

С<u>Лнем</u> Металурга



С ДНЁМ МЕТАЛЛУРГА!





РЕКЛАМА

ВРЕМЯ ОПРЕДЕЛЯЕТ КАЧЕСТВО

АДРЕС: 174411, НОВГОРОДСКАЯ ОБЛ.,Г.БОРОВИЧИ, УЛ.МЕЖДУНАРОДНАЯ Д.1 ТЕЛ.: +7 (816-64) 9 25 00, 9 24 13 ФАКС: +7 (816-64) 9 25 25

WWW.AOBKO.RU

2-4 октября 2018

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

Единственная в России выставка термического оборудования и технологий

2 - 3 октября

12-я международная специализированная выставка

ТЕРМООБРАБОТКА

Международная конференция «ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ТЕРМООБРАБОТКИ»

Тематика выставки:

- Термическое, химико-термическое, индукционное оборудование
- Вакуумная техника и компоненты вакуумных систем
- Лабораторные печи, сушильные шкафы; Лабораторное оборудование
- Установки нанесения покрытий
- Оборудование для электронно-лучевой сварки и сварки в среде аргона
- Лазерно-технологическое оборудование
- Комплексы глубокого охлаждения (криогенная обработка) 2
- Оборудование для исследования свойств материалов, неразрушающий контроль
- Центробежное литье коррозионных, жаропрочных и специальных сталей и сплавов
- Отливки из жаропрочной стали, технологическая оснастка
- Огнеупоры, теплоизоляция и футеровка тепловых агрегатов
- Изделия из графита, углеродного войлока и углерод-углеродных композитов







Факты о выставке 2017 года:

Информационная поддержка:

110 экспонентов из 10 стран мира 3022 кв.м. экспозиции 2830 посетителей-специалистов





Организатор: «Выставочная Компания «Мир-Экспо», ООО 115230, Россия, Москва, Хлебозаводский проезд, дом 7, строение 10, офис 507 | Тел./факс: 8 495 988-1620 E-mail: info@htexporus.ru | Сайт: www.htexporus.ru Твиттер: @htexpo ru | YouTube: youtube.com/user/termoobrabotka



Approved









Основан в апреле 2002 г.

УЧРЕДИТЕЛЬ ФГАОУ ВО «НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»

ИЗДАТЕЛЬ ООО «ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ»

№ 7 ИЮЛЬ 2018

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ							
Главный редактор КАЩЕЕВ И. Д. Зам. главного редактора АКСЕЛЬРОД Л. М.							
БЕЛЕНЬКИЙ А. М. БЕЛЯКОВ А. В. ВЕРЕЩАГИН В. И. ВИСЛОГУЗОВА Э. А. ВОРОНИНА О. Б. ГОРБАНЕНКО В. М. ГОРОХОВСКИЙ А. В. ГОРОХОВСКИЙ А. М. ДАВЫДОВ С. Я. ДОРОГАНОВ В. А. КАЛЕНДА А. В. КУЗНЕЦОВ Д. В. ЛЕБЕДЕВ Ю. Н. ЛУКИН Е. С.	МОЖЖЕРИН В. А. ПЕРЕПЕЛИЦЫН В. А. ПИВИНСКИЙ Ю. Е. ПЫРИКОВ А. Н. СМИРНОВ А. Н. СОКОВ В. Н. СОКОЛОВ В. А. СОСКОВЕЦ О. Н. СТОЛИН А. М. СУВОРОВ С. А. СУЗДАЛЬЦЕВ Е. И. СЫРЫХ В. А. ТАРАСОВСКИЙ В. П. ФИЛОНОВ М. Р. ШЕВЧИК А. П.	ШЕШУКОВ О. Ю. ШУБИН В. И. ЮРКОВ А. В. АNEZIRIS CHRISTOS G. (ГЕРМАНИЯ) ЕМАД М. М. EWAIS (ЕГИПЕТ) GARTEN VICTORIA (ГЕРМАНИЯ) JACEK SZCZERBA (ПОЛЬША) MARTYNENKO VALERY (УКРАИНА) PISCHEK STEFAN PAUL (АВСТРИЯ) RASCHMAN PAVEL (СЛОВАКИЯ) STONYS RIMVYDAS (ЛИТВА) WOHRMEYER CHRISTOPH (ГЕРМАНИЯ)					

Научные редакторы *Г. Г. Гаврик, Е. В. Костицына* Художник-дизайнер *Т. П. Кошкина* Компьютерная верстка *Т. П. Кошкиной* Корректор *Ю. И. Королёва*

Журнал зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций. Свидетельство о регистрации ПИ № ФС 77-65789 от 20.05.2016 г. Адрес редакции: 119049, Москва, Ленинский проспект, д. 4 (п/я № 217) Тел.: (495) 955-01-83, (495) 955-01-82 E-mail: <u>ogneupor@imet.ru</u>, <u>ognemet@misis.ru</u>

Dispringer

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 ВИНИТИ 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 20.07.18. Формат 60×84 1/8. Бумага мелованная. Цифровая печать. Усл. печ. л. 9,00. Заказ

COMIEMIS

содержание

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

Иванов А. Г., Баган М. А., Балтачеев Д. Н., Черепанов Д. Е., Лопатин В. А., Сайгашкин И. О. Использование периклазоуглеродистой футеровки в дуговых плавильных печах постоянного тока при переработке вторичного сырья..5

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

ПРОИЗВОДСТВО И ОБОРУДОВАНИЕ

Поздравляем юбиляра

Евгению Степановичу Лукину — 80 лет.....18

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

Аунг Чжо Мое, Лукин Е. С., Попова Н. А. Влияние содержания добавки в системе Al₂O₃–MgO–MnO и температуры обжига на спекание композиционной керамики на основе электроплавленого корунда......20

Перепелицын В. А., Остряков Л. В., Дунаева М. Н., Колобов А. Ю. Фазовые превращения бетонов системы Al₂O₃-SiC-C при испытании на шлакоустойчивость........29

REFRACTORIES IN THE HEAT UNITS

RAW MATERIALS

Zavertkin A. S., Shchiptsov V. V. The current status and industrial perspectives of the kyanite application in the refractory and foundry facing materials......7

MANUFACTURING AND EQUIPMENT

ll'in	G.	١.	The	recycling	materials	using	in	the	refractory
prod	luct	ion	1						13

Congratulation

The 80th birthday of Evgeniy Stepanovich Lukin18

SCIENTIFIC RESEARCH AND DEVELOPMENT

Kashcheev I. D., Zemlyanoi K. G., Pavlova I. A. The sintering of the ceramic materials based on the North-Onega bauxitized clay. Part I. The granular composition effect......24

Sedmale G., Grasse L., Zalite I., Zhilinska N., Rodriges Ya. Microstructure and properties of the mullite– $ZrO_2(Y_2O_3)$ – Si₃N₄-composite ceramics sintered in different ways..........49

А. Г. Иванов (🖂), М. А. Баган, Д. Н. Балтачеев, Д. Е. Черепанов, В. А. Лопатин, И. О. Сайгашкин

ОАО «Красцветмет», г. Красноярск, Россия

УДК 621.365.22.036.538.017:620.28 ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПЕРИКЛАЗОУГЛЕРОДИСТОЙ ФУТЕРОВКИ В ДУГОВЫХ ПЛАВИЛЬНЫХ ПЕЧАХ ПОСТОЯННОГО ТОКА ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ

Представлен опыт эксплуатации дуговой печи постоянного тока в ОАО «Красцветмет» для переработки вторичного сырья с использованием в качестве рабочего слоя футеровки периклазоуглеродистых изделий. Описан сравнительный анализ работы дуговой печи постоянного тока с периклазовой и периклазоуглеродистой футеровкой.

Ключевые слова: периклазоуглеродистая футеровка, периклазовая футеровка, дуговая плавильная печь, переработка вторичного сырья.

В последнее время в России и за рубежом растет интерес к использованию в процессах пирометаллургии высокотемпературных огнеупорных материалов. Они позволяют увеличить длительность эксплуатации теплового агрегата за счет повышения стойкости футеровки, а также сократить время простоя оборудования на ремонт, что положительно сказывается на себестоимости и производительности.

Огнеупорная кладка плавильной печи в жестком режиме эксплуатации подвергается многочисленным термомеханическим и химическим воздействиям, специфику которых необходимо учитывать при конструировании футеровки. Во время воздействия механических нагрузок, которые обычно вызваны процессами загрузки шихты, движением металла и шлака, опрокидыванием печи при сливе, а также несовершенством укладки штучных изделий, появляются участки футеровки с достаточно высоким внутренним напряжением, обеспечивающим в некоторых случаях даже сдвиг штучных изделий относительно друг друга. Действие термических нагрузок на футеровку, вызывающих, как правило, трещины, следует связывать с ее неравномерным нагревом и протеканием экзотермических реакций, инфильтрацией металла, циклическим нагреванием и охлаждением футеровки вследствие дискретности про-

> ⊠ А. Г. Иванов E-mail: AGIvanov@krastsvetmet.ru

цесса выплавки, а также изменением режима плавки. Химические нагрузки на футеровку появляются вследствие протекания реакций гидратации, окислительно-восстановительных реакций с образующимся шлаком, а также изменения положения металла и шлака по ходу плавки. Футеровка плавильного агрегата должна быть устойчива к продуктам плавки (шлак - сплав, флюсы), к воздействиям высоких температур, механическому и абразивному, не должна смачиваться продуктами плавки. Для обеспечения этих требований для каждого плавильного агрегата в зависимости от его эксплуатации индивидуально подбирается огнеупорный материал.

В настоящей статье представлены результаты использования на пирометаллургическом переделе ОАО «Красцветмет» новых высокотемпературных формованных огнеупоров. Испытания футеровки проводили на дуговой печи постоянного тока. Изделия были изготовлены на основе смеси высокочистых порошков крупнокристаллического и мелкокристаллического плавленого периклаза, природного крупночешуйчатого графита зольностью не более 2 %, комбинированной антиокислительной добавки (Al_{мет} + Si_{мет}), высокотемпературного каменноугольного пека и органического связующего. Присутствие углерода значительно увеличивает шлакоустойчивость периклазовых огнеупоров при службе благодаря замедлению проникновения в них шлакового расплава. При увеличении содержания графита повышаются шлакоустойчивость и термостойкость, но снижаются механическая прочность и устойчивость к окислению. Периклазоуглеродистые огнеупоры используют для футеровки кислородных конвертеров, сталеразливочных ковшей при внепечной обработке стали. Технические характеристики периклазоуглеродистых изделий приведены ниже (через дробь указаны типичные показатели):

Массовая доля, %, не менее:	
MgO	78 / 82
углерода	12/13
Наличие комплексной антиокислительной	
добавки	++
Кажущаяся плотность, г/см ³ , не менее	2,95 / 3,00
Открытая пористость, %, не более	6,0/2,0
Предел прочности при сжатии, МПа, не менее	30 / 35
Относительное удлинение. %, в интервале	
20-1400 °C	1,0



Рис. 1. Футеровка ванны дуговой плавильной печи



Рис. 2. Периклазоуглеродистая (*a*) и периклазовая (б) футеровка ванны дуговой плавильной печи по окончании кампании

В результате проведения промышленных испытаний при плавке огнеупорных продуктов, имеющих температуру плавления порядка 1425–1700 °С, оценили стойкость футеровки, смачиваемость, а также технологичность использования в пирометаллургическом производстве на переделах плавки сырья и промпродуктов. Ранее для футеровки данной дуговой печи использовали периклазовый фасонный огнеупор, его основные характеристики приведены ниже:

Кажущаяся плотность, г/см ³	3,06
Открытая пористость, %	14,4
Предел прочности при сжатии, МПа	97,6
Температура деформации под нагрузкой, °C:	
по ГОСТ 4070–2000	>1690
по ИСО 1893–89	>1700
Массовая доля, %:	
MgO	97,5
Al ₂ O ₃	0,19
SiO ₂	0,64
CaO	1,21
Fe ₂ O ₃	0,68
Относительное удлинение, %, в интервале	
20–1400 °C	1,95

Одной из отличительных особенностей данного проекта футеровки является то, что кладка подины была выполнена прямой, без уклонов. Следует отметить, что стоимость периклазоуглеродистых изделий выше, чем периклазовых, на 10 %.

Футеровка ванны печи показана на рис. 1. Благодаря применению периклазоуглеродистых изделий при плавке тугоплавких промпродуктов была достигнута высокая стойкость футеровки; кампания ванны печи была увеличена. Немаловажным при плавке продуктов, содержащих драгоценные металлы, является то, что материал футеровки меньше смачивается продуктами плавки. Из рис. 2 видно, что износ футеровки из периклазоуглеродистых огнеупоров идет более равномерно по всей ванне, чем износ футеровки из периклазовых огнеупоров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Целесообразность перехода с периклазовой футеровки на периклазоуглеродистую подтверждена экспериментально; кампания печи (ванны) была увеличена. Экономический эффект от использования периклазоуглеродистого огнеупора перекрывает его большую стоимость по отношению к периклазовому. Износ периклазоуглеродистой футеровки более равномерный, чем периклазовой; огнеупор незначительно напитывает продукты плавки, что облегчает его дальнейшую переработку.

> Получено 26.03.18 © А.Г.Иванов, М.А.Баган, Д.Н.Балтачеев, Д.Е.Черепанов, В.А.Лопатин, И.О.Сайгашкин, 2018 г.

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

К. т. н. А. С. Завёрткин (🖂), д. г.-м. н. В. В. Щипцов

ФГБУН «Институт геологии Карельского НЦ РАН», г. Петрозаводск, Россия

УДК 549.613.3(470.22):666.76 СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ КИАНИТА В ОГНЕУПОРНЫХ И ПРОТИВОПРИГАРНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Представлены результаты исследований по использованию кианитового концентрата в огнеупорных и противопригарных материалах для чугунного и каменного литья, а также для оболочковых форм точного стального литья.

Ключевые слова: кианитовые породы, кианитовый концентрат, огнеупорные материалы, противопригарные материалы, точное литье, футеровка печей.

В качестве природного сырья, богатого Бглиноземом, применяют три минерала из группы силлиманита: кианит, силлиманит и андалузит с одинаковой химической формулой Al₂O₃·SiO₂, которые теоретически содержат 63 % Al₂O₃ и 37 % SiO₂. Загрязняющими примесями в этих минералах являются прежде всего шелочные оксиды и оксиды железа [1]. Соединения на основе MgO, Al₂O₃ и SiO₂ используют для получения огнеупорных материалов, в том числе для футеровки индукционных тигельных и канальных печей. Наибольшей химической инертностью, низкими термическим расширением [2], теплопроводностью и электропроводностью при высоких температурах обладают ZrO₂ и Al₂O₃ (рис. 1). Муллит 3Al₂O₃·2SiO₂ редко встречается в виде природного сырья, поэтому его формирование в промышленных огнеупорах достигается в результате обжига различных алюмосиликатов соответствующего химического состава шихты, включающей глину, обожженный каолин, тонкодисперсные компоненты глинозема и кремнезема [1].

Среди алюмосиликатных сырьевых материалов андалузит является лучшим природным источником муллита, образующегося при относительно низких температурах. Андалузит не требует обжига перед применением. Так же, как и другие алюмосиликаты, он превращается в муллит в процессе обжига (1250–1450 °C), но муллитизация приводит к образованию специальной сетчатой структуры муллит – кварцевое стекло, что придает огнеупору высокие термо-





Рис. 1. Линейное расширение оксидов при нагреве [2]

стойкость, температуру деформации под нагрузкой, устойчивость к ползучести и химическому воздействию СО, щелочей и металлургических шлаков [3]. Образование муллита в огнеупорных материалах идет при использовании кианитового концентрата и обеспечивает им низкие термическое расширение и теплопроводность, хорошую химическую стабильность, отличные механические свойства при высокой температуре [4].

Хизоваарское месторождение кианитовых руд, расположенное в Лоухском районе северной Карелии, относится к промышленной сырьевой базе высокоглиноземистых пород России и является наиболее перспективным объектом глиноземистого сырья; запасы составляют 25,5 млн т по категориям B₁, C₁, C₂ [5]. Средний химический состав кианитовых руд, мас. %: SiO₂ 69,90, TiO₂ 0,57, Al₂O₃ 20,36, Fe₂O₃ 4,16, FeO 0,43, MnO 0,01, MgO 0,31, CaO 0,63, Na₂O 0,47, K₂O 0,14 [15]. Технологические сорта руд — светлые и лучистые кварц-кианитовые (рис. 2).



Рис. 2. Микроструктура кианитовой породы Хизоваарского месторождения, 2-й тип руды: Qz — кварц; Кi — кианит; Rut — рутил; Mus — мусковит; Kli — клиноэнстатит

Кианитовые руды Хизоваарского месторождения начали исследовать с 1941 г. в институте «Механобр», Институте геологии Карельского научного центра РАН, в Горном институте Кольского научного центра РАН. Изучали минеральный и химический составы проб, физикохимические, флотационные свойства минералов, анализировали возможные варианты технологических схем обогащения, методы обогащения и типы флотационных реагентов [5]. Результаты исследований микротвердости и коэффициентов анизотропии различных морфологических форм кианита позволяют выделить эти показатели как типоморфные характеристики различных генетических типов руд [6]. Их значения, имеющие существенные различия, теоретически будут влиять на энергозатраты в процессе подготовки материала.

Из диаграммы состояния системы Al₂O₃-SiO₂ известно, что с увеличением содержания глинозема количество жидкой фазы уменьшается при высоких температурах и растет количество твердой фазы — муллита и корунда, что улучшает огнеупорные свойства футеровки [7]. Муллит плавится конгруэнтно при 1910 °С, а с корундом образует твердый раствор с содержанием Al₂O₃ от 71,8 до 78 %. Руды обогащали до содержания глинозема в концентрате от 41 до 60 %, а концентрат содержал в среднем до 55 % Al₂O₃ и незначительное количество оксидов железа и шелочей [8]. Полученный концентрат удовлетворяет требованиям к сырью для отечественной огнеупорной промышленности (табл. 1). Целесообразность применения концентратов, полученных из кианитовых пород Хизоваарского месторождения, для точного стального литья была определена в исследованиях Кольского и Карельского НЦ РАН. Установлена пригодность его для изготовления противопригарных покрытий при производстве каменного литья, заливаемого в песчаные формы на Кондопожском заводе КИМС [9-11].

Кианитовые месторождения Кейвской группы, расположенные в центрально-восточной части Кольского полуострова, представляют собой непрерывную полосу протяженностью около 200 км. В пределах продуктивного пласта выделены 23 месторождения с общими запасами кианитовой руды более 2 млрд т, но они находятся в неблагоприятных экономико-географических условиях. Наиболее исследованным в геологическом и технологическом отношении из этих месторождений является участок тундры Шуурурта протяженностью продуктивного горизонта 4 км при мощности 60-80 м, который имеет высокое содержание полезного компонента (30-40 %). Из пород этого участка был получен кианитовый концентрат, исследованы возможности его использования в огнеупорных материалах. Этот участок следует рассматривать как один из перспективных. Наряду с кианитовыми месторождениями в западной части площади выделено несколько месторождений силлиманита [10].

В настоящее время на Хизоваарском месторождении кианитовых пород существует опытный карьер, который является перспективным объектом для вовлечения в промышленную эксплуатацию, а благодаря выгодному расположению может быть освоен для получения киа-

Таблица 1. Состав кианитового концентрата, полученного из породы Хизоваарского месторождения

Kanoo Mar	Putron 0/	Содержание, мас. %						
класс, мм	Быход, 70	Al_2O_3	SiO ₂	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	FeO	Na ₂ O	K ₂ O
+0,1	11,8	57,1	37,8	1,46	0,61	0,28	0,04	0,03
+0,08	12,2	59,9	37,0	1,58	0,33	-	0,04	0,03
-0,8	76,0	60,9	37,5	1,14	0,38	-	0,05	0,04
Итого	100	60,2	37,5	1,20	0,40	0,03	0,05	0,04

нитового концентрата. Определяющими моментами для изготовления огнеупорных материалов из полученного концентрата являются чистота природного сырья, содержание глинозема 57-60 % и минимальное количество примесей Fe₂O₃, MgO, CaO, TiO₂, щелочей [8].

В качестве исходных материалов при подготовке опытно-промышленной партии формовочных порошков для получения керамических форм для литья по выплавляемым моделям применяли кианитовый концентрат, изготовленный из кианита Хизоваарского месторождения. и технический глинозем в количестве 10 мас. %. Полученные брикеты обжигали при 1500 °С с изотермической выдержкой при максимальной температуре 5 ч, продолжительность обжига 50 ч [12]. После обжига материал измельчали, отмагничивая его от внесенного при дроблении железа, плавили в электродуговой печи и изучали его физико-технические свойства. Результаты исследований и производственных испытаний плавленолитых муллитокремнеземистых формовочных материалов показали их пригодность и перспективность использования в литейном производстве для изготовления оболочковых форм для точного литья. Подготовку опытной партии формовочных порошков выполняли на Боровичском огнеупорном комбинате, а испытания проводили на предприятиях авиационного машиностроения.

Для футеровки индукционных тигельных печей, выплавляющих чугун, применяли дистенсиллиманитовый концентрат двух марок: ДСК-3 (зернистый) и ДСК-П (пылевидный). Обе марки концентрата имели одинаковый химический состав с содержанием глинозема около 57 %. Содержание глинозема в футеровке тигля повышали введением в ее состав плавленого электрокорунда марок Э4 и Э5 с содержанием глинозема 93-94 % и размерами зерен от 100 до 200 мкм (поставки Челябинского абразивного завода). В качестве спекающей добавки применяли борную кислоту. Стойкость футеровки печи ИЧТ-6. установленной на московском заводе «Водоприбор», составила 1,5 мес. За кампанию печи было выплавлено 700 т чугуна [13].

Основным недостатком высокоглиноземистой футеровки является повышенное смачивание ее шлаками, содержащими более 7 % закиси железа. По утверждению авторов, термостойкость кварцитовой футеровки в отличие от высокоглиноземистой снижается из-за ряда превращений кварца, существенно влияющих на стабильность ее объема при загрузках неподогретой шихты, отключении печей на выходные и праздничные дни. Высокоглиноземистая футеровка имеет высокую термостойкость и создает более благоприятные условия для металлургических процессов по удалению серы, фосфора и неметаллических включений из расплава жидкого металла при выплавке высокопрочного и высококачественного синтетического чугуна, полученного в индукционных тигельных печах. Высокоглиноземистая футеровка индукционных тигельных печей из дистен-силлиманитового концентрата с добавкой плавленого корунда обеспечивает стабильность технологического процесса плавки синтетического чугуна, его надежность и экономичность. Кислая футеровка на основе кварцита ограничивает возможности индукционной плавки чугуна, приводит к восстановлению кремния, повышенному угару компонентов шихты, препятствует рафинированию расплава от серы, фосфора и оксидных включений в сплаве.

Футеровку на основе глиноземистых материалов в индукционных печах начали применять сравнительно недавно. Обычно такая футеровка выполняется из пластической массы и требует медленной сушки. Обладая высокой огнеупорностью (до 1800 °C), футеровка на основе глинозема так же, как и кварцитовая, не обеспечивает объемной стабильности, а стоимость ее больше кварцитовой. Поэтому при плавке чугуна глиноземистая футеровка, как набивная, так и из фасонных штучных изделий, широко применяется там, где необходима ее длительная стойкость в канальных индукционных, крупных тигельных печах. В ряде случаев (футеровка индукционных тигельных печей вместимостью 6 т отечественного производства на московском заводе «Водоприбор») применяется дистен-силлиманитовая футеровочная масса с борной кислотой.

В литейном производстве используется метод получения отливок по выплавляемым моделям (точное литье) для изготовления сложных по конфигурации и тонкостенных отливок с высокой чистотой поверхности. Расплавленный металл заливается в керамические формы, получаемые нанесением на поверхность выплавляемых моделей огнеупорного покрытия на связующем из этилсиликата и наполнителя из цирконового концентрата. В качестве огнеупорного материала могут применяться дистен-силлиманитовый концентрат и белый корунд в зависимости от принятого технологического процесса получения отливок. Дефицит дистен-силлиманитового концентрата и белого корунда заставляет технологов литейного производства исследовать новые составы наполнителей для получения керамических форм. Одним из перспективных заменителей дистен-силлиманита может быть кианитовый концентрат.

