможность программирования многоступенчатого нагрева (до пяти температурных диапазонов) и скорости повышения температуры с помощью программного обеспечения, системы подачи и регулирования газового потока, инфракрасных детекторов и микроконтроллера. Принцип действия прибора основан на способе одноступенчатого или многоступенчатого нагрева исследуемого образца в печи сопротивления с кварцевой трубкой в потоке газа-носителя (кислорода, азота/аргона), определении количества образовавшихся газообразного CO₂ и паров H₂O методом инфракрасной абсорбции и последующим анализом полученных кривых нагрева и выделения компонентов. Различные виды воды имеют разные температуры испарения (удаления), поэтому, анализируя зависимость, описывающую процесс удаления воды при различных температурах, можно определить ее содержание в любых фазах.

В настоящее время под термином химически связанная вода подразумевают воду, входящую в состав кристаллической решетки минерала, и по степени связи с ней вода делится на:

- конституционную, входящую в состав решетки минералов в виде отдельных ионов OH⁻, реже H⁻ и оксония H₂O⁺; ее удаление возможно только путем нагрева при высоких температурах и перестройке решетки. При нагревании выделение конституционной воды у каждого минерала происходит в определенном интервале температур от 300 до 1000 °С;

- кристаллизационную, входящую в кристаллическую решетку минералов в виде нейтральных молекул H₂O. Выделение кристаллизационной воды при нагреве происходит при температуре ниже 300 °С;

- цеолитную, связанную с минералами весьма непрочной, выделяющуюся при низких температурах. Ее количество зависит от температуры и влажности воздуха. При нагревании она удаляется постепенно, минералы при этом сохраняют свою кристаллическую структуру, меняя только оптические свойства.

В состав решетки каолина входит конституционная вода. В работе [7] показано, что прочность связи гидроксидов в решетке каолинита неодинакова и это приводит к тому, что дегидратация (12,2 %) каолина может осуществляться при 600 °С за 10 мин, оставшиеся 1,2 % воды уходят значительно медленнее — за 20 мин. С учетом того, что метакаолин содержит недообожженные частицы каолина, анализ его на содержание воды проводили при разных темпе-

ратурах (600 и 900 °С). На процесс выделения воды наряду с температурой влияют продолжительность анализа, масса и дисперсность навески, поэтому для исключения их влияния время анализа и масса навески в обоих экспериментах были одинаковыми (120 с и 250 мг соответственно). Определение содержания воды в метакаолине проводили из аналитической пробы, приготовленной в соответствии с ГОСТ 2642.0–2014, измельченной до прохождения через сито с размером ячейки 63 мкм. Перед проведением анализа образцы высушивали при (110 ± 5) °С.

Полное удаление воды из метакаолина (4,0 %) наблюдали при 900 °С в течение 2 мин (рис. 1). За это время при более низкой температуре (600 °С) удалено только 1,94 % воды, что составляет 50 % от ее исходного содержания.

При 600 °С и большой затрате времени на нагревание образца можно выделить всю воду из навески метакаолина (рис. 2), но это нецелесообразно из-за длительности анализа (9 мин). Время полного анализа образца (на проведение двух параллельных определений) составит 20–22 мин. Чем выше температура нагрева печи, тем быстрее достигается полнота выделения воды из навески.

Градуировку анализатора, основанную на линейной зависимости интенсивности сигнала от содержания воды в образце, проводили перед

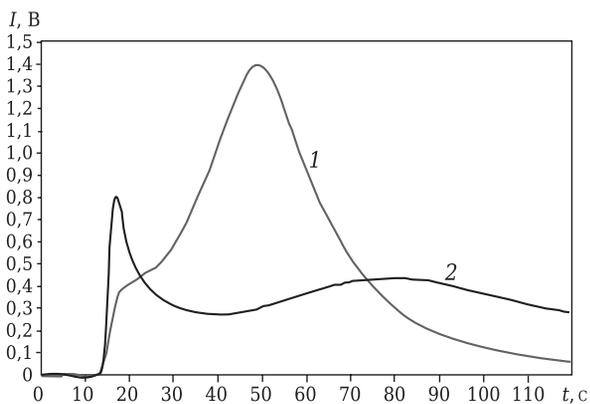


Рис. 1. Кривые выделения воды из метакаолина при 900 (1) и 600 °С (2)

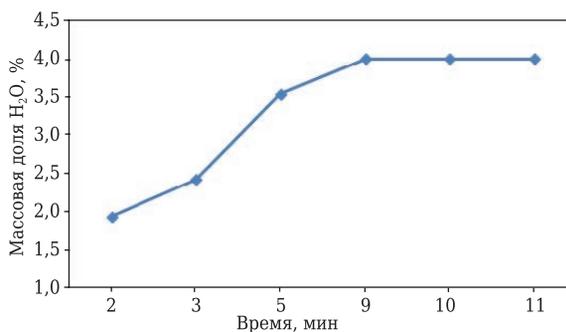


Рис. 2. Зависимость выделения воды из метакаолина при 600 °С от длительности анализа

анализом каждой партии исследуемых образцов по импортным стандартным образцам состава твердых материалов, аттестованных по массовой доле воды, выбирая величины навесок одного или нескольких стандартных образцов.

Методика определения содержания воды в метакаолине на анализаторе CW-800M предполагает нагрев образца в присутствии особо чистого азота при 900 °С. Навеску образца метакаолина (в зависимости от предполагаемого содержания воды: от 0,5 до 2,0 % — 600 мг; от 2,0 до 5,0 % — 250 мг) помещали в кварцевую лодочку (прокаленную при 900 °С), взвешивали с пределом допускаемой погрешности ± 1 мг и вводили массу навески в память анализатора. Лодочку с навеской помещали в горячую зону печи, нагретую до 900 °С. Выделившиеся после нагревания образца газы (продукты разложения карбонатов и дегидратации — вода) с потоком азота проходят пылевую ловушку, затем поступают в детектор для анализа воды, далее переходят в осушитель для удаления воды и затем попадают на инфракрасный твердотельный детектор для анализа углерода в виде CO₂. После окончания анализа лодочку с остатком извлекали из трубки для сжигания.

Общая продолжительность измерения одного образца с учетом времени, необходимого для взвешивания навески и установки лодочки в печь, составляет 5–6 мин. Описанный метод был использован для определения воды в метакаолине разных производителей (табл. 1). Пробы метакаолина (№ 1–7) взяты у одного производителя, но различны по минералогическому составу. В пробах с высокой массовой долей воды вместе с каолином присутствует монтмориллонит, поэтому влага при производстве метакаолина удаляется плохо.

Содержание воды в образцах колеблется от 0,7 до 3,6 %, следовательно, эффективность применения метакаолина в составах сухих строительных смесей и гидравлических вяжущих будет неодинакова, что подтверждают работы [7, 15].

Сравнительный анализ результатов измерения количества воды, полученных предлагаемой методикой, и измерение массы при прокаливании, выполненное в соответствии с ГОСТ 19609.13–89,

Таблица 1. Результаты анализа метакаолина на содержание воды на анализаторе CW-800M

Образец	Содержание карбонатов в виде CO ₂ , %	Массовая доля воды, %, при 900 °С	$\Delta m_{\text{прк}}$, %, при 1000 °С
1	–	1,36	1,49
2	0,13	2,80	3,17
3	0,21	3,07	3,28
4	–	0,71	0,73
5	0,28	3,60	3,95
6	–	0,70	0,75
7	0,16	1,95	2,21

показали, что в некоторых образцах расхождение результатов анализа незначительно, так как в них отсутствуют карбонаты. В образцах 2, 3, 5, 7 содержание $\Delta m_{\text{прк}}$ выше, чем массовая доля воды, что объясняется присутствием карбонатов в составе этих образцов. Качество метакАОлина (образцы 2, 3, 5, 7) не соответствует требованиям ГОСТ Р 56178–2014 по $\Delta m_{\text{прк}}$ (при норме 0,5–2,0 %), вероятно, это связано с низкой температурой обжига, недостаточной для полной дегидратации каолинита. Это предположение подтверждает наличие карбонатов в составе этих образцов. Таким образом, оценка определения содержания воды по величине $\Delta m_{\text{прк}}$ возможна для образцов метакАОлина, в составе которых отсутствуют карбонаты и другие примеси. Однако корректные измерения содержания воды в метакАОлине можно проводить только при высокотемпературном нагреве в токе азота на анализаторе.

Правильность определения контролировали по импортному стандартному образцу 90823 (с аттестованным значением массовой доли воды 6,02 %) с использованием навесок разной массы (табл. 2). При этом в память прибора вручную вводили массу навески 500 мг. Сходимость и внутрилабораторную прецизионность оценивали на рабочих пробах метакАОлина в диапазоне содержаний, представленных в табл. 3. Сходимость рассчитывали по трем результатам параллельных определений массовой доли воды в образце, полученным в течение одного дня, внутрилабораторную прецизионность — по результатам, полученным в течение пяти дней.

Разработанная методика определения химически связанной воды в метакАОлине характеризуется приемлемыми точностью и сходимостью.

Библиографический список

1. **Siddique, R.** Supplementary cementing materials / R. Siddique, M. I. Khan. — Springer, 2011. — 287 p.
2. **Ламберов, А. А.** Влияние состава и структуры каолиновых глин на условия перехода каолинита в метакАОлинит / А. А. Ламберов, Е. Ю. Ситникова, А. Ш. Абдулганеева // Вестник Казанского технологического университета. — 2011. — № 7. — С. 17–23.
3. **Siddique, R.** Influence of metakaolin on the properties of mortar and concrete : review / R. Siddique, J. Klaus // Applied Clay Science. — 2009. — Vol. 43, March. — P. 392–400.
4. **Голубков, В. В.** Использование метакАОлина в качестве термически устойчивой подложки для выращивания углеродных нановолокон / В. В. Голубков, Е. Н. Потапова // Техника и технология силикатов. — 2012. — Т. 19, № 4. — С. 26–31.
5. **Морозов, Н. М.** Влияние метакАОлина на свойства цементных систем / Н. М. Морозов, И. В. Боровских // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. — 2015. — № 3. — С. 127–132.
6. **Saikia, N. J.** Cementitious properties of Metakaolin-normal Portland Cement Mixture in the presence of

Таблица 2. Результаты анализа стандартного образца на содержание воды на анализаторе CW-800M

Масса навески, мг	Массовая доля воды, %		K*, %
	W _о (аттестованная)	W (измеренная)	
50	0,602	0,632	5,00
125	1,505	1,455	-3,30
250	3,010	3,100	3,00
500	6,020	6,130	1,83

* K — характеристика правильности измерений (относительное расхождение измеренного и аттестованного значений массовой доли воды); $K = (W - W_o) \cdot 100 / W_o$.

Таблица 3. Сходимость ($n = 3$; $P = 0,95$) и внутрилабораторная прецизионность ($n = 5$; $P = 0,95$) результатов определения химически связанной воды в метакАОлине

Диапазон измерений	Массовая доля воды, %	Сходимость, %	Внутрилабораторная прецизионность, %
0,5–1,0	0,70	9	10
1,0–2,0	1,36	6	8
2,0–5,0	3,60	5	7

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность определения химически связанной воды в метакАОлине методом ИК-спектрометрии на анализаторе CW-800M фирмы ELTRA, Германия, в течение 5–6 мин, что позволяет оперативно проводить контроль технологического процесса и входной контроль каждой партии метакАОлина, что исключает доступ некачественного сырья в производство. Входной контроль метакАОлина на содержание химически связанной воды позволит технологическому персоналу скорректировать график сушки и разогрева огнеупорного бетона применительно к практическим условиям цеха.

- petroleum effluent treatment plant sludge / N. J. Saikia, P. Sengupta, P. K. Gogoi, P. C. Borthakur // Cement and Concrete Research. — 2002. — Vol. 32, № 11. — P. 1717–1724.
7. **Аргынбаев, Т. М.** Месторождения каолинов Журавлинский Лог — комплексное сырье для производства строительных материалов / Т. М. Аргынбаев, З. В. Стафеева, Е. В. Белогуб // Строительные материалы. — 2014. — № 5. — С. 68–71.
8. **Курсанова, А. А.** Комплексный модификатор с метакАОлином для получения цементных композитов с высокой ранней прочностью и стабильностью / А. А. Курсанова, Л. Я. Крамар, Т. Н. Черных, Т. М. Аргынбаев, З. В. Стафеева // Вестник ЮУрГУ. — 2013. — Вып. 13, № 1. — С. 49–56.
9. **Нефедьев, А. П.** Смешанное вяжущее на основе глиноземистого цемента и метакАОлина / А. П. Нефедьев, Д. Ю. Коссов, Т. В. Кузнецова // Сухие строительные смеси. — 2014. — № 2. — С. 28–30.
10. **Стонис, Р.** Исследование эффекта замены кремнезема в составе жаростойкого бетона добавкой на основе метакАОлина / Р. Стонис, И. Пундиене, В. Антонович [и др.] // Новые огнеупоры. — 2013. — № 6. — С. 43–48.

Stonis, R. Study of the effect of replacing microsilica in heat-resistant concrete with additive based on metakaolin / *R. Stonis, I. Pundiene, V. Antonovich* [et al.] // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2013. — Vol. 54, № 3. — P. 232–237.

11. Пат. 2150439 Российская Федерация, МПК⁷ С 04 В 12/04, С 04 В 7/32. Вяжущее / Чумаченко Н. Г., Тюрников В. В., Кириллов Д. В.; патентообладатель: Самарская государственная архитектурно-строительная академия. — № 99103544/03; заявл. 22.02.99; опубл. 10.06.00.

12. Пат. 2138456 Российская Федерация, МПК С 04 В 7/32. Глиноземистые цементы / Чумаченко Н. Г., Тюрников В. В.; патентообладатель: Самарская государственная архитектурно-строительная академия. — № 98100467; заявл. 01.06.98; опубл. 27.09.99.

13. Белоусова, В. Ю. Разогрев бетонной футеровки дна сталеразливочного ковша в условиях цеха / В. Ю. Белоусова, А. В. Черняков // *Новые огнеупоры*. — 2011. — № 1. — С. 27–32.

Belousova, V. Yu. Heating of a steel-pouring ladle bottom concrete lining under workshop conditions / *V. Yu. Belousova, A. V. Chernikov* // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2011. — Vol. 52, № 1. — P. 23–28.

14. Вдовин, К. Н. Бетоны состава $Al_2O_3-SiC-C$ из вторичного сырья для перегородок промежуточного ковша МНЛЗ / К. Н. Вдовин, В. В. Точилкин, К. Г. Пивоварова // *Новые огнеупоры*. — 2015. — № 4. — С. 8–12.

Vdovin, K. N. $Al_2O_3-SiC-C$ concretes produced from recycled materials to make baffles for continuous-caster tundishes / *K. N. Vdovin, V. V. Tochilkin, K. G. Pivovarova* // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2011. — Vol. 56, № 2. — P. 122–125.

15. Пустовгар, А. П. Применение метакaoлина в сухих строительных смесях / А. П. Пустовгар, А. Ф. Бу-

рьянов, Е. В. Васильев // *Строительные материалы*. — 2010. — № 10. — С. 78–81.

16. Зырянов, М. С. Определение пуццолановой активности метакaoлина / М. С. Зырянов, А. М. Ахметжанов, А. С. Манушина, Е. Н. Потапова // *Успехи в химии и химической технологии*. — 2016. — № 7 (176). — С. 44–46.

17. Ferraz, E. Pozzolanic activity of metakaolins by the French Standard of the modified Chapelle Test: A direct methodology / *E. Ferraz* // *Acta Geodynamica et Geomaterialia*. — 2015. — Vol. 12. — P. 289–298.

18. Pontes, J. Evaluation of pozzolanic reactivity of artificial pozzolans / *J. Pontes, A. Santos Silva, P. Faria* // *Materials Science Forum*. — 2013. — Vol. 730–732. — P. 433–438.

19. NF P 18-513. Metakaolin. Pozzolanic addition for concrete. Definitions, specifications and conformity criteria. — 2010 Association Française de Normalisation, La Plaine Saint-Denis (in French).

20. Уэндландт, У. Термические методы анализа / У. Уэндландт. — М.: Мир, 1987. — 455 с.

21. Методы минералогических исследований: справочник; под ред. А. И. Гинзбурга. — М.: Недра, 1985. — 480 с.

22. Шишелова, Т. И. Связанная вода в минералах / Т. И. Шишелова // *Современные наукоемкие технологии*. — 2010. — № 7. — С. 73–75. ■

Получено 29.11.17

© К. Н. Вдовин, К. Г. Пивоварова, Т. Б. Понамарева, Н. А. Феоктистов, 2018 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

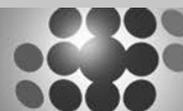
6-я МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫМ, ГИБРИДНЫМ И НАНОМАТЕРИАЛАМ

Sixth International Conference on

Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials

11–15 марта 2019 г. г. Ситжес, Испания

www.elsevier.com/events/conferences/international-conference-on-multifunctional-hybrid-and-nanomaterials



materialtoday
Connecting the materials community

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Ceramitec 2021

Technologies · Innovations · Materials

■ 16–19 ноября 2021 г.

■ г. Мюнхен, Германия



www.ceramitec.com

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

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

УДК 546.823:621.762.5

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ ПРИ СИНТЕЗЕ Ti_2AlN ПЛАЗМЕННО-ИСКРОВОМ СПЕКАНИЕМ В СИСТЕМЕ Ti/AlN

Представлены результаты исследований синтеза материала на основе Ti_2AlN методом механоактивации (МА) смеси порошков состава $Ti-AlN$ в планетарной мельнице с последующим плазменно-искровым спеканием (SPS) в вакууме. Показано, что при МА постепенно снижается соотношение фаз AlN/Ti . Приведены данные о фазовом составе, плотности и твердости образцов после SPS. Максимальное содержание фазы Ti_2AlN 90 мас. % достигается при температуре SPS 1300 °С. Минимальную пористость 1,9 % имеют образцы при температурах SPS 1200–1300 °С, при этом твердость $HV_{0,5}$ близка к 7 ГПа.

Ключевые слова: МАХ-фаза, Ti_2AlN , механоактивация (МА), плазменно-искровое спекание (SPS).

ВВЕДЕНИЕ

Соединение Ti_2AlN является МАХ-фазой и относится к классу тугоплавких материалов, обладающих слоистой структурой и в общем виде описываемых формулой $M_{n+1}AX_n$, где M — переходный металл, A — элемент IIIA или IVA подгруппы Периодической системы, X — углерод или азот [1]. Материалы на основе МАХ-фаз обладают свойствами, комбинирующими достоинства металлов и керамики [2], такими как малый удельный вес, высокие прочность и модуль упругости, низкий коэффициент теплового расширения, устойчивость к окислению и термическому удару [3]. Подобно Ti_3SiC_2 и Ti_2AlC твердость Ti_2AlN относительно невысока (3–6 ГПа), и он легко обрабатывается [1]. Необычный набор свойств делает его перспективным для многих высокотемпературных применений [4]. Кроме того, Ti_2AlN отличается стойкостью к радиационному воздействию [5], а также перспективен как биоматериал [6] из-за его совместимости с тканями, сравнимой с титаном.

По сравнению с другими МАХ-фазами, такими как Ti_3SiC_2 , Ti_2AlC и Ti_3AlC_2 , Ti_2AlN , относительно мало исследован. Трудность синтеза однофазного материала объясняется узкой областью устойчивости Ti_2AlN в тройной системе $Al-N-Ti$ [7]. Для синтеза Ti_2AlN используют в основном исходные смеси двух типов Ti/AlN [8–12] или $Ti/Al/TiN$ [4, 13–15]. Синтез проводят с использованием реакционного спекания [10, 11], горячего прессования [13], SPS [4, 9, 7], микроволнового спекания [14], горячего изостатического прессования [12].

ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для синтеза Ti_2AlN использовали порошок титана ТПП-7 фракции мельче 325 мкм и порошок AlN (<58 мкм, $d_{50} = 8$ мкм). В порошке AlN основной была гексагональная фаза $P63mc$ (186), а также содержалось 7 мас. % примеси Al . Количество остальных примесей согласно оценке методом энергодисперсионного рентгеновского флуоресцентного анализа на приборе EDX-800HS (Shimadzu) не превышало 0,4 мас. %.

Механоактивацию (МА) шихты проводили в планетарной мельнице САНД при частоте вращения барабана мельницы 280 мин⁻¹ в вакууме ($P < 10$ Па) в течение 40, 120 и 180 мин. Соотношение масс мелющих тел и обрабатываемого материала соответствовало 7,5 : 1. Для исключения загрязнения материала при размол использовали оснастку, изготовленную из титана. Плазменно-искровое спекание (SPS) порошковых композиций проводили на установке Dr. Sinter SPS-1050b в графитовой пресс-форме с обечайкой из графитовой фольги. Температура варьировалась в пределах 900–1400 °С, изотермическая выдержка составляла 5 мин, среда — вакуум под давлением 10–30 МПа, средняя скорость нагрева — 80 °С/мин. Плотность образцов после спекания измеряли гидростатическим взвешиванием, пористость оценивали по поглощению воды после кипячения. Микротвердость $HV_{0,5}$ определяли при нагрузке 500 г на приборе 402MVD фирмы Wolpert Wilson Instruments. Исследование структуры и фазового состава частиц после МА и спеченных образцов проводили на рентгеновском дифрактометре XRD-6000 (Shimadzu) при $Cu K\alpha$ -излучении. Структурные параметры частиц и материалов оценивали с помощью полнопрофильного анализа дифрактограмм по методу Ритвельда.