Для применения местного сырья для литейного производства проведено совместное исследование Карельского и Кольского НЦ РАН кианитов Хизоваарского месторождения, как перспективного вида огнеупорного наполнителя для керамических форм. Обогащение кианитовой руды на стадии детальной разведки Хизоваарского месторождения выполнял институт «Механобр» с выходом обогащенного концентрата с содержанием 57,0–57,5 % Al₂O₃, 7,5 % свободного SiO₂; извлечение кианита составляло 69 % от исходного содержания его в породе. По данным рентгенофазового анализа, кианитовый концентрат представлен дистеном и кварцем (первичный кварц), в качестве примесей присутствуют мусковит, следы хлорита или накрита (в отдельных пробах), калиевого полевого шпата, гематита.

На основе кианитового концентрата разработаны составы суспензий, получены образцы керамики и изучены ее свойства [8]. Керамика на основе кианитового концентрата имеет более высокие прочностные показатели в сыром и обожженном виде, с повышением температуры прочность керамики возрастает. Для силлиманитовой керамики характерны температурное разупрочнение при 1050 °C и повышение прочности в период образования муллита и спекания образцов при 1350 °C. Температурное разупрочнение связано, по мнению исследователей [10], с увеличением объема при переходе дистена и силлиманита в муллит. Керамика, изготовленная на основе кианита, имеет большее линейное расширение, и, на наш взгляд, этим объясняется большая прочность керамики, полученной на кианитовом концентрате, так как это обстоятельство способствует еще большему ее уплотнению.

Повышение прочности кианитовой керамики по сравнению с дистен-силлиманитовой требует (наше мнение) увеличения количества связующего при подготовке состава покрытий керамических форм и заведомо предусматривает снижение брака литья благодаря повышению температуры деформации керамических форм с кианитовым концентратом. Поэтому кианитовый концентрат может быть рекомендован в качестве заменителя дистен-силлиманита при получении керамических форм для точного литья.

Положительные результаты были получены при использовании кианитового концентрата при производстве сталеразливочных изделий в литейном производстве, но в их состав дополнительно необходимо было вводить электрокорунд и технический глинозем для повышения содержания Al₂O₃ до требуемых норм. Бадделеитовый концентрат вводили в состав шихты для повышения огнеупорности и улучшения физикокерамических свойств огнеупорного материала.

Задача исследований состояла в изучении минерального и химического составов и неко-

торой зависимости физико-технических свойств и фазового состава кианитового концентрата от температуры обжига, чтобы решить вопрос о возможности использования руды и концентрата при изготовлении плавленых высокоглиноземистых огнеупоров. На основании диаграммы состояния системы Al₂O₃-SiO₂-ZrO₂ и данных [14] выбраны три состава шихты, близкие к тройной эвтектической точке диаграммы. Исходными материалами для составления шихты были взяты кианитовый концентрат с содержанием глинозема 58 %, бадделеитовый концентрат Ковдорского ГОКа, содержаший 96 % ZrO₂, электрокорунд марки 24А (12-3) по ОСТ 2-115-71 и технический глинозем по ГОСТ 6912-74. Вещественный состав шихт приведен в табл. 2. Результаты исследований позволяют рекомендовать предложенную авторами технологию получения плавленого высокоогнеупорного материала муллитового и муллитоциркониевого составов к испытанию в производственных условиях [16].

Исследования и опытно-промышленные испытания кианитового концентрата, полученного из кианита Карело-Кольского региона, показали высокую устойчивость его к воздействию каменного литья и чугуна (при использовании в качестве противопригарных покрытий), а также стали и никелевых сплавов (формовочных материалов для оболочковых форм при производстве точного литья) [17, 18]. Разработанная технология получения огнеупорных формовочных порошков только для точного литья позволит отказаться от импорта электрокорунда и достигнуть экономического эффекта от частичной замены электрокорунда на машиностроительных предприятиях.

Относительно кианитового концентрата, получаемого из руд Хизоваарского месторождения компанией Elkem AS, предлагается использование его в производстве формованных и неформованных огнеупоров для черной металлургии, а также в качестве огнеупорной продукции для получения керамических форм точного литья. Карельский кианитовый концентрат был опробован в составе сверхнизкоцементных бетонных смесей на основе чистого глинозема. Без предварительного обжига кианитовый концентрат расширяется примерно на 18 %. В безусадочных огнеупорных бетонах его рекомендуется применять в обожженном состоянии. В процессе проведения исследований был изготовлен сверхнизкоцементный состав на основе чистого глинозема, обожженного карельского кианитового

Таблица 🛛	аблица 2. Состав шихты, мас. %, для получения сталеразливочных огнеупоров [15]							
Шихта	Кианитовый концентрат	Бадделеитовый концентрат	Электрокорунд	Технический глинозем				
1	40	30	20	10				
2	44	33	23	_				
3	43	30	27	-				

концентрата и микрокремнезема. Карельский кианитовый концентрат с размерами зерен менее 74 мкм вводили в состав шихты в количестве 2 и 5 %.

Методика работы состояла в том, что из приготовленной смеси готовили образцы-призмы размерами 40×40×160 мм, сушили их при 110 °С в течение 24 ч и обжигали. Физико-керамические свойства огнеупорного состава определяли на образцах размерами 25×25×150 мм. После обжига образцы большего размера использовали для определения линейного расширения, меньшего размера — для определения кажушейся плотности, открытой пористости иммерсионным методом. Исследование показало, что кианитовый концентрат при обжиге противодействует усадке образцов, а добавки его в количестве 2 % можно считать достаточными для получения безусадочного материала. Обжиг образцов с 2 %-ной добавкой при 1300 °C вызывает снижение огнеупорности, а при 1400 °C с увеличением периода обжига при этой температуре огнеупорность образцов повышается, что обусловлено большей муллитизацией материала образцов.

Проверено действие температурного фактора на свойства огнеупорного бетона с введением в его состав добавки кианитового концентрата. Обжиг образцов бетона проводили в интервале от 1000 до 1500 °C с разной выдержкой при заданных температурах. Частичное выделение муллита было обнаружено после обжига при 1400 °C; прочность образцов увеличивалась. При нагреве образцов до 1500 °С прочность образцов начинала снижаться. Проверке были подвергнуты составы с разным (от 5 до 8 %) содержанием цемента. При этом для снижения влажности смеси в ее состав вводили тонкомолотые добавки для уменьшения открытой пористости и повышения коррозионной стойкости жаростойкого бетона. Для уменьшения влажности применяли микрокремнезем, состоящий из сферических частиц со средним диаметром частиц около 0,15 мкм. Такой материал получают при производстве ферросилиция или силикона. Введение этой добавки при обжиге до 1000 °С не вызывает снижения прочности бетона, но при повышении температуры до 1200 °С прочность бетона снижается из-за появления жидкой фазы в тройной системе CaO-Al₂O₃-SiO₂. Для устранения этого недостатка в состав

Библиографический список

1. **Кайнарский, И. С.** Процессы технологии огнеупоров / И. С. Кайнарский. — М. : Металлургия, 1969. — 350 с.

2. Шумихин, В. С. Синтетический чугун / В. С. Шумихин, П. П. Лузан, М. В. Жельнис. — Киев : Наукова думка, 1971. — 156 с.

3. **Хуберт, П.** Преимущества использования андалузита в обожженных и безобжиговых огнеупорах / бетонной смеси можно ввести микрокремнезем с реактивным глиноземом, которые в смесях с низким содержанием цемента приводят к увеличению содержания муллита при температуре обжига 1300 °С. Появление в образцах взаимосвязанных иголок муллита улучшает структуру огнеупорного бетона при высоких температурах, повышая его огнеупорность. Присутствие в составе смесей до 0,6 % СаО будет препятствовать образованию муллита.

На Боровичском комбинате огнеупоров муллитокорундовый шамот в шихте был заменен импортными кианитом и андалузитом, в результате чего были улучшены физико-химические характеристики огнеупорных изделий и их термомеханические свойства. В производстве изделий необходимо применять кианитовый концентрат, предварительно обожженный при 1450-1500 °С. для исключения роста изделий при обжиге [19]. На комбинате был разработан ряд неформованных огнеупорных материалов для изготовления низкоцементных бетонов корундового и корундошпинельного составов для наливной футеровки промежуточных ковшей. Установлено, что замена корундового и шпинельного заполнителя андалузитом и кианитом не ухудшает служебных характеристик бетона, однако при этом существенно снижает его стоимость [20].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, целесообразность применения концентрата, изготовленного из пород силлиманитовой группы, определяется содержанием глинозема в обогащенном материале и примесей, входящих в его состав. Поэтому качество получаемых футеровочных масс для печей и противопригарных материалов для литейного производства будет зависеть не только от качества природного сырья месторождений кианита, но и от качества обогащения при получении концентрата.

Трудности, возникающие при обогащении кианитовой породы, все еще остаются одной из нерешенных проблем. Это — один из основных факторов, тормозящих производство огнеупорных и противопригарных материалов из кианитового сырья с высоким содержанием глинозема, несмотря на значительные его запасы в Карело-Кольском регионе.

П. Хуберт // Новые огнеупоры. — 2004. — № 4. — С. 130—136.

4. Гаранжа, А. В. Кианитовые породы Карело-Кольского региона и пути их применения. Проблемы рационального использования природного и техногенного сырья Баренцева региона в технологии строительных и технических материалов / А. В. Гаранжа, А. С. Завёрткин // Материалы второй Международной научной конференции 12–16 сентября 2005 г., Петрозаводск. — С. 36–39.

5. *Борисов, П. А.* Хизоваарское месторождение кианита (КФССР) / *П. А. Борисов, Н. А. Волотовская* // Сов. геология. — 1941. — № 6. — С. 82–86.

6. *Гаранжа, А. В.* Особенности микротвердости кианита в зависимости от генетического типа руд Хизоваарского месторождения (Северная Карелия) / *А. В. Гаранжа //* Геолого-технологическая оценка индустриальных минералов и пород Республики Карелия и отдельных регионов Европейского континента. — Петрозаводск, 1997. — С. 51–54.

7. **Торопов, Н. А.** Диаграммы состояния силикатных систем : справочник. Выпуск первый. Двойные системы / Н. А. Торопов, В. П. Барзаковский, В. В. Лапин, Н. Н. Курцева. — Л. : Наука. Ленингр. отд., 1969. — 822 с.

8. *Каменева, Е. Е.* Обогащение минерального сырья Карелии / Е. Е. Каменева, Л. С. Скамницкая. — Петрозаводск : КарНЦ РАН, 2003. — 230 с.

9. Володина, С. В. Использование геллефлинты и кианитсодержащих материалов в качестве противопригарных покрытий для петрургических расплавов / С. В. Володина, А. С. Завёрткин, Л. С. Скамницкая [и др.] // Геолого-технологические исследования минерального сырья Карелии. — 1989–1990. — С. 20–24.

10. **Кононов, М. Е.** Огнеупоры из минерального сырья Карело-Кольского региона / *М. Е. Кононов* ; под ред. В. А. Маслобоева. — Апатиты : [б. и.], 1994. — 180 с.

11. **Демонис, И. М.** Кианитовые руды месторождения Хизоваара — перспективный вид огнеупорного сырья. АН СССР. Фундаментальные науки — народному хозяйству / И. М. Демонис, Ю. Ф. Карпович, Г. П. Озерова [и др.]. — М. : Наука, 1990. — 725 с.

12. Гаранин, В. Ф. Перспективы использования алюмосиликатного и магнийсодержащего минерального сырья Карело-Кольского региона в литейном производстве / В. Ф. Гаранин, М. Е. Кононов, А. С. Муркина [и др.] // Материалы Всесоюз. совещания «Комплексное освоение минеральных ресурсов севера и северозапада СССР». — Петрозаводск, 1990. — С. 130, 131.

13. **Иванов**, Д. **П.** Исследование и промышленное освоение производства синтетического чугуна в индукционных печах / Д. П. Иванов, Л. Б. Коган, Г. Ф. Горбульский // Литейное производство. — 1970. — № 4. — С. 36-40.

14. **Кононов, М. Е.** Исследование зависимости физико-технических свойств и фазового состава кианитового концентрата от температуры обжига // Силикатные материалы из минерального сырья и отходов промышленности / М. Е. Кононов, О. В. Поваляева, О. А. Ефимова. — Л. : Наука, 1983. — С. 41–47.

15. **Литваковский, А. А.** Плавленые литые огнеупоры / А. А. Литваковский. — М. : Госстройиздат, 1959. — 308 с.

16. *Галдина, Н. М.* Электроплавленые огнеупоры для стекловаренных печей / *Н. М. Галдина, Л. П. Чернина.* — М. : Стройиздат, 1975. — 182 с.

17. **Завёрткин, А. С.** Возможности применения в производстве огнеупоров кианитов Хизоваарского месторождения / А. С. Завёрткин, В. В. Щипцов, В. П. Ененко // Новые огнеупоры. — 2005. — № 4. — С. 87–92.

18. *Гаранин, В. Ф.* Перспективные алюмосиликатные формовочные материалы для литья по выплавляемым моделям / В. Ф. Гаранин, А. С. Муркина, М. Е. Кононов // Повышение качества и эффективности литья по выплавляемым моделям. — М., 1989. — С. 54–56.

19. *Скурихин, В. В.* Огнеупоры для электролизеров, печей обжига анодов и прокаливания глинозема / В. В. Скурихин // Новые огнеупоры. — 2004. — № 10. — С. 66-71.

20. *Сакулин, В. Я.* Неформованные огнеупоры для монолитных футеровок сталеразливочных и промежуточных ковшей / *В. Я. Сакулин, В. П. Мигаль, А. П. Маргишвили* [и др.] // Новые огнеупоры. — 2004. — № 9. — С. 3-6.

Получено 22.03.18 © А. С. Завёрткин, В. В. Щипцов, 2018 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



12

Г. И. Ильин (🖂)

ЗАО «Росогнеупор», Санкт-Петербург, Россия

УДК 620.28:666.76.001.8

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВТОРИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ ОГНЕУПОРОВ

Приведены результаты исследований шлаков феррохромового производства в качестве огнеупорного сырья для производства огнеупорных бетонов. Определена температурная область их применения. Установлено, что добавка оксида магния резко снижает возможность образования шестивалентного хрома при службе в огнеупорах, изготовленных на основе феррохромового шлака.

Ключевые слова: шлак феррохромового производства, вторичное сырье, огнеупорные бетоны, шестивалентный хром, регенерат высокоглиноземистый хромовый (PBX).

Производственный опыт как в России, так и за рубежом показывает, что использование многих видов вторичных ресурсов технически осуществимо и экономически выгодно. Однако уровень их использования в России в настоящее время невысок: нет крупных фирм, которые бы профессионально занимались переработкой вторичных огнеупоров. Мало работ проводят по рациональному использованию отходов отраслевые институты, лаборатории промышленных предприятий.

Для обеспечения более полного сбора вторичных огнеупоров, их переработки и использования в производстве необходимо осуществить ряд мероприятий по совершенствованию технологических процессов обогащения вторичных материалов, разработке новых технологий с использованием вторичных ресурсов, созданию новых современных цехов и участков, организации производства и стимулирования. Исследования, выполненные еще в советский период ведущими отраслевыми институтами, убедительно показали, что повышение уровня использования вторичных огнеупоров обеспечивает экономию сырья, материалов, топлива и энергии, расширяет сырьевую базу огнеупорной промышленности, уменьшает вредное воздействие отходов на окружающую среду, позволяет получать значительный экономический эффект.

Предприятие «Росогнеупор» в течение многих лет занимается разработкой технологий новых видов огнеупоров на основе вторичного сырья. Это технологии стартовых смесей, торкрет-масс, буферных смесей, набивные масс,



сухих бетонных смесей, шлакообразующих смесей и др. Ниже предлагается одна из таких работ по исследованию регенерата высокоглиноземистого хромового (PBX), или иначе — шлака феррохромового производства. Его химический состав, %: Al₂O₃ 80–83, CaO 8–9, Cr₂O₃ 9–10, SiO₂ 0,1–0,2, Na₂O 0,3–0,5, Fe₂O₃ 0,01–0,04. Работу проводили для изучения возможности применения PBX при изготовлении бетонов взамен корундовых и высокоглиноземистых наполнителей. Лабораторией «Росогнеупор» были проведены исследования PBX применительно к низкоцементным и среднецементным бетонам.

На первом этапе были исследованы массы с PBX, изготовленные по низкоцементной технологии. Использовали цемент отечественного производства, который, по данным предыдущих исследований, был более близок по химическому и фазовому составам к высококачественным импортным. Для изготовления образцов использовали традиционный зерновой состав: крупная фракция 40–50 %, средняя 20–30 %, тонкая 25–35 %. Кроме того, для улучшения реологии в состав масс вводили гексаметафосфат натрия и лимонную кислоту, которая также является замедлителем схватывания.

Следует отметить, что после термообработки образцов при 800 и 1000 °С наблюдалось изменение окраски образцов с серой на желтую, что свидетельствует об образовании шестивалентного хрома; это тревожный сигнал. Предельно допустимая концентрация CrO₃ в пересчете на Cr₂O₃ составляет в воздухе рабочей зоны 0,01 мг/м³, в приземном слое 0,0015 мг/м³.

Использование материалов, содержащих соединения шестивалентного хрома, сопровождается выбросами токсических веществ не только в атмосферу, но и в почву и сточные воды. Так, ввиду высокой растворимости CrO₃ в воде (168 г на 100 г воды при 20 °C) экологическую опасность представляет попадание соединений шестивалентного хрома из CrO₃содержащих материалов, каковыми являются бетоны на основе PBX после службы выше 600 °C, в сточные воды при растворении в атмосферных осадках или подземном водном потоке в результате дренажа вод в шламонакопителях. Ответственными за образование шестивалентного хрома являются соединения хрома с кальцием, а образование хроматов кальция зависит от парциального давления кислорода. Наиболее благоприятным для образования этого соединения является температурный интервал от 600 до 1000 °C.

Для более полного исследования этого вопроса был проведен анализ тонкомолотых проб PBX, термообработанных в интервале 400–1000 °С, который показал, что максимальное количество шестивалентного хрома образуется при 800 °С. Изменение содержания CrO₃ в PBX в зависимости от температуры термообработки указано ниже:

Температура термо-

обработки, °С l	Исходная	400	600	800	1000
	проба				
Содержание CrO ₃ , %	Не обнару	ужен	0,24	1,70	1,21

С увеличением крупности зерна содержание CrO₃ в пробах PBX уменьшается (табл. 1). Как видно из табл. 1, содержание CrO₃ в PBX фракций мельче 1, 3-1 и 6-3 мм меньше, чем в вибропомоле (фракция <0,063 мм) в 3, 2,5 и 6 раз соответственно. С учетом этого было решено исключить из состава масс наиболее активный к образованию шестивалентного хрома PBX, а именно фракцию мельче 0,063 мм, и частично сократить содержание РВХ фракции мельче 1 мм, заменив его электрокорундом или бокситом. Кроме того, для решения этой проблемы можно попытаться связать Cr₂O₃ из вибромолотого PBX добавкой магния MgO в шпинель или CaO из вибромолотого PBX добавкой ZrO₂ в цирконат кальция CaZrO₃.

Были рассчитаны и приготовлены смеси совместного помола PBX с MgO и ZrO₂. По данным рентгенофазового анализа, расчетные фазы шпинели и твердого раствора ZrO₂ с CaO образуются уже при 1000 °C. Были изготовлены бетонные образцы с использованием этих смесей в тонкомолотой составляющей. Составы масс, физико-технические свойства образцов, а так-

Таблица 1. Изменение содержания СrO₃ в пробах РВХ различной дисперсности, обожженных при 800–1000 °С

	Содержание CrO ₃ в PBX			
Фракция РВХ, мм	после обжига, %, при температуре, °С			
	800	1000		
<1	0,61	0,89		
3–1	0,49	0,53		
6–3	0,29	0,29		

же расчетные данные по содержанию CrO₃ после обжига при 1000 °С приведены в табл. 2. По расчетным данным, содержание CrO₃ в бетоне после обжига при 1000 °С (см. табл. 2), а также с учетом результатов анализа проб PBX в интервале 400–1000 °С можно сделать вывод, что наиболее безопасно вводить в бетонную массу PBX в виде фракции 6–1 мм. Для улучшения технических свойств целесообразно добавлять до 10 % смеси совместного помола PBX с MgO.

По техническим свойствам опытные образцы с РВХ несколько уступают корундовым (данные отчета «Исследование влияния тонкодисперсной составляющей на физико-технические характеристики алюмосиликатных и корундовых бетонов» ЗАО «Росогнеупор») по прочностным характеристикам (особенно после термообработки) и по термостойкости. Причем при определении термостойкости по режиму 1000 °С – вода образцы не разрушаются с образованием трещин, как обычно, а наблюдается постепенное выкрашивание зерен в процессе термоциклирования. Значительное уменьшение прочности после термообработки и аномальное разрушение образцов в процессе определения термостойкости можно объяснить разрыхлением структуры за счет улетучивания шестивалентного хрома.

Следует отметить результаты определения термостойкости образцов с добавкой смеси совместного помола PBX с MgO (составы 8 и 9). У этих образцов отмечается значительное повышение прочности после 10 теплосмен, что, по-видимому, связано с увеличением степени синтеза шпинели в процессе дополнительного обжига. В этих же составах (по данным химического анализа) отмечается и некоторое уменьшение количества шестивалентного хрома по сравнению с расчетным на 0,1-0,15 %. Температура начала деформации опытных образцов, как и ожидалось, довольно низкая: в составах с 89 % PBX (состав 7) она составляет 1400 °C, а в составах с 50 % PBX (составы 2 и 6) немного выше — 1480 °С.

Для получения более полного представления об изменении CrO₃ в бетонах на основе PBX с повышением температуры дополнительно был проведен химический анализ бетонов, термообработанных при 1000 и 1300 °C. Полученные данные (табл. 3) свидетельствуют о снижении содержания CrO₃ в бетонах на основе PBX при повышении температуры от 1000 до 1300 °C в 2,5-3,0 раза.