В. Г. Гилёв
E-mail: Xray@pm.pstu.ac.ru

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлен одинаковый характер уменьшения размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) в Ti и AlN. По мере увеличения продолжительности МА $\tau_{МА}$ наиболее интенсивное измельчение D в Ti наблюдается до $\tau_{МА} = 40$ мин, далее размер ОКР остается практически неизменным. При этом величина микроискажений $\Delta a/a$ также значительно увеличивается при $\tau_{МА} = 40$ мин, а далее остается практически постоянной (табл. 1, рис. 1). В AlN уменьшение D и увеличение микронапряжений продолжается до 120 мин.

При анализе фазового состава смесей необходимо учитывать глубину анализа. При использовании Cu K_{α} -излучения с длиной волны 0,154 нм и с энергией 8051 эВ глубина анализа составляет единицы микрометров для Ti и десятки микрометров для AlN, что влияет на вид дифрактограмм после различных режимов МА. Сравнение дифрактограмм смесей показывает, что при увеличении $\tau_{МА}$ от 40 до 180 мин растет интенсивность линий Ti и уменьшается интенсивность линий AlN (рис. 2). Особенно это заметно, если сравнивать интенсивность линии Ti при $2\theta = 35,1$ град и линию AlN при $2\theta = 36,2$ град. Линия Al при $2\theta = 44,8$ град, видимая после 40 мин МА, после 180 мин почти полностью исчезает. В исходном расчетном составе соотношение AlN/Ti равно 30/70, т. е. меньше единицы. После помола в те-

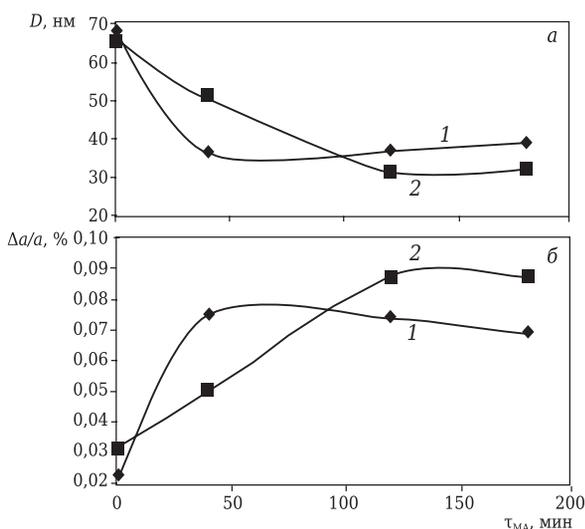


Рис. 1. Зависимости размера ОКР (а) и $\Delta a/a$ (б) в Ti (1) и AlN (2) от $\tau_{МА}$

Таблица 1. Размеры ОКР и величина микронапряжений в смеси Ti–AlN после различных режимов МА

$\tau_{МА}$, МИН	AlN		Ti	
	D , нм	$\Delta a/a$, %	D , нм	$\Delta a/a$, %
0	66	0,0313	68	0,0223
40	51	0,0500	37	0,0750
120	32	0,0880	37	0,0740
180	32	0,0880	39	0,0690

чение 40 мин это отношение значительно больше единицы, а при увеличении $\tau_{МА}$ уменьшается до 0,56, постепенно приближаясь к величине 0,428, рассчитанной для исходного состава смеси (табл. 2, рис. 3). Аналогичные результаты получены при МА смесей Ti/SiC [16].

Наблюдаемое изменение результатов рентгенофазового анализа в ходе МА можно объяснить следующим образом: на ранних стадиях МА смеси частицы Ti, представляющие собой фрагменты титановой губки, обладают высокой пористостью, кроме того они покрываются слоем частиц AlN, поэтому в поверхностном слое объекта исследования преобладает AlN [16]. В результате более длительного помола частицы Ti уплотняются, и часть частиц AlN фиксируется внутри агломератов из Ti, в результате чего в поверхностном слое соотношение AlN/Ti приближается к среднему составу (см. рис. 3). По-видимому, происходит образование композиционных частиц [16, 17]. Полученную зависимость соотношения AlN/Ti от $\tau_{МА}$ можно объяснить исходя из глубины проникновения ха-

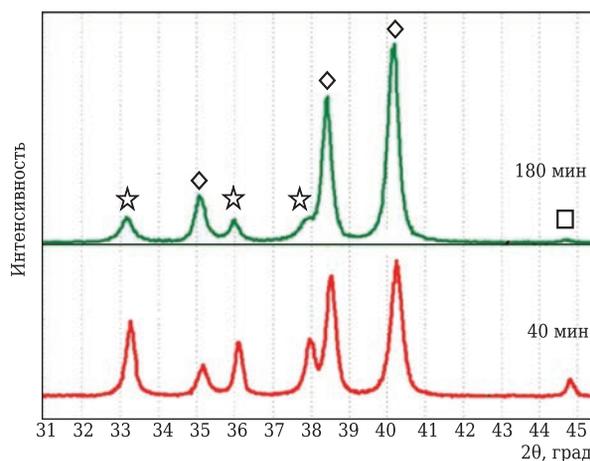


Рис. 2. Дифрактограммы смесей Ti/AlN после различной $\tau_{МА}$ (указана на кривых): \diamond — Ti; \star — AlN, \square — Al

Таблица 2. Результаты определения содержания фаз, мас. %, и соотношения AlN/Ti методом полнопрофильного анализа дифрактограмм в смесях после МА

$\tau_{МА}$, Ч	AlN	Ti	AlN/Ti
0,667	64,4	35,6	1,780
2,0	47,9	52,1	0,770
3,0	36,7	65,3	0,560
Расчет по составу	30,0	70,0	0,428

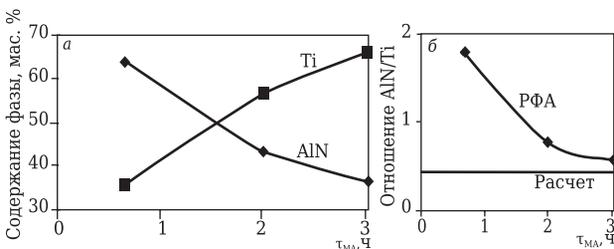


Рис. 3. Изменение количества фаз AlN и Ti в смесях (а) и соотношения AlN/Ti (б) в ходе МА от $\tau_{МА}$

рактического излучения меди в Ti и AlN. Глубина проникновения в Ti примерно в 7–8 раз меньше, чем в AlN, при углах падения от 30 до 70 град и составляет для Ti от 5,4 мкм (при 30 град) до 10 мкм (при 70 град), а для AlN от 37 мкм (при 30 град) до 80 мкм (при 70 град) [18, 19].

Если представить модельный образец толщиной более глубины проникновения рентгеновского излучения при прочих равных условиях, то сигналы от участков Ti и AlN с равными толщинами и площадями будут создавать объемы AlN, превышающие в 10 раз объемы Ti.

По мере увеличения τ_{MA} происходит образование композитных частиц с равномерным распределением фаз по объему, приводящее к снижению соотношения AlN/Ti, определяемому рентгенографически, что может являться оценкой качества (степени) МА, так же как и для системы Ti – SiC [16].

На рис. 4 показаны изменения температуры, усадки вдоль оси приложения давления, давления в камере (вакуума) и скорости усадки при SPS с выдержкой при 1300 °C. Усадка начинается вблизи температуры плавления алюминия, достигает максимальной скорости около 800 °C и остается высокой до ~1050 °C, после чего резко падает. Максимальное повышение давления вакуума (до 30 МПа) в этом режиме наблюдается при 1050–1100 °C.

Последующее падение скорости усадки и давления можно объяснить снижением пористости (табл. 3). После SPS с изотермической выдержкой при 1100 °C достигается почти беспористое состояние (пористость не превышает 3 %), однако для более полного протекания реакций синтеза Ti₂AlN необходимы более высокие температуры.

Результаты рентгеновского дифракционного фазового анализа после различных режимов SPS показаны на рис. 5, 6. По мере повышения температуры спекания увеличивается доля Ti₂AlN и достигает максимума ~ 90 мас. % при 1200–1300 °C (см. табл. 3). Доля Ti и AlN падает до нуля при 1200 °C, фазы TiN и Ti₃Al появляются уже при

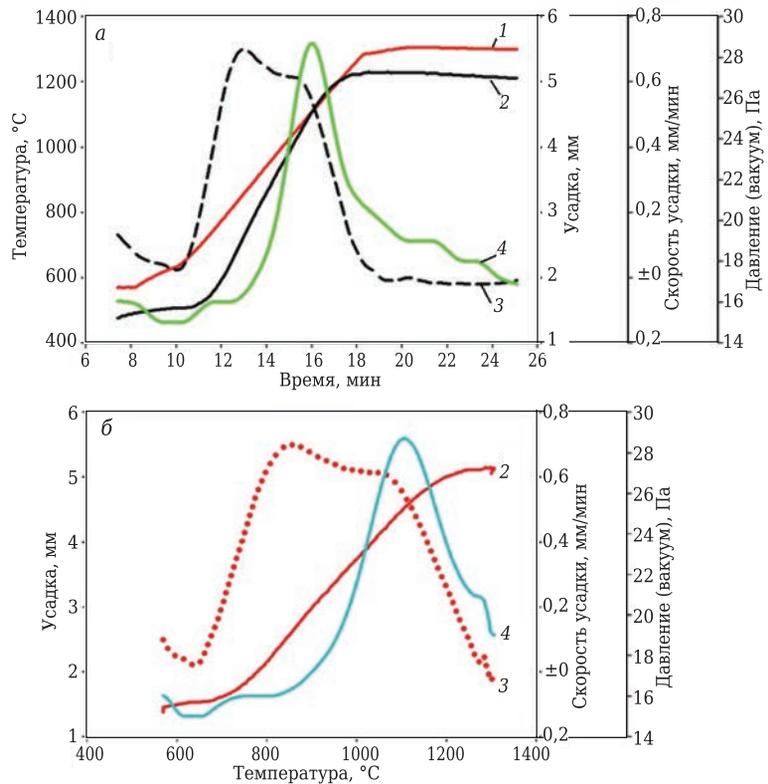


Рис. 4. Изменения температуры (1), усадки по высоте (2), скорости усадки (3) и давления (вакуума) (4) от времени (а) и от температуры (б) при SPS

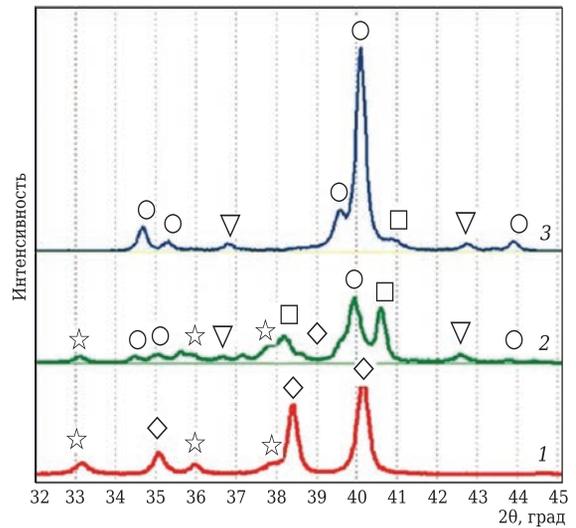


Рис. 5. Дифрактограммы смеси после МА в течение 3 ч (1) и образцов Ti₂AlN, синтезированных методом SPS при изотермической выдержке при 900 °C (2) и 1300 °C (3): ◇ — Ti₂AlN; ☆ — AlN; ▽ — TiN; □ — Ti₃Al; ○ — Ti

Таблица 3. Характеристика образцов Ti₂AlN после SPS при разных температурах

Температура, °C	Плотность, г/см ³	Пористость, %	HV _{0,5} , ГПа	Содержание фаз, мас. %				
				Ti	AlN	Ti ₂ AlN	TiN	Ti ₃ Al
900	3,29	16,2	–	28,0	17,0	18,0	9,0	25,0
1000	3,69	10,7	–	17,7	15,4	40,0	10,8	16,2
1100	4,10	2,4	–	6,9	10,1	64,1	10,8	8,1
1200	4,24	1,9	6,8±1,1	0	0	88,6	7,7	3,7
1300	4,26	1,9	6,7±0,65	0	0	90,2	5,0	4,7
1350	4,30	2,5	–	0	0	87,8	11,7	0,5
1400	4,36	2,8	–	0	0	74,9	25,1	0

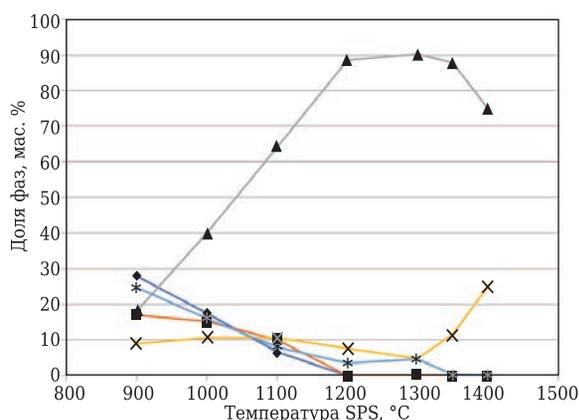


Рис. 6. Зависимости фазового состава от температуры SPS по результатам рентгеновского дифракционного анализа: ◆ — Ti; ■ — AlN; ▲ — Ti₂AlN; × — TiN; * — Ti₃Al

900 °С, их количество минимально при 1300 °С. При дальнейшем повышении температуры изотермической выдержки при SPS фаза Ti₃Al исчезает, а количество примеси TiN возрастает.

Библиографический список

- Ковалев Д. Ю.** Реакционный синтез MAX-фазы Ti₂AlN / Д. Ю. Ковалев, М. А. Лугинина, А. Е. Сычев // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. — 2016. — № 2. — С. 41–46.
- Radovic, M.** MAX phases: bridging the gap between metals and ceramics / M. Radovic, M. W. Barsoum // Am. Ceram. Soc. Bull. — 2013. — Vol. 92, № 3. — P. 20–27.
- Barsoum, M. W.** Elastic and mechanical properties of the MAX phases / M. W. Barsoum, M. Radovic // Annual Review of Materials Research. — 2011. — Vol. 41. — P. 195–227.
- Yan, M.** Synthesis of high-purity bulk Ti₂AlN by spark plasma sintering (SPS) / M. Yan, B. Mei, J. Zhu, C. Tian, P. Wang // Ceram. Int. — 2008. — Vol. 34, № 6. — P. 1439–1442.
- Xiao, J.** Investigations on radiation tolerance of M_{n+1}AX_n phases: study of Ti₃SiC₂, Ti₃AlC₂, Cr₂AlC, Cr₂GeC, Ti₂AlC and Ti₂AlN / J. Xiao, T. Yang, C. Wang, J. Xue, Y. Wang // J. Am. Ceram. Soc. — 2015. — Vol. 98, № 4. — P. 1323–1331.
- Chen, K.** Cytocompatibility of Ti₃AlC₂, Ti₃SiC₂, and Ti₂AlN: In Vitro Tests and First-Principles Calculations / K. Chen, N. Qiu, Q. Deng [et al.] // ACS Biomaterials Science and Engineering. — 2017. — Vol. 3, № 10. — P. 2293–2301. DOI: 10.1021/acsbmaterials.7b00432.
- Cui, B.** Microstructural evolution during high-temperature oxidation of spark plasma sintered Ti₂AlN ceramics / B. Cui, R. Sa, D. D. Jayaseelan [et al.] // Acta Materialia. — 2012. — Vol. 60, № 3. — P. 1079–1092.
- Barsoum, M. W.** Layered machinable ceramics for high temperature applications / M. W. Barsoum, D. Brodtkin, T. El-Raghy // Scripta Mater. — 1997. — Vol. 36, № 5. — P. 535–541.
- Liu, Y.** Reactive consolidation of layered-ternary Ti₂AlN ceramics by spark plasma sintering of a Ti/AlN powder mixture / Y. Liu, Z. Shi, J. Wang [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2011. — Vol. 31, № 5. — P. 863–868.
- Kovalev, D. Y.** Reaction Synthesis of the Ti₂AlN MAX-Phase / D. Y. Kovalev, M. A. Luginina, A. E. Sytshev // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. — 2017. — Vol. 58, № 3. — P. 303–307.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен синтез материала на основе MAX-фазы Ti₂AlN из смеси порошков Ti и AlN с примесью 7 мас. % Al плазменно-искровым спеканием (SPS) в вакууме с предварительной механоактивацией смеси в планетарной мельнице. Максимальное содержание фазы Ti₂AlN (90 мас. %) и минимальную пористость (1,9 %) имеют образцы при температурах SPS 1200–1300 °С, при этом твердость HV_{0,5} близка к 7 ГПа. В ходе МА наблюдается постепенное снижение соотношения количеств фаз AlN/Ti, измеряемых полнопрофильным анализом рентгеновских дифрактограмм, с постепенным приближением к рассчитанному из исходного состава смеси, что может служить оценкой качества МА.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки в рамках реализации базовой части государственного задания № 11.8353.2017.8.9.

- Luginina, M. A.** Preparation of Ti₂AlN by reactive sintering / M. A. Luginina, D. Y. Kovalev, A. E. Sytshev // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. — 2016. — Vol. 25, № 1. — P. 35–38.
- Guitton, A.** Dislocation analysis of Ti₂AlN deformed at room temperature under confining pressure / A. Guitton, A. Joulain, L. Thilly, C. Tromas // Philosophical Magazine. — 2012. — Vol. 92, № 36. — P. 4536–4546.
- Lin, Z. J.** Synthesis and microstructure of layered-ternary Ti₂AlN ceramic / Z. J. Lin, M. J. Zhuo, M. S. Li [et al.] // Scripta Mater. — 2007. — Vol. 56, № 12. — P. 1115–1118.
- Liu, W.** Fabrication of Ti₂AlN ceramics with orientation growth behavior by the microwave sintering method / W. Liu, C. Qiu, J. Zhou [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2015. — Vol. 35, № 5. — P. 1385–1391.
- Liu, Y.** Highly textured Ti₂AlN ceramic prepared via thermal explosion followed by edge-free spark plasma sintering / Y. Liu, Y. Li, F. Li [et al.] // Scripta Mater. — 2017. — Vol. 136. — P. 55–58.
- Каченюк, М. Н.** Влияние механоактивации на смеси для синтеза карбосилицида титана / М. Н. Каченюк, В. Г. Гилёв, А. А. Сметкин // Новые огнеупоры. — 2018. — № 5. — С. 34–38.
- Kachenyuk M. N.** Effect of mechanical activation on a mixture for synthesizing titanium silicon carbide / M. N. Kachenyuk, V. G. Gilev, A. A. Smetkin // Refractories and Industrial Ceramics. — 2018. — Vol. 59, № 3. — P. 257–261.
- 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.
- Henke, B. L.** X-ray interactions: photoabsorption, scattering, transmission, and reflection at E = 50–30000 eV, Z = 1–92 / B. L. Henke, E. M. Gullikson, J. C. Davis // At. Data Nucl. Data Tables. — 1993. — Vol. 54, № 2. — P. 181–342.
- http://henke.lbl.gov/optical_constants/atten2.html. ■

Получено 13.06.18

© В. Г. Гилёв, М. Н. Каченюк, 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). Библиографический список следует оформлять в соответствии с ГОСТ 7.1–2003. Использование в библиографическом списке DOI обязательно. 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 Exel), 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. 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 Exel 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 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>

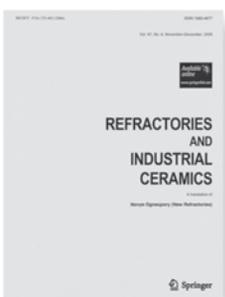
General repositories — for all types of research data — such as figshare and Dryad may also be used.

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. 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

Д. х. н. **А. В. Гороховский**¹, д. т. н. **Д. В. Мещеряков**¹,
д. т. н. **И. Н. Бурмистров**^{1,2} (✉), **А. В. Севрюгин**¹

¹ ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Ю. А. Гагарина», г. Саратов, Россия

² ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

УДК 666.3/546.824

ТЕПЛОТРАЖАЮЩИЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ ПОЛИТИТАНАТ КАЛИЯ – КРЕМНЕЗЕМ

Исследована возможность получения пористого керамического композита, обладающего низкой теплопроводностью и высокой теплоотражающей способностью на основе сырьевых смесей аморфного полититаната калия и различных модификаций кремнезема. Показано, что введение кремнезема способствует образованию стекловидной фазы калий-силикатного состава, играющей роль связующего и способствующей формированию структуры керамического композита, состоящего из взаимопереплетенных высокопрочных волокнистых кристаллов $K_2Ti_6O_{13}$, связанных равномерно распределенной стекловидной фазой.