На втором этапе работы было проведено исследование среднецементных бетонов с использованием PBX. Результаты показали, что прочностные характеристики среднецементных бетонов (табл. 4) при температурах до 100 °C выше, чем у низкоцементных, в 1,5-2,0 раза, однако после термообработки при 1000 °C они практически одинаковы. В то же время введение

_		-			Номер	омер состава				
Показатели	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Состав	<u> </u>	1								
РХВ. %. фракции. мм:										
6-3	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
3–1	_	30	30	30	30	30	30	30	30	30
<1	_	_	20	_	_	_	20	20	20	20
Боксит, % (<1 мм)	_	_	_	-	_	20	_	_	_	_
Электрокорунд, %, фракции, мм:										
3–1	30	_	_	_	_	_	_	_	_	_
<1	20	20	_	20	20	-	_	-	_	-
РВХ, % (< 0,063 мм)	-	-	_	_	10	-	19	14	17	17
Электрокорунд, % (< 0,063 мм)	5	5	5	19	9	19	-	-	-	-
ВГЦ (Цемдекор), %	-	-	-	6	6	6	6	6	6	6
АМ-92, % (импортная добавка)	25	25	25	_	_	-	-	-	-	-
М 15, % (корунд, <15 мкм)	-	-	-	5	5	5	5	5	5	5
Плавленый периклаз, % (< 0,063 мм)	-	-	-	-	-	-	-	5	2	-
ГМФН, % (сверх 100 %)	-	-	-	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Лимонная кислота, % (сверх 100 %)	-	-	-	-	-	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Вода, % (сверх 100 %)	5,0	5,0	5,0	7,3	6,9	7,6	7,4	7,5	7,6	7,6
Свойства										
Предел прочности при сжатии, МПа:										
через 1 сут	9	6	7	16	21	17	16	18	-	-
после обжига при 100 °С	31	48	43	23	39	29	38	_	_	_
» » » 600 °C	_	20	_	-	_	26	-	14	23	25
» » » 1000 °C	35	71	37	13	16	8	16	16	18	8
» » » 1400 °C	31	54	18	33	46	25	18	21	20	20
Кажущаяся плотность, г/см ³ :	2.00	0.14	2.00	0.00	2.00	2.02	0.07	2.05	2.02	2.02
через 1 сут	3,09	3,14	3,08	2,96	2,99	2,92	2,97	2,95	2,93	2,93
после оожига при 100 °С	3,05	3,08	3,02	2,88	2,91	2,81	2,90	-	2,84	2,80
» » » 1000 °C	2,94	3,04	3,00	2,84	2,85	2,70	2,92	-	2.00	-
» » » 1400 °C	3,08	3,05	2,90	2,88	2,9	2,80	2,84	2,78	2,80	2,83
	-	-	2,00	_	-	-	-	-	-	-
	15.2	15 7	170	10.0	10.7	21 5	20.3	20.2	20.2	21.1
	15,5	13,7	17,9	19,9	19,7	21,5	20,5	20,2	20,2	21,1
Линейные изменения размеров %.	_	_	22,7	_	_	_	_	_	_	_
после обжига при 1400 °С	0	_	+0.8	0	_	_	_	_	_	_
» » » 1580 °C	_	_	+2.1	-	_	_	_	_	_	_
Предел прочности при сжатии после 10	47	32		5 тепло-	_	13	_	32	33	15
теплосмен*. МПа		01		смен до		10		01	00	10
				paspy-						
				шения						
Относительное изменение прочности	_	+60	_	_	_	-50	_	+128	+44	-40
после 10 теплосмен, %										
Расчетное содержание CrO ₃ после обжи-	0,06	0,22	0,40	0,22	0,17	0,22	0,72	0,64	0,70	0,70
га при 1000 °С, %		•		•					•	
Температура начала деформации под	-	1480	-	-	-	1480	1400	-	-	-
нагрузкой, °С										

Таблица 2. Состав и свойства низкоцементных бетонов с использованием PBX

* После предварительной термообработки образцов при 600 °С.

с цементом значительного количества CaO будет провоцировать образование соединений шестивалентного хрома, поэтому PBX целесообразно использовать при изготовлении низкоцементных бетонов.

Следует отметить, что бетонные массы на основе PBX как для среднецементных, так и для низкоцементных бетонов обладают более низкой живучестью и худшими реологическими свойствами, чем бетоны на основе корундовых и бокситовых наполнителей. Поэтому формование бетонов на основе PBX без добавки дефлокулянтов (в данном случае гексаметафосфата натрия и лимонной кислоты) является достаточно проблематичным, особенно при изготовлении бе-

Таблица 3. Изменение содержания CrO₃ в бетонах на основе PBX в зависимости от температуры термообработки

Номер состава	Содержание CrO ₃ , %, в составе после термообработки при температуре, °C				
(см. таол. 2)	1000	1300			
7	0,85	0,28			
8	0,68	0,22			
9	0,59	0,25			
10	0,81	0,32			

тонных футеровок и изделий. Установлено, что добавка дефлокулянтов улучшает реологию и продлевает живучесть бетонной массы на основе PBX от 15 до 30 мин.

паолица ч. составы и своиства среднеценсити							
Показатели	номер состава						
	11	12	13	14	15		
Состав							
РВХ, %, фракции, мм:							
6-3	20	20	20	20	20		
3–1	_	30	30	30	30		
<1	_	_	20	-	_		
Боксит, %, фракции, мм:							
3–1	30	-	_	-	_		
<1	20	20	-	-	-		
Электрокорунд, % (< 1 мм)	-	-	-	20	20		
РВХ, % (<0,063 мм)	-	-	-	10	-		
Электрокорунд, % (<0,063 мм)	10	10	10	10	15		
ВГЦ, %:							
волховский	10	10	10	-	-		
Цемдекор	10	10	10	10	15		
ГМФН, % (сверх 100 %)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5		
Лимонная кислота, % (сверх 100 %)	-	-	-	-	0,05		
Вода, % (сверх 100 %)	7,4	8,8	8,4	8,3	7,5		
Свойства							
Предел прочности при сжатии, МПа:							
через 1 сут	37	26	28	22	38		
после обжига при 100 °C	56	56	46	40	39		
» » » 1000 °C	21	19	20	14	27		
» » » 1400 °C	18	21	22	38	50		
Кажущаяся плотность, г/см ³ :							
через 1 сут	2,64	2,86	2,86	2,94	2,98		
после обжига при 100 °C	2,60	2,81	2,82	2,86	2,94		
» » » 1000 °C	2,49	2,64	2,67	2,78	2,81		
» » » 1400 °C	2,62	2,70	2,65	2,78	2,84		
Открытая пористость, %, после обжига при 1400 °C	23,1	23,1	23,3	22,4	19,2		
Линейные изменения размеров, %, после обжига при	0	0	+0,9	+1	-		
1400 °C							
Предел прочности при сжатии после 10 теплосмен,	-	-	-	-	28		
МПа							
Температура начала деформации под нагрузкой, °С	_	-	1480	-	-		

Таблица 4. Составы и свойства среднецементных бетонов с использованием РВХ

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлено:

▶ в процессе термообработки PBX, а также бетонов на его основе в интервале от 600 до 1300 °С образуются соединения шестивалентного хрома, достигая максимального количества при 800 °C;

• при добавке в состав бетонной массы 2–5 % MgO содержание CrO_3 в конечном продукте уменьшается за счет частичного связывания CrO_3 в шпинели состава Mg(Al_(1-x)Cr_x), при этом наблюдается улучшение технических свойств бетона;

► добавка ZrO₂ положительного влияния на уменьшение содержания CrO₃ и улучшение технических свойств бетона не оказывает.

2. Предложенный для исследования материал PBX может быть использован в качестве наполнителя бетонов в виде крупнозернистой составляющей фракции 6–1 мм, а также в тонкомолотом виде в смеси совместного помола с MgO.

3. Бетоны на основе PBX могут быть использованы в малоответственных участках футеровки. 4. Оптимальная температура эксплуатации агрегата, футерованного бетоном на основе PBX с наименьшим содержанием CrO₃, — ниже 600 и интервал 1300-1450 °C.

Библиографический список

1. Огнеупорные бетоны : темат. сб. науч. тр. — М. : Металлургия, 1991. — 98 с.

2. **Копейкин, В. А.** Огнеупорные растворы на фосфатных связующих / В. А. Копейкин, В. С. Климентьева, Б. Л. Красный. — М. : Металлургия, 1986. — 102 с.

 Эябцев, Н. А. Вторичные огнеупоры / Н. А. Рябцев,
 И. В. Григорьев, В. Е. Асеев. — М. : Металлургия, 1987. — 104 с.

4. **Некрасов, К. Д.** Жаростойкие бетоны / К. Д. Некрасов. — М. : Стройиздат, 1974. — 176 с.

5. **Перепелицын, В. А.** Вещественный состав и свойства главных разновидностей шлаков ОАО «Ключевский завод ферросплавов» / В. А. Перепелицын, В. М. Рытвин, И. В. Кормин, В. Г. Игнатенко // Новые огнеупоры. — 2006. — № 9. — С. 15-20.

Получено 18.04.18 © Г. И. Ильин, 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 (А4) — 15. Формулы, оформляемые отдельной строкой, должны набираться с использованием редактора формул (Equation). Использование в библиографическом списке DOI обязательно. На труднодоступные источники просьба не ссылаться. Рисунки должны быть четкими, упроценными 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, adress 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), introdused 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



Евгению Степановичу ЛУКИНУ — 80 лет

З1 июля 2018 г. исполнилось 80 лет **Евгению** наук, профессору кафедры химической технологии керамики и огнеупоров Российского химикотехнологического университета им. Д. И. Менделеева, одному из ведущих ученых в области технологии технической керамики и огнеупоров.

Е. С. Лукин родился в г. Балашихе Московской области. После окончания с отличием МХТИ им. Д. И. Менделеева в 1961 г. Евгений Степанович был оставлен на кафедре химической технологии керамики и огнеупоров института, где начал свою научную деятельность в области технологии технической керамики. С тех пор вся жизнь его была связана с кафедрой. Занимаясь свойствами керамики из чистых оксидов, он впервые в практику исследований внедрил высокотемпературные вакуумные установки, что позволило существенно расширить сведения о свойствах различных керамических материалов до 2500 °С. На эту тему Е. С. Лукин в 1965 г. защитил кандидатскую диссертацию.

С 1964 г. Е. С. Лукин начал педагогическую деятельность в должности ассистента по специализации «Материалы квантовой электроники», которая была в то время организована на кафедре химической технологии керамики и огнеупоров института. В 1968 г. Е. С. Лукин одновременно начал читать курс лекций «Технология огнеупоров» студентам этой кафедры и в этом же году стал доцентом.

Примерно с этого времени Евгений Степанович начал изучать термическое старение различных видов плотной оксидной керамики, в результате чего получено более глубокое представление о закономерностях рекристаллизации оксидной керамики при высоких температурах, предложен новый механизм роста кристаллов в крупнокристаллических структурах. В 1979 г. вышла монография «Термическое старение керамики» (в соавторстве с Н. Т. Андриановым). Одновременно Е. С. Лукин занимался разработкой нового вида специальной технической керамики на основе оксидов и их соединений — прозрачной керамики. Многолетние исследования по разработке новых специальных видов керамики были обобщены Евгением Степановичем в докторской диссертации «Высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой», которая была защищена в 1988 г. В диссертации сформулированы основные закономерности явления наследования свойств предыдущей фазы последующей в керамической технологии, что является очень важным для конструирования составов и технологии керамических материалов с заданными структурой и свойствами.



Наиболее важные научные достижения Е. С. Лукина:

– метод получения нанопорошков оксидов и их смесей, твердых растворов, полуторных оксидов с применением распыления горячих насыщенных растворов солей в охлажденный осадитель. Конструкторская документация на полупромышленную установку получения нанопорошков тугоплавких оксидов и их соединений передана в ОАО «Композит» в 2015 г. Технология нанопорошков тугоплавких оксидов и прочных и особопрочных изделий из них внедрена на предприятиях различных отраслей;

 внедрение технологии (1985–1986 гг.) керамических прозрачных сцинтилляторов на основе оксидов иттрия, скандия и иттрийалюминиевого граната во Всесоюзном институте геофизических исследований. Этот материал является новым солнечно-слепым сцинтиллятором с высокими эксплуатационными характеристиками;

внедрение технологии (1986 г.) изготовления микроинструмента (КТ-5) для пайки микросхем. Стойкость керамики ВПК-100 (эвтектика Al₂O₃-ZrO₂) в 2 раза выше, чем у изделий из Al₂O₃-керамики;

- внедрение технологии (1987 г.) нанопорошков и керамики на основе иттрийалюминиевого граната, скандата иттрия, оксидов иттрия и скандия и керамики Сикор с высокой стойкостью к радиации и в парах цезия на предприятии п/я А-7797 Министерства среднего машиностроения, что позволило обеспечить долговременную работу термоэмиссионных преобразователей;

внедрение технологии (1988 г.) жаропрочных керамических подшипников (2Ш12) для служ-

бы при температурах до 1400 °С на предприятии НПО «Молния», керамики кермет II (оксид алюминия с добавками оксида магния, дисилицида молибдена), керамических подшипников (2Ш12Я10) для рабочих температур до 1550 °С, материала кермет III (эвтектика Al₂O₃-ЧСДЦ);

– внедрение технологии (2005 г.) высокопористой (пористость до 95 %) ячеистой керамики из Al₂O₃ как универсального носителя катализатора для газофазных, жидкофазных процессов органического синтеза и адсорбции радиоактивных компонентов на предприятии «Русский катализатор».

В настоящее время проведены следующие работы:

 синтез керамики на основе полуторных оксидов скандия, иттрия и бинарного соединения иттрийалюминиевого граната как рабочего тела твердотельного лазера дисковой геометрии;

 разработка плотной, прочной и высокопористой резорбируемой биокерамики на основе гидроксиапатита. Керамика использована в операциях челюстно-лицевой хирургии и пластики кости;

– разработка высокоплотной керамики из Al₂O₃
 для шарниров имплантата тазобедренного сустава.
 Проведенные испытания в ЦИТО показали высокие
 эксплуатационные и биохимические свойства на уровне импортных аналогов;

 разработка новых керамических материалов на основе Al₂O₃ с добавками субмикронных порошков эвтектического состава в системе Al₂O₃-ZrO₂-Y₂O₃ (Корал-3) для подложек интегральных микросхем и резисторов;

– разработка керамических композитных материалов для аэрокосмической техники на основе бескислородных соединений карбидов, боридов и нитридов циркония, армированных экранирующей добавкой ЧСДЦ для ЖРД малой тяги в условиях воздействия высокоскоростного газового потока в присутствии ионизированного кислорода при температурах до 2000 °C. Из разработанных материалов изготовлены элементы сопла Лаваля, их испытания в Центре Келдыша показали высокую стойкость при мгновенном нагреве (2 с) до 1500 °C и отсутствие окисления при нагреве до 2000 °C;

– разработка керамических броневых материалов на основе бескислородных соединений карбидов кремния и бора на связке из алюмомагнезиальной шпинели. Баллистические испытания элементов броневого материала на основе карбидов кремния и бора (шестигранники под «ключ»



30 мм) показали коэффициент баллистики 5,84. В настоящее время ведутся работы по синтезу прозрачного броневого материала на основе алюмомагнезиальной шпинели.

За время научно-педагогической деятельности Евгением Степановичем подготовлено более 350 инженеров-технологов, бакалавров и магистров, защитили кандидатские диссертации 25 аспирантов. С 1978 по 1982 г. Е. С. Лукин работал заместителем декана по учебной работе, а с 1988 по 1992 г. — деканом факультета химической технологии силикатов.

Е. С. Лукиным опубликовано более 400 научных работ, получено около 75 авторских свидетельств, из них 25 патентов. Е. С. Лукин является соавтором монографии «Керамика из высокоогнеупорных оксидов» (1977 г.), которая переведена и издана в Японии. В 1984 г. издано учебное пособие «Технический анализ и контроль производства керамики» (совместно с Н. Т. Андриановым). В 2003 г. в соавторстве с преподавателями кафедры издан учебник «Химическая технология керамики», а в 2005 г. «Практикум по технологии керамики». Он соавтор учебного пособия «Оксидная керамика: спекание и ползучесть» (2007 г.).

Евгений Степанович Лукин является изобретателем СССР, заслуженным работником высшей школы РФ. Он награжден дипломом Министерства образования СССР (31.12.1980 г.) за лучшую научную работу, золотой медалью «Высшая школа СССР» за научную работу (1980 г.), медалью «Высшая школа СССР» за отличные успехи в работе, золотой медалью ВВЦ за лучший экспонат — «Керамический скальпель» (2003 г.), золотой медалью имени акад. Н. Н. Семёнова за выдающиеся достижения в области инженерных наук. В 2017 г. Союзом инженеров России Е. С. Лукину вручены сертификат «Профессиональный инженер России», диплом и золотая медаль лауреата Всероссийского конкурса «Инженер года».

Е. С. Лукин является действительным членом Академии инженерных наук РФ — 2000 г., Российской академии естественных наук — 2001 г. и Международной академии информатизации — 1997 г. В 2006 г. ему присвоено звание «Заслуженный работник высшей школы». Е. С. Лукин является членом редакционной коллегии журнала «Новые огнеупоры», членом диссертационных советов РХТУ имени Д. И. Менделеева и БГТУ имени В. Г. Шухова.

Сотрудники кафедры химической технологии керамики и огнеупоров, редакция и редколлегия журнала «Новые огнеупоры», коллеги и друзья сердечно поздравляют Евгения Степановича Лукина с 80-летием, желают ему замечательного здоровья и новых творческих успехов!

Аунг Чжо Мое (🖾), д. т. н. Е. С. Лукин, к. т. н. Н. А. Попова

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

удк 666.3:549.517.1].001.5 ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ДОБАВКИ В СИСТЕМЕ Al₂O₃-MgO-MnO И ТЕМПЕРАТУРЫ ОБЖИГА НА СПЕКАНИЕ КОМПОЗИЦИОННОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОПЛАВЛЕНОГО КОРУНДА

Исследовано влияние содержания добавки эвтектического состава в системе Al₂O₃-MgO-MnO на спекание конструкционной керамики на основе электрокорунда. В качестве исходного материала использовали электроплавленый корунд марки F-1000 со средним размером частиц 10 мкм. Порошки добавки готовили методом термолиза из солей углекислого марганца, углекислого магния и гидроксила алюминия. Шпинель MgO·Al₂O₃ и MnO·Al₂O₃ синтезировали отдельно. Установлено, что при содержании добавки 15 мас. % после обжига при 1550 °C плотность керамики достигает 3,86 г/см³ при открытой пористости 0,3 %, а ее предел прочности при изгибе составляет 211 МПа.

Ключевые слова: композиционная керамика, электроплавленый корунд, эвтектическая добавка, шпинель.

ногие виды технической керамики ха-Мрактеризуются уникальными физикомеханическими свойствами, которыми не обладает практически ни один класс материалов. Высокопрочные композиционные керамические материалы из оксидов позволяют широко использовать их в современной техники. Новые виды изделий с высоким уровнем свойств разработаны на основе оксида алюминия, диоксида циркония, их композиций, шпинели и др. [1-3]. Корундовая керамика среди всех оксидных материалов наиболее широко применяется во многих областях техники благодаря совокупности высоких физико-технических свойств. На основе корунда созданы разнообразные керамические материалы с высокой плотностью, мелкокристаллической структурой, пределом прочности при изгибе более 800 МПа, с прекрасными электрофизическими свойствами, высокими теплопроводностью, трещиностойкостью, химической и радиационной стойкостью, твердостью и износостойкостью, которые могут применяться до 1800 °С [4].

Для получения высокоплотных материалов на основе Al₂O₃ с высокими эксплуатационными свойствами всегда вводят различные добавки, которые обеспечивают получение повышенной плотности, формирование мелко-

> ⊠ Аунг Чжо Мое E-mail: autumnghost4@gmail.com

кристаллической структуры и высокий уровень свойств. Наиболее распространенной добавкой в керамику из Al₂O₃ является MgO. При введении в небольших количествах (0,01–0,25 мас. %) MgO образует с Al₂O₃ твердый раствор, способствуя спеканию до плотности, близкой к теоретической, ограничению роста кристаллов и формированию микроструктуры с изометричными кристаллами. На основании этих представлений были разработаны керамические материалы Лукалокс (США) [5] и Поликор (СССР) [6], близкие по составу и технологии.

При введении MgO в количестве 0,5-1,0 % кроме твердого раствора образуется алюмомагнезиальная шпинель, которая располагается в виде тонких прослоек на гранях кристаллов корунда, которые в дальнейшем играют блокирующую роль при росте кристаллов, обусловливая характерную изометричную форму кристаллов при их малых размерах. Принимая роль шпинели при формировании микроструктуры и свойств корундовой керамики, был разработан материал микролит с добавкой 0,7-1,0 мас. % MgO плотностью, близкой к теоретической (3,98 г/см³), с пределом прочности при изгибе 450 МПа [7]. Это был самый прочный материал из Al₂O₃, который широко применялся в различных областях техники.

С использованием в качестве добавки MgO в количестве до 1 мас. % можно получить высокоплотную керамику из Al₂O₃ с мелкокристаллической структурой и регулировать свойства, однако температура спекания керамических изделий остается высокой — на уровне 1750 °C. Для снижения температуры спекания корундо-

20

вой керамики широко применяют добавки эвтектических составов в двойных и тройных оксидных системах [8]. Наиболее эффективными добавками, снижающими температуру спекания, являются добавки, содержащие MnO, TiO₂.

Авторы настоящей статьи исследовали влияние добавки в системе Al₂O₃-MgO-MnO, вводимой в количестве 1-15 мас. %, на свойства получаемой керамики. Особенностью технологического подхода к получению порошков добавки являлось проведение отдельно синтеза MqO·Al₂O₃ и MnO·Al₂O₃. При их совместном использовании между ними образуется эвтектика с температурой плавления 1515 °С. Получаемый при обжиге эвтектический расплав, располагающийся по границам кристаллов, при определенном количестве должен способствовать спеканию при сравнительно низкой температуре. При охлаждении расплав кристаллизуется, образуя шпинели — алюмомагнезиальную и алюмомарганцевую. Для синтеза шпинелей MgO·Al₂O₃ и MnO·Al₂O₃ использовали соли углекислого марганца, углекислого магния и гидроксил алюминия. Исходные компоненты в стехиометрическом отношении с учетом потерь при прокаливании смешивали в тефлоновом барабане в этаноле. После высушивания порошки прокаливали при 1200 °С в течение 2 ч для синтеза шпинелей, которые затем измельчали в планетарной мельнице корундовыми шарами в этаноле в течение 40 мин. Затем высокодисперсные порошки шпинелей перемешивали в соотношении 1:1.

Обычно для получения корундовой керамики используют глинозем разных марок: Г-0, Г-00, ГН-1. В настоящей работе в качестве исходного материала использовали белый электроплавленый корунд марки F-1000 с размером частиц около 10 мкм (рис. 1). Следует отметить, что электрокорунд никогда не использовали для получения плотной керамики из-за его инертности к спеканию. Цель данной работы определение возможности получения плотной керамики с использованием электрокорунда с добавками эвтектических составов, содержащих оксид марганца, в данном случае в системе Al₂O₃-MgO-MnO.

Электрокорунд смешивали с порошком добавки, состоящей из смеси порошков шпинелей, вводимой в количестве 3, 5, 7, 10, 15 мас. %, в тефлоновых барабанах в этаноле в течение 2 ч корундовыми шарами в планетарной мельнице. В каждую шихту вводили в качестве технологической связки 5 %-ный раствор ПВС в количестве 10 %. Образцы в виде дисков размерами 20×5 мм и балочек размерами 40×6×4 мм прессовали под давлением 100 МПа. Образцы обжигали при 1450, 1500 и 1550 °С в печи нагревателями из хромита лантана в воздушной среде с выдержкой при конечной температуре



Рис. 1. Микроструктура и распределение частиц по размерам электрокорунда марки F-1000

2 ч. После обжига при 1450 °С пористость всех образцов находится на уровне 30 %, усадка 3-4 %; прочность низкая (см. таблицу). После обжига при 1500 °С показатели спекания образцов су-

цов после с		n pasiibix	rennepur	ypun					
0			Предел	Π					
Содержание	1 ІЛОТНОСТЬ,	пористость,	прочности	Линеиная					
добавки, %	Γ/CM ³	%	при сжатии,	усадка, %					
			Mila						
	Обжиг при 1450 °С								
0	2,68	33,05	59±10	2,1					
1	2,76	30,55	67±10	3,0					
3	2,77	30,29	68±10	3,0					
5	3,78	30,07	73±10	3,0					
7	2,78	30,06	78±10	3,0					
10	2,80	29,08	86±10	4,0					
15	2,80	29,04	87±10	4,0					
	Обж	иг при 1500	°C						
0	2,89	26,4	75±10	5,4					
1	3,12	20,6	121±10	7,4					
3	3,23	17,6	126 ± 10	8,6					
5	3,25	17,2	128 ± 10	8,6					
7	3,26	16,7	135 ± 10	8,8					
10	3,57	7,6	152 ± 10	10,9					
15	3,57	7,1	174 ± 10	11,5					
	Обж	иг при 1550	^{o}C						
0	3,11	21,5	87±10	9,1					
1	3,42	12,6	160 ± 10	10,1					
3	3,52	9,4	183±10	10,8					
5	3,56	7,6	191±10	11,4					
7	3,61	7,5	191±10	11,1					
10	3,84	0,4	203±10	13,1					
15	3,86	0,3	211±10	13,2					

Свойства композиционных керамических образцов после обжига при разных температурах





щественно улучшаются. При содержании добавки 10-15 мас. % усадка составляет ~11 %, пористость снижается до 7,1 %, плотность 3,57 г/см³, предел прочности при изгибе 175 МПа (см. таблицу). После обжига при 1550 °С образцы композиционной керамики при содержании добавки 10-15 % имеют практически нулевую открытую пористость при плотности 3,86 г/см³. Предел прочности при изгибе достигает 211 МПа (см. таблицу).

По-видимому, образующийся при обжиге эвтектический расплав хорошо смачивает поверхность частиц электрокорунда и обеспечивает уплотнение материала за счет действия сил поверхностного натяжения жидкой фазы. Для наглядности на рис. 2 показано изменение открытой пористости и прочности образцов композиционной керамики в зависимости от количества вводимой добавки и температуры обжига. Микроструктура показана на рис. 3. Ее отличительной особенностью является отсутствие рекристаллизации кристаллов корунда, поскольку это электроплавленый инертный материал и сравнительно низкая температура спекания, а уплотнение осуществляется только за счет действия расплава добавки.

Следует отметить, что образцы электрокорунда без добавок после обжига при 1500-1550 °С имеют достаточное уплотнение, их пористость снижается до 21 %, а прочность достигает



Рис. 3. Микроструктура образцов чистого корунда (*a*, *б*) и композиционных керамических образцов с содержанием добавки 3 (*в*, *e*) и 15 % (*д*, *e*)

75-80 МПа. По-видимому, это связано с образованием мелкой фракции частиц при прессовании образцов за счет дробления крупных зерен. Таким образом, проведенные исследования показали возможность получения плотной керамики из электроплавленого корунда при использовании высокодисперсных порошков добавок эвтектических составов в необходимом количестве (в данном случае в системе Al₂O₃-

Библиографический список

1. **Лукин, Е. С.** Технология керамики на основе оксида алюминия, содержащей диоксид циркония / Е. С. Лукин, Н. А. Попова, Н. И. Здвижкова [и др.] // Огнеупоры. — 1987. — № 5. — С. 8–10.

2. **Дабижа, А. А.** Особенности технологии керамики на основе сталилизированного диоксида циркония / *А. А. Дабижа, С. Ю. Плинер* // Огнеупоры. — 1986. — № 11. — С. 23-29.

Dabizha, A. A. Strengthening ceramic materials due to phase inversion of ZrO₂ (Reiew) / A. A. Dabizha, S. Yu. Pliner // Refractories. — 1986. — Vol. 27, № 11/12. — P. 630–636.

3. Тонкая техническая керамика ; под ред. Х. Яногида ; пер. с яп. — М. : Металлургия, 1986. — 278 с.

4. *Лукин, Е. С.* Прочная керамика на основе оксида алюминия и диоксида циркония / *Е. С. Лукин, Н. А. Попова, Н. И. Здвижкова* [и др.] // Стекло и керамика. — 1993. — № 9/10. — С. 25-29.

5. New Generation ceramic transmits light, processes great strength, resists extremely high temperatures //

MgO-MnO), обеспечивающих спекание по жидкофазному механизму. Полученная керамика характеризуется плотностью 3,86 г/см³ при открытой пористости около 0,3 % и пределе прочности при изгибе 200-220 МПа.

Повышение прочности подобных материалов может быть достигнуто также при использовании добавок, содержащих частично стабилизированный диоксид циркония.

Ceram. Ind. — 1959. — Vol. 73, № 4. — P. 57–59.

6. **Лукин, Е. С.** О проблемах получения керамики с регулируемой структурой / Е. С. Лукин, Н. Т. Андрианов, Н. Б. Мамаева [и др.] // Огнеупоры. — 1993. — № 5. — С. 11-15.

Lukin, E. S. Obtaining oxide ceramics with a regular structure / *E. S. Lukin, N. T. Andrianova, N. B. Mamaeva* [et al.] // Refractories. — 1993. — Vol. 34, № 5/6. — P. 263–267.

7. **Павлушкин, Н. М.** Спеченный корунд / Н. М. Павлушкин. — М. : Стройиздат, 1961. — 208 с.

8. **Лукин, Е. С.** Новые виды корундовой керамики с добавками эвтектических составов / Е. С. Лукин, Н. А. Макаров, Н. А. Попова [и др.] // Конструкция из конструкционных материалов. — 2001. — № 3. — С. 28–38.

Получено 11.06.18 © Аунг Чжо Мое, Е. С. Лукин, Н. А. Попова, 2018 г.

Предлагаю брошюры

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

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

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

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

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

Для возрождения утраченной технологии предлагаю указанные брошюры.

Разработчик технологии квазиизостатического прессования, кандидат химических наук

Тимохова Мария Ивановна

Контактный телефон: 8 495 613 56 20 Электронная почта: 06051961@yandex.ru Д. т. н. И. Д. Кащеев, к. т. н. К. Г. Земляной 🖾, к. т. н. И. А. Павлова

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

УДК 666.3:553.492.1].001.5 СПЕКАНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ БОКСИТИЗИРОВАННЫХ ГЛИН СЕВЕРО-ОНЕЖСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ. Часть 1. Влияние зернового состава шихты

Исследовано влияние зернового состава алюмосиликатного материала на его спекаемость. Показано, что снижение среднего размера частиц позволяет при тех же химическом и вещественном составах шихты получать более прочные керамические материалы.

Ключевые слова: высокоглиноземистая керамика, зерновой состав, тонкий помол, муллитообразование.

Техническая высокоглиноземистая керамика в настоящее время играет важную роль в целом ряде отраслей промышленности, и вопросы интенсификации / удешевления процесса ее производства играют решающую роль в повышении эффективности производства. Одним из самых затратных переделов производства керамики является ее обжиг, и повышение интенсивности спекания / снижение температуры обжига позволяет уменьшать эти затраты.

Анализ использования алюмосиликатной керамики свидетельствует о том, что основные причины ее невысокой прочности — присутствие стеклофазы и недостаточно плотная упаковка частиц материала в структуре [1-4]. Поэтому основными направлениями получения высокопрочной керамики должны быть:

 повышение плотности упаковки частиц при формовании и снижение пористости материала после обжига;

 увеличение в материале количества кристаллических фаз за счет снижения содержания стеклообразующих компонентов.

Для определения путей повышения прочности высокоплотных алюмосиликатных керамических материалов рассматривали возможность улучшения функциональных свойств керамических материалов системы (RO, R₂O, RO₂, R₂O₃)– Al₂O₃–SiO₂ за счет активации процессов синтеза муллита и спекания алюмосиликатной керамики на основе природного сырья изменением зернового состава шихт (увеличением доли частиц

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

размерами менее 10 мкм) и введением добавок минерализаторов, снижающих температуру спекания и повышающих вязкость образующегося в системе расплава.

Таким образом, ОСНОВНЫМИ физикохимическими принципами использования высокоглиноземистого глинистого сырья в технологии керамических материалов является создание благоприятных условий для формирования механических свойств материала за счет направленного регулирования процессов структуро- и фазообразования, обеспечивающих формирование необходимой кристаллической фазы (в данном случае муллита и кристобалита) с максимально возможным выходом. На практике это можно реализовать двумя приемами: 1 — повышением удельной поверхности частиц исходной шихты, 2 — повышением прочности обожженного сформованного материала за счет активации синтеза муллита и спекания алюмосиликатной керамики. Задача настоящего исследования — изучение спекаемости и разработка рекомендаций по улучшению качества получаемого продукта.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Химический состав исследованных материалов определяли методом эмиссионного спектрального анализа с индуктивно-связанной плазмой на оптическом эмиссионном спектрометре Optima 4300 DV (Perkin Elmer, США). Зерновой состав тонкомолотых порошков определяли седиментационным анализом на лазерном дифракционном анализаторе частиц SLAD-2201 (Shimadzu Corp.) согласно ГОСТ 8.777–2011 «Государственная система обеспечения единства измерений. Дисперсный состав аэрозолей и взвесей. Определение размеров частиц по диф-

ракции лазерного излучения». Спекаемость шихт определяли по ГОСТ 21216-2014 «Сырье глинистое. Методы испытаний», кажущуюся плотность, открытую пористость и водопоглошение — по ГОСТ 2409-2014 «Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглошения», усадку при обжиге — по ГОСТ 5402.1-2000 «Изделия огнеупорные с общей пористостью менее 45 %. Метод определения остаточных изменений размеров при нагреве», твердость образцов — по ГОСТ Р 52587-2006 «Инструмент абразивный. Обозначения и методы измерения твердости». Петрографические исследования огнеупорных изделий проводили в отраженном свете на оптическом микроскопе Полам Р-311.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Материалом исследования служила алюмосиликатная масса, полученная смешением предварительно тонкоизмельченной кальцинированной бокситизированной глины Иксинского месторождения и обожженной огнеупорной глины по ТУ 1512-033-59284560-2007. Гранулометрический состав массы показан на рис. 1, химический состав колеблется в пределах. мас. %: Al₂O₃ 57–62, SiO₂ 18–25, Fe₂O₃ 15–19, RO 3,0–4,0, R₂O 2,0-3,5. Из рис. 1 следует, что основная смесь имеет непрерывный зерновой состав с четырьмя неявными максимумами, соответствующими диаметрам частиц 0,4, 1,5, 20 и 70 мкм. Содержание частиц диаметром 70 мкм составляет порядка 40 мас. %, а наиболее мелких (<0,5 мкм) — примерно 7,0 мас. %. Максимальный размер частиц 210 мкм.

Результаты исследований спекаемости исходного керамического материала представлены в табл. 1. Исходная сырьевая смесь спекается плохо. При обжиге образцов в интервале от 800 до 1250 °C их открытая пористость остается практически неизменной и составляет 40,6–46,0 %. Прочность образцов также остается незначительной до температуры обжига 1250 °C. Небольшая усадка (0,5 %) подтверждает отсутствие спекаемости в этом интервале температур. Влияние температуры на спекание начинает проявляться при 1350 °C и выше, при этом пористость образцов снижается до 26,3–27,7 %, а предел прочности при сжатии возрастает до 964–1176 кг/см².

Анализ диаграмм состояния систем Al₂O₃-Fe₂O₃-FeO, Al₂O₃-SiO₂-Fe₂O₃ и других, содержащих значительное количество оксидов железа [6], показывает сложность фазового состава равновесных систем и сильную зависимость минерального состава продуктов синтеза от парциального давления кислорода в системе в процессе обжига. До температуры синтеза 1350 °C основными продуктами являются твердые растворы и только с появлением жидкой фазы процессы спекания заметно интенсифицируются.

Таким образом, исходный керамический материал с размерами частиц менее 200 мкм начинает спекаться выше 1250 °С. Несмотря на относительно высокое содержание частиц размерами менее 10 мкм (48 %), материал трудноспекающийся и, по всей видимости, спекается под действием жидкой фазы, образующейся при нагревании примесей в шихте. Присутствие в шихте средних фракций (10-40 мкм) в количестве 18-20 мас. % (см. рис. 1) снижает влияние



Рис. 1. Гранулометрический состав исходной алюмосиликатной массы

Таблица 1. Спе	екаемость исх	одного керамич	еского материа	ла	
Температура	Открытая	Кажущаяся	Потори массы %	Дополнительная	Предел прочности
обжига, °С	пористость, %	плотность, г/см ³	потери массы, л	усадка, %	при сжатии, кг/см²
800	43,8	1,81	1,85	0,2	Разрушение при незначи-
1000	46,0	1,82	2,94	0,1	тельных нагрузках
1200	44,6	1,88	3,13	0,5	111
1250	40,6	2,02	2,99	3,3	429
1300	34,7	2,19	2,81	6,0	622
1350	27,7	2,53	2,81	9,1	964
1400	26,3	2,50	2,88	9,2	1176

тонких фракций на спекание. Как известно [3], внешним признаком спекания служат уменьшение внешних размеров спекаемого образца, его пористости и увеличение плотности и прочности. Однако на эти процессы влияет целый ряд факторов: скорость объемной и поверхностной диффузии, наличие или отсутствие жидкой фазы, растворение и кристаллизация, химическое взаимодействие, вязкость жидкой фазы, поверхностное натяжение и смачиваемость твердой фазы жидкой, пористость твердой фазы и др. В гетерогенной системе (в твердом состоянии) реакции взаимодействия происходят только на границе фаз. Этим и объясняется ускорение хода химической реакции при увеличении тонины помола.

Структура обожженных образцов относительно плотная, поры округлые, мелкие, сообщающиеся. Общая пористость образцов уменьшается с повышением температуры обжига и после термообработки при 1400 °С составляет 10-15 %. Фазовый состав (табл. 2) представлен корундом, муллитом, стеклофазой и фазой с высоким коэффициентом отражения на основе железа. Травление в парах плавиковой кислоты показывает, что муллит кристаллизуется в виде мелких (5-10 мкм) игольчатых изолированных кристаллов как в зернах корунда, так и в стеклофазе. Общее содержание муллита повышается с ростом температуры обжига и после термообработки при 1400 °С составляет 40-45 мас. %. Корунд кристаллизуется в виде отдельных зерен неправильной формы размерами до 100 мкм. Стеклофаза плотная, окрашенная в темные цвета.

Для изучения влияния зернового состава шихты на ее спекаемость исходную керамическую шихту домололи в лабораторных условиях. Гранулометрический состав смеси показан на рис. 2, из которого видно, что максимальный размер частиц после помола не превышает 10 мкм. Дифференциальная кривая распределения частиц по размерам близка к монодисперсному состоянию с медианным размером частиц, равным 0,6 мкм. В домолотой шихте по сравнению с исходной содержание фракции мельче 0,5 мкм возросло от 7,1 до 18,1 % (см. рис. 1 и 2), т. е. более чем в 2 раза. Результаты исследования спекаемости образцов из домолотой смеси приведены в табл. З, из которой следует, что заметное уплотнение материала начинается выше 1200 °С. соответственно пористость образцов снижается от 42,4 до 11,7 % при 1400 °С. Заметно возрастает предел прочности при сжатии — от 282 до 2677 кг/см². Уплотнение материала сопровождается усадкой, которая при 1400 °С достигает 15.2 %.

Исходный керамический материал и домолотая смесь начинают спекаться при 1200–1250 °С (см. табл. 1 и 2), когда становятся заметными изменения пористости и прочности образцов, обусловленные, по всей видимости, сменой механизма спекания. Чисто диффузионный механизм, характерный для кристаллических систем, меняется на жидкофазно-диффузионный, характеризующийся появлением в образце жидкой фазы (расплава), что зависит не от дисперсности материала, а является функцией химического состава.

Структура образца плотная, поры овальные, вытянутые, округлые крупные и средние, сообщающиеся. Общая пористость образца до 20-25 %. Фазовый состав представлен корундом, муллитом, стеклофазой и фазой с высоким коэффициентом отражения на основе железа. Травление в парах плавиковой кислоты показывает, что муллит кристаллизуется в виде мелких (5-10 мкм) игольчатых изолированных кристал-

Габлица 2. Изменение фазового состава материала при обжиге								
Фара		Содерж	ание фазы, мас	. %, после обжи	га при темпера	туре, °С		
Ψά3ά	800	1000	1200	1250	1300	1350	1400	
Корунд	52	51	57	58	51	50	50	
Муллит	16	16	18	22	26	39	42	
Кварц	-	-	-	-	-	2	4,5	
Гематит	1	1,6	2	0,5	0,5	0,5	0,5	
Стеклофаза	30	30	22	18	12	8	5	
Суммарный выход верхнего продукта, мас. % 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0	0,05	0,1	0,5 1 Диаметр	5 10 частиц, мкм	50		10 %	

Рис. 2. Гранулометрический состав домолотой смеси

Таблица З. Сво	иства образцої	в основнои смес	и после дополн	ительного измел	ьчения
Температура	Открытая	Кажущаяся	Потори масан %	Дополнительная	Предел прочности при
обжига, °С	пористость, %	плотность, г/см ³	потери массы, 70	усадка, %	сжатии, кг/см²
800	44,8	1,82	4,13	1,0	Разрушение при
1000	45,0	1,82	4,62	1,7	незначительных нагрузках
1200	42,4	1,97	4,82	3,2	282
1250	34,5	2,25	4,93	7,1	1102
1300	23,4	2,55	4,51	11,3	1337
1350	13,7	2,86	4,69	14,3	1857
1400	11,7	2,94	4,81	15,2	2677

Таблица 3. Своиства образцов основнои смеси после дополнительного измельчени	Габлица З	а 3. Свойства образцо	з основной смеси после	дополнительного в	измельчения
--	-----------	-----------------------	------------------------	-------------------	-------------

лов как в зернах корунда, так и в стеклофазе. Общее содержание муллита от 10-15 мас. % при 1300 °С до 40-45 мас. % при 1400 °С. Корунд кристаллизуется в виде отдельных обломочных заоваленных зерен размерами до 40 мкм. Стеклофаза плотная, окрашенная в темные цвета.

Для исследования возможности оптимизации технологического процесса исследовали спекаемость композиций из исходной керамической массы и полученной в лаборатории тонкомолотой смеси. Результаты исследования представлены в табл. 4, из которой следует, что введение в исходную керамическую массу более тонкомолотой шихты того же вещественного состава начиная с 20 мас. % положительно влияет на керамические свойства материала после обжига. Кажущаяся плотность и предел прочности при сжатии повышаются с увеличением количества тонких фракций в шихте, хотя и не достигают при их добавке 30 мас. % показателей чистой тонкомолотой шихты.

Таким образом, приготовление на отдельной линии и введение в основную шихту для получения керамических изделий тонкомолотой составляющей (с размером частиц <10 мкм) в количестве 20-30 мас. % позволяет повысить уровень прочности выпускаемых материалов без кардинальной перестройки существующей технологической линии (для температуры обжига 1400 °C) примерно в 1,5 раза (от 490 до 750 кг/см²).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Исходная керамическая масса является высокодисперсной, с размером частиц, достигаюшим около 170 мкм. содержание которых составляет примерно 60 мас. %. Частиц с размерами менее 0,5 мкм в общей массе шихты не более 7,0 мас. %. На кривой распределения зернового состава выделяются четыре группы частиц с медианным размером 0,2, 0,5, 20 и 70 мкм, содержание которых примерно одинаково.

2. Домол исходной керамической массы в вибрационной мельнице в течение 18 ч позволяет получить другой зерновой состав: содержание фракции мельче 0,5 мкм увеличивается от 7,0 до 18,1 мас. %; кривая распределения зерен имеет один максимум с медианным диаметром частиц 0,6 мкм, содержание которых составляет 28,5

					Свой	ства обן	лазцов*	, обожж	енных г	іри тем	терату	oe, ∘C					
Шихта	1200			1250			13	00			10	50			14	00	
$\Pi_{\gamma\pi\kappa}^{0\pi\kappa}$	ρ _{καж} , Γ/CM ³	σ _{cæ} , KΓ/CM ²	$\Pi_{ m otk},$ %	р _{каж} , Г/СМ ³	σ _{cж} , KΓ/CM ²	$\Pi_{ m otk},$ %	р _{каж} , г/см ³	σ _{cж} , KΓ/CM ²	HRB	$\Pi_{ m ork},$ %	р _{каж} , г/см ³	σ _{cж} , KΓ/CM ²	HRB	П _{отк} , %	р _{каж} , г/см ³	σ _{cw} , KΓ/CM ²	HRB
Исходная 45	1,88	110	41	2,02	200	35	2,19	390	10	35	2,53	450	18	26	2,25	500	21
Домолотая 42 Смесь:	1,97	280	35	2,25	1100	23	2,55	1337	54	14	2,86	1857	88	12	2,94	2677	89
90/10 48	1,76	85	46	1,84	180	41	2,02	400	I	38	2,08	500	I	39	2,08	500	I
80/20 47	1,78	140	45	1,87	200	41	2,01	400	I	39	2,09	500	I	34	2,23	069	I
70/30 47	1,79	150	43	1,92	280	38	2,09	530	25	37	2,15	510	33	33	2,26	750	49

мас. %, т. е. шихта становится мономодальной. Следует отметить, что мономодальные шихты всегда спекаются значительно лучше и при более низких температурах.

3. Влияние температуры на формирование структуры и физико-керамических свойств исследованных шихт проявляется неоднозначно. В интервале низких температур обжига (до 1200-1250 °C) преобладает диффузионный механизм спекания, для которого характерно медленное постепенное повышение прочности с ростом температуры. При этом дополнитель-

Библиографический список

1. Вакалова, Т. В. Активация процесса синтеза муллита и спекания алюмосиликатной керамики на основе огнеупорного глинистого сырья / Т. В. Вакалова, А. А. Решетова, В. М. Погребенков, В. И. Верещагин // Огнеупоры и техническая керамика. — 2009. — № 7/8. — C. 74-80.

2. Вакалова, Т. В. Сырьевой фактор в современном развитии наукоемких технологий силикатных и оксидных материалов широкого спектра и назначения : сб. Химия и химическая технология в XXI веке : материалы XVII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л. П. Кулева, посвященной 120-летию Томского политехнического университета. — Томск : Национальный исследовательский Томский политехнический университет (ТПУ); Институт природных ресурсов (ИПР); Институт физики высоких технологий (ИФВТ); Физико-технический институт (ФТИ); Сибур-Холдинг, 2016. — С. 30-32.

3. Галахов, А. В. Структура порошкового компакта. Часть 1. Неоднородность упаковки частиц / А. В. Галахов // Новые огнеупоры. — 2014. — № 5. — С. 22–32.

Galakhov, A. V. Powder compact structure. Part 1. Particle packing inhomogeneity / A. V. Galakhov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2014. — Vol. 55, № 3. — P. 199–208.

ное измельчение улучшает свойства образцов примерно в 2 раза, но характера поведения материала в обжиге не меняет. Выше 1250 °C спекание переходит в режим жидкофазнодиффузионного формирования структуры. При этом заметно снижается пористость, возрастают усадка, предел прочности при сжатии и твердость образцов. Физико-керамические свойства улучшаются в 2 раза и более (твердость в 4 раза). Появление жидкой фазы обусловлено наличием примесей в исходных сырьевых природных материалах.

4. Галахов, А. В. Структура порошкового компакта. Часть 2. Методы повышения однородности упаковки частиц / А. В. Галахов // Новые огнеупоры. — 2014. — № 6. — C. 34–46.

Galakhov, A. V. Powder compact structure. Part 2. Methods for increasing particle packing uniformity / A. V. Galakhov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2014. — Vol. 55. № 3. — P. 209–219.

5. Кащеев, И. Д. Зависимость свойств кислотоупорных изделий от способа формования / И. Д. Кащеев, И. А. Павлова // Стекло и керамика. — 2006. — № 3. — C. 17–19.

Kashcheev, I. D. Dependence of properties of acidresistant products on the molding method / I. D. Kashcheev, I. A. Pavlova // Glass and Ceramics. - 2006. – Vol. 63, № 3/4. — P. 86–88.

6. Чухров, Ф. В. Минералы : справочник. Диаграммы фазовых равновесий. Вып. 1. Фазовые равновесия, важные для природного минералообразования ; под ред. Ф. В. Чухрова, И. А. Островского и В. В. Лапина. — М. : Наука, 1974. — 515 с. 🔳

> Получено 02.03.18 © И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной, И.А. Павлова, 2018 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

НК АWT 2018 – международная Тематика: выставка по термообработке термическая обработка • технологические цепочки 16-18 октября 2018 г. Германия, г. Кёльн применение закалки неразрушающий контроль HK 2018 компонентов термообработка и технологии легких металлов последние инновации в области материалов и термообработки HärtereiKongress

HeatTreatmentCongres

 инжиниринг, производство и технологические процессы

www.expomap.ru

28

Д. г.-м. н. В. А. Перепелицын¹ (🖂), Л. В. Остряков², М. Н. Дунаева², А. Ю. Колобов²

- ¹ ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет», г. Екатеринбург, Россия
- ² ОАО «Первоуральский динасовый завод»,
 - г. Первоуральск, Россия

УДК 666.974.2:620.181].017:620.178.16

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ БЕТОНОВ СИСТЕМЫ Al₂O₃-SiC-C ПРИ ИСПЫТАНИИ НА ШЛАКОУСТОЙЧИВОСТЬ

Приведены результаты детального минералого-петрографического исследования фазово-структурных превращений корунда, карбида кремния и графита в образцах разных зон бетонного тигля при испытании в экстремальных условиях (1600 °C, 10 ч, переменная окислительно-восстановительная газовая среда). Установлена относительная шлакоустойчивость главных минералов бетона, снижающаяся в ряду: графит, карбид кремния, корунд, муллит, стеклофаза.