Ключевые слова: полититанат калия, кремнезем, стеклокерамика, теплоотражающая способность.

ВВЕДЕНИЕ

В технологии получения технической керамики широко применяют кристаллические титанаты калия как компоненты сырьевых смесей, способствующие формированию керамических композитов с высокими термостойкостью, механической прочностью и теплоотражающей способностью [1, 2]. Волокнистые кристаллы тетра-, гекса- и октитаната калия с высокими пределом прочности при растяжении (3–6 ГПа) и соотношением длины и диаметра волокон (значительно больше 3) [3, 4] составляют основу их структуры и определяют эксплуатационные свойства. С другой стороны, кристаллы титанатов калия по своей структуре подобны асбестам и, согласно классификации ILO (International Labor Organization), Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ) и других международных и национальных организаций, являются опасными для здоровья пылеобразующими волокнами, оказывающими канцерогенный эффект [5]. Кроме того, с технологической точки зрения для формирования заготовок керамических изделий с компактной структурой на основе порошков, состоящих из волокнистых частиц, необходимо использовать гипервысокое давление и дорогостоящее формовочное оборудование. Это стимулировало разработку слабокристаллических титанатов калия, имеющих безопасную чешуйчатую форму частиц с отношением размеров по направлениям

кристаллографической плоскости <3 [6]. Подобные сырьевые материалы не представляют опасности для здоровья технического персонала при их производстве и сохраняют большинство полезных свойств кристаллических титанатов калия. Чешуйчатые частицы полититаната калия при термообработке могут быть преобразованы в высокопрочные волокнистые кристаллические формы, что позволяет рассматривать их как компонент сырьевых смесей для производства высокопрочных функциональных керамических композитов. Кроме того, следует иметь в виду, что расплавы титанатов щелочных металлов имеют склонность к полной кристаллизации при охлаждении и формируют структуру керамики, практически не содержащей стеклофазы. В результате керамика на основе полититанатов калия имеет низкую механическую прочность, а получение высокопрочных изделий требует использования сверхвысоких давлений при прессовании керамических заготовок [7].

В настоящей работе исследована возможность получения прочной пористой керамики, обладающей высокими теплоотражающими свойствами за счет использования сырьевых смесей, состоящих из относительно дешевого слабокристаллического полититаната калия, имеющего стехиометрию, близкую к $K_2O \cdot 4TiO_2$, а также аморфного кремнезема или кварца. В качестве рабочей гипотезы предположили, что оксид кремния в процессе термической обработки (спекания) будет формировать стеклофазу (связующее в керамическом композиционном материале), а также, аккумулируя K_2O из полититаната калия, обеспечит образование высокопрочных волокнистых кристаллов $K_2Ti_6O_{13}$, армирующих стеклофазу.



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

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве сырьевых материалов использовали полтитанат калия марки ПТК-4 ($TiO_2/K_2O = 4,1$, размер частиц 0,3–3,0 мкм), синтезированный согласно [6], аморфный кремнезем (Микросилика МКУ-85, размер частиц 0,1–0,3 мкм) и кварцевый песок по ГОСТ 8736–93 (фракция 0,16–0,63 мм). На их основе были изготовлены образцы двух серий: серия 1 — на основе ПТК с добавлением аморфного кремнезема; серия 2 — на основе ПТК с добавлением кварцевого песка.

В обеих сериях содержание ПТК в сырьевых смесях составляло 95, 90, 80, 70 и 60 мас. %. После дозирования порошкообразные смеси компонентов перемешивали в агатовой ступке и формовали в виде таблеток диаметром 10 и высотой $2,1 \pm 0,1$ мм или в виде кубиков с ребром 30 мм в стальной оправе методом сухого прессования при статической нагрузке 15 кН в течение 5 мин. Далее полученные образцы помещали в муфельную печь и подвергали изотермической обработке при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4 ч. После термообработки все образцы керамики приобретали внешние характеристики обожженного черепка с плотной текстурой светло-бежевого цвета и однородно матовой поверхностью. На всех образцах отсутствовали усадочные трещины, величина огневой усадки не превышала 1 %.

Структурные особенности полученных композитов исследовали при помощи рентгенофазового анализа на дифрактометре ARL X'TRA, Thermo Scientific (США) с использованием $Cu\ K_\alpha$ -излучения ($\lambda = 0,15412\text{ нм}$) в диапазоне углов 2θ 5–70 град. Использовали геометрию измерений Брэгга – Брентано (пошаговый режим сканирования со скоростью 2 град, время накопления сигнала 1 с). Для идентификации фаз на дифрактограммах применяли библиотеку международной электронной базы дифракционных стандартов компании ICDD – International Center for Diffraction Data — базы данных PDF-2 (Powder Diffraction File – 2) в программе Crystallographic Search-Match, Version 3,1,0,2.B (рис. 1).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ рентгеновских дифрактограмм керамических композитов на основе смеси ПТК – аморфный кремнезем (серия 1) показал формирование основной кристаллической фазы в форме гексатитаната калия $K_2Ti_6O_{13}$. Кроме того, с ростом содержания SiO_2 в исходной сырьевой смеси в составе керамики растет содержание кристаллического TiO_2 (рутил). У образцов, полученных на основе системы ПТК – кварцевый песок (серия 2) наблюдается доминирующее присутствие двух кристаллических фаз: гексатитаната калия ($K_2Ti_6O_{13}$) — при содержании SiO_2 в сырьевой смеси менее 20 % и кварца — при содержании более 30 %.

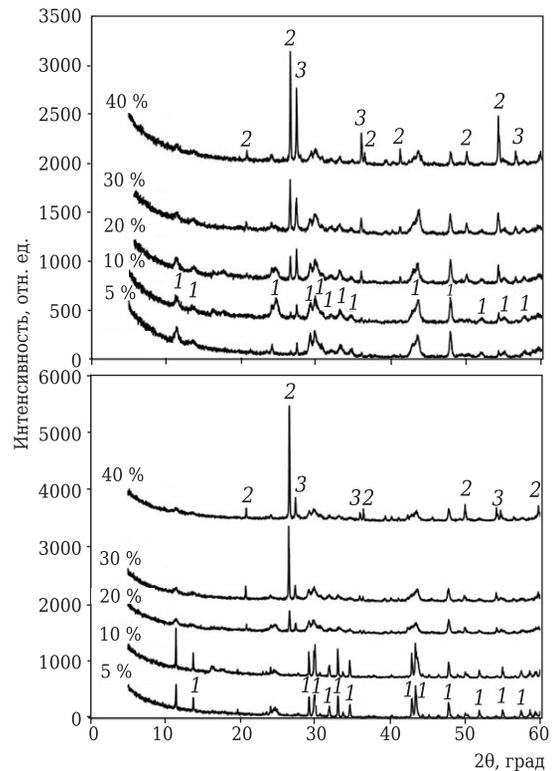


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы керамики, полученной при различном содержании аморфного кремнезема (а) и кварцевого песка (б) в смеси с ПТК: 1 — $K_2Ti_6O_{13}$; 2 — SiO_2 (кварц); 3 — TiO_2 (рутил)

На основе анализа рентгеновских дифрактограмм с использованием программы Crystallinity была установлена динамика изменения соотношения кристаллической и стекловидной фаз в синтезированной стеклокерамике (табл. 1).

Образование большого количества стеклофазы в составах при увеличении содержания как аморфного, так и кристаллического SiO_2 можно объяснить химическим взаимодействием между частицами квазиаморфного ПТК и кремнезема, сопровождающимся формированием расплавов системы K_2O-SiO_2 . Образующийся при нагревании силикатный расплав заполняет пространство между частицами ПТК и продолжает аккумулировать ионы калия, диффундирующие в него из ПТК. Содержание калия в составе ПТК при этом снижается, а при $750\text{ }^\circ\text{C}$ обедненный калием ПТК кристаллизуется с образованием гексатитаната калия $K_2Ti_6O_{13}$.

При использовании аморфного кремнезема, имеющего в сравнении с кварцевым песком меньший средний размер частиц и более высокую хи-

Таблица 1. Содержание аморфной фазы в синтезированных образцах керамики

Содержание SiO_2 , мас. %	Количество аморфной фазы, мас. %, в образцах	
	серии 1	серии 2
10	15,9	15,2
20	17,2	17,0
30	20,9	18,9
40	25,0	22,4

мическую активность, стеклофаза, формирующаяся при взаимодействии с ПТК, занимает больший объем и распределена по объему композита более равномерно. Увеличение содержания аморфного кремнезема в сырьевой смеси приводит к более интенсивному формированию стеклофазы в конечном продукте в сравнении с кварцевым песком.

Топографию поверхности полученных стеклокерамических материалов изучали при помощи сканирующего электронного микроскопа Explorer фирмы ASPEX, США (рис. 2). Все полученные образцы имеют пористую структуру с порами размером от 5 до 200 мкм. Структура керамической матрицы для всех видов образцов сформирована кристаллами гексатитаната калия, связанными стеклофазой.

Содержание аморфной фазы зависит как от концентрации SiO_2 в сырьевой смеси, так и от вида введенного кремнезема. Кристаллы $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ имеют столбчатую форму. Диаметр кристаллов составляет 1–2 мкм, длина 10–20 мкм. Размер кристаллов при использовании аморфного кремнезема заметно меньше, на это указывает и большая полуширина рефлекций на дифрактограммах.

Важной структурной особенностью всех модификаций полученного материала является присутствие большого количества стеклофазы, хорошо смачивающей кристаллы $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. В результате кристаллы гексатитаната калия прочно связаны друг с другом и формируют не-

прерывную матрицу, исключая попадание отдельных кристаллов в воздух при механических воздействиях на полученный материал, что делает его безопасным с точки зрения канцерогенного действия на организм человека и животных. Крупный размер кристаллов $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ приводит к формированию большого количества пор, частично заполненных стеклофазой. Увеличение содержания кремнезема в сырьевой смеси приводит к снижению пористости и увеличению содержания стеклофазы. При использовании кварцевого песка стеклофаза более неоднородно распределена в формирующейся структуре.

Кажущуюся плотность образцов определяли в соответствии с ГОСТ 473.4–81. Предел прочности при сжатии образцов-кубов всех полученных составов исследовали с помощью гидравлического пресса ИП6082-100.0 в соответствии с ГОСТ 473.6–81. Теплопроводность образцов определяли с помощью измерителя теплопроводности ИТС-1. Результаты измерений представлены в табл. 2. Введение SiO_2 в состав сырьевой смеси при термообработке способствует увеличению механической прочности полученных керамических композитов. При этом использование аморфного кремнезема в большей степени увеличивает как прочность, так и плотность полученных материалов.

Теплопроводность полученных керамических композитов также увеличивается с ростом содержания кремнезема в составе сырьевой смеси. Следует отметить, что при добавке 10 % кремнезема прочность синтезированной керамики уже достаточно высока, а теплопроводность увеличивается не так значительно, как при более высоком содержании SiO_2 .

Теплоотражающий эффект поверхности образцов был изучен на основании анализа спектров отражения керамики в ближней ИК-области спектра (тепловое излучение). Спектры отражения, полученные в диапазоне длин волн 870–2200 нм с помощью спектрофотометра Shimadzu, оснащенного собирающей сферой, показаны на рис. 3.

Анализ полученных спектров показывает, что при умеренном содержании кремнезема в сырьевой смеси (10–20 мас. %) в исследованном диапазоне длин волн теплоотражающая способность полученных керамических композитов лишь незначительно снижается по сравнению с керамикой на основе чистого ПТК (от 69 до 65 %). Однако увеличение концентрации кремнезема до 40 мас. % приводит к заметному снижению теплоотражающей способности (до 56 %). Важно отметить, что использование кварцевого песка в качестве источника кремнезема является предпочтительным, поскольку при одинаковом содержании SiO_2 в сырьевой смеси снижение теплоотражающей способности не столь велико, как при использовании аморфного кремнезема. Это можно объяснить более высо-

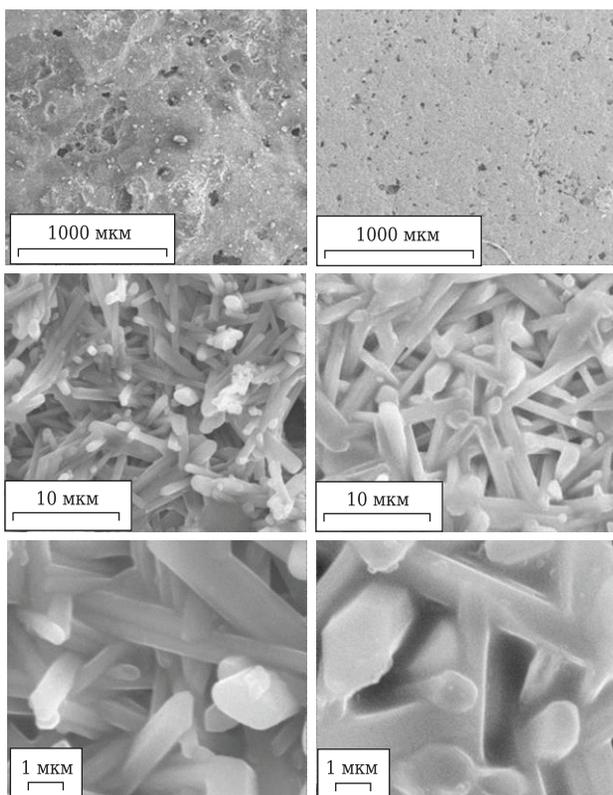


Рис. 2. СЭМ-изображения полученных образцов керамических композитов (излом) серии 1 (слева) и 2 (справа) при разных увеличениях

Таблица 2. Свойства керамических композитов, полученных на основе сырьевых смесей систем ПТК–SiO₂ с разным содержанием кремнезема

Свойство	Шамотный кирпич марки ШК-37	Содержание SiO ₂ , мас. %, в керамических композитах системы ПТК–SiO ₂							
		серии 2				серии 1			
		5	10	20	40	5	10	20	40
Предел прочности при сжатии, МПа	30±3	35±5	77±7	88±10	101±15	30±5	94±15	102±11	115±18
Кажущаяся плотность, г/см ³	2,15	2,12	2,19	2,36	2,43	2,10	2,24	2,34	2,37
Пористость, %	21	28	24	18	11	24	19	14	8
Теплопроводность, Вт/(м·К)	0,40	0,28	0,32	0,42	0,45	0,29	0,35	0,46	0,52

кой химической активностью аморфного кремнезема при формировании калийсиликатного расплава (стекловидной фазы). В результате расплав формируется быстрее и благодаря высокой смачиваемости гексатитаната калия более равномерно распределяется по поверхности волокон, обладающих высокой теплоотражающей способностью, вызывая эффект экранирования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Стеклокерамические композиты, полученные на основе смесей полититаната калия и кварцевого песка (при содержании 10 мас. %), являются перспективными для получения на их основе теплоотражающих керамических материалов, обладающих высокими теплоизоляционными свойствами и предназначенных для футеровки внутренних камер печного оборудования. Их использование позволит существенно снизить потери тепла и риск осыпания футеровочного материала внутрь печной камеры благодаря их достаточно высокой механической прочности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания (проект 4.6197.2017/8.9).

Библиографический список

1. **Gulledge, H.** Fibrous potassium titanate — a new high temperature insulating material / *H. Gulledge // Ind. Eng. Chem.* — 1960. — Vol. 52, № 2. — P. 117, 118.
2. **Gorokhovskiy, A. V.** Synthesis of potassium polytitanate precursors by treatment of TiO₂ with molten mixtures of KNO₃ and KOH / *A. V. Gorokhovskiy, J. I. Escalante-Garcia, T. Sanchez-Monjaras [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc.* — 2004. — Vol. 24, № 13. — P. 3541–3546.
3. **Lee, J.-K.** Microstructural evolution of potassium titanate whiskers during the synthesis by the calcination and slow-cooling method / *J.-K. Lee, K.-H. Lee, H. Kim // J. Mater. Sci.* — 1996. — Vol. 31, № 20. — P. 5493–5498.
4. **Бурмистров, И. Н.** Анализ влияния условий получения наноструктурных полититанатов калия на их морфологические характеристики / *И. Н. Бурмистров, Д. В. Кузнецов, А. Г. Юдин [и др.] // Новые огнеупоры.* — 2011. — № 11. — С. 28–32.

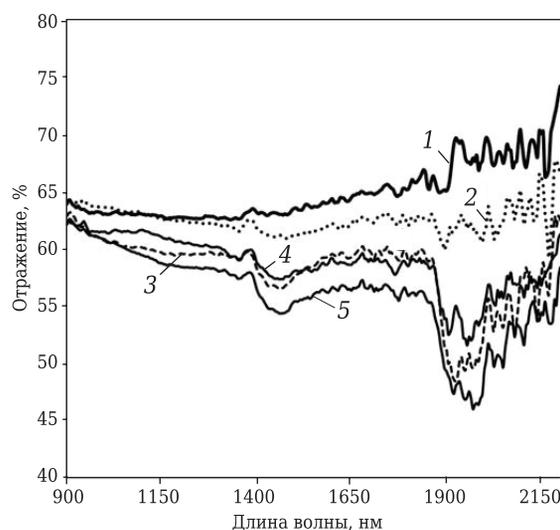


Рис. 3. Спектры отражения керамических композитов в ближней ИК-области (тепловое излучение) для образцов состава: 1 — 100 ПТК; 2 — 90 ПТК + 10 кварц; 3 — 60 ПТК + 40 кварц; 4 — 90 ПТК + 10 микросилика; 5 — 60 ПТК + 40 микросилика

Burmistrov, I. N. Analysis of the effect of preparation conditions for potassium polytitanates on their morphological properties / *I. N. Burmistrov, D. V. Kuznetsov, A. G. Yudin [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics.* — 2012. — Vol. 52, № 6. — P. 393–397.

5. **Stanton, M. F.** Relation of particle dimension to carcinogenicity in amphybole asbestoses and other fibrous minerals / *M. F. Stanton // J. Natl. Cancer Inst.* — 1981. — Vol. 67, № 5. — P. 965–975.
6. **Sanchez-Monjaras, T.** Molten salt synthesis and characterization of polytitanate ceramic precursors with varied TiO₂/K₂O molar ratio / *T. Sanchez-Monjaras, A. V. Gorokhovskiy, J. I. Escalante-Garcia // J. Am. Ceram. Soc.* — 2008. — Vol. 91, № 9. — P. 3058–3065.
7. **Gorokhovskiy, A. V.** Influence of compaction conditions on the structure and mechanical properties of potassium hexatitanate based ceramics / *A. V. Gorokhovskiy, T. Sanchez-Monjaras, J. I. Escalante-Garcia [et al.] // Techn. Phys. Lett.* — 2010. — Vol. 36, № 1. — P. 37–39. ■

Получено 18.10.18

© А. В. Гороховский, Д. В. Мещеряков, И. Н. Бурмистров, А. В. Севрюгин, 2018 г.

Д. т. н. **В. В. Кузин** (✉), д. т. н. **С. Н. Григорьев**,
к. т. н. **М. А. Волосова**

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

УДК 621.924.93:666.3

РАЦИОНАЛЬНОЕ РАСПОЛОЖЕНИЕ ЗАГОТОВОК ИЗ ОКСИДНОЙ КЕРАМИКИ ПРИ СТРУЙНО-АБРАЗИВНОЙ ОБРАБОТКЕ

Экспериментально исследовано влияние расположения заготовок из оксидной керамики в камере пескоструйной установки на морфологию обработанной поверхности. На основе результатов математического моделирования предложен механизм формирования морфологии поверхности керамической заготовки, учитывающий угол ее наклона относительно абразивной форсунки.

Ключевые слова: струйно-абразивная обработка, морфология, поверхностный слой, напряженное состояние, разрушение.

Высокие требования к состоянию поверхностного слоя керамических деталей способна обеспечить струйно-абразивная обработка (САО) [1]. Эффект множественных ударов абразивных частиц, обладающих высокой кинетической энергией, по поверхности заготовки приводит к снятию слоя материала и созданию специфической микрогеометрии [2]. Однако технологические возможности САО керамических деталей ограничены из-за отсутствия рекомендаций по выбору режимов этого технологического процесса [3]. Цель работы — исследование влияния расположения заготовок из оксидной керамики в камере пескоструйной установки на морфологию обработанной поверхности.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Экспериментальные исследования выполнены с использованием пескоструйной установки Sandmaster 75IN, в рабочей камере которой закрепляли заготовки под углами 0 и 30 град к вертикально расположенной абразивной форсунке (АФ). Заготовки из оксидной керамики (Al_2O_3 -MgO) размером 50×50×10 мм обрабатывали при режиме: давление воздуха $P = 2$ атм, расстояние от АФ до центральной области обрабатываемой поверхности $L = 100$ мм, время обработки $\tau = 10$ с, абразив — гранатовый песок с размером частиц 100–200 мкм. Морфологию обработанных поверхностей керамических заготовок изучали на сканирующем электронном

микроскопе Tescan Vega 3LMH и профилометре Hommel Tester T8000.