Ключевые слова: фазово-структурные превращения, углеродсодержащие корундокарбидкремниевые (ККУ) бетоны, структурно-генетический анализ (СГА).

лавными видами разрушения огнеупоров в пирометаллургических агрегатах являются химическая коррозия агрессивными флюидами (шлаковые, металлические, солевые расплавы, газообразные реагенты: CO, SO₂, H₂O, F₂, O₂, N₂, R₂O и др.) и физический износ — термическое скалывание вследствие термоциклирования в процессе службы [1]. Ориентировочная статистическая оценка показала, что на долю химической коррозии приходится не менее 70 % случаев выхода из строя футеровок, в то время как термический износ составляет 20-25 %; на практике часто эти типы износа сочетаются. С учетом данных преобладающих видов и механизмов износа осуществляется разработка новых, более износоустойчивых композиционных огнеупорных материалов и изделий для экстремальных условий службы в пирометаллургических агрегатах. При этом каждому исследователю-технологу необходимо определять расплавоустойчивость новых материалов статическим или динамическим методом. Эти два метода далеко не полностью моделируют реальные процессы химической коррозии футеровки в промышленных печах, однако позволяют получить весьма полезную информацию о физико-химическом механизме коррозии (ти-

> ⊠ B. A. Перепелицын E-mail: pva-votio@bk.ru

гельный статический способ) или о кинетике растворения (динамический способ вращения огнеупорного образца в расплавленных реагентах). Испытание статическим методом позволяет установить важнейшие геометрические параметры капиллярной пропитки расплавом (глубину, площадь в вертикальном осевом разрезе) и объем коррозионного растворения испытуемого образца. Следует отметить, что в результате детального макро- и микроисследования огнеупорных образцов на расплавоустойчивость в статических условиях могут быть получены фундаментальные сведения не только об относительной коррозионной устойчивости огнеупора в целом (макрохарактеристика), но и об относительной скорости растворения (или изменения) всех минеральных составляющих композиционного огнеупорного материала. Получаемая информация является научной основой для разработки новой высокоэффективной огнеупорной продукции путем корректировки минерального (фазового) состава и оптимизации микроструктуры.

В Инженерном центре ОАО «Динур» выполняются научно-исследовательские работы и работы по улучшению качества, совершенствованию технологий и разработке широкого спектра новых, более эффективных износоустойчивых огнеупоров для футеровки тепловых агрегатов черной и цветной металлургии. Объектами данного исследования были новые многофункциональные низкоцементные высокоогнеупорные бетоны на основе неравновесной композиции корунд – карбид кремния – графит с переменным соотношением компонентов. Цель работы - поиск направлений повышения износоустойчивости футеровки доменного производства. В настоящей статье приведены результаты изучения фазово-структурных превращений опытных образцов углеродсодержащих корундокарбидкремниевых (ККУ) бетонов в сравнении с серийной продукцией близкого вещественного состава, но иной микроструктуры. Актуальность данной работы обусловлена следующими факторами. Согласно современной концепции дифференцированной кладки в каждой функциональной зоне теплового агрегата необходимо значительное расширение ассортимента применяемых огнеупоров, в том числе ККУ-состава, для доменного производства.

В последние два десятилетия в мировой и отечественной практике значительно расширился ассортимент наиболее стойких оксидоуглеродистых огнеупоров для доменного и сталеплавильного производства. При этом своего рода «огнеупорной классикой» стало традиционным использование в сталеплавильных и сталеразливочных агрегатах материалов системы MgO-Al₂O₃-C, а для транспортировки чугуна и доменного шлака — огнеупорных изделий и масс системы Al₂O₃-SiC-C (изделия для чугуновозных ковшей миксерного типа, желобные, леточные массы, элементы футеровки доменной печи и др.). Технологии производства и службе огнеупоров системы Al₂O₃-SiC-C посвящены многочисленные публикации отечественных и зарубежных авторов [2-15], однако физикохимическая природа коррозионного износа безобжиговых композиционных ККУ-изделий и масс изучена недостаточно. Физико-химические и термомеханические свойства материалов неравновесной системы Al₂O₃-SiC-C при различных температуре и парциальном давлении кислорода находятся в сложной функциональной зависимости от реального минерального (фазового) и гранулометрического составов каждого компонента смеси, их количественного соотношения, дисперсности матрицы, размера, формы, количества заполнителя и ряда других технологических параметров производства или условий службы в тепловых агрегатах.

Главными компонентами ККУ-огнеупоров являются корунд и карбид кремния (в сумме до 80 %*), которые могут быть представлены различными веществами (минералами, соединениями). Например, применяемый Al₂O₃ имеет широкий интервал показателей функциональных свойств в зависимости от генезиса, фазового состава легирующих добавок и микроструктуры. Наилучшие свойства имеют спеченный высокоплотный табулярный гли-

30

нозем (корунд) и белый электрокорунд, содержащие более 99,0 % Al₂O₃, а также серия легированных корундов (титанистый, хромистый, комплексно-легированный, нормальный и др.), технический глинозем и специальные марки глинозема (диспергирующий, реактивный, связующий и др.). Существенно уступают им по качеству спеченные маложелезистые бокситовые шамоты марок Rota HD и особенно MiD D китайского производства, содержащие не менее 88 и 86 % Al₂O₃ соответственно. Менее изучены служебные свойства карбида кремния, имеюшего две кристаллические модификации α- и β-SiC. Последняя представлена семью главными структурно-кристаллохимическими разновидностями — политипами. Известно, что степень окисления β-SiC в атмосфере смеси кислорода и водяного пара в интервале 1000-1400 °C значительно ниже скорости окисления β-SiC [16]. Влияние физико-химических свойств политипов α-SiC на свойства огнеупоров не исследовано.

Перечень твердых и жидких углеродистых сырьевых материалов весьма обширен. Лучшее качество среди них имеет маложелезистый чешуйчатый графит природного и искусственного происхождения. Скрытокристаллический природный графит уступает крупнокристаллическому по качеству. Наряду с графитом в ККУогнеупорах используют технический углерод, стеклоуглерод, углеродное волокно, термоантрацит, пек, кокс и др. [9]. Всего в настоящее время кроме указанных выше главных трех компонентов для производства ККУ-огнеупоров можно применять еще дополнительно более 30 функциональных, легирующих и модифицирующих добавок (антиоксидантов, связующих, армирующих и спекающих, пластификаторов и др.) различных вещественного и гранулометрического составов.

В настоящей статье описаны главные особенности взаимодействия со шлаком ККУ-бетонов из шихты, состоящей из следующих материалов: плавленого корунда, бокситового шамота, технического глинозема, карбида кремния (α-SiC), высокоглиноземистого цемента, графита, пека, порошка алюминия и кристаллического кремния. Для поиска оптимального состава варьировались соотношение компонентов и их зерновой состав. Для определения относительной шлакоустойчивости статическим методом в качестве корродиента использовали доменный шлак следующего химического состава, %: CaO 34,5, SiO₂ 27,8, MgO 13,0, FeO 0,56, TiO₂ 9,56, V₂O₅ 0,18, S 0,59. Основность шлака 1,21–1,24.

Тигли изготовляли из многокомпонентных бетонов с использованием высокоглиноземистого цемента, предварительно сформованных на вибростоле и высушенных при 110 °С. Тигли имели отверстия цилиндрической формы диаметром 30 и высотой 50 мм. Шлакоустойчивость

^{*} Здесь и далее указаны мас. % (кроме табл. 1).

определяли путем достаточно длительной термообработки при максимальной температуре 1390 °C (в течение 72 ч) и 1600 °C (в течение 10 ч) в окислительной среде.

На рис. 1 показан типичный вертикальный разрез тигля после испытаний на устойчивость к доменному шлаку при 1400 °С. В плоскости разреза образцов визуально заметно отсутствие видимой пропитки и коррозии шлаком. Отличие заключается в том, что вследствие выделения летучих (H₂O, CO, CO₂) в образце стандартного состава произошло вспучивание шлака с формированием пористой пемзовидной макроструктуры (рис. 1, б). Поверхность образцов покрыта тонкой (0,1–0,2 мм) остеклованной пленкой глазури белого цвета. Заметного окисления (выгорания) графита и скоксованного пека микроскопией не установлено.

После высокотемпературного испытания (1600 °C) внешний вид, макро- и микроструктура образцов существенно изменились (рис. 2). На внешней поверхности всех образцов обрасветлоокрашенная макропористая зовалась глазурованная корочка толщиной 3-5 мм (см. рис. 2, б), что обусловлено практически полным окислением карбида кремния по реакции $SiC + 2O_2 = SiO_2 + CO_2$, взаимодействием SiO_2 с матричным корундом и формированием высокоглиноземистой эвтектики в системе Al₂O₃-SiO₂ [17]. Температура этой (низкотемпературной) эвтектики 1585 °C. В вертикальном разрезе образцов визуально (по окраске и строению) и под микроскопом в отраженном свете выделены: поверхностная белая пористая корочка, светло-серая наружная (обезуглероженная) зона, черная наименее измененная внутренняя зона, переходная зона (частичной капиллярной пропитки шлаковым расплавом), реакционная зона, контактирующая с остаточным шлаковым расплавом. Характерной особенностью всех образцов является малая толщина реакционной зоны (2-6 мм в зависимости от состава бетона).

На рис. З показана идеализированная схема разреза зонального ККУ-образца после испытания на устойчивость к шлаку при 1600 °C. В тигле во всех образцах сохранился остаточный шлак, количество которого колеблется в широких пределах: от 15-18 до 60 % от первоначального объема. Для определения минерального состава, микроструктуры и фазовых превращений в огнеупорном бетоне были изготовлены аншлифы из каждой зоны тиглей. Минеральный состав зон в образцах после высокотемпературных испытаний (1600 °C) приведен в табл. 1. Минеральный состав зон, особенно внутренних (переходной и реакционной), довольно сложный, что обусловлено поликомпонентностью вещественного состава исходного бетона и корродиента в виде доменного титансодержащего шлака, пред-



Рис. 1. Макростроение тиглей после испытаний на шлакоустойчивость (1390 °С, 72 ч, окислительная атмосфера, разрез по вертикали): *а* — опытный состав; *б* — стандартный состав



Рис. 2. Поверхность опытного образца после испытаний при 1390 (*a*) и 1600 °С (*б*)



Рис. 3. Идеализированная схема образца после испытания на устойчивость к доменному шлаку (вертикальный осевой разрез): 1 — огнеупорная крышка тигля; 2 — зеркало шлакового расплава после полного перехода твердого шлака в жидкую фазу (до пропитки огнеупора); 3 — реакционная зона на стенке тигля; 4 — зеркало расплава остаточного шлака после испытания на шлакоустойчивость; 5 — остаточный шлаковый расплав после испытания; 6 — реакционная зона тигля под остаточным шлаком; 7 — зона капиллярной пропитки шлаковым расплавом (переходная); 8 — темная углеродсодержащая внутренняя зона (наименее измененная); 9 — светлая обезуглероженная наружная зона; 10 — поверхностная оглазурованная корочка

ставленного пятикомпонентной системой СаО-MgO-Al₂O₃-TiO₂-SiO₂. Минеральной основой всех зон (кроме реакционной) является корунд, а в реакционной — стеклофаза и остаточный корунд. Цвет и интенсивность темной окраски зон обусловлены наличием и количественным содержанием углеродистых составляющих (графит и кокс), элементарного кремния и карбида кремния. Оглазурованная поверхностная корочка, состоящая в основном из кремнеземистого стекла (SiO₂ ~ 90 мас. %), и внешняя обезуглероженная зона имеют светло-серую окраску. Внутренние зоны тиглей содержат остаточный SiC и углерод в виде графита и частично кокса. По минеральному составу и визуальным признакам установлен преимущественно окислительновосстановительный генезис зональности тиглей в сочетании с инфильтрационным вследствие ограниченной капиллярной пропитки шлаковым расплавом в переходной зоне [18-20].

Минералообразование в различных зонах тиглей условно можно подразделить на две группы: внутреннее (наименее измененная и обезуглероженная зоны) и массообменное, обусловленное химическим взаимодействием бетона со шлаковым расплавом в реакционной и переходной зонах.

При 1600 °С в наименее измененной зоне происходили следующие физико-химические

	Co	держание минерала (с	оединения), об. %, в зо	не
Минерал (соединение)	обезуглероженной	наименее измененной	переходной	реакционной
Корунд α-Al ₂ O ₃	65-70	60-65	50-55	20-25
β-глинозем Na ₂ O·11Al ₂ O ₃	0,5-1,5	0,3-0,5	-	-
Карбид кремния:				
α-, β-SiC	2-3	10-12	8-10	3-4
α-, β-SiC	-	1,0-1,5	2–3	3-4
Графит + кокс*1	-	3–4	2–3	2-3
Муллит 3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	10-12	2-3	3–4	-
Кремний*2:				
Π	-	≤0,5	≤0,5	-
В	-	≤0,3	≤0,3	3-5
Алюминий	-	≤0,1	-	-
Карбид алюминия Al ₄ C ₃	-			-
Оксикарбид алюминия:		$\Sigma = 1,5-2,0$	$\Sigma = 1,5-2,0$	
Al ₄ O ₄ C	-			-
Al ₂ OC	-			-
Соединения титана:				-
Al ₂ TiO ₅ , TiO, Ti ₂ O ₃ , Ti ₃ O ₅	Σ (Al ₂ TiO ₅ + TiO ₂) 2–3	Σ (TiO + Ti ₂ O ₃ + Ti ₃ O ₅)	1-2	-
		2–3		
Стеклофаза:				
1 SiO ₂	2-3	-	2–3	2-3
$2 R_2 O \cdot RO \cdot Al_2 O_3 \cdot TiO_2 \cdot nSiO_2$	10-13	8-10	15-20	25-30
Анортит CaO·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	1-2	1-2	-	-
Геленит 2CaO·Al ₂ O ₃ ·SiO ₂	-	-	3–4	4-6
Бонит CaO·6Al ₂ O ₃	-	-	3–4	6-8
Шпинель MgO·Al ₂ O ₃	-	-	1-2	5-7
Перовскит СаО·ТіО ₃	-	-	≤0,2	1,5-2,0
Углерод*3	-	-	≤0,3	2-3
Ферросплав [Fe, Si, Ti]	-	1,0-1,5	1,5–2,5	5-7
*1 Первичный (графит) + вторич	ный (кокс).			
∗ ² П — первичный; В — вторични	ый.			
* ³ Углеродный продукт разложе	ния SiC в шлаке.			

Таблица 1. Минеральный состав зон образцов бетона после испытаний при 1600 °С

32

процессы внутреннего минералообразования: синтез вторичных фаз в результате взаимодействия антиоксидантов с пековым коксом и частично с графитом по реакциям:

Si + C = β -SiC (вторичный карбид кремния), (1) 4Al + C + 2O₂ = Al₄O₄C (оксикарбид алюминия), (2) 2Al + C + $\frac{1}{2}O_2$ = Al₂OC (оксикарбид алюминия), (3) 4Al + 3C = Al₄C₃ (карбид алюминия). (4)

Примесные оксиды железа (Fe₂O₃ и Fe₃O₄) и титана (Al₂O₃·TiO₂ + TiO₂) в бокситовом шамоте марки MiD D в условиях восстановительной газовой среды при 1600 °С подвергаются полному восстановлению до металла или только до образования низших оксидов по реакциям:

 $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO + CO \rightarrow Fe + CO_2$, (5)

 $Al_2O_3 \cdot TiO_2 + CO \rightarrow Al_2O_3 + TiO + CO_2,$ (6)

 $2\mathrm{TiO}_2 + \mathrm{CO} \to \mathrm{Ti}_2\mathrm{O}_3 + \mathrm{CO}_2. \tag{7}$

Таким образом, фазовые превращения в наименее измененной зоне по своей физикохимической природе принципиально аналогичны восстановительным процессам в пирометаллургических агрегатах. Такая аналогия установлена нами ранее [21].

В обезуглероженной зоне происходит интенсивное окисление дисперсных частиц карбида кремния, карбида и оксикарбидов алюминия и низших оксидов титана. В этой зоне углеродистые компоненты выгорают почти полностью. Переходная зона находится между наименее измененной и реакционной зонами и отличается от первой тем, что она подвергается частичной капиллярной пропитке шлаковым расплавом. Инфильтрация шлака происходит только в наиболее крупные открытые поры диаметром более 50 мкм. Установлено, что в устьях более мелких пор наблюдается активное взаимодействие шлакового расплава с минералами огнеупора с образованием тугоплавких соединений: шпинели (*T*_{пл} = 2135 °C) и бонита ($T_{\pi\pi}$ = 1850 °С), а также анортита ($T_{\pi\pi}$ = = 1553 °C) в виде кристаллов игольчатой и пластинчатой форм (рис. 4).

углубленной информации Для 0 механизме фазово-структурных преврашений минерального вещества при испытании на расплавоустойчивость нами разработан метод структурно-генетического анализа. Структурно-генетический анализ (СГА) — это новое комплексное направление минералого-петрографического исследования большинства разновидностей технического камня с использованием оптической и электронной микроскопии. Цель СГА огнеупоров — получение наиболее полной информации о генезисе и эволюции каждого минерала в отдельности и в полиминеральных композициях на всех стадиях производства, применения или различных ла-



Рис. 4. Микроструктура переходной зоны. Видно растворение мелких фракций корунда в шлаковом расплаве: 1 — корунд; 2 — первичная (твердофазная) шпинель; 3 — карбид кремния (α-SiC); 4 — геленит; 5 — стекло; 6 — вторичная (жидкофазная) шпинель. Свет отраженный

бораторных испытаний, в частности на расплавоустойчивость, термостойкость, крип и другие свойства. СГА осуществляется на основании детального макро- и микроисследования огнеупорных материалов и изделий путем выявления характерных, так называемых типоморфных критериев или признаков. В число типоморфных критериев при СГА входят: точная диагностика минерала (соединения) и его состава, абсолютные и относительные размеры его кристаллов (или индивидов), форма кристаллов (или их агрегатных зерен), характер их границ, взаимодействие с контактирующими фазами и порами, степень идиоморфизма, исходные (первичные) минералы и продукты их фазово-структурных превращений, внутреннее строение кристаллов и стеклофазы, а также многие другие специфические индикаторы процессов кристаллогенезиса. СГА чаще всего выполняют с использованием оптического микроскопа с увеличением до 1000 крат. При этом существенную помощь оказывает химическое травление аншлифов.

Методология СГА требует четыре обязательных условия для ее успешной практической реализации:

 высокой квалификации исследователяматериаловеда в области смежных геологических, химических, физических наук и технологических дисциплин (производства огнеупоров, керамики, цементов, абразивов, стекла и других разновидностей технического камня, черная и цветная металлургия);

 высокого качества микропрепарата (аншлифа);

 достаточной разрешающей способности оптического оборудования;

 контрастности («петрогеничности») диагностических свойств минералов (соединений) в отраженном свете. Ниже изложены результаты применения СГА для определения механизма и причин фазовых превращений бетона в зонах тиглей после испытания.

КОРУНД. Наиболее дисперсные фракции корунда в тонкомолотой составляющей (матрице) прореагировали с высокоглиноземистым цементом, представленным продуктами дегидратации гидроалюминатов кальция и гидроксида Al(OH)₃, с формированием керамической структуры в обезуглероженной и переходной зонах. В этих зонах происходили главные внутренние реакции с участием корунда:

$$\begin{aligned} \mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3 + \mathrm{CaO}\cdot\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3 &\to \mathrm{CaO}\cdot\mathrm{2Al}_2\mathrm{O}_3 + \Delta V = +7,5 \ \%, \ (8) \\ \mathrm{4Al}_2\mathrm{O}_3 + \mathrm{CaO}\cdot\mathrm{2Al}_2\mathrm{O}_3 &\to \mathrm{CaO}\cdot\mathrm{6Al}_2\mathrm{O}_3 + \Delta V = -6,7 \ \%. \ (9) \end{aligned}$$

Реакции (8) и (9) сопровождались незначительным суммарным приростом объема (+ ΔV = = 0,8 %), что не способствовало уплотнению керамической структуры матрицы.

Частичное окисление крупных и полное окисление мелких частиц первичного (из шихты) карбида кремния α-SiC по реакции

SiC +
$$2O_2 = SiO_2 + CO_2 \uparrow + \Delta V = 117,7 \%$$
 (10)

обусловливает образование кремнеземистого стекла, которое расходуется на синтез двух соединений в системе CaO-Al₂O₃-SiO₂: муллита 3Al₂O₃·2SiO₂ и анортита CaO·Al₂O₃·2SiO₂:

 $3Al_2O_3 + 2SiO_2 = 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + \Delta V = 7,8 \%$, (11)

 $CaO \cdot Al_2O_3 + 2SiO_2 = CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + \Delta V = -6,9 \%$. (12)

В результате даже частичного развития реакций (10) и (12) происходит существенное уплотнение и упрочнение бетона, особенно во внешней обезуглероженной зоне.

Однако наиболее значительные фазовоструктурные превращения спеченного и плав-



Рис. 5. Микроструктура реакционной зоны: 1 — корунд; 2 — карбид кремния (α-SiC); 3 — вторичная шпинель; 4 — бонит; 5 — анортит; 6 — стекло; темное — поры. Свет отраженный

леного корунда всех фракций происходили в переходной и особенно в реакционной зонах тиглей. Методом СГА установлены две последовательные стадии взаимодействия шлакового расплава с корундом. На первой стадии наблюдается явно селективная диффузия из расплавленного шлака в корунд катиона Mg²⁺ (ионный радиус 0,078 нм [22]) с образованием во внешней части кристаллов типоморфной диффузионной зоны толщиной не более 30 мкм. Избирательной диффузии иона Ca²⁺ из шлака в кристаллическую решетку Al₂O₃ не происходило, вероятно, вследствие значительно большего его ионного радиуса (0,16 нм, т. е. почти в 1,4 раза больше ионного радиуса Mg²⁺).

Присутствие шпинельной фазы в матрице и в краевых диффузионных зонах зерен корундового заполнителя дает основание считать данную шпинель первичным твердофазным продуктом химического взаимодействия корунда со шлаковым расплавом по реакции

 $Al_2O_3 + MgO$ (из шлака) = $MgAl_2O_4$ (шпинель первичная) + $\Delta V = 8$ %. (13)

Вследствие пропитки переходной и реакционной зон шлаковым расплавом оксидный фазовый состав матрицы существенно усложняется и может быть описан системой CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ с температурой наиболее легкоплавкой эвтектики 1160 °C [17]. На рис. 4 показаны первичная и вторичная шпинель MgAl₂O₄. Последняя кристаллизуется из реакционного расплава продукта растворения матрицы в шлаковом расплаве при охлаждении по схеме: Al₂O₃ + шлак → → реакционный расплав → MgAl₂O₄ (вторичная шпинель) + 2CaO·Al₂O₃·SiO₂ (геленит) + стекло.

В реакционной зоне растворение всех фракций корунда значительно интенсивней (рис. 5). Продуктами взаимодействия корунда со шлаковым расплавом являются вторичная (жидкофазная) шпинель, бонит CaO·6Al₂O₃, анортит CaO·Al₂O₃·2SiO₂ и стеклофаза (алюмосиликатное стекло сложного состава). В матрице реакционной зоны все перечисленные минералы образуются из расплава — продукта взаимодействия матрицы со шлаковым расплавом по схеме: Al₂O₃ + шлак → реакционный расплав → MgAl₂O₄ (вторичная шпинель) + CaO·6Al₂O₃ (бонит) + CaO·Al₂O₃·2SiO₂ (анортит) и стекло.

Последовательность кристаллизации минералов при охлаждении реакционного расплава определяется температурой их плавления, снижающейся в ряду (в скобках указана температура плавления, °C): MgAl₂O₄ (2135), CaO·6Al₂O₃(1850), CaO·Al₂O₃·2SiO₂ (1553).

КАРБИД КРЕМНИЯ. В отличие от всех оксидных и силикатных тугоплавких минералов все модификации и политипы SiC традиционными металлургическими шлаками не смачиваются, а следовательно, не реагируют с ними [23]. Однако SiC хорошо смачивается и реагирует с рядом расплавленных металлов, в том числе с железом, хромом, кобальтом и никелем [16].

В наименее измененной зоне весь первичный карбид кремния представлен высокотемпературной модификацией α-SiC с характерной гексагональной формой кристаллов (рис. 6). Заметных изменений минерала не наблюдается. Начальная стадия окисления α-SiC с образованием стекла SiO₂ установлена в обезуглероженной зоне, а в переходной и реакционной зонах крупные зерна карбида кремния окисляются частично, а мелкие полностью по реакции (10). На рис. 7 отчетливо видно, что процесс окисления первичного (гексагонального) карбида кремния начинается с поверхности кристаллов, затем фронт реакции перемещается к центру зерен по наиболее ослабленным направлениям в решетке кристаллов α-SiC. Ослабленные направления совпадают с направлением следов совершенной спайности по {1010}.

Различные стадии окисления α-SiC наблюдаются на границе переходной зоны с реакционной (рис. 8). Образующийся при этом аморфный и частично кристобалитизированный SiO₂ растворяется в шлаковом расплаве, что резко повышает его вязкость. На границе со шлаком происходят сложные фазово-структурные превращения α-SiC с образованием нескольких вторичных соединений: β-SiC, стекла SiO₂, вторичного кремния и рыхлого рентгеноаморфного углерода типа сажи. Методом СГА по типоморфным признакам в микроструктуре (см. рис. 8) установлены стадии главных химических превращений первичного карбида кремния.

В отличие от всех других компонентов шихты, кроме графита, более крупные зерна α-SiC не растворились в шлаке, а приобрели микрозональное строение, представленное тремя зонами: наружной корочкой, промежуточным слоем и внутренним ядром. Наружная корочка, покрывающая поверхность кристаллов α-SiC, состоит из поликристаллического вторичного кремния, четко диагностируемого по высокой отражательной способности (R = 45 %) по сравнению с α-SiC (R = 23 %). Второй (промежуточный) слой представлен стеклообразным SiO₂, аналогичным по своей микроструктуре частично окисленному α-SiC (рис. 9). Внутреннее ядро является практически неизмененным первичным карбидом кремния α-SiC. Мелкие зерна (<0,3 мм) первичного α-SiC представляют собой псевдоморфозы сажистого углерода и вторичного кремния β-SiC по бывшим обломкам кристаллов α-SiC.

Для раскрытия природы фазовых превращений, включающих серию окислительновосстановительных реакций в условиях переменного парциального давления кислорода в



Рис. 6. Наименее измененная зона: 1— гексагональный кристалл α-SiC — первичный (шихтовый) карбид кремния; 2 — корунд + муллит + стекло; 3 — стекло SiO₂ в α-SiC; темное — поры. Свет отраженный



Рис. 7. Различные стадии окисления α-SiC в переходной зоне: 1 — остаточный α-SiC; 2 — стекло SiO₂ + кристобалит; 3 — корунд; 4 — шпинель; 5 — вторичный кремний. Свет отраженный



Рис. 8. Зональное строение зерен α-SiC в реакционной зоне: 1 — первичный кремний; 2 — вторичный кремний; 3 — остаточный α-SiC; 4 — стекло SiO₂; 5 — аморфный (вторичный) углерод; 6 — шпинель; темное — шлаковое стекло сложного состава. Свет отраженный
Descurra	Изменение свободной энергии, Дж/моль, при температуре, К					
геакция	298	1000	1500	2000		
$SiC + 2O_2 = SiO_2 + CO_2$ (1)	-1169,6	-1047,1	-969,8	-889,9		
$SiC + 1,5O_2 = SiO_2 + CO(2)$	-910,0		Не опр.			
$\mathrm{SiC} + \mathrm{O}_2 = \mathrm{SiO}_2 + \mathrm{C} (3)$	-777,9	-655,4	-575,2	-487,0		
$SiC + 1,5O_2 = SiO + CO_2$ (4)	-460,2		Не опр.			
$SiC + O_2 = SiO + CO(5)$	-204,8	-333,1	-420,9	-504,1		
$SiC + 0,5O_2 = SiO + C$ (6)	-69,8	-134,6	-178,9	-212,3		
$\mathrm{SiC} + \mathrm{O}_2 = \mathrm{Si} + \mathrm{CO}_2 (7)$	-344,8	-350,3	-357,0	-367,0		
$SiC + 0,5O_2 = Si + CO(8)$	-88,2	-157,2	-204,4	-256,6		
$SiC + 2CO = SiO_2 + 3C (9)$	-507,9	-258,3	-91,1	+95,7		
SiO + C = CO + Si(10)	-18,3	-22,6	-25,5	-44,3		

Таблица 2. Изменение свободной энергии окисления карбида кремния [16]

тигле, негерметично закрытого керамической крышкой, привлечены термодинамические данные реакций окисления SiC кислородом и оксидом углерода CO (табл. 2). Все 10 реакций, кро-



Рис. 9. Карбид кремния с зонами окисления. Стадии окисления SiC: 1 — остаточный α-SiC; 2 — стеклофаза SiO₂; 3 — вторичный кремний; 4 — псевдоморфоза β-SiC по пековому коксу; 5 — шпинель; 6 — шлаковое стекло сложного состава; 7 — ферросплав [Fe, Si, Ti]. Свет отраженный



Рис. 10. Окисление разновидностей SiC: 1 — первичный α-SiC в неокисленном политипе; 2 — реликты α-SiC в окисленном политипе; 3 — стекло SiC; 4 — вторичный карбид кремния β-SiC; 5 — шлаковое стекло с включениями вторичного кремния. Свет отраженный

ме реакции (9), имеют отрицательное значение термодинамического потенциала до температуры 2000 К и выше. В условиях низкого парциального давления кислорода уже при температуре 1500 К может происходить полное разложение SiC с образованием SiO₂ и углерода (см. табл. 2, реакция (3)), а также превращение в газообразные продукты: SiO, CO, CO₂ (реакции (4), (5)); твердым продуктом реакций (7), (8) и (10) является элементарный кремний.

Помимо разложения α-SiC в шлаковом расплаве происходит синтез вторичного карбида кремния β-SiC путем газотранспортной реакции

$$SiO + 2C \rightarrow SiC + CO,$$
 (14)

протекающей при производстве кремния и кремнистых ферросплавов [24]; вторичный β-SiC показан на рис. 10. Кроме описанных превращений небольшая часть первичного и вторичного SiC реагирует с металлическим железом (примесь в шлаке и продукт восстановления Fe₂O₃ и Fe₃O₄ в бокситовом шамоте) с образованием ферросилиция по реакции

 $SiC + Fe \rightarrow FeSi + C [16, 24].$ (15)

ГРАФИТ. В отличие от карбида кремния графит более чувствителен к парциальному давлению кислорода при высоких температурах. Окисление графита начинается при температуре на 500-600 °C ниже, чем у SiC. В связи с присутствием графита в шихте огнеупорного бетона необходимо рассмотреть его поведение в различных зонах тигля при испытании на шлакоустойчивость.

В обезуглероженной зоне при 1600 °С графит и пек выгорают полностью. В наименее измененной зоне происходит псевдоморфное реакционное замещение графита вторичным карбидом кремния β-SiC (рис. 11, 12). Методом СГА установлено, что единственным способом доставки Si к графиту является газотранспортная реакция (14). Эта реакция всегда происходит в пирометаллургии кремнистых ферросплавов, а также при карботермическом восстановлении алюмосиликатов [25–27]. На рис. 11 показано чешуйчатое строение β-SiC, образовавшегося



Рис. 11. Псевдоморфозы SiC по графиту в наименее измененной зоне: 1 — первичный (шихтовый) α-SiC; 2 вторичный β-SiC; 3 — вторичный кремний; 4 — корунд и стекло. Свет отраженный



Рис. 12. Полное замещение графита вторичным SiC. Микроструктура границы обезуглероженной зоны (низ снимка) с наименее измененной (верх снимка): 1 — пустоты на месте выгоревших чешуек графита; 2 — первичный α-SiC; 3 — вторичный β-SiC на месте чешуек графита; 4 — корунд; 5 — шпинель. Свет отраженный

на месте бывшего графита в наименее измененной зоне. На рис. 12 видна граница обезугле-

Библиографический список

1. **Хорошавин, Л. Б.** Магнезиальные огнеупоры : справочник / Л. Б. Хорошавин, В. А. Перепелицын, В. А. Кононов. — М. : Интермет Инжиниринг, 2001. — 576 с.

2. **Очагова, И. Г.** Огнеупоры для чугуновозных ковшей миксерного типа / И. Г. Очагова // Огнеупоры. — 1988. — № 2. — С. 59–62.

3. *Питак, Н. В.* Муллитокорундовые карбидкремнийсодержащие огнеупоры для футеровки передвижных миксеров / *Н. В. Питак, Р. М. Федорук, Ю. В. Вязовский* // Огнеупоры. — 1995. — № 3. — С. 26-29.

Pitak, N. V. Mullite-corundum refractories with silicon carbide for linings of transportable mixers / *N. V. Pitak, R. M. Fedoruk, Yu. V. Vyazovskii //* Refractories. — 1995. — Vol. 36, № 3. — P. 97–100.

4. Овсянников, В. Г. Опыт использования алюмокарбидкремнеуглеродистых огнеупоров в футеровке роженной (наружной) и наименее измененной (внутренней) зоны. В нижней части снимка четко диагностируется выгорание остаточного графита в наименее измененной зоне. При этом новообразованный β-SiC сохраняется на поверхности бывших чешуек графита.

Со шлаковым расплавом в переходной и реакционной зонах графит не реагирует. В то же время графит и кокс взаимодействуют с рядом расположенными частицами первичного кремния с образованием вторичного β-SiC по твердофазной или жидкофазной реакции (температура плавления кремния 1415 °C):

$$C + Si \rightarrow SiC.$$
 (16)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. При 1390 °C огнеупорный бетон системы Al₂O₃-SiC-C не пропитывается расплавленным доменным шлаком и не реагирует с ним.

2. Методологией СГА впервые изучены главные фазово-структурные превращения поликомпонентных огнеупорных бетонов системы Al₂O₃-SiC-C при испытании на устойчивость к доменному шлаку при температуре 1600 °C в течение 10 ч.

3. Относительная шлакоустойчивость минералов бетона снижается в ряду: графит, карбид кремния, корунд, муллит, стеклофаза сложного состава R₂O·RO·Al₂O₃·TiO₂·nSiO₂.

4. Все минералы (кроме графита) в высокотемпературной восстановительной среде при воздействии перегретого (до 1600 °C) доменного шлака разлагаются с образованием более легкоплавких и менее шлакоустойчивых соединений.

5. Присутствие чешуйчатого графита и пека в бетоне вызывает образование вторичного высокопрочного карбида кремния с сохранением исходной чешуйчатой морфологии углеродистых компонентов, армирующих структуру матрицы бетона.

передвижных миксеров ОАО ММК / В. Г. Овсянников, В. Ф. Маркин, А. Н. Никифоров [и др.] // Новые огнеупоры. — 2007. — № 2. — С. 4–7.

5. **Ряплова, А. А.** Оптимизация состава бетона системы Al₂O₃-SiC-C: тез. докл. Междунар. конф. огнеупорщиков и металлургов (19-20 марта 2015 г., Москва) / А. А. Ряплова, И. Д. Кащеев, С. А. Поморцев // Новые огнеупоры. — 2015. — № 3. — С. 29, 30.

6. *Белогурова, О. А.* Фазообразование в муллитографитовых огнеупорах / *О. А. Белогурова, Н. Н. Гришин* // Огнеупоры и техническая керамика. — 2010. — № 7/8. — С. 48–55.

7. **Анголенко**, *Л.* **А.** Изучение физико-механических свойств леточных масс композиции Al₂O₃-SiC-C на алюмохромфосфатной связке / *Л. А. Анголенко, Г. Д. Семченко, С. В. Тищенко* [и др.]. // Вісник Національного

технічного університету «Харківский политехнічний інститут». — 2008. — № 33. — С. 103–107.

8. **Анголенко**, **Л. А.** Изучение физико-механических свойств модифицированных материалов композиции Al₂O₃-SiC-C на АХФС после восстановительного обжига / Л. А. Анголенко, Г. Д. Семченко, С. В. Тищенко [и др.] // Новые огнеупоры. — 2010. — № 8. — С. 53-58.

Angolenko, L. A. Study of the physicomechanical properties of modified material of the composition Al_2O_3 -SiC-C based on ACPB after reduction annealing / L. A. Angolenko, G. D. Semchenko, S. V. Tishchenko [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2010. — Vol. 51, № 4. — P. 305–309.

9. Анголенко, Л. А. Структура, окисляемость и термомеханические свойства Al₂O₃-SiC-C-материалов на этилсиликатной связке / Л. А. Анголенко, Г. Д. Семченко, С. В. Тищенко [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2007. — № 11. — С. 3-10.

10. **Вдовин, К. Н.** Бетоны состава Al₂O₃-SiC-С из вторичного сырья для перегородок промежуточного ковша МНЛЗ / К. Н. Вдовин, В. В. Точилкин, К. Г. Пивоварова // Новые огнеупоры. — 2015. — № 4. — С. 8-11.

Vdovin, K. N. Al₂O₃-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. — 2015. — Vol. 56, \mathbb{N} 2. — P. 122–125.

11. **Никхах, А. Дж.** Применение методики D-optimal для разработки новой набивной смеси системы MgO-SiO₂-SiC-C для желобов доменных печей / А. Дж. Никхах, Э. Салахи, М. Разави // Новые огнеупоры. — 2017. — № 7. — С. 34-38.

Nikkhah, A. J. The use of the D-optimal mixture design to develop a novel refractory ramming mix of the MgO-SiO₂-SiC-C system for blast furnace pig iron runners / A. J. Nikkhah, E. Salahi, M. Razavi // Refractories and Industrial Ceramics. — 2017. — Vol. 58, Nº 4. — P. 385–389.

12. **Суворов, С. А.** Огнеупорный бетон в системе Al₂O₃-SiC-C : тез. докл. Междунар. конф. огнеупорщиков и металлургов (6-7 апреля 2017 г., Москва) / С. А. Суворов, В. В. Козлов, С. В. Михайлов // Новые огнеупоры. — 2017. — № 3. — С. 60.

13. *Kanatani, S.* Improvement of blast furnace main trough metal line castables / *S. Kanatani, L. Masakazu, E. Maeda, T. Okamoto //* Taikabutsu-Refractories. — 2006. — Vol. 58, № 2. — P. 92, 93.

14. **Бардин, В.** Безопасные огнеупорные материалы системы Al₂O₃-SiC-C для ремонта печей литейного производства / В. Бардин, А. Фоулер, Ж. Содье // Огнеупоры и техническая керамика. — 2013. — № 3. — С. 40-44. 15. **Гуотао, К.** Применение бетона системы Al₂O₃-SiC-C на зольной связке в желобах для выпуска чугуна / К. Гуотао, Ч. Хонглей, В. Юэ [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2009. — № 6. — С. 39-41.

16. Кайнарский, И. С. Карборундовые огнеупоры / И. С. Кайнарский, Э. В. Дегтярева. — Харьков : Металлургиздат, 1963. — 252 с.

17. **Бережной, А. С.** Многокомпонентные системы окислов / А. С. Бережной. — Киев : Наукова думка, 1970. — 456 с.

18. **Перепелицын, В. А.** Генетические типы зональности в огнеупорах / В. А. Перепелицын. — Взаимодействие огнеупоров с металлами и шлаками : сб. науч. трудов Восточного института огнеупоров. — Л. : Металлургиздат, 1981. — С. 17–21.

19. **Перепелицын, В.** А. Генетические типы зональности в техническом камне : тез. докл. 4-й Уральской петрографической конференции. Вопросы петрологии и металлогении Урала. Вып. 4 / В. А. Перепелицын. — Свердловск : УНЦ АН СССР, 1981. — С. 49–51.

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

21. **Перепелицын, В. А.** Оксидно-углеродистые огнеупоры — физико-химическая модель пирометаллургических агрегатов / В. А. Перепелицын, О. Ю. Шешуков, Ф. Л. Капустин [и др.] // Новые огнеупоры. — 2017. — № 3. — С. 17, 18.

22. **Войткевич, Г. В.** Краткий справочник по геохимии / Г. В. Войткевич, А. Е. Мирошников, А. С. Поваренных [и др.]. — М. : Недра, 1970. — 280 с.

23. **Питак, Н. В.** Смачивание огнеупоров расплавленной сталью и шлаком / Н. В. Питак, Н. Л. Пьяных // Огнеупоры. — 1965. — № 5. — С. 31-37.

24. **Щедровицкий, Я. С.** Производство ферросплавов в закрытых печах / *Я. С. Щедровицкий.* — М. : Металлургия, 1975. — 312 с.

25. *Гасик, М. И.* Электроплавка алюмосиликатов / *М. И. Гасик, Б. И. Емлин, Н. С. Климкович, С. И. Хитрик.* — М. : Металлургия, 1971. — 304 с.

26. *Емлин, Б. И.* Справочник по электротермическим процессам / *Б. И. Емлин, М. И. Гасик.* — М. : Металлургия, 1978. — 288 с.

27. **Ключаров, Я. В.** О взаимодействии карбида кремния с некоторыми металлами в восстановительной среде / *Я. В. Ключаров, А. А. Кортель* // Труды ВИО. — 1968. — Вып. 40. — С. 261–280. ■

Получено 30.03.18 © В. А. Перепелицын, Л. В. Остряков, М. Н. Дунаева, А. Ю. Колобов, 2018 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



К. т. н. С. Н. Перевислов¹ (🖂), к. т. н. И. А. Беспалов², М. В. Томкович³

¹ ФГБУН «Институт химии силикатов имени И.В.Гребенщикова РАН», Санкт-Петербург, Россия

² ОАО «Научно-исследовательский институт стали», Москва, Россия

УДК 666.3:546.281'261].017:620.17

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ НА ИХ ДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Получены керамические материалы на основе SiC реакционным и жидкофазным спеканием с применением методов модифицирования структуры (введением армирующих структуру волокон SiC, синтезом самоармирующих структуру зерен) и определена их бронестойкость с помощью косвенного метода оценки времени задержки проникновения пули.

Ключевые слова: реакционно-спеченный карбид кремния (SiSiC), жидкофазно-спеченный карбид кремния (LPSSiC), армированные материалы, трещиностойкость, пулестойкость керамики.

введение

аиболее часто применяемыми элементами бронезащиты являются специальные термоупрочненные стали и сплавы, которые отличаются высокими твердостью и прочностью, относительно низкой стоимостью и при достаточной толщине способны эффективно противостоять динамическому воздействию разных поражающих факторов. К существенным недостаткам такой брони следует отнести высокую поверхностную плотность. При равной бронестойкости металлической и керамической брони ее масса в 2-3 раза меньше [1]. Высокотвердые материалы, такие как керамика, являются более эффективными для защиты от термоупрочненных стальных сердечников пуль, чем сталь и другие металлы. С точки зрения улучшения защитных свойств и снижения поверхностной плотности композитная броня, состоящая из керамического материала на прочной, но гибкой подложке, превосходит любые металлические броневые конструкции [2].

По сравнению с другими видами керамики материалы на основе карбида кремния обладают уникальными свойствами: высокими твердостью, прочностью и огнеупорностью; при этом их плотность в 2,0-2,5 раза ниже, чем у стали. Важнейшим показателем является также от-

> ⊠ С. Н. Перевислов E-mail: perevislov@mail.ru

носительно низкая стоимость SiC-керамики. Скорость прохождения ударной волны в бронематериале зависит от его плотности и модуля упругости. Твердость важна при определении исходного разрушения пули. Высокая скорость распространения ударной волны позволяет быстро рассеивать в керамике кинетическую энергию пули. Также важными свойствами керамических материалов, определяющими качество брони и влияющими на степень ее пулестойкости, являются трещиностойкость и предел прочности при изгибе (табл. 1) [3].

За рубежом карбидная броня (на основе SiC и B₄C) занимает 30-35 % объема выпуска керамической брони, в России 10-15 %, остальное — корундовая, главным преимуществом которой является низкая цена [3]. Броню из карбида кремния получают горячим прессованием, спеканием (реакционным, жидкофазным и др.). Метод спекания в 3-5 раз дешевле горячего прессования. Однако получать крупногабаритные броневые плиты размерами более 200×200 мм путем свободного жидкофазного спекания достаточно сложно [3].

Цель настоящей работы — получение керамических материалов на основе SiC реакционным и жидкофазным спеканием с применением методов модифицирования структуры (введением армирующих волокон SiC, синтезом в процессе спекания самоармирующих зерен) и определение их бронестойкости с помощью косвенного метода оценки времени задержки проникновения пули в сравнении со стандартными броневыми материалами на основе SiC.

³ ФГБУН «Физико-технический институт имени А. Ф. Иоффе РАН», Санкт-Петербург, Россия

Материал	Плотность ρ, г/см ³	Модуль упругости Е _{упр} , ГПа	Скорость звука, км/с	Твердость <i>HV</i> , ГПа	Трещино- стойкость К _{Ic} , МПа·м ^{1/2}	Предел прочности при изгибе о _{изг} , МПа
Стеклокерамика	2,50	90	~6,0	5,8	2,0	180
(силикат лития)						
85 % Al ₂ O ₃ (спеченный)	3,45	250	8,5	9,7	3,5	350
99 % Al ₂ O ₃ (спеченный)	3,92	375	9,6	17,2	4,2	450
AlN (спеченный)	3,30	330	10,0	11,0	3,0	280
SiC (твердофазно-спеченный)	3,20	300	11,0	25,0	3,5	380
SiC (горячепрессованный)	3,20	370	10,0	28,0	6,5	700
ТіВ ₂ (спеченный)	4,48	570	11,3	33,5	5,4	620
В₄С (горячепрессованный)	2,52	400	13,4	38,0	5,0	550
Si ₃ N ₄ (спеченный)	3,12	320	10,5	17,5	5,0	600
Si ₃ N ₄ (горячепрессованный)	3,18	350	11,1	19,0	7,0	800

Таблица 1. Свойства керамических бронематериалов

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Реакционно-спеченный (самосвязанный) карбид кремния (SiSiC) широко распространен в промышленности благодаря практически безусадочной технологии и низкой температуре спекания [4]. SiSiC-материалы получают пропиткой жидким кремнием пористой заготовки, включающей первичный карбид кремния (SiC^I) и углерод, за счет транспорта углерода через расплав кремния и образования на поверхности первичных частиц вторичного карбида (SiC^{II}) [5]. Этот метод позволяет получить плотные SiC/SiC-композиты (рис. 1) выше $T_{\pi\pi}$ _{Si} = 1410 °С при условии формирования исходных заготовок с определенными размером, формой и объемным количеством пор [6-8]. Чем выше объемное количество пор в заготовке, тем больше количество остаточ-



Рис. 1. Микроструктура реакционно-спеченного карбида кремния

ного кремния (Si_{своб}) в спеченном изделии, что повышает его хрупкость и снижает пулестойкость. Введение волокон карбида кремния (SiC_f) армирует структуру материала и повышает его устойчивость к динамическим воздействиям (рис. 2).