Теоретические исследования выполнены в автоматизированной системе термпрочностных расчетов RKS-ST v.1.0 [4] с использованием расчетной схемы, состоящей из элементов структуры керамики системы Al_2O_3 -MgO- Al_2O_3 — зерно сферической формы диаметром $d = 10$ мкм из Al_2O_3 несимметрично введено в матрицу из Al_2O_3 через межзерненную фазу толщиной $\delta_f = 0,2$ мкм из MgO (рис. 1) [5]. К свободной по-

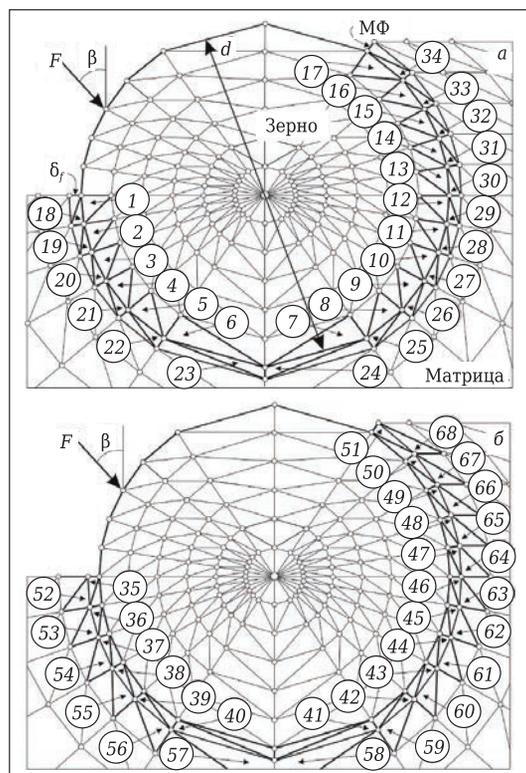


Рис. 1. Расчетная схема и выделенные КТ

✉
В. В. Кузин
E-mail: kuzena@post.ru

верхности зерна прикладывали сосредоточенную силу $F = 0,002$ Н под углами β , равными 0 и 30 град, что имитировало контакт абразивной частицы с поверхностью керамики. Использовали метод контрольных точек (КТ) [6]. Выбранные КТ были расположены в поверхностях зерна (КТ1–КТ17), межзеренной фазы, примыкающей к зерну (КТ18–КТ34) (см. рис. 1, а), межзеренной фазы, примыкающей к матрице (КТ35–КТ51), и матрицы, примыкающей к межзеренной фазе (КТ52–КТ68) (см. рис. 1, б). В этих КТ рассчитывали и анализировали интенсивность напряжений σ_i .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что после САО изменяется морфология поверхности предварительно шлифованных керамических заготовок. Направленный морфологический рисунок с многочисленными трещинами и областями разрушений, характерный для шлифованной поверхности, трансформируется в шагреневый рисунок, образованный хаотично расположенными лунками-кратерами и выступами со сглаженными кромками. Морфология поверхности оксидной керамики наиболее значительно изменяется в первые секунды обработки за счет удаления грубых неровностей исходной поверхности обработки. Интенсивность снятия слоев материала на этом этапе зависит от многих факторов, в том числе от расположения (угла наклона) заготовки относительно АФ в камере пескоструйной установки. Выявлено, что увеличение угла наклона заготовки уменьшает интенсивность снятия слоев материала с поверхности оксидной керамики.

На втором этапе обработки (5–10 с) поверхность керамики приобретает окончательный морфологический рисунок, на который также значительно влияет угол наклона заготовки. В качестве примера на рис. 2 показаны микрофотографии центральных областей поверхностей керамических заготовок, установленных под разными углами наклона к АФ. Видно, что поверхность заготовки, расположенной нормально к АФ ($\beta = 0^\circ$), имеет более рельефный вид (см. рис. 2, а), чем поверхность заготовки, поверну-

той на угол $\beta = 30^\circ$ (см. рис. 2, б). Внешним проявлением влияния угла воздействия являются форма и размеры среднестатистического кратера, образующегося при контакте единичной высокоэнергетической абразивной частицы с поверхностью керамики. Несмотря на разную морфологию этих поверхностей, на них не обнаружены локальные разрушения и трещины.

Развитый рельеф обработанным поверхностям заготовок, установленных нормально к АФ, придает многочисленные глубокие лунки-кратеры, размеры которых совпадают со средним размером зерен в исходной керамике (10 мкм). Боковые поверхности кратеров образованы границами соседних зерен, что свидетельствует о хрупком разрушении отдельных зерен по межкристаллитному механизму. Между глубокими лунками-кратерами расположены участки с традиционной для керамической поверхности после САО морфологией — мелкими кратерами и невысокими выступами, образовавшимися в результате микрорезания и пластического течения тонкого поверхностного слоя керамики в направлении перемещения абразивных частиц по обрабатываемой поверхности. Наибольшее число глубоких кратеров зафиксировано в локальной области, расположенной по оси АФ, а по мере удаления исследуемых участков от этой области к периферии образцов частота появления этих специфических элементов морфологического рисунка заметно уменьшается.

На обработанных поверхностях заготовок, установленных под углом $\beta = 30^\circ$, специфических элементов морфологического рисунка не обнаружено. Наиболее глубокие и редко встречаемые кратеры со сглаженными наружными гранями имеют размер 5–7 мкм, что соответствует среднему размеру пор в структуре исходной оксидной керамики. При угле воздействия $\beta = 30^\circ$ абразивные частицы, проскальзывая по обрабатываемой поверхности, создают кратеры вытянутой (продолговатой) формы, на выходной части которых имеются выступы, что свидетельствует о преобладающей роли транскристаллитного разрушения керамики при обработке заготовки, установленной под углом к АФ.

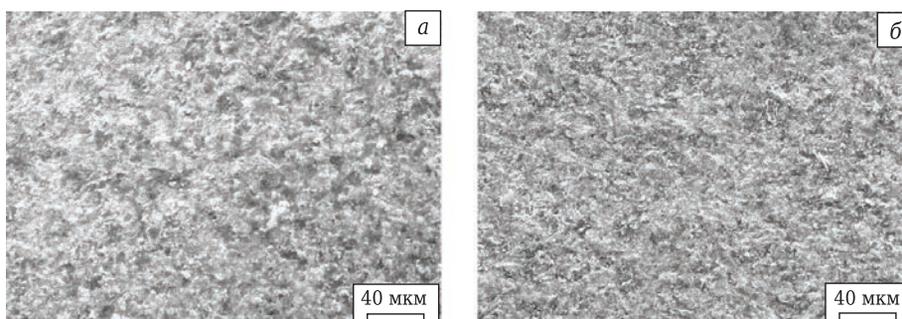


Рис. 2. Морфология поверхности оксидной керамики системы Al_2O_3 – MgO при расположении заготовок под углом 0 (а) и 30 (б) град к форсунке пескоструйной установки

Моделирование напряженно-деформированного состояния поверхностного слоя образцов из керамики системы Al_2O_3 - MgO - Al_2O_3 под действием F , приложенной под разными углами к поверхности, позволило выявить причину существенного влияния угла наклона образцов по отношению к форсунке на форму кратеров. Поля упругих деформаций, сформировавшиеся в поверхностном слое керамики, имеют хорошо различимые границы, в пределах которых все КТ перемещаются во внутренний объем керамики. Значения горизонтальных и вертикальных перемещений КТ под действием F зависят от угла приложения этой силы и расположения КТ. Наибольшие перемещения имеют крайние КТ во всех структурных элементах керамики под действием F , приложенной под углом $\beta = 0^\circ$.

Угол приложения F оказывает существенное влияние на характер распределения σ_i в КТ всех структурных элементов — при $\beta = 0^\circ$ в крайних КТ формируются экстремально высокие напряжения, более чем в два раза превышающие напряжения в тех же КТ при $\beta = 30^\circ$ (рис. 3). Напряженное состояние в поверхностном слое при $\beta = 30^\circ$ является более стабильным, чем при $\beta = 0^\circ$.

Установлено, что в КТ зерна керамики системы Al_2O_3 - MgO - Al_2O_3 под действием $F = 0,002$ Н, приложенной под углом $\beta = 0^\circ$, σ_i изменяется в диапазоне 741 МПа — от 876 (КТ1) до 135 МПа (КТ6) (см. рис. 3, а), а при $\beta = 30^\circ$ в диапазоне 134 МПа — от 460 (КТ1) до 326 МПа (КТ7). В КТ межзеренной фазы, примыкающих к зерну (см. рис. 3, б), σ_i при $\beta = 0^\circ$ изменяется в диапазоне 971 МПа — от 1064 (КТ18) до 93 МПа (КТ23), а при $\beta = 30^\circ$ в диапазоне 199 МПа — от 477 (КТ34) до 218 МПа (КТ20). В КТ межзеренной фазы, примыкающих к матрице (см. рис. 3, в), σ_i при $\beta = 0^\circ$ изменяется в диапазоне 1331 МПа — от 1483 (КТ35) до 152 МПа (КТ40), а при $\beta = 30^\circ$ в диапа-

зоне 374 МПа — от 626 (КТ35) до 252 МПа (КТ38). В КТ матрицы (см. рис. 3, г) σ_i при $\beta = 0^\circ$ изменяется в диапазоне 524 МПа — от 592 (КТ52) до 68 МПа (КТ57), а при $\beta = 30^\circ$ в диапазоне 202 МПа — от 343 (КТ68) до 141 МПа (КТ54).

Результаты численных экспериментов показывают, что напряженно-деформированное состояние поверхностной структурных элементов оксидной керамики под действием F , приложенной под углом $\beta = 0^\circ$, характеризуется более высокой неоднородностью, чем под углом $\beta = 30^\circ$. Наибольший диапазон изменения σ_i (1331 МПа) зафиксирован в межзеренной фазе, примыкающей к матрице, под действием сосредоточенной силы $F = 0,002$ Н, приложенной под углом $\beta = 0^\circ$. Диапазон изменения σ_i в КТ зерна при угле $\beta = 0^\circ$ действия F в 5,52 раза выше, чем при $\beta = 30^\circ$; в КТ межзеренной фазы, примыкающих к зерну, при угле $\beta = 0^\circ$ в 5,34 раза выше, чем при $\beta = 30^\circ$; в КТ межзеренной фазы, примыкающих к матрице, при угле $\beta = 0^\circ$ в 3,55 раза выше, чем при $\beta = 30^\circ$; в КТ матрицы при угле $\beta = 0^\circ$ в 2,59 раза выше, чем при $\beta = 30^\circ$.

Эффект формирования экстремально высоких напряжений в межзеренной фазе, примыкающей к матрице, может находиться в основе механизма формирования глубоких кратеров на поверхности керамических образцов, расположенных нормально к форсунке. Эти напряжения могут приводить к образованию многочисленных трещин на границе соседних зерен, рост которых приводит к разрушению поверхностного слоя керамики по межкристаллитному механизму с образованием глубоких кратеров. В случае наклонного расположения керамических образцов относительно форсунки в их поверхностном слое формируется достаточно стабильное напряженное состояние, в результате чего разрушение керамики происходит по механизму

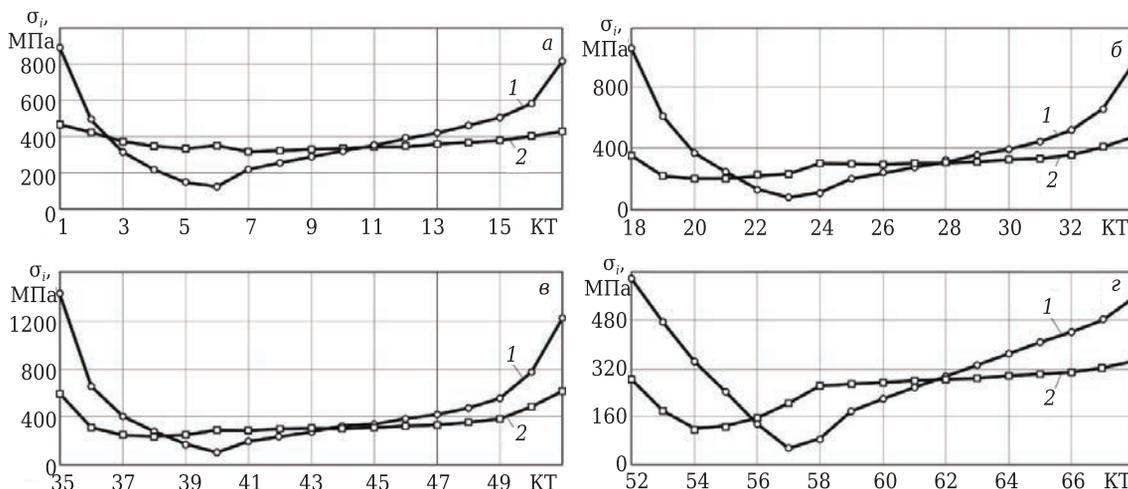


Рис. 3. Интенсивность напряжений σ_i в КТ зерна (а), межзеренной фазы, примыкающей к зерну (б), межзеренной фазы, примыкающей к матрице (в), и матрицы (г) керамики системы Al_2O_3 - MgO - Al_2O_3 под действием $F = 0,002$ Н, приложенной под углами $\beta = 0^\circ$ (1) и $\beta = 30^\circ$ (2)

транскристаллитного разрушения без образования глубоких кратеров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально установлено, что расположение (угол наклона) заготовки оксидной керамики относительно АФ в камере пескоструйной установки оказывает значительное влияние на интенсивность снятия слоев материала и морфологию обработанной поверхности при САО. Поверхность заготовки, расположенная нормально к АФ, имеет более рельефный вид по сравнению

с поверхностью заготовки, наклоненной относительно АФ. Внешним проявлением влияния угла воздействия на морфологию обработанной поверхности являются форма и размеры среднестатистического кратера, образующегося при контакте единичной абразивной частицы с поверхностью керамики.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности, проект № 9.1372.2017/4.6.

Библиографический список

1. **Кузин, В. В.** Влияние воздушно-абразивной обработки на эксплуатационные характеристики изделий из оксидно-карбидной керамики / В. В. Кузин, Н. Р. Портной, С. Ю. Фёдоров, В. И. Мороз // Новые огнеупоры. — 2015. — № 9. — С. 62–67.

Kuzin, V. V. Effect of air-abrasive treatment on oxide-carbide ceramic object operating properties / V. V. Kuzin, N. R. Portnoi, S. Yu. Fedorov, V. I. Moroz // Refractories and Industrial Ceramics. — 2016. — Vol. 56, № 5, — P. 517–521.

2. **Исупов, М. Г.** К теории струйно-абразивной обработки / М. Г. Исупов // Вестник машиностроения. — 2005. — № 3. — С. 58–62.

3. **Кузин, В. В.** Инструменты с керамическими режущими пластинами / В. В. Кузин. — М.: Янус-К, 2006. — 160 с.

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

Grigor'ev, S. N. Automated thermal-strength calculations of ceramic cutting plates / S. N. Grigor'ev,

V. I. Myachenkov, V. V. Kuzin // Russian Engineering Research. — 2011. — Vol. 31, № 11. — P. 1060–1066.

5. **Волосова, М. А.** Влияние покрытия из нитрида титана на структурную неоднородность напряжений в оксидно-карбидной керамике. Часть 2. Действует сосредоточенная сила / М. А. Волосова, С. Н. Григорьев, В. В. Кузин // Новые огнеупоры. — 2014. — № 10. — С. 77–82.

Volosova, M. A. Effect of titanium nitride coatings on stress structural inhomogeneity in oxide-carbide ceramic. Part 2. Concentrated force action / M. A. Volosova, S. N. Grigor'ev, V. V. Kuzin // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 55, № 5. — P. 487–491.

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

Получено 26.11.18

© В. В. Кузин, С. Н. Григорьев,
М. А. Волосова, 2018 г.

Поправки к статьям В. В. Кузина и др., опубликованным в журнале «Новые огнеупоры» за 2018 г.

► В № 1 (с. 67), № 3 (с. 68) и № 8 (с. 59) в правой колонке после заключения следует читать: «Работа проведена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности, проект № 9.1372.2017/4.6».

► В № 2 (с. 68, правая колонка) и № 5 (с. 68) после заключения вместо «Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (задание № 2014/105, проект № 1908)» следует читать: «Работа проведена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности, проект № 9.1372.2017/4.6».

К. т. н. **А. Б. Гольцов**, д. т. н. **К. И. Логачёв** (✉), д. т. н. **О. А. Аверкова**,
В. А. Ткаченко

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

УДК 533.6:628.5

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЫЛЕВОЗДУШНОГО ПОТОКА ВБЛИЗИ ВЕРТИКАЛЬНО РАСПОЛОЖЕННОГО ВРАЩАЮЩЕГОСЯ ЦИЛИНДРИЧЕСКОГО МЕСТНОГО ОТСОСА

Проведен поиск конструктивных решений для повышения эффективности улавливания местным отсосом открытого типа и снижения пылеуноса в аспирационную сеть от местного отсоса закрытого типа — укрытия за счет использования вертикально расположенного вращающегося цилиндра-отсоса. Рассмотрены отсос в виде щелевых вырезов вдоль образующей цилиндра и отсос с торца цилиндра. Предложены усовершенствования для повышения эффективности увлечения воздушного потока вращающимся цилиндром. Полученные результаты будут полезны при проектировании аспирационных укрытий с функцией пылеосадительной камеры.

Ключевые слова: местная вытяжная вентиляция, вращающийся цилиндр-отсос, распределение скоростей, поисковый эксперимент (ПИ).

ВВЕДЕНИЕ

Местные отсосы являются надежными и эффективными устройствами для улавливания и локализации пылегазовых выбросов. Работа систем местной вытяжной вентиляции сопряжена с высокими энергетическими затратами, из-за чего данные системы и технологии производства непрерывно совершенствуют [1–5]. Одним из способов повышения диапазона захвата вредностей местными отсосами открытого типа является использование искусственно созданного вихря (торнадо). В работах [6–8] для этого используют четыре приточных компактных струи, расположенных перпендикулярно оси отсоса. Использование закрученных кольцевых струй, коаксиально размещенных относительно отсоса, описано в работах [9–15]. В работе [16] вихревой поток генерируется ребристым вращающимся кольцевым диском. Сделан вывод о повышении дальности захвата местного отсоса в два раза. В статьях [17, 18] ставилась противоположная задача. Необходимо было так организовать воздушное течение в местном отсосе закрытого типа, чтобы, напротив, снизить захват пылевых частиц вытяжным патрубком, для чего

использовали вращающийся цилиндр с отсосом на боковой поверхности. Исследовали влияние диаметра цилиндра, частоты вращения, расхода отсасываемого воздуха, наличия выступов на боковой поверхности на снижение пылеуноса в аспирационную сеть [17, 18]. Цилиндр-отсос был расположен горизонтально, т. е. ось вращения была перпендикулярна вектору ускорения свободного падения. В настоящей статье предложено расположить цилиндр-отсос вертикально и исследовать различные его конструкции как на увеличение дальности захвата пылевых частиц, так и на ее снижение. Цель работы — численное определение влияния на величину максимального диаметра улавливаемых пылевых частиц конструктивного оформления вертикально расположенного цилиндра со всасывающим проемом в торце и на боковой поверхности.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для решения поставленных задач в программном комплексе Solidworks с приложением COSMOSFloWorks созданы математические модели для проведения вычислительных экспериментов. Для моделирования использовали уравнения Навье – Стокса и неразрывности, замкнутые при помощи k - ϵ -модели турбулентности. Были созданы 15 моделей (рис. 1).

Рассматривали расчетную цилиндрическую область диаметром и высотой 1000 мм. В каче-



К. И. Логачёв
E-mail: kilogachev@mail.ru

стве факторов эксперимента выбраны различные конструкции отсосов и частота вращения цилиндра-отсоса, в качестве отклика фиксировали максимальный диаметр частиц, улавливаемых отсосом, также варьировали различные граничные условия — реальную стенку, реальную вращающуюся стенку, давление окружающей среды, массовый расход на выходе (см. рис. 1). Во всех экспериментах были постоянными массовый расход воздуха 0,168 кг/с (500 м³/ч) и давление окружающей среды 101325 Па. При моделировании движения пылевых частиц принимали идеальное отражение от реальных стенок, в качестве материала пылевых частиц принята кварцевая пыль с плотностью 2200 кг/м³, частицы имеют форму шара. Пылевые частицы поступали в рассматриваемую область равномерно по всей граничной поверхности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В поисковом эксперименте (ПИ) № 1 (рис. 2) воздух отсасывался из верхней плоскости цилиндрической области диаметром 1000 мм. Скорость всасывания 0,063 м/с согласуется с рекомендациями при проектировании аспирационных укрытий: увеличение площади отсоса, снижение скорости всасывания и концентрации уносимых частиц пыли. Максимальный диаметр d_{max} пылевой частицы оказался равным 30 мкм (см. рис. 2, б). Пылевые частицы более мелких фракций (см. рис. 2, в) улавливаются в более глубоком диапазоне рассматриваемой области, чем крупные (см. рис. 2, б).