Для получения SiSiC-материалов использовали исходные порошки карбида кремния марок M40 с $d_{0,5}$ = 28,8 мкм и M5 с $d_{0,5}$ = 3,7 мкм (Волжский абразивный завод) и техническую сажу марки К-354; SiC_f в виде непрерывной нити, полученное методом пиролиза поликарбосилановой нити (Япония, диаметром d = 140 мкм), измельчали до d = 140 мкм, $l = 0.5 \div 2.0$ мм. Порошки SiC смешивали в барабанном смесителе с сажей в течение 20 ч, затем в шихту добавляли SiC_f. Общая длительность перемешивания шихтовых компонентов 40 ч. Порошки пластифицировали 1 %-ным раствором органического связующего и гранулировали. Методом полусухого формования под давлением 100 МПа прессовали образцы, которые сушили и спекали (силицировали) при 1600 °С в атмосфере вакуума. Пропитанные кремнием образцы поступали на пескоструйную обработку. Составы SiSiCматериалов представлены в табл. 2.

Перспективным материалом на основе карбида кремния, спекающимся до высокой относительной плотности (ротн ≥ 98 %), является жидкофазно-спеченный карбид кремния



Рис. 2. Микроструктура реакционно-спеченного карбида кремния без $SiC_{f}(a)$ и с 12 об. % $SiC_{f}(b)$

(LPSSiC). Главными преимуществами жидкофазного спекания по сравнению с методом горячего прессования являются возможность получения материалов сложной геометрической формы в широком диапазоне размеров без дополнительной механической обработки и более высокая производительность спеченных изделий. Однако существуют и недостатки метода: 1 — спекание до высокой степени уплотнения является технологически сложной задачей, сопровождается значительной усадкой; 2 — реакции взаимодействия SiC с оксидами приводят к разложению карбида и значительной потере массы материала при спекании, что ухудшает механические свойства готовых изделий [9]. Массоперенос и уплотнение LPSSiC-материала осуществляются через жидкую оксидную фазу за счет поворота и скольжения частиц относительно друг друга и перекристаллизации карбида кремния через жидкую фазу [10]. Спеченный монолитный материал состоит из мелкодисперсных зерен SiC, связанных оксидными прослойками (рис. 3, а). По данным [11, 12], стойкость к динамическим воздействиям полидисперсного керамического материала определяется прочностью связей входящих в его состав компонентов. При спекании SiSiC- и LPSSiCматериалов слабые межфазные границы (SiCi-SiC^{II} и SiC^I-MeO) способствуют направленному разрушению керамических материалов с малым радиусом поражения и большой глубиной [13], что приводит к незначительному (поверхностному) разрушению керамических плиток; при этом пуля двигается дальше, пробивая броневую панель (объемное разрушение) [14]. В работе получены материалы с модифицированной (самоармированной) структурой, что достигается увеличением длительности спекания LPSSiC и приводит к росту отдельных зерен карбида кремния, упрочняющих материал (рис. 3, б).

Для получения LPSSiC-материалов использовали порошок α -SiC марки M40, измельченный в струйной мельнице до $d_{0.5} = 0.8$ мкм. У порошков Al₂O₃ и Y₂O₃, используемых в качестве спекающей добавки, квалификации ч. $d_{0.5}$ составлял 1,0 и 1,2 мкм. Порошки Al₂O₃ и Y₂O₃ перемешивали в планетарной мельнице в соот-

			•
	Высокотем-	Содера	жание*
Состав	пературная	SiC _f , об. %	VAG Mac %
	выдержка, ч	(сверх 100 %)	IAO, Mac. 70
	SiSiC-ма	териал (1600 °C)	
R-1	0,2	0	-
R-2	0,2	4	-
R-3	0,2	8	-
R-4	0,2	12	-
R-5	0,2	16	-
	LPSSiC-ма	атериал (1930 °C)
L-1	1	_	10
L-2	1	_	15
L-3	1	-	20
L-4	2	-	10
L-5	4	-	10
* Содерж	ание сажи в SiSi	С-материале 15	% (сверх 100 %).

Таблица 2. Состав SiSiC- и LPSSiC-материалов

ношении алюмоиттриевого граната (YAG) в течение 10 ч. Порошок α-SiC с оксидами перемешивали в барабанном смесителе в течение 5 ч, в качестве пластифицирующей добавки вводили 2 %-ный водный раствор органических связующих. Составы используемых в работе материалов приведены в табл. 2. Гомогенную суспензию сушили и гранулировали. Методом полусухого формования прессовали образцы и изделия (плитки размерами 60×60×10 мм). Спекание проводили в атмосфере Ar при 1930 °C с выдержкой 1 ч (составы *L-1, L-2, L-3*), 2 ч (состав *L-4*) и 4 ч (состав *L-5*).

Плотность и пористость образцов определяли гидростатическим взвешиванием, модуль упругости $E_{\rm ynp}$ — динамическим методом на установке ЗВУК-130, измеряя резонансную частоту продольных колебаний. Механические свойства материала определяли следующим образом: предел прочности при трехточечном изгибе — на разрывной машине Shimadzu AG-300kNX, твердость по Виккерсу HV — на твердомере Shimadzu HMV-G, коэффициент трещиностойкости $K_{\rm Ic}$ — методом индентирования при вдавливании в образец пирамиды Виккерса по формуле

$$K_{\rm Ic} = 0.018 \cdot HV \cdot a^{0.5} (E_{\rm ymp}/HV)^{2/5} / (c/a - 1)^{0.5}, \tag{1}$$

где *а* — половина диагонали отпечатка пирамиды Виккерса; *с* — длина трещины.



Рис. 3. Микроструктура жидкофазно-спеченного карбида кремния составов L-1 (a) и L-5 (б)

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Свойства материалов представлены в табл. 3, микроструктура на рис. 1-3 (электронный микроскоп Quanta 200). Для реакционно-спеченной керамики характерна структура практически беспористого (П ≤ 0,5 %) материала (рис. 1), в котором основной фазой являются зерна SiC^I, фаза между ними — SiC^{II} занимает 20-30 об. % всего материала и напрямую зависит от количества вводимой сажи. В составе готового изделия содержится также 5–15 об. % Si_{своб}, а в составах *R-2–R-5* присутствуют SiC_f и большое объемное количество пор (рис. 2, б). Микроструктура материала состава L-1 характеризуется присутствием зерен преимущественно правильной формы с $d_{\text{max}} = 3,2$ мкм (рис. 3. *а*). что указывает на небольшую скорость роста SiC в отличие от материала состава L-5, в котором размеры зерен достигают 30-40 мкм (рис. 3, б).

Плотность SiSiC-материала при введении в состав SiC_f снижается (табл. 3), поскольку пропитать материалы с хаотично распределенными по объему волокнами свободным спеканием крайне сложно. LPSSiC-материалы при увеличении количества вводимых оксидных добавок спекаются до более высокой плотности. При значительной длительности спекания (составы L-4 и L-5) увеличивается вероятность испарения оксидов, возрастает пористость и ухудшаются прочностные свойства (см. табл. 3). Модуль упругости материала зависит от дефектов структуры (пористости) и концентрации оксидной фазы (для LPSSiC). При возрастании объемного количества пор в материале модуль упругости снижается (см. табл. 3). Высокого уровня механических свойств SiCматериалов можно достигнуть при условии низкой пористости, в результате равномерного распределения вспомогательных компонентов (сажа, оксиды) между частицами карбида кремния. Уровень прочности SiSiC-материалов при введении SiC_f снижается, что объясняется худшей пропиткой расплавом Si исходной пористой заготовки.

Аналогичная ситуация прослеживается при длительном спекании LPSSiC-материалов (составы *L*-4 и *L*-5), у которых $\sigma_{\rm H3T}$ снижается от (420±10) МПа (состав *L*-1) до (390±10) МПа (состав *L*-5). По сравнению с SiSiC-материалами, у которых трещиностойкость определяется слабой прочностью на границах раздела фаз SiC^I-SiC^{II} и SiC^I-Si (K_{Ic} = = (3,5±0,1) МПа·м^{1/2} [9]), трещиностойкость LPSSiCматериалов выше — $K_{\rm Ic} = (4,8\pm0,1) \ {\rm M}\Pi {\rm a} \cdot {\rm m}^{1/2}$ (с добавкой 15 мас. % YAG). При возрастании содержания оксидов до 20 мас. % К_{вс} снижается (см. табл. 3), поскольку увеличивается объемное количество границ фаз SiC¹-MeO и уменьшается количество границ фаз SiC^I-SiC^{II}. Трещина встречает меньшее сопротивление движению. Независимо от того, что при введении волокон снижаются упругие и прочностные показатели, K_{IC} увеличивается. Трещина, попадая на волокно SiC, огибает его, увеличивая путь движения, теряя энергию, что приводит к повышению *К*_{Ic} материала. Твердость керамических материалов зависит от твердости входящих в их состав фаз, и при возрастании содержания волокон и оксидов, как менее твердых компонентов, HV уменьшается (см. табл. 3).

Разрушение материалов *R-1* и *L-1-L-3* идет преимущественно по интеркристаллитному механизму, трещина распространяется по межзеренной связке, огибая зерна SiC (рис. 4, *a*). Исключение составляют материалы с волокнами и крупными зернами (рис. 4, *б*), в последних доля транскристаллитного разрушения максимальна аналогично твердофазно-спеченным SiC [15]. Механические свойства жидкофазно-спеченных материалов выше, чем у SiSiC-материалов, однако с использованием методов армирования структуры можно получить керамику с низкой плотностью и высокой трещиностойкостью — основными показателями броневых материалов.

SiSiC- и LPSSiC-материалы испытаны на пулестойкость в РЦИ СИЗ ОАО «НИИ стали» путем определения времени задержки проникновения высокоскоростных ударников в керамическую броню [16, 17]. Принцип метода основан на предположении, что величина, на которую укорачивается сердечник пули при пробитии свободно подвешенной керамической пластины, определяется временем задержки проникновения в керамику t₀:

$$l_{init} - l_{res} = v_0 t_p, \tag{2}$$

где l_{init} — начальная длина сердечника пули, равна 28,5 мм; l_{res} — остаточная длина сердечника

таолица 3. Физико-механические своиства керамических материалов							
Состав	(р±0,02), г/см ³	Пористость (П±0,1), %	(<i>E</i> _{ynp} ±10), ГПа	(σ _{изг} ±10), МПа	$(K_{Ic}\pm 0,1),$ МПа·м ^{1/2}	(<i>HV</i> ±0,1), ГПа	
R-1	3,07	0,5	320	390	3,5	21,5	
R-2	3,02	3,6	315	360	3,6	20,5	
R-3	2,98	5,2	305	330	4,1	19,8	
R-4	2,92	8,9	240	270	4,5	19,3	
R-5	2,88	12,6	160	170	3,9	18,9	
L-1	3,22	3,1	380	420	4,5	21,0	
L-2	3,25	1,8	390	450	5,0	20,4	
L-3	3,27	1,2	410	500	4,8	19,8	
L-4	3,21	3,5	370	405	4,6	21,2	
L-5	3,19	4,2	350	390	4,9	21,4	

Таблица З. Физико-механические свойства керамических материало



Рис. 4. Фрактограммы LPSSiC-материалов: *а* — преимущественно интеркристаллитное разрушение (состав *L*-1); *б* — преимущественно транскристаллитное разрушение, указано стрелками (состав *L*-5)

после пробития преграды; *v*₀ — начальная скорость пули.

Время задержки проникновения ударника в керамику определяется как видом и свойствами керамики, так и свойствами ударника, а именно плотностью, твердостью, формой и скоростью пули. Поэтому если проводить испытания керамических пластин в одинаковых условиях (один вид керамики и равный выбранный перечень свойств ударника), то время задержки проникновения ударника в керамику условно можно считать показателем «броневых» свойств материала. Наиболее подходящей в качестве стандартного ударника выбрана бронебойно-зажигательная пуля Б-32 калибра 7,62 мм, имеющая максимальные характеристики: твердость и плотность. Штатная скорость пули, выпущенной из снайперской винтовки Драгунова, на расстоянии 5 м от дульного среза составляет (818±17) м/с. Поскольку в процессе распространения по керамическому слою ударные волны быстро затухают, предполагается, что для достижения достаточного для разрушения уровня растягивающих напряжений и времени их действия требуется несколько волновых пробегов по слою керамики:

$$t_p = n_{pr} \frac{n_c}{c_c},\tag{3}$$

где n_{pr} — число волновых пробегов, необходимое для разрушения (безразмерное время задержки проникновения ударника в керамику [18]); h_c толщина керамики; c_c — скорость звука в керамике.

Для освобождения от геометрического параметра (толщины керамического слоя) принимаем за показатель качества керамики n_{pr} . При определении n_{pr} толщину пластины относили к некоторой постоянной скорости звука (для карбида кремния $c_c = 10,5$ км/с):

$$n_{pr} = t_p \, \frac{c_c}{h_c}.\tag{4}$$

В табл. 4 приведены результаты испытаний пулестойкости керамики (по 3 плитки каждого состава).

Трещиностойкость (вязкость разрушения) определяет качество керамических материалов и является одним из показателей, влияющих на броневые свойства (рис. 5). Полученные данные хорошо согласуются для SiSiC-материалов с добавками SiC_f. При повышении содержания волокон до 12 об. % показатели р, $\sigma_{\rm изг}$ и HV уменьшаются в результате повышения пористости материала, а *K*_{Ic} увеличивается. Показатель *n*_{pr} для состава *R*-4 имеет максимальные значения ($n_{pr} = 20,4\pm0,2$). При дальнейшем возрастании SiCf до 16 об. % механические свойства материала определяются высокой пористостью (П = 12,6±0,2 %), что снижает значение коэффициента трещиностойкости $(K_{\rm Ic} = 3.9 \pm 0.1 \text{ M}\Pi a \cdot M^{1/2})$ и, вероятнее всего, уровень *n*_{pr}. Аналогичная ситуация прослеживается и для LPSSiC-материалов (см. табл. 3, 4). Линейная зависимость n_{pr} от K_{Ic} (см. рис. 5) подтверждает исключительную важность достижения высокого уровня трещиностойкости для оценки бронестойкости керамических материалов.

Косвенный метод определения пулестойкости керамики путем определения времени задержки проникновения пули хорошо согласуется с результатами измерения бронестойкости панелей, включающих керамические плитки на основе SiC, по ГОСТ 50744 и может быть использован при оценке качества единичных керамических элементов.

Таблица 4. Результаты баллистических испытаний керамических материалов на SiC

Состав	Толщина плитки h _c , мм	Начальная скорость пули (v₀±2), м/с	Остаточная длина сердечника (l _{res} ±0,1), мм	Безразмерное время задержки проникновения (n _{pr} ±0,2)
R-1	8,9	817	17,2	16,3
R-2	9,0	819	16,6	17,0
R-4	9,0	817	14,2	20,4
L-1	9,1	818	13,9	20,6
L-2	9,0	819	12,9	22,2
L-5	8,7	816	13,7	21,9



Рис. 5. Зависимость времени задержки проникновения пули *n_{pr}* от *K_{lc}*

Библиографический список

1. *Анастасиади, Г. П.* Работоспособность броневых материалов / *Г. П. Анастасиади, М. В. Сильников.* — СПб. : Астерион, 2004. — 624 с.

2. **Каннель, Г. И.** Ударно-волновое явление в конденсированных средах / Г. И. Каннель, С. В. Разоренов, А. В. Уткин [и др.]. — М. : Янус-К, 1996. — 408 с.

3. **Briggs, J.** Engineering ceramics in Europe and the USA / J. Briggs. — UK : Worcester, 2011. — 331 p.

4. **Филонов, К. Н.** Новая профилированная керамика на основе карбида кремния / К. Н. Филонов, В. Н. Курлов, Н. В. Классев [и др.] // Изв. РАН. Серия Физическая. — 2009. — Т. 73, № 10. — С. 1460–1462.

5. *Гнесин, Г. Г.* Карбидокремниевые материалы / *Г. Г. Гнесин.* — М. : Металлургия, 1977. — 216 с.

6. *Yanxiang, B.* The fabrication of reaction-formed silicon carbide with controlled microstructure by infiltrating a pure carbon preform with molten Si / *B. Yanxiang, T. ShouHong, J. Dongliang* // Ceram. Int. — 2004. — Vol. 30, № 3. — P. 435–439.

7. *Suyama, S.* Development of high-strength reactionsintered silicon carbide / *S. Suyama, T. Kameda, Y. Itoh* // Diamond and Related Materials. — 2003. — № 12. — C. 1201–1204.

8. *Yanxiang, W.* The effect of porous carbon preform and the infiltration process on the properties of reaction-formed SiC / W. Yanxiang, T. Shouhong, J. Dongliang // Carbon. — 2004. — Vol. 42. — P. 1833–1839.

9. **Перевислов, С. Н.** Жидкофазно-спеченный карбид кремния: спекание, структура, механические свойства / С. Н. Перевислов, Д. Д. Несмелов // Огнеупоры и техническая керамика. — 2014. — № 4/5. — С. 3-13.

10. **Perevisiov, S. N.** Mechanism of liquid-phase sintering of silicon carbide and nitride with oxide activating additives / S. N. Perevisiov // Glass and Ceramics. — 2013. — Vol. 70, \mathbb{N} 7/8. — P. 265–268.

11. Власов, А. С. Кинетика высокоскоростного внедрения в высокотвердые хрупкие среды / А. С. Власов,

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты проведенной работы состоят в следующем.

 Косвенный метод определения пулестойкости керамики путем определения времени задержки проникновения пули может быть использован при оценке качества единичных керамических элементов.

2. Основным показателем качества материалов является трещиностойкость, влияющая на баллистические свойства.

3. Армирование керамики на основе карбида кремния путем введения волокон SiC_f или технологическим «выращиванием» удлиненных зерен в структуре материала позволяет улучшить ее броневые свойства.

Ю. А. Емельянов, Е. Л. Зильбербранд [и др.] // Физика твердого тела. — 1999. — Vol. 41, № 10. — Р. 1785–1787.

12. **Власов, А. С.** Высокоскоростное внедрение в SiC керамику с различной пористостью / А. С. Власов, Е. Л. Зильбербранд, А. А. Кожушко [и др.] // Журнал технической физики. — 2004. — Т. 74, № 5. — С. 62–65.

13. **Синани, А. Б.** Сопротивление хрупких тел высокоскоростному внедрению на начальной стадии соударения / А. Б. Синани, А. А. Кожушко, Е. Л. Зильбербранд // Письма в журнал технической физики. — 2008. — Т. 34, № 3. — С. 27–31.

14. **Перевислов, С. Н.** Керамические броневые материалы на основе карбида кремния и карбида бора производства ОАО «ЦНИИМ» / С. Н. Перевислов, Д. А. Трубин // Вопросы оборонной техники. Сер. 16. Технические средства противодействия терроризму. — 2014. — № 9/10. — С. 110-116.

15. *Cutler, R. A.* Toughened silicon carbide and method for making the same / *R. A. Cutler, R. M. Flinders, D. Ray* // United States Patent Application № 20080093779. — April 24, 2008.

16. **Беспалов, И. А.** Экспериментальное определение времени задержки проникания высокоскоростных ударников в керамическую броню / И. А. Беспалов, В. А. Григорян, И. Ф. Кобылкин // Технические средства противодействия терроризму. Сер. 16. — 2011. — Т. 34, № 3/4. — С. 84-88.

17. **Перевислов, С. Н.** Ударопрочные керамические материалы на основе карбида кремния / С. Н. Перевислов, И. А. Беспалов // Письма в журнал технической физики. — 2017. — Т. 43, № 15. — С. 73-78.

18. **Григорян, В. А.** Материалы и защитные структуры для локального и индивидуального бронирования / В. А. Григорян, И. Ф. Кобылкин, В. М. Маринин, Е. Н. Чистяков. — М. : Радиософт, 2008. — 406 с. ■

Получено 04.10.17 © С. Н. Перевислов, И. А. Беспалов, М. В. Томкович, 2018 г. Д. т. н. У. Ш. Шаяхметов (⊠), к. х. н. Р. М. Халиков, к. ф.-м. н. А. Р. Хамидуллин, А. К. Шаяхметов, Э. А. Хайдаршин

ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет», г. Уфа, Россия

удк 621.742.4.017:539.37/.38 ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА СТРУКТУРУ АЛЮМОФОСФАТНОЙ КОМПОЗИЦИИ

Изучены физико-химические процессы и изменение структуры при нагреве под нагрузкой алюмофосфатной композиции. Методами рентгенофазового анализа, оптико-электронной, сканирующей электронной микроскопии со встроенной системой энергодисперсионной спектрометрии исследованы составы продуктов твердения композиции α-Al₂O₃ — фосфатное связующее и их превращения в высокотемпературных областях взаимодействия. Результаты исследования позволяют предсказывать деформационное поведение керамики при эксплуатации и оптимизировать технологию изготовления огнеупорных керамических материалов с необходимыми характеристиками.

Ключевые слова: алюмофосфатные композиции (АФК), деформация, ползучесть, рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия.

В разнообразных огнеупорных материалах используется способность алюмофосфатных композиций (АФК) сформировывать твердофазные структуры со многими наполнителями: оксидами, силикатами, алюмосиликатами [1]. В работах по технологии получения композиционных материалов на неорганических связках физико-химические процессы, описывающие кинетику формирования микроструктуры от 25 до 1650 °С, изучены недостаточно. Для определения способности материала устойчиво работать при высоких температурах необходимо изучение деформационных характеристик и термических процессов, проходящих в АФК при нагревании [2].

Цель данной работы — исследование влияния температуры деформации под нагрузкой на структуру продуктов твердения и их превращения при нагревании композиции на основе α-Al₂O₃-фосфатное связующее. В работе были использованы следующие основные материалы: тонкомолотый α-глинозем квалификации ч. по ТУ 6-09-426-75 (удельная поверхность 2 м²/г, максимальная температура обжига 1600 °С, химический состав, мас. %: Al₂O₃ 99,62, SiO₂ 0,09, Fe₂O₃ 0,01, MgO 0,007, Cr₂O₃ 0,013, Na₂O 0,24) и 85 %-ная ортофосфорная кислота квалификации ч. по ГОСТ 10678, в качестве наполнителя — электроплавленый белый корунд следующего химического состава, мас. %: Al₂O₃ 99,9, SiO₂ 0,10, Na₂O 0,20−0,25, Fe₂O₃ ≤0,02−0,03, C 0,10−0,15.

> ⊠ У. Ш. Шаяхметов E-mail: rusairu@ufanet.ru

Пля установления оптимальных условий получения керамических материалов и изделий, а также для интерпретации результатов исследований в работе использовали ряд методик изучения физико-технических характеристик и структуры образцов АФК. Рентгенофазовый анализ проводили на рентгеновском дифрактометре D2 Phaser фирмы Bruker (напряжение 45 кВ, ток 40 мА) с монохроматизированным Си K_{α} -излучением ($\lambda = 0,154060$ нм) в интервале углов дифракции 20 от 2 до 80 °C с шагом 0,02 и выдержкой 5 с; был также использован рентгеновский дифрактометр XRD-7000 (Shimadzu, Япония). Анализ дифрактограмм проводили с использованием программы MAUD (полное профильное уточнение или метод Ритвельда), идентификацию фаз — с использованием базы данных PDF-2, микроскопические исследования — на полированных и травленых шлифах, а также на поверхности скола методами оптической и электронной микроскопии. Для этого использовали USB-микроскоп Digital Microscope ×500, оптико-электронный микроскоп Olympus DSX500, настольный сканирующий электронный микроскоп Phenom ProX со встроенной системой энергодисперсионной спектрометрии (погрешность 1 %, разрешение 40 Å (×300000)). Методом рентгенофлуоресцентного анализа на энергодисперсионном спектрометре S2 PUMA (Bruker) оценивали присутствие фосфатных соединений в АФК.