В ПИ № 2 отсос осуществлялся из круглого отверстия диаметром $D_{вх} = 250$ мм, в ходе эксперимента диаметр частиц, уносящихся в отсос, увеличился до 50 мкм, что связано с увеличением скорости всасывания до 18,8 м/с.

В ПИ № 3 (рис. 3, б) в рассматриваемой области помещался вращающийся цилиндр с от-

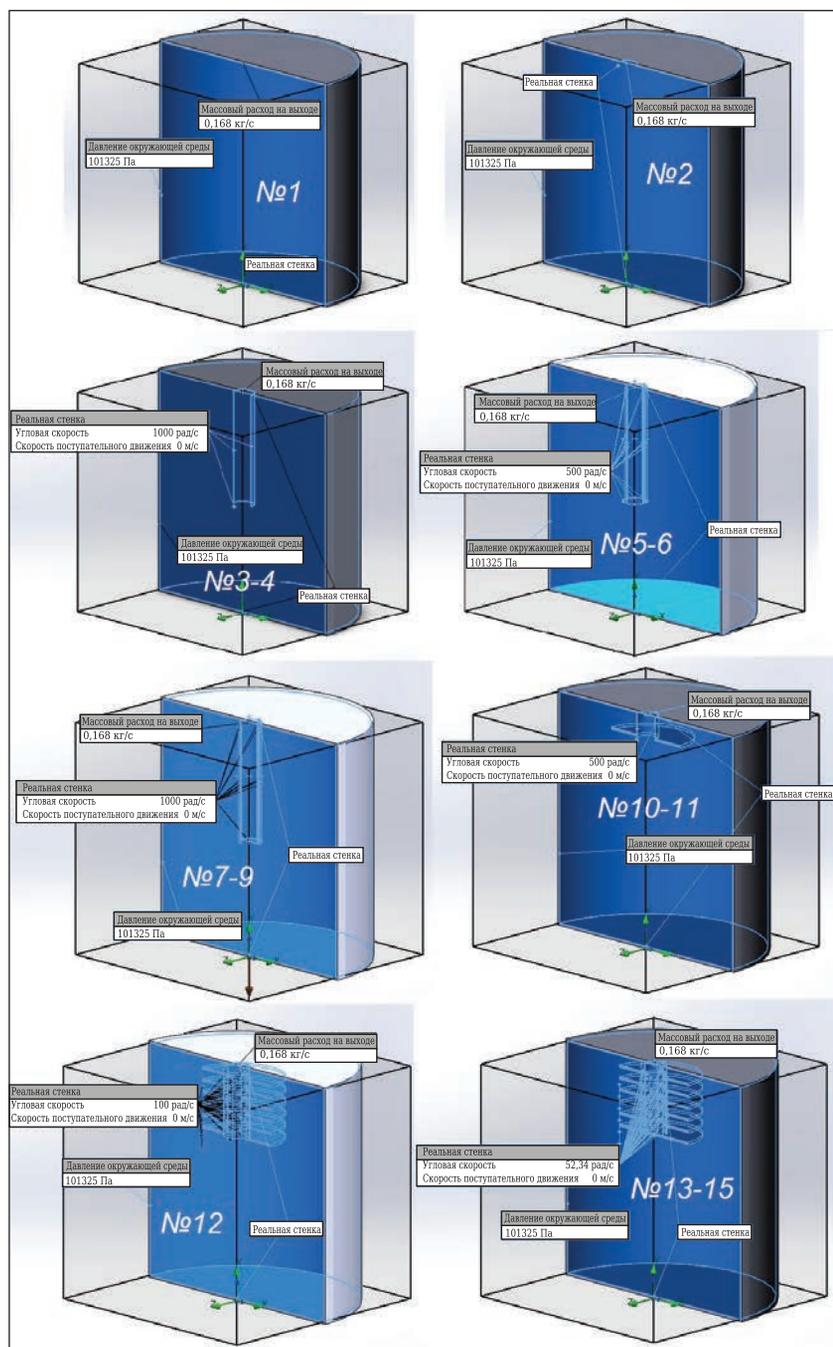


Рис. 1. Граничные условия для поисковых экспериментов

сосом в торце. Диаметр цилиндра d не изменялся для всех остальных ПИ и оставался равен 250 мм. Формирование вращающегося воздушного потока ниже цилиндра может способствовать увеличению d_{max} за счет формирования вихря, что необходимо для местных отсосов открытого типа. При частоте вращения цилиндра 100 рад/с d_{max} достигает 60 мкм (см. рис. 3, б), частицы меньших фракций улавливаются из большего объема рассматриваемой области. При увеличении частоты вращения до 1000 рад/с (рис. 3, в) d_{max} становится более 100 мкм. Заметно

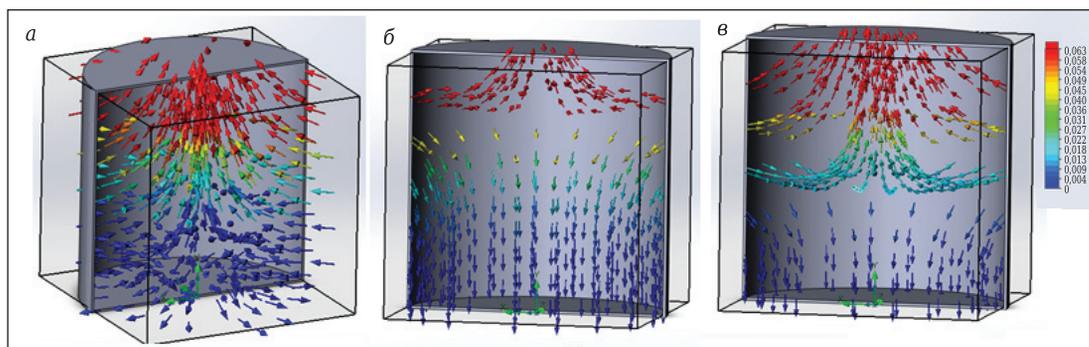


Рис. 2. Движение пылевоздушного потока к круглому всасывающему отверстию (ПИ № 1): поле скоростей (а), траектории пылевых частиц диаметром 30 (б) и 10 мкм (в)

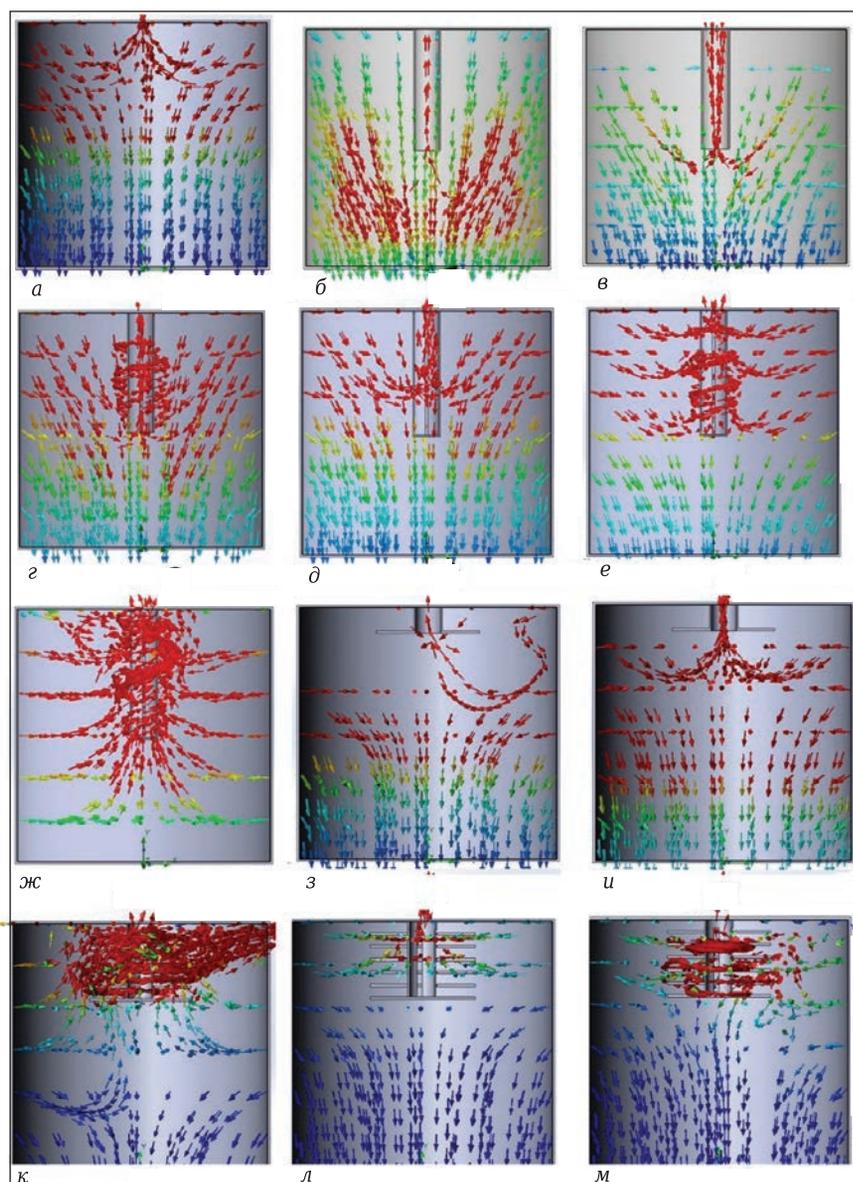


Рис. 3. Движение пылевых частиц разных диаметров в области с вращающимся цилиндром-отсосом: а — 50 мкм, ПИ № 2; б — 60 мкм, ПИ № 3, 100 рад/с; в — 120 мкм, ПИ № 4, 1000 рад/с; г — 50 мкм, ПИ № 6, 500 рад/с; д — 50 мкм, ПИ № 7, 100 рад/с; е — 30 мкм, ПИ № 8, 500 рад/с; ж — 10 мкм, ПИ № 9, 1000 рад/с; з — 50 мкм, ПИ № 10, 100 рад/с; и — 100 мкм, ПИ № 11, 500 рад/с; к — 20 мкм, ПИ № 13, 100 рад/с; л — 30 мкм, ПИ № 14, 6,28 рад/с; м — 40 мкм, ПИ № 15, 52,34 рад/с

увеличение концентрации пылевых частиц внутри цилиндрического канала и их закручивание в вихревой жгут (рис. 3, в).

При добавлении 4 щелевых отверстий и торцевой заглушки (ПИ № 7–9, рис. 3, д–ж) к цилиндру-отсосу и использовании различной частоты вращения (100, 500 и 1000 рад/с) d_{\max} уменьшается до 50, 30 и 10 мкм соответственно. Пылевые частицы диаметром 50 мкм, не вращаясь вокруг цилиндра, попадают внутрь него через щелевые отверстия (см. рис. 3, д), что объясняется невысокой частотой вращения цилиндра. При увеличении частоты вращения создается закрученный воздушный поток, вследствие центробежной силы более крупные фракции оседают. Частицы диаметрами 30 и 10 мкм закручиваются вокруг цилиндра, проникая в него через щелевые вырезы (см. рис. 3, е, ж). Для местных отсосов закрытого типа (аспирационных укрытий) такое снижение пылеуноса является положительным фактом, но основной трудностью, стоящей на пути применения его в технике пылеулавливания, является сложность конструкции в сравнении с простым отсосом большой площади. Наличие вращающихся и трущихся поверхностей в области с высокой концентрацией будет при-

Величины максимального диаметра пылевых частиц

Номер эксперимента	d_{max} , мкм	Частота вращения, рад/с	Примечание
01	30	–	Нет цилиндра отсоса
02	50	–	Диаметр отсоса $D_{вх} = 0,25$ м
03	50	100,00	Цилиндр без щелей
04	>100	1000,00	Цилиндр без щелей
05	50	100,00	С 4 щелями и без торцевой заглушки
06	50	500,00	С 4 щелями и без торцевой заглушки
07	50	100,00	С 4 щелями с торцевой заглушкой
08	30	500,00	С 4 щелями с торцевой заглушкой
09	10	1000,00	С 4 щелями с торцевой заглушкой
10	50	100,00	Цилиндр с 1 торцевым диском
11	100	500,00	Цилиндр с 1 торцевым диском
12	80	100,00	Цилиндр с 6 дисками без торцевой заглушки
13	20	100,00	Цилиндр с 6 дисками с торцевой заглушкой
14	30	6,28	Цилиндр с 6 дисками с торцевой заглушкой
15	40	52,34	Цилиндр с 6 дисками с торцевой заглушкой

водить к интенсивному износу и забиванию пылью имеющихся неплотностей.

Использование дисков, прикрепленных к цилиндру-отсосу ПИ № 10–15 (рис. 3, з–м), позволяет вращать цилиндр-отсос на малых оборотах и при этом достаточно эффективно раскручивать поток. Это объясняется большей площадью контакта вращающейся поверхности с воздухом. При наличии одного диска, установленного на входе в отсос, и увеличении частоты вращения от 100 до 500 рад/с максимальный диаметр уловленной частицы возрастает от 50 до 100 мкм (рис. 4), что объясняется искусственно создаваемым торнадо, повышающим эффективность всасывания [16]. Данное явление возможно использовать для открытых местных отсосов. При добавлении шести дисков и четырех торцевых щелей эффективность раскрутки воздуха еще более возрастает и позволяет повысить величину максимального диаметра частицы от 50 мкм для одного диска до 80 мкм при частоте вращения 100 рад/с.

При перекрытии торцевого отсоса (см. рис. 3, к–м) максимальный диаметр уловленной частицы падает с 80 до 20 мкм при одной и той же частоте вращения (100 рад/с). При снижении частоты вращения цилиндра максимальный диаметр уносимых частиц возрастает, но при частоте вращения 6,28 рад/с диаметр уносимых частиц равен 30 мкм, а при 52,34 рад/с — 40 мкм. Столь небольшое отличие объясняется потерей энергии частиц при столкновении с вращающимися дисками. Наблюдается скопление частиц на поверхности дисков (см. рис. 3, м). При враще-

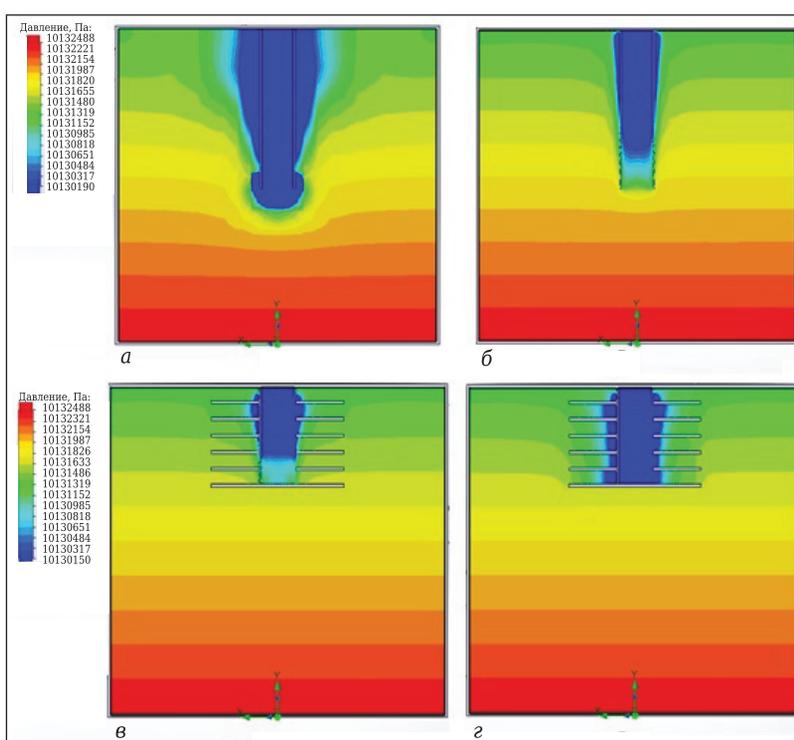


Рис. 4. Распределение давлений при работе вращающегося цилиндра-отсоса: а — ПИ № 4, 1000 рад/с; б — ПИ № 5, 100 рад/с; в — ПИ № 14, 6,28 рад/с; г — ПИ № 15, 52,34 рад/с

нии цилиндра-отсоса с частотой 6,28–100 рад/с и d_{max} равном 20–40 мкм, результаты сопоставимы с экспериментом № 1, в котором отсутствовал цилиндр-отсос. Результаты вычислительных экспериментов приведены в таблице. При увеличении частоты вращения цилиндра давление вблизи него падает (см. рис. 4), что объясняется повышением скорости вращения воздуха.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наименьший пылеунос наблюдается при использовании четырех продольных щелевых отверстий на боковой поверхности цилиндра с частотой вращения 1000 рад/с. Максимальный диаметр

пылевой частицы, улавливаемой отсосом, снижается до 10 мкм. Однако при снижении скорости вращения в 10 раз и использовании 6 дисков можно получить d_{\max} , равный 20 мкм. Наибольший пылеунос достигается при использовании вращающегося с частотой 1000 рад/с цилиндра с торцевым отсосом, без оборудования цилиндра дисками. Снижение частоты вращения в два раза и использование одного диска, установленного на входе в отсос, позволит получить практически аналогичный результат.

Установлено, что увеличение скорости вращения воздушного потока при снижении частоты вращения цилиндра-отсоса достижимо за счет использования дисков. Вертикальное расположение цилиндра-отсоса является эффективным кон-

структивным решением для снижения пылеуноса в аспирационную сеть вследствие вращения частиц вокруг цилиндра-отсоса и их осаждения под действием сил тяжести. Использование отсоса с большой площадью всасывания приводит к снижению максимального диаметра частиц, уносимых в сеть, но данное увеличение ограничивается технологическими параметрами. Проведенная серия поисковых экспериментов расширяет перспективу применения вращающегося цилиндра-отсоса, предложены новые конструктивные решения для повышения эффективности работы местных отсосов закрытого и открытого типа.

* * *

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-79-10025).

Библиографический список

1. **Logachev, I. N.** Local exhaust ventilation: aerodynamic processes and calculations of dust emissions / I. N. Logachev, K. I. Logachev, O. A. Averkova. — Boca Raton : CRC Press, 2015. — 576 p.
2. **Vekteris, V.** Investigation of the efficiency of the lateral exhaust hood enhanced by aeroacoustic air flow / V. Vekteris, I. Tetsman, V. Mokshin // Process Saf. Environ. Prot. — 2017. — Vol. 109. — P. 224–232.
3. **Jeong, S. H.** A Study on the improvement of ventilation rate using air-flow inducing local exhaust ventilation system / S. H. Jeong, H. M. Kwon, S. J. Ahn [et al.] // J. Asian Architect. Build. — 2016. — Vol. 15, № 1. — P. 119–126. DOI <http://doi.org/10.3130/jaabe.15.119>.
4. **Huang, Y.** Reduced-scale experimental investigation on ventilation performance of a local exhaust hood in an industrial plant / Y. Huang, Y. Wang, L. Liu [et al.] // Build. Environ. — 2015. — Vol. 85. — P. 94–103.
5. **Gonzalez, E.** Influence of exhaust hood geometry on the capture efficiency of lateral exhaust and push-pull ventilation systems in surface treatment tanks / E. Gonzalez, F. Marzal, A. Minana [at al.] // Environ. Prog. — 2008. — Vol. 27, № 3. — P. 405–411.
6. **Кузьмин, Л. В.** Вихревая вентиляция, организованная четырьмя компактными струями / Л. В. Кузьмин, А. М. Попова, А. С. Гуськов, Л. С. Дмитриева // Водоснабжение и санитарная техника. — 1991. — № 2. — С. 20–22.
7. **Сао, Z.** Study of the vortex principle for improving the efficiency of an exhaust ventilation system / Z. Cao, Y. Wang, H. Zhu, M. Duan // Energy and Buildings. — 2017. — Vol. 142. — P. 39–48.
8. **Ивенский, В. Г.** Использование воздушных вихрей для активирования открытых местных отсосов / В. Г. Ивенский // Сб. НС. «Теплоснабжение и вентиляция агропромышленного комплекса». — Ростов-на-Дону. РИСИ, 1988. — С. 85–92.
9. **Penot, F.** Experimental study of non-isothermal diverging swirling and non-swirling annular jets with central aspiration / F. Penot, M. D. Pavlović // International Journal of Ventilation. — 2010. — Vol. 8, № 4. — P. 347–357.
10. **Spotar, S. Y.** Focusing of the flow capture for local exhaust ventilation systems / S. Y. Spotar, A. L. Sorokin // American Journal of Applied Sciences. — 2010. — Vol. 7, № 6. — P. 732–738.
11. **Зайцев, О. Н.** Усовершенствование процессов удаления вредных закрученными потоками от нефисированных тепловых источников : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.14.04 Одесский национальный политехнический университет. Одесса. 1996. — 16 с.
12. **Зайцев, О. Н.** Системы локализации нестационарных тепловых источников на основе аэродинамики закрученных потоков : монография / О. Н. Зайцев, С. Л. Донченко, В. В. Витюков. — Одесса : ТЕС, 2006. — 181 с.
13. **Зайцев, О. Н.** Аэродинамика закрученных газовых потоков с прецессирующим вихревым ядром в теплоэнергетике : монография, научное издание к 50-летию НАПКС / О. Н. Зайцев. — Симферополь : СОНАТ, 2009. — 204 с.
14. **Ивенский, В. Г.** Совершенствование систем аспирации на основе использования вихревого эффекта : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 11.00.11 Науч. центр. высшей школы. Ростов-на-Дону, 1991. — 19 с.
15. **Wang, P. F.** Characteristics study of the swirl air curtain exhaust hood / P. F. Wang, T. Feng, R. H. Liu // 4th International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering (ICBBE 2010), June 18–20, 2010, Chengdu, China. — P. 1–5.
16. **Lee, S. M.** A new local ventilation system using a vortex flow generated with a finned rotating annular disk / S. M. Lee, J. W. Lee // Winter Meeting of the American-Society-of-Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers. Ashrae Transactions. — 2005. — Vol. 111, Pt. 1. — P. 149–158.
17. **Гольцов, А. Б.** Моделирование пылевоздушных течений в аспирируемом укрытии / А. Б. Гольцов, К. И. Логачев, О. А. Аверкова // Новые огнеупоры. — 2016. — № 6. — С. 61–66.
18. **Гольцов, А. Б.** Modeling dust and air flow within an aspirated shelter / A. B. Gol'tsov, K. I. Logachev, O. A. Averkova // Refractories and Industrial Ceramics. — 2016. — Vol. 57, № 3. — P. 325–331.
19. **Аверкова, О. А.** Перспективы применения цилиндра-отсоса при аспирации перегрузочных узлов / О. А. Аверкова, А. Б. Гольцов, В. А. Здесенко [и др.] // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В. Г. Шухова. — 2017. — № 2. — С. 154–161. ■

Получено 13.02.18

© А. Б. Гольцов, К. И. Логачёв, О. А. Аверкова, В. А. Ткаченко, 2018 г.

СТАТЬИ, ОПУБЛИКОВАННЫЕ В ЖУРНАЛЕ «НОВЫЕ ОГНЕУПОРЫ» В 2018 г.

Фамилии авторов и названия статей	Номер журнала	Стр.
МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ОГНЕУПОРЩИКОВ И МЕТАЛЛУРГОВ (19–20 АПРЕЛЯ 2018 г.). ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ	4	8
<i>Общие вопросы</i>		
Кажикенова С. Ш. Мониторинг технологических схем производства цветных металлов на металлургических предприятиях Казахстана.....	4	10
Макаров В. Н., Давыдов С. Я., Макаров Н. В. Генезис экотехнологии в производстве строительных материалов.....	4	10
Мартынова Е. С., Бажин В. Ю., Никитина Л. Н. Контроль теплового состояния футеровки дуговой сталеплавильной печи.....	4	11
Саркисова Ж. В. Решения ГК «Термо Техно» для элементного и фазового анализов в огнеупорной отрасли.....	4	12
Сатбаев Б. Н., Кокетаев А. И., Аймабетова Э. О., Шалабаев Н. Т., Сатбаев С. Б. Проблемы и перспективы развития производства высокотемпературных композиционных материалов в Республике Казахстан.....	4	12
Турчин М. Ю., Ерошин М. А., Мануйлова Е. В., Симакова О. В. Магнийсодержащий сорбент для очистки технологических стоков.....	4	13
<i>Сырьевые материалы</i>		
Глызина А. Э., Павлова И. А., Кашеев И. Д., Земляной К. Г. Изучение диатомитов Ильинского месторождения.....	4	13
Давыдов С. Я., Апакашев Р. А., Валиев Н. Г., Амдур А. М. Извлечение драгметалла из рудного сырья стройиндустрии.....	4	14
Кашеев И. Д., Земляной К. Г., Павлова И. А. Спекание керамических материалов на основе бокситизированных глин Северо-Онежского месторождения.....	4	15
Турчин М. Ю., Ерошин М. А., Мануйлова Е. В. Эффективная стратегия использования минерально-сырьевой базы Группы «Магнезит».....	4	15
Турчин М. Ю., Ерошин М. А., Мануйлова Е. В., Семенов А. А. Группа «Магнезит» наращивает производственные мощности по выпуску плавящего периклаза.....	4	16
Эйхельберг С. В., Филиппов С. Е., Шадеркин И. В. Комплексный анализ феррохромового шлака и способы его использования в промышленности.....	4	16
<i>Производство огнеупоров</i>		
Волкова Е. А. Идентификация технологического состояния системы экскаватор–самосвал–карьер.....	4	17
Головин Ю. И., Шуклинов А. В., Фарбер Б. Я., Лейтзел Т., Александер Р., Махоски Дж., Дьячек Т. А. Разработки компании Zircsoa Inc. в области циркониевых огнеупоров.....	4	18
Дацко И. А., Данилова Ю. В., Ерошин М. А. Применение вторичного огнеупорного сырья в шамотном бетоне.....	4	18
Дацко И. А., Данилова Ю. В., Ерошин М. А., Мухаммадиев Н. Е., Фахрутдинова М. Р. Бетонные хромосодержащие смеси MAGCAST ACR-852 и MAGCAST ACR-858.....	4	19
Дацко И. А., Данилова Ю. В., Ерошин М. А., Мухаммадиев Н. Е., Фахрутдинова М. Р. Усовершенствование бетона Magcast AM 90/7.....	4	19
Кормина И. В., Кедин Н. А. Использование полимерного связующего в агломерации.....	4	19
Краснянский М. В., Егоров И. В., Попов А. Ю. Комплексные решения для монолитной футеровки сталеразливочных ковшей.....	4	20
Остапенко И. А., Логвинков С. М., Скородумова О. Б. Особенности применения минералов группы силлиманита в неформованных огнеупорах ПАО «Дружковский огнеупорный завод».....	4	21
Тимохова М. И. Способ квазистатического прессования керамических и огнеупорных изделий.....	4	21
Турчин М. Ю., Ерошин М. А., Лаптев А. П., Пицик О. Н., Беспалова И. Г. Периклазовые огнеупоры для арматурного слоя футеровки с улучшенными теплофизическими свойствами.....	4	22
Турчин М. Ю., Ерошин М. А., Мануйлова Е. В., Могильникова Е. С. Улучшение эксплуатационных характеристик периклазоизвестковых масс для набивки подины и ремонта откосов электропечей.....	4	22
Турчин М. Ю., Ерошин М. А., Пицик О. Н., Найман Д. А. Периклазовый огнеупор с высокой устойчивостью к термическому воздействию в условиях переменного состава рабочей среды.....	4	23
Турчин М. Ю., Ерошин М. А., Поспелова Е. И. Массы Группы «Магнезит» для рабочего слоя футеровки промежуточных ковшей торкретированием.....	4	24
Турчин М. Ю., Ерошин М. А., Поспелова Е. И., Валеева Л. А. Массы Группы «Магнезит» для горячего ремонта футеровки металлургических агрегатов.....	4	24
Турчин М. Ю., Устинов В. А., Пицик О. Н., Киселева Е. А. Освоение производства периклазогерцинитовых огнеупоров на Саткинской производственной площадке Группы «Магнезит».....	4	24
Ярушина Т. В., Ерошин М. А., Турчин М. Ю., Лаптев А. П. Модифицированный периклазоуглеродистый огнеупор с повышенной устойчивостью к трещинообразованию.....	4	25
Ярушина Т. В., Платонов А. А., Мигашкин А. О., Ерошин М. А. Новые шпинелеобразующие углеродсодержащие огнеупоры ПАО «Комбинат «Магнезит» для футеровки сталеразливочных ковшей.....	4	26
<i>Оборудование для современных процессов производства огнеупоров</i>		
Давыдов С. Я., Валиев Н. Г., Таугер В. М., Казаков Ю. М., Волков Е. Б. Пневмотранспорт с использованием кинетической энергии контейнеров.....	4	26

Фамилии авторов и названия статей	Номер журнала	Стр.
Давыдов С. Я., Сёмин А. Н., Иванова Н. С. Использование укрывных устройств в стройиндустрии.....	4	27
Макаров В. Н., Давыдов С. Я., Макаров Н. В., Сазонов Д. В. Вихревая аэрация — технология повышения качества многокомпонентного сырья.....	4	28
<i>Научные исследования и разработки</i>		
Абызов В. А., Посаднова Н. Е. Фосфатный жаростойкий клей и ячеистый бетон на основе алюмосиликатных промышленных отходов.....	4	29
Абызов В. А., Речкалов Д. А., Черногорлов С. Н. Огнеупорные глиноземистые цементы на основе шлаков алюминиотермического производства ферросплавов.....	4	30
Бардин Н. Г., Бубненко И. А., Кошелев Ю. И., Кузнецов А. В., Швецов А. А., Макаров Н. А. Покрытие системы HfB ₂ -SiC на углерод-углеродном композиционном материале.....	4	30
Бардин Н. Г., Бубненко И. А., Кошелев Ю. И., Швецов А. А., Макаров Н. А. Формирование SiC-покрытия на УУКМ методом парофазного силицирования.....	4	31
Белогурова О. А., Саварина М. А., Шарай Т. В. Огнеупорный бетон из форстеритового концентрата Ковдорского ГОКа.....	4	32
Беляков А. В., Церман С. И. Торцевой алмазный инструмент на базе «умных» сегментов для обработки хрупких материалов.....	4	33
Бесиса Д. Х. А., Эвайс Э. М. М., Шалаби Э. А. М., Усенко А., Ахмед Я. М. Э., Кузнецов Д. В. Карбидно-нитридные керамические композиты для получения термоэлектрической энергии.....	4	33
Боровик С. И., Солдатов А. И. Модифицирование зерен плавленого периклаза каменноугольными связующими.....	4	34
Вареникова Т. А., Дороганов В. А., Мишин Д. А., Дороганов Е. А., Шарыгин А. В. Огнеупорные материалы на основе алюмотермических шлаков.....	4	35
Головин Ю. И., Жигачев А. О., Умрихин А. В., Родаев В. В. Циркониевая керамика инженерного назначения на основе отечественного бадделейта.....	4	36
Гревцев Н. В., Давыдов С. Я., Тяботов И. А., Олейникова Л. Н. Механизм структурообразования полидисперсных органоминеральных систем при получении поризованной керамики.....	4	36
Гудовских П., Вормейер Кр., Оврей Ж.-М., Цеттерстром К. Влияние состава и свойств огнеупорных бетонов на процесс их сушки.....	4	38
Демидович В. Б., Перевалов Ю. Ю., Абдулхаков И. Ю., Баранкова И. И. Особенности использования футеровки в установках для индукционной закалки крупногабаритных валков прокатных станков.....	4	38
Демин Е. Н., Речкалов А. А. Пенокерамическое покрытие для защиты керамоволокнистой футеровки... ..	4	39
Дружинина М. Э., Лучникова Г. Г., Суворов Д. С., Хайдаров Б. Б., Кузнецов Д. В. Исследование вяжущих на основе доменных гранулированных шлаков с добавками цементного клинкера.....	4	40
Зданявичус П., Антонович В., Борис Р., Стонис Р., Шукис Р., Витек Е. Исследование модифицированного жаростойкого бетона в зависимости от сорта шамотного заполнителя.....	4	40
Зубашенко Р. В. Кинетика спекания керамоволокнистых изделий муллитокорундового состава.. ..	4	40
Зубашенко Р. В., Кузин В. И. Структурный фактор теплопроводности волокнисто-армированных композиционных материалов муллитокорундового состава с керамической матрицей.....	4	41
Зубашенко Р. В., Павлюшин М. А. Оптимизация состава алюмосиликатных конструкционно-теплоизоляционных изделий, армированных муллитокремнеземистым волокном.....	4	41
Иванов К. С. Технология синтеза пеностеклокерамики из опал-кристобалитовых пород.....	4	41
Калиш Д., Куглин К., Синельников В. О., Грабовы М. Эффективность удаления включений Al ₂ O ₃ из стали в результате столкновения и агломерации в керамических фильтрах.....	4	42
Кашцев И. Д., Земляной К. Г., Хафизова А. Р. Изучение возможности получения низкоцементных магнезиальных бетонов.....	4	43
Козлов В. В. Оптимизация шлакового режима и стабилизация шлаков внепечной обработки стали для повышения ресурса футеровки.....	4	43
Кушнерев И. В., Оржих М. Б., Либанов Б. Б., Коротеев С. А., Платонов А. А., Плюхин В. В. Стабилизация шлаков внепечной обработки стали от силикатного распада.....	4	44
Кущенко К. И., Крахмаль Ю. А., Мишнева Ю. Е. Совершенствование технологии высокоогнеупорной особоплотной корундовой керамики.....	4	44
Лофти А., Поздняков А. В., Золоторевский В. С., Шалаби Э. А. М. Микроструктура и разрушение при ползучести композитов на основе сплава Cu-0,8Mn с добавками Al и V ₂ C.....	4	45
Лучникова Г. Г., Дружинина М. Э., Суворов Д. С., Хайдаров Б. Б., Кузнецов Д. В. Исследование свойств золо-шлаковых минеральных вяжущих, полученных с использованием вихревой электромагнитной гомогенизации.....	4	45
Мартыненко В. В., Примаченко В. В., Бабкина Л. А., Хончик И. В., Никулина Л. Н. Набивная муллитокорундовая масса повышенной термостойкости с добавкой корунддиоксидцирконийсиликатного материала.....	4	46
Мартыненко В. В., Примаченко В. В., Бабкина Л. А., Хончик И. В., Никулина Л. Н. Низкоцементная бетонная смесь основного состава.....	4	46
Мартыненко В. В., Примаченко В. В., Шулик И. Г., Гальченко Т. Г., Процак Е. Б. Совершенствование технологии изделий из диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, для установок выращивания монокристаллов.....	4	46
Павлова И. А., Земляной К. Г., Валиева Л. Б. Разработка масс для реконструкции футеровки МГД-перемешивателя.....	4	47
Павловец А. Ю., Кашцев И. Д., Павлова И. А., Земляной К. Г., Климарев В. А. Экономическая и энергетическая эффективность применения низкотемпературной совместно обжигаемой керамики (LTCC) в области приборостроения.....	4	48

Фамилии авторов и названия статей	Номер журнала	Стр.
Перепелицын В. А., Дунаева М. Н. Щелочеустойчивость огнеупорных бетонов.....	4	48
Перепелицын В. А., Яговцев А. В. Термодинамические и кристаллохимические основы совершенствования огнеупоров.....	4	49
Пундиене И., Пранцкевичене И., Клигис М., Гирскас Г. Влияние добавки ценосфер на свойства жаростойкого легковесного бетона.....	4	50
Сайтов А. В., Бажин В. Ю. Защита углеграфитовой футеровки от внедрения натрия после предварительной обработки поверхности литием.....	4	51
Семченко Г. Д., Шабанова Г. Н., Бражник Д. А., Старолат Е. Е., Рожко И. Н., Руденко Л. В. Использование элементоорганического соединения для модифицирования фенолформальдегидной смолы в периклазоуглеродистых огнеупорах.....	4	52
Синельников В. О., Калиш Д. Экспериментальное определение химического состава шлака и футеровки кислородного конвертера.....	4	52
Соков В. Н. Создание теплоизоляционных ячеистых огнеупоров при комплексном воздействии на пеномассу электрогидротеплосиловым полем.....	4	53
Соколов В. А., Гаспарян М. Д., Ремизов М. Б., Козлов П. В. Выбор огнеупорных материалов для электрических печей остекловывания радиоактивных отходов.....	4	53
Столин А. М., Бажин П. М. Новые возможности получения огнеупорных плит и слоистых композитов методами СВС.....	4	54
Суворов С. А., Козлов В. В., Арбузова Н. В. Потенциальные ресурсы продления эксплуатации конструкций из огнеупоров.....	4	55
Суворов С. А., Козлов В. В., Арбузова Н. В. Фазовый состав и регулятивное формирование свойств карбонированных шпинельнокорундовых огнеупоров.....	4	56
Фёдоров С. Н., Бажин В. Ю., Васильев В. В., Куртенков Р. В. Фор-опыт по стабилизации анатаза TiO ₂ Сионом, полученным из TiCl ₄	4	57
Чепчуров М. С., Евтушенко Е. И., Горбунова Н. М., Дороганов В. А., Дороганова О. В., Локтионов В. А. Аддитивная печать с применением каолиновых глин.....	4	58
Шалаби Э. А. М., Чурюмов А. Ю. Термический анализ композитов A359/SiC, применяемых в автомобильной промышленности.....	4	58
Шатохин И. М., Манашева Э. М., Зиатдинов М. Х., Манашев И. Р. Роль нитрида ферросилиция в повышении стойкости леточных масс.....	4	59
Шаяхметов У. Ш., Шаяхметов А. У., Хамидуллин А. Р., Куланбаева З. М., Ахметшина Г. Г. Спекание и структура малоусадочной композиционной керамики на основе ZrO ₂	4	59
Ягофаров В. Ю., Назаренко А. А., Филатенков А. Э., Рева В. П. Механохимический синтез карбида гафния с участием различных углеродных компонентов.....	4	60
Ярушина Т. В., Платонов А. А., Аксельрод Л. М., Хайдаров Б. Б., Суворов Д. С., Кузнецов Д. В. Влияние ГМУНТ на свойства огнеупоров состава MgO–C с ультранизким содержанием углерода: огнеупоры нового поколения.....	4	60
<i>Огнеупоры в тепловых агрегатах</i>		
Амелин А. В., Календа А. В., Ермохина Т. Ю. Перспективные направления повышения стойкости сталеразливочных ковшей ККЦ № 2 ЕВРАЗ ЗСМК.....	4	61
Амелин А. В., Календа А. В., Ермохина Т. Ю., Вебстер Э., Гончаров А. А. Комплексный подход по увеличению стойкости футеровки сталеразливочных ковшей в ЕВРАЗ ЗСМК с применением материалов компании Pa-Na-Ge.....	4	61
Брехачев Ю. С. Продление срока службы подины кольцевых печей ТПЦ от двух лет до трех.....	4	62
Вдовин К. Н., Точилкин Василий В., Умнов В. И., Шахов С. И. Огнеупорные изделия подсистемы защитная труба – промежуточный ковш МНЛЗ.....	4	63
Вдовин К. Н., Точилкин Виктор В., Умнов В. И., Шахов С. И. Разливка металла и разработка огнеупорных изделий для разливочного отверстия промежуточного ковша МНЛЗ.....	4	63
Вдовин К. Н., Ушаков С. Н., Мельничук Е. А., Точилкин Василий В. Конструкции огнеупорных изделий разливочной камеры промежуточного ковша МНЛЗ.....	4	64
Галенко И., Гартен В., Аксельрод Л. Монолитная футеровка сталеразливочных ковшей. Особенности эксплуатации.....	4	64
Головин Ю. И., Шуклинов А. В., Фарбер Б. Я., Лейтзел Т., Александер Р., Махоски Дж., Тейлор Р., Дьячек Т. А. Партнерство компаний Zircoa Inc. и Dyson Technical Ceramic в производстве огнеупоров на основе диоксида циркония (МИСiC-2018).....	4	64
Гурский А. В., Мазов М. М., Кондрукевич А. А., Каракай С. Н., Съёмщиков Н. С. Комплексная футеровка главного желоба доменной печи.....	4	65
Иванова О. Б., Ушакова Н. В., Данилова О. Ю., Данилов Д. В. Комплексная поставка карбидкремниевых огнеупоров Волжского абразивного завода.....	4	66
Коржавин А. Ю., Витовский А. В., Мусевич В. А., Хайченко М. В. Опыт применения огнеупоров АО «БКО» на АО «ОЭМК».....	4	66
Корстелёв А. А., Съёмщиков Н. С., Семин А. Е., Котельников Г. И. Повышение стойкости футеровки ДСП при использовании ГБЖ в завалке.....	4	67
Косолапов А. А., Максимов М. В., Лингард К., Кимо П. Опыт эксплуатации плотной вермикулитовой теплоизоляции производства компании «Скамол» в сталеразливочном ковше.....	4	68
Лубяной Д. А., Мамедов Р. О., Люшуков В. А. Поведение кислой футеровки печи в дуговых и индукционных печах при плавке с термовременной обработкой.....	4	68
Немсадзе Г. Г., Джоджуа Р. А., Смирнов А. Н., Шарандин К. Н., Рябый Д. В. Универсальные фильтрующие системы как эффективный способ повышения качества металлопродукции.....	4	69

Фамилии авторов и названия статей	Номер журнала	Стр.
Словиковский В. В., Гуляева А. В., Комаровский В. А., Золотухин В. В., Шемелин В. А. Футеровка элементов кладки, подверженная повышенному эрозионному износу.....	4	70
Словиковский В. В., Гуляева А. В., Комаровский В. А., Шемелин В. А. Влияние режимов разогрева футеровок тепловых агрегатов на стойкость огнеупорной кладки.....	4	70
Точилкин Виктор В., Чиченева О. Н., Умнов В. И., Точилкин Василий В. Разработка стенда для подготовки комплекта огнеупорных изделий промежуточного ковша.....	4	71
Турчин М. Ю., Сухарев С. В., Заболотский А. В., Шестаков А. В., Бердышев А. А., Скрипник А. В. Разработка и внедрение инновационного металлоприемника для промежуточных ковшей слябовых МНЛЗ.....	4	72
Фехнер Р., Бросс Р., Крутиков Д. В., Гончаров А. А. Технология применения сухих термореактивных смесей для футеровки промежуточного ковша.....	4	72
Ярушина Т. В., Платонов А. А., Мигашкин А. О., Аношкин И. В., Бессольников А. А., Ерошин М. А. Механизм коррозии периклазохромитовых прямосвязанных огнеупоров во всасывающем патрубке RH-вакууматора.....	4	73
190 лет СПбГТИ		
Поздравление ректора СПбГТИ (ТУ) А. П. Шевчика	10	3
Козлов В. В., Шевчик А. П., Суворов С. А., Арбузова Н. В., Кузнецов Д. В. Моделирование фазового состава огнеупорных и шлаковых систем, оптимизация шлакового режима и стабилизация шлаков внепечной обработки стали.....	10	4
Овсиенко А. И., Румянцев В. И., Орданьян С. С. Керамика на основе реакционно-спеченного карбида бора..	10	9
Несмелов Д. Д., Шабалкин И. Д., Лысенков А. С., Орданьян С. С. Физико-механические свойства горячепрессованных материалов в системе ZrB ₂ -TaC-SiC.....	10	16
Перевислов С. Н., Томкович М. В., Лысенков А. С. Жидкофазное спекание карбида кремния с разными активирующими добавками.....	10	24
Несмелов Д. Д., Лысенков А. С., Данилович Д. П., Коцарь Т. В., Орданьян С. С. Совместный синтез гетерофазных порошков в системе CaB ₆ -TiB ₂	10	31
Перевислов С. Н., Томкович М. В., Лысенков А. С., Фролова М. Г. Методы получения и свойства армированных конструкционных материалов.....	10	37
Воронков М. Е., Брыков А. С., Некрасова О. К., Павлов С. С. Влияние пирокатехина на свойства бесцементных огнеупорных бетонных смесей на основе кремнеземсодержащих коллоидных связующих.....	10	49
ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ		
Аксельрод Л. М., Ярушина Т. В., Платонов А. А., Мигашкин А. О., Аношкин И. В., Бессольников А. А., Ерошин М. А. Механизм коррозии периклазохромитовых прямосвязанных огнеупоров во всасывающем патрубке RH-вакууматора.....	4	78
Вдовин К. Н., Точилкин Василий В., Филатова О. А., Умнов В. И., Точилкин Виктор В. Синтез процесса разливки металла и конструкций огнеупорного оборудования системы сталеразливочный ковш – промежуточный ковш сортовой МНЛЗ.....	8	9
Вдовин К. Н., Точилкин Василий В., Филатова О. А., Точилкин Виктор В. Совершенствование процесса разливки металла и конструкции огнеупорного оборудования системы промежуточный ковш – открытая струя – кристаллизатор сортовой МНЛЗ.....	6	3
Дзюзер В. Я. Служба огнеупоров в варочном бассейне высокопроизводительной стекловаренной печи.....	8	3
Иванов А. Г., Баган М. А., Балтачев Д. Н., Черепанов Д. Е., Лопатин В. А., Сайгашкин И. О. Использование периклазоуглеродистой футеровки в дуговых плавильных печах постоянного тока при переработке вторичного сырья.....	7	5
Коростелёв А. А., Стёмщиков Н. С., Семин А. Е., Котельников Г. И., Мурзин И. С., Емельянов В. В., Колоколов Е. А., Белоножко С. С. Повышение стойкости футеровки ДСП при использовании ГБЖ в завалке Можжерин А. В., Саулюк А. В., Маргишвили А. П., Гершкович С. И., Иксанова А. Н., Коржавин А. Ю., Витовский А. В., Мусевич В. А., Хайченко М. В. Опыт применения огнеупоров АО БКО на АО ОЭМК.....	3	3
Подгородецкий Г. С., Аксельрод Л. М., Агапов Е. А., Ерохов Т. В., Горбунов В. Б., Санкин К. А. Стойкость огнеупоров в системе Al ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃ в условиях жидкофазного восстановления железосодержащих техногенных отходов.....	8	3
Пузырёв Ю. А., Райко В. А., Абакумов В. Н., Фокин И. В., Вислогузова Э. А., Сушников Д. В., Котляров А. А., Кимбар С. А. Конструкция стыка огнеупорной футеровки конвертера с отъемным днищем.....	5	3
Ремизов М. Б., Козлов П. В., Казадаев А. А., Медведев В. П., Малинкович В. Л. Коррозионные испытания бадделеитокорундовых и хромоксидных материалов в расплавах алюмофосфатных стекол.....	4	75
Серов Г. В., Комиссаров А. А., Тихонов С. М., Сидорова Е. П., Кушнерев И. В., Мишнев П. А., Кузнецов Д. В. Влияние раскисления на состав неметаллических включений низколегированной стали.....	1	3
Словиковский В. В., Гуляева А. В. Исследование пространственных геометрических форм оптимальных размеров, конструкций огнеупорных изделий, увеличивающих срок службы агрегатов.....	12	3
Точилкин Виктор В., Филатова О. А., Умнов В. И., Точилкин Василий В. Анализ процесса разливки металла и конструкции огнеупорного оборудования системы промежуточный ковш – погружаемый стакан – кристаллизатор сортовой МНЛЗ.....	2	7
Ханна А., Цеттль К.-М. Современный процесс выплавки стали в электродуговых печах и усовершенствование концепций их футеровки.....	2	3
Шустров Н. Н., Пузач В. Г., Безенков С. А. Опыт применения хромоксидных материалов в электрических стекловаренных печах.....	11	5
	10	54
СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ		
Бугаенко В. А., Кадырова З. Р., Эминов А. А. Магнезиальное огнеупорное сырье и перспективы его использования	5	10
Гладких И. В., Титов А. В. Оценка качества техногенного сырья для футеровки тепловых агрегатов литейно-металлургического производства.....	3	11

Фамилии авторов и названия статей	Номер журнала	Стр.
Давыдов С. Я., Апакашев Р. А., Валиев Н. Г., Михалицин А. А., Михалицина О. В., Корюков В. Н. Использование вторичного материала кварцевого производства для термозащитного покрытия.....	4	89
Завёрткин А. С., Садовничий Р. В. Применение шунгитовых пород в огнеупорных материалах в качестве связующего.....	2	13
Завёрткин А. С., Щипцов В. В. Состояние и перспективы применения кианита в огнеупорных и высокопрочных материалах.....	7	7
Земляной К. Г., Кормина И. В., Павлова И. А. Сравнительные характеристики микрокремнезема различных производителей.....	1	8
Подболотов К. Б., Волочко А. Т., Хорт Н. А., Гусаров С. В. Огнеупорные материалы на основе вторичных ресурсов и фосфатных соединений.....	12	9
Шаяхметов У. Ш., Шаяхметов А. У., Захаров А. В., Хамидуллин А. Р., Газизова А. Т. Огнеупорные композиции на основе пиррофиллитового сырья.....	6	8
ПРОИЗВОДСТВО И ОБОРУДОВАНИЕ		
Амдур А. М., Апакашев Р. А., Давыдов С. Я., Валиев Н. Г. Извлечение сопутствующего драгоценного металла из труднообогатимого рудного сырья стройиндустрии.....	8	20
Давыдов С. Я., Валиев Н. Г., Таугер В. М., Казаков Ю. М., Волков Е. Б. Трубопроводный пневмотранспорт с использованием кинетической энергии контейнеров.....	6	14
Давыдов С. Я., Сёмин А. Н. Создание термических режимов при использовании строительных укрывных устройств.....	12	14
Давыдов С. Я., Таугер В. М., Сёмин А. Н., Долгих А. Ю., Корюков В. Н. Модернизация трубчатого ленточного конвейера.....	2	17
Ильин Г. И. Использование вторичных материалов в производстве огнеупоров.....	7	13
Макаров В. Н., Давыдов С. Я., Таугер В. М., Макаров Н. В. Повышение эффективности крутонаклонного ленточного конвейера для перемещения сыпучих материалов.....	9	10
Немсадзе Г. Г., Джоджуа Р. А., Смирнов А. Н., Шарандин К. Н., Рябый Д. В. Новые виды огнеупорной продукции производства компании ООО «ГИР-ИНЖИНИРИНГ».....	11	15
Тимохова М. И. Способ квазиизостатического прессования керамических и огнеупорных изделий.....	11	18
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.....	5	13
Худяков А. Ю., Ващенко С. В., Баюл К. В., Семенов Ю. С. Брикетирование каолинового сырья для производства кускового шамота.....	8	14
Шлегель И. Ф., Шаевич Г. Я., Макаров С. Г., Либерова Г. Г., Туров М. Г., Челышев В. В. Испытания резательного автомата на Сухоложском огнеупорном заводе.....	3	15
Шлегель И. Ф., Шаевич Г. Я., Шульга С. С., Клочков А. В. Дозирование сыпучих материалов.....	1	18
ТЕПЛОТЕХНИКА		
Дзюзер В. Я. Универсальная структура теплоизоляции варочного бассейна стекловаренной печи.....	1	21
НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ		
Амареану М., Мелита Л. Нетрадиционные глиноземистые связи: связь между составом и свойствами.....	6	34
Апалькова Г. Д. Влияние нанодисперсных железоокисных добавок на формирование плотности углеродных огнеупоров.....	11	50
Апалькова Г. Д. Разрушение графитированных электродов в условиях термического удара.....	3	57
Аунг Хтут Тху, Захаров А. И. Получение неорганической связи для холоднотвердеющих смесей.....	6	41
Аунг Чжо Мое, Лукин Е. С., Попова Н. А. Влияние содержания добавки в системе Al_2O_3 - MgO - MnO и температуры обжига на спекание композиционной керамики на основе электроплавленного корунда.....	7	20
Бабаханова З. А., Арипова М. Х. Высокоогнеупорные алюмопериклазоуглеродистые керамические материалы на шпинельной связке.....	9	23
Балинова Ю. А., Бучилин Н. В., Бабашов В. Г. Сравнительный анализ свойств волокнистых композиционных материалов составов ZrO_2 - SiO_2 и ZrO_2 - Al_2O_3 - SiO_2	4	136
Бажин В. Ю., Сайтов А. В. Улучшение физических и эксплуатационных характеристик углеграфитовой футеровки с литиевыми добавками.....	1	49
Бажин П. М., Столин А. М., Михеев М. В., Ковалев И. Д. Синтез порошкового материала на основе MoS_2 в условиях воздействия давления со сдвигом.....	10	65
Беляев Г. Е., Власкин М. С., Григоренко А. В., Жук А. З., Липатова И. А., Школьников Е. И. Повышение химической чистоты электрокорунда путем высокотемпературного прокаливания.....	12	37
Беляков А. В., Зо Е Мо У, Попова Н. А., Йе Аунг Мин. Проницаемая керамика с наполнителем из трехфракционного электроплавленного корунда и связкой из фарфора.....	8	24
Богданов С. П., Сычев М. М., Лебедев Л. А. Изменение структуры 3D-керамики на основе Al_2O_3 в процессе спекания.....	9	35
Боровик С. И., Солдатов А. И. Модифицирование поверхности зерен плавленного периклаза каменноугольной смолой.....	1	28
Вареникова Т. А., Гокова Е. Н., Дороганов В. А., Дороганов Е. А., Евтушенко Е. И. Высокоглиноземистые теплоизоляционные материалы на основе гидравлического вяжущего.....	3	34
Варфоломеев М. С., Щербакова Г. И. Разработка огнеупорных композиций для изготовления высокотермостойких керамических изделий в литейном производстве.....	6	18
Вдовин К. Н., Пивоварова К. Г., Понамарева Т. Б., Феоктистов Н. А. Анализ метакаолина на содержание химически связанной воды.....	12	44

Фамилии авторов и названия статей	Номер журнала	Стр.
Ворожбян Р. М., Шабанова Г. Н., Корогодская А. Н. Жаростойкие бетоны на основе глиноземистого цемента из некондиционного сырья.....	9	47
Галахов А. В., Зеленский В. А. Спекание порошков оксинитрида алюминия, полученных СВС-методом в азотсодержащем геле.....	1	26
Гилёв В. Г., Каченюк М. Н. Фазообразование при синтезе Ti ₂ AlN плазменно-искровым спеканием в системе Ti/AlN..	12	49
Гороховский А. В., Мещеряков Д. В., Бурмистров И. Н., Севрюгин А. В. Теплоотражающие керамические материалы на основе системы полититанат калия–кремнезем.....	12	54
Гуламова Д. Д., Бахронов Х. Н., Бобокулов С. Х., Турдиев Ж. Ш. Керамика на основе титаната алюминия, синтезированного солнечной энергией.....	4	111
Дякин П. В., Пивинский Ю. Е., Колобов А. Ю. Исследования в области композиционных ВКВС и огнеупорных материалов на их основе в системе Al ₂ O ₃ –SiO ₂ –SiC. Часть 3.....	9	14
Заболотский А. В., Аксельрод Л. М., Марченко Д. А. Моделирование процесса перемещения влаги в огнеупорном бетоне при сушке с помощью перколяционных структур.....	8	28
Закоржевский В. В., Ковалев И. Д., Дубровский А. Я. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез азотсодержащего материала на основе нитридов алюминия и ванадия для получения лигатур титановых сплавов.....	8	49
Зданычус П., Антонович В., Борис Р., Стонис Р., Шукис Р., Витек Е. Исследование модифицированного жаростойкого бетона в зависимости от сорта шамотного заполнителя.....	12	17
Зубащенко Р. В. Термостойкость высокоглиноземистых волокнисто-армированных теплоизоляционных изделий на основе стекловолокон систем Al ₂ O ₃ –SiO ₂ и Al ₂ O ₃ –SiO ₂ –ZrO ₂	10	62
Зубащенко Р. В. Формирование структуры волокнисто-армированного композиционного материала с керамической алюмосиликатной матрицей.....	2	53
Иванов Д. А., Ситников А. И., Вальяно Г. Е., Бородина Т. И., Шляпин С. Д. Получение пористой керамики на основе Al ₂ O ₃ в результате зонального уплотнения при спекании порошковых заготовок из высокодисперсных продуктов сгорания алюминиевого порошка ПАП-2.....	9	28
Иванов Д. А., Ситников А. И., Вальяно Г. Е., Шляпин С. Д. Изучение процесса формирования мелкокристаллического алюмооксидного покрытия на поверхности алюминиевой порошковой заготовки в результате ее фильтрационного горения.....	1	43
Иванов К. С. Методы активации шихты при получении пеностеклокерамики.....	4	107
Иванов Ю. Ф., Хасанов О. Л., Петюкевич М. С., Полисадова В. В., Бикбаева З. Г., Тересов А. Д., Калашников М. П., Толкачев О. С., Кузичкин Е. Е. Эволюция структурно-фазовых состояний в поверхностном слое керамики из карбида кремния при электронно-пучковой обработке.....	6	24
Исагулов А. З., Куликов В. Ю., Квон С. С., Достаева А. М., Щербакова Е. П. Влияние структуры огнеупорных изделий на их эксплуатационные свойства.....	11	46
Канапинов М. С., Маецкий А. В., Ситников А. А., Тубалов Н. П., Ковалёв В. В. Пористые проницаемые металлокерамические материалы на основе оксидов железа с добавками помола руд полиметаллов.....	7	58
Каченюк М. Н., Гилёв В. Г., Сметкин А. А. Влияние механоактивации на смеси для синтеза карбосилицида титана.....	5	34
Кашеев И. Д., Земляной К. Г., Воскрещова Е. А. Исследование процессов спекания синтетического оксида магния.....	4	92
Кашеев И. Д., Земляной К. Г., Павлова И. А. Спекание керамических материалов на основе бокситизированных глин Северо-Онежского месторождения. Часть 1. Влияние зернового состава шихты....	7	24
Кашеев И. Д., Земляной К. Г., Павлова И. А. Спекание керамических материалов на основе бокситизированных глин Северо-Онежского месторождения. Часть 2. Влияние спекающих добавок.....	11	23
Кашеев И. Д., Земляной К. Г., Хафизова А. Р., Кузнецов Д. В. Изучение возможности получения низкоцементных магнезиальных бетонов.....	10	58
Кийко В. С., Павлов А. В., Быков В. А. Получение и теплофизические свойства BeO-керамики с добавками нанокристаллического диоксида титана.....	11	57
Клюшников А. М., Селиванов Е. Н., Пикулин К. В., Беляев В. В., Лебедь А. Б., Удоева Л. Ю. Дефекструкция периклазохромитовых огнеупоров под воздействием пылегазовой среды в ходе переработки сульфидного медного сырья.....	12	31
Коварская Е. З., Красавина М. А., Краснов А. В., Пугачев С. И., Шадрин М. С. Неразрушающий контроль физико-механических свойств оксидно-цинковых варисторов, поставляемых различными изготовителями.....	1	60
Колесникова А. М., Аникин В. Н., Ерёмин С. А., Балгин Ж. Б. Исследование процесса пропитки приповерхностного слоя в процессе жидкофазной пропитки УУКМ.....	2	58
Кривобородов Ю. Р., Самченко С. В., Кузнецова Т. В. Структурные изменения в огнеупорных бетонах на основе алюминатов кальция.....	3	45
Кузин В. В., Григорьев С. Н., Волосова М. А. Проектирование концевых керамических фрез для инновационных технологических процессов с учетом их напряженно-деформированного состояния. Выбор керамики. Часть 1.....	10	68
Кузин В. В., Григорьев С. Н., Волосова М. А. Рациональное расположение заготовок из оксидной керамики при струйно-абразивной обработке.....	12	58
Кузин В. В., Григорьев С. Н., Волосова М. А. Система эксплуатации керамического инструмента при наружном выглаживании цилиндрических заготовок.....	2	63
Кузин В. В., Григорьев С. Н., Фёдоров С. Ю. Выбор керамических инструментов на стадии технологической подготовки производства с учетом их эксплуатационных характеристик.....	9	65
Кузин В. В., Григорьев С. Н., Фёдоров С. Ю. Оценка надежности керамических инструментов при ограниченном объеме испытаний на основе установленных критериев износа.....	7	66

Фамилии авторов и названия статей	Номер журнала	Стр.
Кузин В. В., Григорьев С. Н., Федоров С. Ю., Волосова М. А., Солис Пинарготе Н. В. Искровое плазменное спекание заготовок Al ₂ O ₃ -керамики для мелкоразмерных концевых фрез.....	11	65
Кузин В. В., Григорьев С. Н., Федоров М. Ю., Остриков Е. А. Физико-технологические аспекты импульсной лазерной прорезки полостей в керамике. Общая характеристика процесса.....	3	64
Кузин В. В., Григорьев С. Н., Фёдоров М. Ю., Остриков Е. А. Физико-технологические аспекты прецизионной лазерной обработки керамических материалов. Влияние режима обработки.....	5	66
Кузин В. В., Фёдоров М. Ю., Волосова М. А. Назначение режима струйно-абразивной обработки деталей из Si ₃ N ₄ -керамики с учетом напряженного состояния разных фаз поверхностного слоя.....	8	55
Кузин В. В., Фёдоров М. Ю., Мельник Ю. А. Влияние рельефа поверхности на напряженно-деформированное состояние основных структурных элементов Si ₃ N ₄ -керамики при установившемся теплообмене.....	6	50
Кузин В. В., Фёдоров С. Ю., Реутов В. Л., Кошечев В. В. Эксплуатационные повреждения пяты упорного керамического подшипника в узле гидрозакриты установки электроцентробежных насосов.....	1	63
Кукарцев В. А., Кукарцев В. В., Кукарцев А. В. Влияние температурной обработки кварцита на стойкость футеровки индукционных тигельных печей промышленной частоты.....	5	28
Кукарцев В. А., Кукарцев В. В., Кукарцев А. В. Влияние температурных режимов плавки на изменения межплоскостных расстояний в кварците.....	11	34
Кульметьева В. Б., Порозова С. Е., Гилев В. Г., Вохмянин Д. С. Стабилизация ZrO ₂ концентратом редкоземельных элементов (La, Nd, Pr, Ce).....	11	39
Кушнерев И. В., Аксельрод Л. М., Платонов А. А. Современные методы моделирования высокотемпературных систем.....	2	33
Ломанова Н. А. Синтез и термические свойства нано- и макрокристаллических керамических материалов на основе V ₁₅ FeTi ₃ O ₁₅	6	29
Марков М. А., Быкова А. Д., Красиков А. В., Фармаковский Б. В., Геращенко Д. А. Формирование износ- и коррозионно-стойких покрытий микродуговым окислением алюминия.....	4	124
Наливайко А. Ю., Лысенко А. П., Пак В. И., Иванов М. А. Оценка пригодности оксида алюминия, полученного электрохимическим окислением, для производства лейкосапфира.....	2	42
Пэньфэй Ван, Худун Ло, Сай Вэй, Чжипэн Се, Цзялинь Сунь. Плотная муллитовая керамика, полученная электроимпульсным плазменным спеканием (SPS), и ее поведение при термоударе.....	1	38
Перевислов С. Н., Беспалов И. А., Томкович М. В. Влияние модифицирования структуры материалов на основе карбида кремния на их динамические свойства.....	7	39
Перевислов С. Н., Щербак П. В., Томкович М. В. Высокоплотная керамика на основе карбида бора... Перевислов С. Н., Щербак П. В., Томкович М. В. Фазовый состав и микроструктура реакционно-связанных материалов на основе карбида бора.....	1	33
Перепелицын В. А., Остряков Л. В., Дунаева М. Н., Колобов А. Ю. Фазовые превращения бетонов системы Al ₂ O ₃ -SiC-C при испытании на шлакоустойчивость.....	4	96
Перепелицын В. А., Остряков Л. В., Дунаева М. Н., Колобов А. Ю. Фазовые превращения бетонов системы Al ₂ O ₃ -SiC-C при испытании на шлакоустойчивость.....	7	29
Пивинский Ю. Е., Дякин П. В. Исследования в области композиционных ВКВС и огнеупорных материалов на их основе в системе Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -SiC. Часть 1.....	3	17
Пивинский Ю. Е., Дякин П. В. Исследования композиционных ВКВС и огнеупорных материалов на их основе в системе Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -SiC. Часть 2.....	5	22
Пивинский Ю. Е., Дякин П. В., Остряков Л. В. Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 14. Состав и некоторые свойства керамобетонов композиционного состава в системе Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -SiC-C.....	2	24
Плетнёв П. М., Погребенков В. М., Верещагин В. И., Тюлькин Д. С. Корундовый огнеупорный материал на глиноземистой связке, стойкий к высокотемпературным деформациям.....	2	47
Прибытков И. А., Терехова А. Ю., Кондрашенко С. И. Импульсно-скоростной способ охлаждения массивных в тепловом отношении тел.....	8	61
Пундиене И., Пранцкевичене И., Кайрите А. Влияние измельченного различными способами SiC-заполнителя на свойства жаростойкого среднецементного бетона.....	3	50
Пундиене И., Пранцкевичене И., Клигис М., Кайрите А., Гирскас Г. Влияние добавки цеосфер на свойства жаростойкого легковесного бетона.....	9	52
Рева В. П., Ягофаров В. Ю., Филатенков А. Э., Назаренко А. А. Механохимический синтез карбида в условиях вибрационной обработки порошков гафния и сажи.....	4	101
Руми М. Х., Ирматова Ш. К., Зуфаров М. А., Файзиев Ш. А., Мансурова Э. П., Уразаева Э. М., Нурматов Ш. Р. Исследование композиций на основе паркентской каолиновой глины.....	11	29
Сайтов А. В., Бажин В. Ю. Особенности применения модифицированных углеграфитовых футеровочных материалов в алюминиевом электролизере.....	5	56
Седмале Г., Грассе Л., Залите И., Жилинска Н., Родригес Я. Микроструктура и свойства композиционной муллит-ZrO ₂ (Y ₂ O ₃)-Si ₃ N ₄ -керамики, спеченной различными методами.....	7	49
Синельников В. О., Калиш Д., Куземко Р. Д. Исследование фазово-минералогических свойств конвертерного шлака при его разбрызгивании с целью повышения стойкости футеровки.....	8	36
Смирнов А. Н., Немсадзе Г. Г., Шарандин К. Н., Тонкушин А. Ф., Рябый Д. В., Лизун А. Ю. Роторная печь для сравнительной оценки эрозионной стойкости огнеупорных изделий тепловых агрегатов.....	4	145
Соков В. Н. Высокопористый гранулированный корундовый наполнитель из глиноземопенополистирольных масс. Часть 5. Влияние дисперсности и влажности формовочных масс на гранулируемость и физико-технические свойства наполнителя.....	1	55
Соков В. Н. Высокопористый гранулированный корундовый наполнитель из глиноземопенополистирольных масс. Часть 6. Оптимизация режима работы тарельчатого гранулятора.....	3	38
Соков В. Н. Высокопористый гранулированный корундовый наполнитель из глиноземопенополистирольных масс. Часть 7. Изучение возможности получения полых корундовых гранул.....	5	53

Фамилии авторов и названия статей	Номер журнала	Стр.
Соков В. Н. Высокопористый гранулированный корундовый наполнитель из глиноземопонополистирольных масс. Часть 8. Рациональные режимы сушки и обжига сырцовых корундовых гранул.....	7	55
Соков В. Н. Высокопористый гранулированный корундовый наполнитель из глиноземопонополистирольных масс. Часть 9. Физико-технические свойства пористых корундовых гранул и засыпок на их основе.....	9	58
Соколов В. А., Гаспарян М. Д. Коррозионная стойкость огнеупоров в расплаве свинцово-ниобиевого стекла.....	4	141
Соколов В. А., Гаспарян М. Д., Ремизов М. Б., Козлов П. В. Выбор огнеупорных материалов для электрических печей остекловывания радиоактивных отходов.....	11	53
Тарасовский В. П., Шляпин А. Д., Омаров А. Ю., Васин А. А., Кормилицин М. Н. Сравнительный анализ показателей подвижности и уплотняемости шлифпорошков F240 разных производителей...	9	61
Тарасовский В. П., Шляпин А. Д., Омаров А. Ю., Васин А. А., Рыбальченко В. В., Сидорцова О. Л. Структура и фазовый состав порошка, полученного из химически диспергированного алюминий-молибденового сплава.....	6	46
Трофимович М. А., Юрков А. Л., Галигузов А. А., Малахо А. П., Октябрьская Л. В., Минчук С. В. Высокотемпературные превращения в волокнисто-полимерных композиционных материалах при абляционных испытаниях.....	8	43
Уваров В. И., Лорян В. Э., Боровинская И. П., Шустов В. С., Федотов А. С., Антонов Д. О., Цодиков М. В. Формирование каталитически активных металлокерамических мембран для гибридного реактора.....	4	133
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.....	5	46
Хмельёв А. В. Получение муллит–TiC–TiN-материалов плазменно-искровым способом с высокой нагрузкой прессования и их свойства.....	5	39
Хмельёв А. В. Получение муллит–сиалон–ZrB ₂ -материалов плазменно-искровым способом и их свойства.....	12	22
Хуан Жунь, Цянь Син, Ли Сяодун, Лю Пэншэн, Чжан Цзиньчжу. Взаимодействие шлака с огнеупором при плавке ильменита: термодинамическое моделирование.....	3	28
Шалаби Э. А. М., Чурюмов А., Абу Эль-Хаирб М., Дауд А. Теплопроводность и износостойкость гибридных композитов A359/(SiC + Si ₃ N ₄), изготовленных литьем под давлением.....	4	116
Шарма П., Дабра В., Шарма С., Хандуя Д., Шарма Н., Шарма Р., Сайни К. Микроструктура и свойства гибридных композитов AA6082/(SiC + графит).....	9	40
Шаяхметов У. Ш., Халиков Р. М., Хамидуллин А. Р., Шаяхметов А. К., Хайдаршин Э. А. Влияние высокотемпературной деформации на структуру алюмофосфатной композиции.....	7	45
ЭКОЛОГИЯ		
Гольцов А. Б., Логачёв К. И., Аверкова О. А., Ткаченко В. А. Исследование пылевоздушного потока вблизи вертикально расположенного вращающегося цилиндрического местного отсоса.....	12	62
Гольцов А. Б., Логачёв К. И., Аверкова О. А., Ткаченко В. А., Ходаков И. В. Исследование распределения скоростей воздушного потока, закрученного вращающимся цилиндром-отсосом.....	6	56
Грицкевич М. С., Логачёв К. И., Аверкова О. А., Ткаченко В. А. Численное исследование пылевоздушного течения вблизи круглого отсоса, экранированного кольцевой закрученной струей. Часть 1. Воздушно-струйные течения.....	8	66
Грицкевич М. С., Логачёв К. И., Аверкова О. А., Ткаченко В. А. Численное исследование пылевоздушного течения вблизи круглого отсоса, экранированного кольцевой закрученной струей. Часть 2. Динамика пылевых частиц.....	10	74
ИНФОРМАЦИЯ И ХРОНИКА		
Гаврик Г. Г. XVI Международная конференция огнеупорщиков и металлургов (19–20 апреля 2018 г.).....	6	61
Перепелицын В. А. О книге Ю. Е. Пивинского «Кварцевая керамика. ВКВС и керамобетоны. История создания и развития технологий».....	5	69
Травицкова А. Н. VIII научно-практическая конференция «Актуальные проблемы огнеупорного производства».....	3	69
Поздравляем юбиляров		
Валерию Викторовичу Кузину — 60 лет.....	8	54
Евгению Степановичу Лукину — 80 лет.....	7	18
К 80-летию Юрия Дмитриевича Сагалевича.....	1	69
К 80-летию Юрия Ефимовича Пивинского.....	2	22
Памяти Виктора Николаевича Коптелова.....	11	69
Статьи, опубликованные в журнале «Новые огнеупоры» за 2018 г.	12	67

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

EUROMAT 2019

[HTTP://EUROMAT2019.FEMS.EU/](http://euromat2019.fems.eu/)
 1–5 сентября 2019 г.
 Стокгольм, Швеция




EUROPEAN CONGRESS AND EXHIBITION ON ADVANCED MATERIALS AND PROCESSES

ABSTRACTS

UDC 666.762.32.043.1.017:621.746.329.017]:620.193

Deoxidizing effect on the low-alloyed steel's non-metallic inclusion's compositions

Serov G. V., Komissarov A. A., Tikhonov S. M., Sidorova E. P., Kushnerev I. V., Mishnev P. A., Kuznetsov D. V. // *New Refractories*. — 2018. — No 12. — P. 3–8.

The investigating results are given in the article for the deoxidizing effect on the non-metallic inclusion compositions tubes steels melted in the vacuum induction furnaces with periclase lining. The oxygen thermodynamic activity was calculated for the lanthanum, cerium, alumina and yttrium melts during four heats. The magnesia spinel inclusion's formation condition was evaluated depending on the deoxidizer's used and on the deoxidizing depth. It was shown how the reduced alumina concentration during the steel ladle treatment governs the non-metal inclusions' compositions and on the possibility of their modification during the commercial tubes steels melting. Ill. 2. Ref. 12. Tab. 8.

Key words: tubes steel, non-metallic inclusions, deoxidizing, oxygen thermodynamic activity, equilibrium constant, periclase lining, modification.

UDC 666.76:54.057

Refractory materials on base of the secondary resources and phosphate compounds

Podbolotov K. B., Volochko A. T., Khort N. A., Gusarov S. V. // *New Refractories*. — 2018. — No 12. — P. 9–13.

The investigating results are given for the refractory materials developed on base of both the secondary resources (chamotte refractory rubble, mullite-containing wastes and alumina molt slag), and the fireclay together with the phosphoric acid. The dependence was defined for the developed materials' physical, chemical and strength properties on the admixtures ratio, aggregate's fraction composition and on the burning temperature. It was determined that the alumina molt slag's and the mullite wastes' admixtures desired contents are 5 % and 15 % respectively. The material produced at the burning temperature up to 1200 °C out of the developed mixture has the density of 1785–1795 kg/m³, the open porosity of 20–23 %, the ultimate compression strength of 40–50 MPa, and the thermal stability of 30–50 thermal cycling (1000 °C–water). Ill. 4. Ref. 20.

Key words: phosphate compounds, secondary resources, alumina molt slag, mullite-containing wastes, thermal stability.

UDC 666.3:662.997]:678.742

The thermal conditions' arrangement when covering facility using in the constructional industry

Davydov S. Ya., Semin A. M. // *New Refractories*. — 2018. — No 12. — P. 14–16.

The drive vertically moving covering mechanism is presented in the article which can be used when manufacturing the ceramic products and the steam chambers for the concrete curing intensification and when restoration of the raw clay building material mining lands. The structural and services' features of the drive covering mechanism are described. The estimated dependencies for the polyethylene film thickness, for its strength and elongation on failure are shown, as well as the film's physical and mechanical properties and the electrical characteristics are given. Ill. 1. Ref. 8. Tab. 1.

Key words: concrete hardening, raw clay materials, drive covering mechanism.

UDC 666.974.2

The investigation of the modified refractory concrete in terms of the clay filler's kind

Zdanyavichus P., Antonovich V., Boris R., Stonis R., Shukis R., Vitek E. // *New Refractories*. — 2018. — No 12. — P. 17–21.

The properties of the conventional refractory concrete modified by means of the microsilica and the antiflocculant additions including the different kinds of the fire clay filler were investigated in the article. It was established that the refractory concrete with the filler Bos145 (about 44 % of Al₂O₃) had the smaller open porosity, and both high density and the ultimate compressive strength comparing to these characteristics which the concretes with the fillers Bos125 and Bos135 had (about 26 and 37 % of Al₂O₃ respectively). Also it was found out that independently of the fire clay filler's kind another SiO₂-based addition promoted the increase of the concrete's alkaline resistance by the factor of 5 and more. It was shown that this SiO₂-based addition is effective at the temperatures up to 1100 °C, as at 1200 °C the chamotte concrete's porosity grew up and the resistance of the material against the alkaline melt decreased considerably. Ill. 2. Ref. 17. Tab. 4.

Key words: conventional refractory concrete, fire clay filler, alkaline resistance.

UDC 549.613.4+661.862+546.271]:621.039.542.33

Using the spark-plasma technique to produce the mullite-sialon-ZrB₂ materials and their properties examination

Hmelov A. V. // *New Refractories*. — 2018. — No 12. — P. 22–30.

It was shown how the different sialon and ZrB₂ ratio in course of the spark-plasma sintering under the pressing load of 75 MPa at 1200–1600 °C influences the phase composition, the Si₃N₄ and Al₂O₃ content in sialon, the microstructure and crystal phases grain size, the density rate and open porosity, the linear shrinkage and physical and mechanical properties, as well as the linear correlation between the elasticity modulus and ultimate compression strength of the mullite-sialon-ZrB₂ samples. Ill. 9. Ref. 12. Tab. 5.

Key words: mullite-sialon-ZrB₂ materials, spark-plasma sintering.

UDC 666.762.453.043.1:669.313

The periclase-chromite refractory decomposition by the action of the pulverized coal and gas medium in course of copper-sulfide raw materials processing

Klyushnikov A. M., Selivanov E. N., Pikulin K. V., Belyaev V. V., Lebed' A. B., Udоеva L. Yu. // *New Refractories*. — 2018. — No 12. — P. 31–36.

The investigating results are given for the periclase-chromite refractories' composition and structure which are in contact with the pulverized coal and gas medium in the copper-sulfide smelting furnaces. The high-temperature burnt copper concentrate and the sulfur dioxide gas suspensions combined action changes the surface and deep refractories layers chemical composition, with that the impurities content reach the value in weight percent: Fe 54,0, Cu 7,2, Zn 6,4, S 1,8. The refractory's surface layer saturation with the iron and non-ferrous metals oxides decreases the porosity and gives rise to low-melting compositions and eutectics. The refractory decomposition is induced by the shelling of the

refractory surface layers with the filled porous taking place in course of the heating-cooling cycling because of the phase's thermal linear expansion coefficients. When the spent refractory disposal, it is feasible to separate mechanically the surface layer for the non-ferrous metals extracting, the rest part can be used for obtaining the refractory powder of various purpose. Ill. 5. Ref. 15. Tab. 3.

Key words: periclase chromite, decomposition, sulfide raw material, copper raw material, pulverized coal and gas medium.

UDC 66.046.41;66.046.44

The fused corundum's chemical purity improving by means of high-temperature roasting

Belyaev G. E., Vlaskin M. S., Grigorenko A. V., Zhuk A. Z., Lipatova I. A., Shkol'nikov E. I. // *New Refractories*. — 2018. — No 12. — P. 37–43.

The experiments were carried out to show that it was possible to raise the chemical purity of the electrically fused alumina powders by means of the high-temperature (about 1750 °C) vacuum (about 10–5 mm Hg) roasting. Three samples of the commercial fused corundum were heat-treated, the samples having different size grading and impurity composition, after the treatment the impurity level turned out to be ten times as less: the samples were almost completely cleared off Na, Mg, K, Mn, Cu and Zn impurities, the iron content decreased by the factor of 8–10. It was determined that the samples were built up of the porous pellets of the size of 16–60 microns, formed out of the solid micro-particles of the size of 0,4–0,7 microns. The pellets' specific surface area was within the 2,8 and 3,3 cm/gram. Ill. 7. Ref. 25. Tab. 3.

Key words: electrically fused corundum, high-temperature roasting, porous structure, impurity diffusion.

UDC 666.321:691.322:543.3

Metakaolin test for the chemically bound water

Vdovin K. N., Pivovarova K. G., Ponamareva T. B., Feoktistov N. A. // *New Refractories*. — 2018. — No 12. — P. 44–48.

The technique is presented for the chemically bound water determination in metakaolin (the mass fraction of water being within 0,5 and 5 %) using the ELTRA (Germany) CW-800M infrared spectrometer analyzer at 900 °C. The analysis of one sample lasts within 5 and 6 minutes, this allows to control for the metakaolin the incoming samples and not to pass the defective product into operation. It was shown that the analysis for the water can be carried out at 600 °C, given that the analysis lasts 20–22 minutes. The developed technique of the metakoalin test for chemically bound water has the acceptable accuracy and convergence. Ill. 2. Ref. 22. Tab. 3.

Key words: kaolin, metakaolin, chemically bound water, infra-red spectroscopy, mass loss on ignition.

UDC 546.823:621.762.5

Phase formation at the Ti₂AlN under the spark-plasma sintering in the Ti/AlN system

Gilev V. G., Kachenyuk M. N. // *New Refractories*. — 2018. — No 12. — P. 49–52.

The synthesis of the Ti₂AlN-based material by means of the mechanical activation (MA) of the Ti–AlN powder mixture in the planetary mill followed by the vacuum spark-plasma

sintering (SPS). It was shown that the phase ratio AlN/Ti gradually decreases under mechanical activation. The data are given on the sample's phase composition, density and hardness after the SPS. The maximum Ti₂AlN content value of 90 mass percent was achieved at the SPS temperature 1300 °C. The samples had the lowest porosity value of 1,9 % at the SPS temperature 1200–1300 °C, the HV_{0,5} hardness being close to 7 GPa. Ill. 6. Ref. 18. Tab. 3.

Key words: MAX-phase, Ti₂AlN, mechanical activation (MA), spark-plasma sintering (SPS).

UDC 666.3/546.824

Heat-reflecting ceramic materials based on potassium poly-titanate and silicon oxide

Gorokhovskii A. V., Meshcheryakov D. V., Burmistrov I. N., Sevryugin A. V. // *New Refractories*. — 2018. — No 12. — P. 54–57.

The possibility is studied to obtain the porous ceramic composite with the low heat conductivity and high heat-reflecting ability on base of the raw mixture of potassium poly-titanate and different silicon oxide modifications. It was shown that the silicon oxide introduction favors the glass potassium-silicon phase formation which acts as a binding agent and promotes the ceramic composite structure creation, the composite consisting of interwoven high-strength fibrous K₂Ti₆O₁₃ crystals, bound by means of evenly spread glass phase. Ill. 3. Ref. 7. Tab. 2.

Key words: potassium poly-titanate, silicon oxide, glass ceramics, heat-reflecting ability.

UDC 621.924.93:666.3

The oxide ceramic blanks' effective arrangement for the abrasive-jet machining

Kuzin V. V., Grigoriev S. N., Volosova M. A. // *New Refractories*. — 2018. — No 12. — P. 58–61.

The experiments were carried out to study how the oxide ceramic blanks' arrangement inside the sandblasting chambers influences the morphology of the processed surfaces. The results of the mathematical modeling allowed to propose the mechanism for the ceramic blanks surfaces' morphology forming which took into account its slope relative to the abrasive sprayer. Ill. 3. Ref. 6.

Key words: abrasive-jet machining, morphology, surface layer, stressed state, destruction.

UDC 533.6:628.5

The investigation of the dust-air flow close to the vertical rotating cylinder local exhaust

Gol'tsov A. B., Logachev K. I., Averkova O. A., Tkachenko V. A. // *New Refractories*. — 2018. — No 12. — P. 62–66.

The search for solution was made in the article to raise the efficiency of the open-type local exhaust and to decrease the dust losses by the closed-type local exhaust-hood into the aspiration system at the expense of the vertical rotating exhaust cylinder. The exhaust is regarded in the form of the slit-type gaps parallel to the z-axis with the drain from the end of the cylinder. The improvements are proposed for the rotating cylinder to increase the air flow entrainment efficiency. The results obtained can be useful when designing of the dust-collecting chambers-capable aspiration hoods. Ill. 4. Ref. 18. Tab. 1.

Key words: local exhaust ventilation, rotating exhausting cylinder, velocity distribution, searching experiment.