Деформацию АФК исследовали методом одноосного сжатия цилиндрических образцов диаметром 38 и высотой 50 мм по методике [3] и ГОСТ 25040. Перед испытанием на деформацию и ползучесть под стандартной нагрузкой 0,2 МПа образцы АФК предварительно термообрабатывали при 750 и 1580 °C: сначала сушили в сушильном шкафу со скоростью подъема температуры до 110 °C 0,04-0,05 °С/мин с выдержкой при 90-100 °C в течение 12 ч, затем нагревали в муфельной печи со скоростью около 0,2 °С/мин до 180 °С, далее до 750 и 1580 °С со скоростью 1 °С/мин с выдержкой 1 ч.

На рис. 1 показаны кривые деформации АФК после термообработки. После термообработки при температуре 750 °С начало деформации АФК



Рис. 1. Деформация АФК при нагреве под нагрузкой 0,2 МПа после предварительной термообработки при 750 (1) и 1580 °C (2)



Рис. 2. Дифрактограмма композиции α-Al₂O₃-фосфатное связующее после термообработки при 900 °С до деформации (*a*) и после деформации при 1600 °С (*б*): ● — α-Al₂O₃; ■ — AlPO₄



Рис. 3. Деформация образцов АФК при нагреве (1) и ползучесть (2) после термообработки при 750 (а) и 1580 °С (б)

установлено при температуре 1310 °C. Линейный характер кривой деформации (в фазе расширения) до температуры начала деформации связан с образованием стабильной структуры, состоящей в основном из исходного глинозема, метафосфата $Al(PO_3)_3$ и ортофосфата $AlPO_4$. С ростом температуры предварительной термообработки до 1580 °C начало деформации смещается в область более высоких температур (см. рис. 1, кривая 2) и составляет 1510 °С. Повышение температурной области начала деформации до более высокой температурной области связано с прекрашением фазовых процессов, с образованием стабильной структуры, состоящей из высокотемпературных форм оксида и ортофосфата алюминия, керамической связки. Процесс деформации образца связан с образованием стеклофазы и деформацией спеченной при 1580 °С исследуемой системы. Следует отметить, что увеличение деформации под нагрузкой при температурах выше 1300 °С носит закономерный характер. Оно обусловлено структурными изменениями, связанными с разложением Al(PO₃)₃, образованием дополнительного количества AlPO₄ с последующей кристаллизацией, что показано на рис. 2.

Ползучесть также изучали на образцах АФК после предварительной термообработки при 750 и 1580 °C, отступая от температуры 0,4 %-ной деформации на нулевое значение (см. рис. 1), что составляло 1304 и 1504 °С соответственно (рис. 3). Исследования проводили по предыдущей методике [3] путем замера изменения размеров образцов при одноосном сжатии в изотермическом режиме. Из кривых деформации при нагреве образца АФК под нагрузкой после термообработки при 750 °С и в режиме ползучести при 1304 °С следует (см. рис. 3, а), что уплотнение композитов протекает интенсивно, обусловливая усадку образца, а приложенные нагрузки вызывают значительные деформации в режиме неустановившейся ползучести. Как было установлено ранее [4], механизм ползучести проскальзыванием зерен начинает действовать при 1100 °С, проходит незаметно (см. рис. 3, а, кривая 1) и сменяется механизмом диффузионно-вязкого течения в режиме установившейся ползучести в течение 12 ч при изотермической выдержке (деформация ~1,7 %). Процессы уплотнения способствуют уменьшению скорости изменения высоты образца, и в последнем случае, вероятно, проявляется механизм спекания [5, 6].

Активизация механизма «проскальзывания» зерен обусловлена взаимодействием выше 1000 °C Al(PO₃)₃ с Al₂O₃ и влиянием аморфной фазы. В интервале установившейся ползучести этот механизм не оказывает влияния вследствие полного разложения Al(PO₃)₃ и кристаллизации образовавшегося фосфата алюминия AlPO₄. При этом прочность образца AФK повышается и проскальзывание зерен затрудняется.



Рис. 4. Структура АФК: *а* — после термообработки при 900°С (× 500); *б* — после испытания на ползучесть при 1550 °С в течение 28 ч под нагрузкой 0,8 МПа (× 500)

Деформация АФК уменьшается при повышении температуры предварительной термообработки до 1580 °С (см. рис. 1, кривая 2, рис. 3, б). Общая деформация при изотермической выдержке при 1504 °С в течение 12 ч не превышает 0,8 %. Это объясняется тем, что в интервале высоких температур (1300–1600 °С) интенсивные фазовые превращения не происходят, а все компоненты композиции находятся в кристаллическом состоянии. Ползучесть протекает под действием трех процессов: диффузионно-вязкого течения, проскальзывания зерен наполнителя и спекания. Из ранее проведенных исследований следует [5], что какой из трех процессов доминирует, зависит от величины приложенной нагрузки и температуры.

Микроструктура композиции до и после деформации представлена агрегатами, содержащими зерна наполнителя, связки и пор (рис. 4, 5). Исследована микроструктура образцов АФК после проведенного эксперимента на деформацию при 1300-1500 °С под нагрузкой 0,2 МПа. В структуре наблюдается сильное уплотнение системы, т. е. происходит ее спекание (образование агрегатов) и наблюдается коалесценция пор, сопровождающаяся уменьшением размера отдельных пор при неизменяющемся общем их объеме [6] (рис. 6). Под нагрузкой происходят изменения фазового состава и объединение агрегатов. Связка является «непрерывной» фазой, а поры увеличиваются в размерах. Агрегаты микроструктуры и поры хорошо видны при 3000-кратном увеличении (рис. 6, 7). Содержание в определенной точке поверхности того или другого химического элемента показано на рис. 7. Точка поверхности отмечена знаком «+».

На рис. 7, *а* показана поверхность АФК, на которой наблюдаются относительно изотропные области и обволакивающие их другие структурные области. Согласно результату энергодисперсионного спектра в точке 1 становится ясным, что эта область представляет собой Al_2O_3 (см. рис. 7, *б*). Эту зону окружает относительно пористая область, энергодисперсионный спектр которой показывает присутствие алюмофосфатов (см. рис. 7, *в*). Результаты рентгенофлуорес-



Рис. 5. Структура АФК до (*a*) и после испытания на деформацию (б) при 1550 °С в течение 1 ч без нагрузки (× 500)



Рис. 6. Микроструктура образца АФК до (*a*) и после испытания на деформацию при 1600 °С (*б*)



Рис. 7. Микроструктура образца АФК до деформации (*a*) с энергодисперсными спектрами (*б*, *в*) и после испытания (*г*) с энергодисперсными спектрами (*д*, *е*) на деформацию при 1600 °С

центного анализа подтверждают образование фосфатных соединений при нагреве (рис. 8).

Следовательно, деформационные свойства АФК при высоких температурах объясняются содержанием в их составе кристаллической



Рис. 8. Диаграммы элементного состава АФК до деформации при 600 °С (*a*) и после испытания на деформацию при 1600 °С (*b*)

фазы и стеклофазы. Анализ результатов физикохимических исследований композиционных материалов на основе крупнозернистого наполнителя позволяет отметить, что их структура более устойчива к деформации, поскольку содержит зерна электрокорунда, занимающие в ней значительный объем и определяющие основные свойства материала [7-9]. В процессе испытания на ползучесть АФК на электрокорунде выше 1350 °С происходит некоторое уплотнение фосфатной связки; структура цементирующей фазы, скрепляющей зерна электрокорунда, остается без изменений. Такие изменения структуры АФК после испытания на ползучесть обусловлены процессами, происходящими при их деформировании, в основном в цементирующей фазе материала и на границе зерен.

Библиографический список

1. **Хайдаршин, Э. А.** Физико-химические особенности твердения алюмофосфатной композиции / Э. А. Хайдаршин, У. Ш. Шаяхметов, Р. М. Халиков [и др.] // Вестник Башкирского университета. — 2016. — Т. 21, № 1. — С. 27–31.

2. *Wagh*, *A*. Chemical bonded phosphate ceramics / *A*. *Wagh* [et al.]. — Amsterdam : Elsevier, 2004. — 284 p.

3. Шаяхметов, У. Ш. Определение высокотемпературной деформации и ползучести материалов на сжатие / У. Ш. Шаяхметов, А. Г. Галяутдинов, А. В. Лобов. — Уфа : РИЦ БашГУ, 2015. — 52 с.

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

5. *Бакунов, В. С.* К вопросу об анализе структуры керамики / *В. С. Бакунов, А. В. Беляков* // Неорганические материалы. — 1996. — Т. 32, № 2. — С. 243–248.

6. **Халиков, Р. М.** Химия и структура композиций на основе фосфатов / *Р. М. Халиков, У. Ш. Шаяхметов, А. Г. Галяутдинов.* — Уфа : РИЦ БашГУ, 2012. — 162 с.

Фазовый состав связки АФК соответствует цементному и имеет температурные превращения, описанные выше.

Таким образом, установлено, что деформация влияет на микроструктуру и фазовый состав алюмофосфатов при нагреве до 1650 °C. Варьирование технологических составов и параметров АФК позволяет изготавливать огнеупорные керамические изделия конструкционного назначения с необходимыми физико-техническими показателями. По разработанной технологии организовано инновационное производство профилированных изделий больших размеров со сложной конфигурацией внутренних и внешних поверхностей при относительно низких температурах термообработки.

7. Шаяхметов, У. Ш. Влияние температуры на деформацию алюмофосфатной системы / У. Ш. Шаяхметов, В. С. Третьякова, Р. М. Халиков [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2017. — № 3. — С. 9–16.

8. **Трепалина, Ю. Н.** Механохимически активированные фосфатсодержащие огнеупорные композиционные материалы / Ю. Н. Трепалина, Е. И. Евтушенко, В. А. Дороганов // Новые огнеупоры. — 2016. — № 1. — С. 39–42.

Trepalina, Yu. N. Mechanochemically activated phosphate-containing refractory composite materials / Yu. N. Trepalina, E. I. Evtushenko, V. A. Doroganov // Refractories and Industrial Ceramics. -2016. -Vol. 57, $N \ge 1$. -P. 42-45.

9. Шаяхметов, У. Ш. Особенности высокотемпературной ползучести безобжиговых керамических материалов / У. Ш. Шаяхметов, А. Г. Мустафин. — М. : Химия, 2005. — 224 с. ■

Получено 23.02.18 © У. Ш. Шаяхметов, Р. М. Халиков, А. Р. Хамидуллин, А. К. Шаяхметов, Э. А. Хайдаршин, 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

 43-я Международная конференция и выставка высокотехнологичной керамики и композитов

 27 января — 1 февраля 2019 г.

 Дейтона-Бич, США

 43-я Международная конференция и выставка высокотехнологичной керамики и композитов

 27 января — 1 февраля 2019 г.

 Дейтона-Бич, США

 43-я Международная конференция и выставка высокотехнологичной керамики и композитов

 4 Фейтона-Бич, США

 4 Фейтона-Бич, США

Д. т. н. Г. Седмале¹ (^[]), д. т. н. Л. Грасе¹, к. т. н. И. Залите¹, к. т. н. Н. Жилинска¹, Я. Родригес²

> ¹ Рижский технический университет, Институт силикатных материалов, г. Рига, Латвия
> ² Platforma Solarde Almeria, г. Табернас, Испания

УДК 666.762.14+666.762.5].046.4

МИКРОСТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОЙ МУЛЛИТ–ZrO₂(Y₂O₃)–Si₃N₄-КЕРАМИКИ, СПЕЧЕННОЙ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ

Цель настоящих исследований — изучение уплотнения, фазового состава, микроструктуры и некоторых свойств муллит-ZrO₂-керамики с добавкой Si₃N₄, спеченной различными методами: традиционным, плазменно-искровым, в микроволновой и солнечной печах. Проведено сравнение прочностных свойств (предел прочности при сжатии и модуль упругости) керамических образцов, спеченных традиционным способом и плазменно-искровым. Указаны некоторые причины образования дефектов в образцах после спекания в микроволновой печи и солнечной.

Ключевые слова: муллит–ZrO₂(Y₂O₃)–Si₃N₄-керамика, нанопорошок Si₃N₄, плазменно-искровое спекание (SPS), микроволновая печь (MW), печь с использованием солнечной энергии (SF).

введение

звестно [1], что муллитосодержащая керамика широко применяется в высокотемпературных процессах, в которых необходимо сохранение ее высоких термомеханических свойств. Ряд специфических свойств этой керамики — устойчивость к температурным перепалам. агрессивным химическим средам. в некоторых случаях электрическим характеристикам — улучшают модифицированием состава керамики, чаще всего ZrO₂ (или ZrSiO₄), оксидами магния, лантана [2, 3]. Существенным при синтезе муллитовой керамики является также процесс спекания, который при применении, например, в качестве исходного сырья каолинита может быть ускорен при его термическом разложении с последующим взаимодействием с Al₂O₃ [4]. В последние годы для интенсификации процесса формирования муллита применяют альтернативные методы спекания, сокращающие длительность его синтеза при одновременном уплотнении исходного порошка и обеспечении образования муллитовой кристаллической фазы. В этих случаях используют горячее прессование, спекание в микроволновой печи (MW) и в печи с использованием солнечной энергии (SF), а также плазменно-искровое спекание (Spark Plazma Sintering — SPS).



При микроволновом спекании [5-7] происходит перенос тепла в объеме материала при воздействии электромагнитных волн. При этом в композициях муллит-ZrO₂ обеспечиваются более высокое уплотнение и более полная стабилизация тетрагонального ZrO₂, чем при традиционном спекании. В свою очередь, в солнечной печи необходимая температура достигается за очень короткий промежуток времени [8, 9]. Несмотря на дороговизну солнечных печей, следует отметить, однако, некоторые положительные аспекты использования этого вида спекания: солнечная энергия является неисчерпаемым источником и весьма высокая стоимость солнечной печи в среднем быстро окупается. Поэтому этот способ обеспечивает получение более уплотненных керамических материалов с характерной микроструктурой и тем самым позволяет варьировать их свойства.

Цель настоящей работы — исследование процесса спекания, влияющего на формирование микроструктуры, состава кристаллической фазы и некоторых свойств муллит-ZrO₂(Y₂O₃)-Si₃N₄-керамики, спеченной в процессе SPS, в MW и в SF. Полученные данные сравнили с аналогичными показателями керамических образцов, спеченных традиционным способом.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исходную смесь композиции муллит– ZrO₂(Y₂O₃)–Si₃N₄ готовили из химически чистых оксидов γ -Al₂O₃, ZrO_{2 мон}, Y₂O₃ (фирмы Nabaltec) и Si₃N₄ (α - и β - формы ~ 1 : 1); SiO₂ вводили в

Таблица 1 Сос	тав исхолной	смеси компози	TOR. Mac. %
таолица т. сос	лав исходной	CHICCH KOPHIOSP	mac. /0

Обозначе- ние состава	γ-Al ₂ O ₃	Кварцевый песок (SiO ₂ 98,7 %)	ZrO _{2 мон}	Y ₂ O ₃	Si ₃ N ₄
MN0					0
MN1	62,30-59,20	28,42–27,05	5,20-4,90	4,50–4,25	1
MN5					5

виде очищенного кварцевого песка (SiO₂ 98,7 %, Al₂O₃ 1,3 %). Состав исходной смеси приведен в табл. 1. Полученную смесь подвергали гомогенизации и помолу в планетарной лабораторной мельнице Retsch PM-100 в течение 10 ч в среде этилового спирта с последующим определением дисперсности методом адсорбции азота (БЭТ) на приборе Nova 1200е. Удельная поверхность порошка без добавки и с добавкой 5 % Si₃N₄ составляла соответственно 27,85 и 52,50 м²/г, нанопорошка Si₃N₄ 85,25 м²/г. Поведение порошка при нагреве до 1500 °C оценивали по данным дифференциально-термического анализа (ДТА) на приборе Setaram, Setsys Evolution 1750 в атмосфере гелия. Из порошка на гидравлическом прессе Атлас (Atlas Power Hydraulic Press) прессовали образцы в виде цилиндров высотой 30-35 и диаметром 30 мм для определения предела прочности при сжатии и стержней длиной 50 мм с площадью поперечного сечения 14-16 мм² для определения модуля упругости и термостойкости. Таким образом, образцы в виде цилиндров и стержней изготовляли для спекания традиционным способом и в микроволновой печи. Для спекания в солнечной печи изготовляли только



Рис. 1. Кривые нагрева образцов при спекании в SF, MW, традиционным способом (*a*) и SPS (б)

диски диаметром около 25 и толщиной около 2,5 мм. Образцы, получаемые SPS, формировали из порошка непосредственно в печи.

Реактивный синтез (спекание) традиционным способом проводили в печи Nabertherm-3000 в атмосфере азота при максимальной температуре 1400 °С со скоростью ее подъема 6 °С/мин и выдержкой 2 ч, нетрадиционным (SPS) — с использованием устройства Sumimoto модели SPS-825. СЕ (Dr. Sinter, Япония) при максимальной температуре 1400 °C. В данном случае образцы формировались в графитовых формах при давлении 3 кг/см² в вакууме в интервале 500–1400 °C. Вакуум поддерживали постоянным — около 6 Па. Микроволновое спекание проводили в лабораторной печи МНТD-1800-2.45/4.82 со скоростью подъема температуры 7 °С/мин и выдержкой 2 ч. Спекание в солнечной печи, однако, не поддавалось строгому контролю. В использованной солнечной печи SF 40, спроектированной в Испании (Platforma Solarde Almeria), солнечный поток концентрировался только на небольшой площади. Поэтому пока достигалась максимальная и равномерная температура по всему объему образцов, в них, видимо, образовывались напряжения, которые в процессе охлаждения обусловливали растрескивание образцов или даже их разрушение. Кривые нагрева образцов при разном виде спекания показаны на рис. 1.

Степень спекания (уплотнение, %) оценивали по изменению относительной плотности согласно соотношению d_1/d_0 по данным плотности, определенной по закону Архимеда; плотность спеченного керамического образца сравнивали с теоретически возможной рассчитанной плотностью (3,35 г/см³) исследуемого состава. Плотность и полную усадку спеченных образцов определяли по EN LVS 63-01: 2001, предел прочности при сжатии — на трех параллельно измеренных образцах по LVS EN 14617 на приборе Toni Technic модели 2020, термостойкость — согласно ASTM С1525 по изменению модуля упругости в процессе термоциклирования образца (1000 °С – вода) и с учетом ASTM E1876-01 с применением устройства Buzz-o-Sonic (BuzzMac International, США) с последующим расчетом [10], микроструктуру и фазовый состав анализировали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) модели Nova NanoSEM 650, Нидерланды, и дифрактометре модели D8 Advance (Bruker) с Си K_a-излучением, интервалом сканирования $2\theta = 10 \div 60$ град при скорости 4 град/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика и поведение исходного порошка при традиционном спекании

После гомогенизации и помола исходная смесь порошка представляла собой агломераты, образованные из слабо связанных частиц (рис. 2). С до-

бавкой нанопорошка Si₃N₄ агломерация, видимо, усиливалась и образовавшиеся агломераты имели более четкую поверхность раздела. Светлые раздельные точки вне агломератов, по всей вероятности, представляли собой ZrO₂ (см. рис. 2).

Ход кривых ДТА и ТГ (рис. 3) показывает, что основными процессами при нагревании при традиционном методе спекания являются разложение и превращение первоначальных компонентов до температуры примерно 1200 °С, при которой образуется некоторое количество жицкой фазы, сопровождающей начало кристаллизации. Четко выраженный эндотермический эффект при начальных температурах нагрева ниже 200 °С обусловлен выделением гигроскопической влаги с поверхности частиц порошка. Неясно выраженный экзотермический эффект в интервале 900-950 °C обусловлен, видимо, началом кристаллизации муллита. Как видно, ход кривых ДТА исходного порошка с добавкой 5 % Si₃N₄ и без нее аналогичны. Различие в том, что добавка

5 % Si_3N_4 влечет за собой повышение температуры кристаллизации и изменяет ход кривой $T\Gamma$, обусловленные в основном разложением Si_3N_4 .

Уплотнение образцов в процессе спекания

Процесс спекания, сопровождаемый усадкой и уплотнением образцов при разных газовых средах и временно-температурных условиях в печи различается. На рис. 4 показано изменение линейной усадки образцов в процессе их получения SPS и спеканием в MW в сравнении с традиционным способом. У образцов, спеченных с использованием солнечной энергии, ввиду растрескивания измерить усадку не представлялось возможным. Спекание сопровождается весьма значительной усадкой со склонностью к снижению в образцах с добавкой Si₃N₄ при MW-спекании и традиционном. В то же время уплотнение образцов с добавкой Si₃N₄ мало изменяется, за исключением образцов, спеченных с использованием солнечной энергии (рис. 5). По всей вероятности, неравномерный в



Рис. 2. СЭМ-изображения исходного порошка без добавки нанопорошка Si₃N₄ (*a*), с добавкой нанопорошка 1 (*б*) и 5 % (*в*); *г* — СЭМ-изображение нанопорошка Si₃N₄



Рис. 3. Кривые ДТА и ТТ исходных порошков без добавки (*a*) и с добавкой 5 % Si₃N₄ (*б*)







Рис. 5. Уплотнение керамических образцов при 1400 °С, спеченных традиционным способом, SPS, в MW и SF

объеме образца и быстрый подъем температуры в SF влечет за собой не только появление трещин, но и образование замкнутых пор. Максимально возможное спекание достигается только по методу SPS. Этот метод, обеспечивая одновременно воздействие высокой температуры в условиях вакуума и давления на порошковый образец, значительно ускоряет диффузию частиц и тем самым процессы спекания и уплотнения, максимально исключая образование каких-либо дефектов.

Механические и термические свойства

В связи с этим закономерно изменяются и механические свойства. На рис. 6 показано изменение модуля упругости керамических образцов, полученных SPS и традиционным спеканием, в зависимости от содержания в них добавки Si₃N₄. Согласно стандарту [11], эти данные фактически показывают изменение не только модуля упругости, но и устойчивости материала к резким термоударам. Как видно из рис. 6, значения *E*_{упр} различаются не только у керамических образцов, не подвергнутых термоудару, но и после первого термического цикла, снижаясь почти на 50 %, как у образцов с добавкой Si₃N₄, полученных SPS и традиционным спеканием. Однако у керамиче-

Таблица 2. Прочность керамических образцов, полученных традиционным спеканием, SPS и в MW

Состав	Предел прочности при сжатии, МПа, в зависимости от способа спекания образца			
(см. таол. 1)	Трад	SPS	MW	
MN0	195	460	405	
MN1	160	475	401	
MN5	98	598	395	

ских образцов, полученных SPS, с ростом циклов термических ударов, особенно у образцов без добавки, значения Еупр не снижаются примерно более чем на 30 %, что позволяет отнести эти керамические образцы к термостойким. Следует отметить, что снижение модуля упругости после первого цикла термического удара и последующее его возрастание у образцов, полученных SPS, возникают из-за образования в них внутренних дефектов, по всей вероятности микротрещин, которые после второго-третьего цикла самозалечиваются при появлении некоторого количества жидкой фазы при нагреве. У традиционно спеченных образцов стремительный спад модуля упругости уже при первом термическом цикле обусловлен, видимо, присутствием замкнутых пор, образовавшихся в процессе спекания при разложении Si₃N₄.

С этими результатами и по приведенным значениям уплотнения спеченных образцов коррелируют данные о пределе прочности при сжатии (табл. 2), которые имеют относительно высокие значения как у образцов, полученных SPS, так и в MW, но значительно ниже, чем у образцов, традиционно спеченных.

Фазовый состав и микроструктура

В процессе спекания сформировавшаяся структура керамических образцов представлена доминирующей кристаллической фазой — мулли-



Рис. 6. Изменения модуля упругости *E*_{упр} керамических образцов, полученных SPS (*a*) и традиционным спеканием (*б*), в зависимости от циклов термических ударов

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

том со средним размером кристаллов 50-80 нм. Рентгенограммы керамических образцов всех использованных видов спекания схожи, поэтому на рис. 7 показаны рентгенограммы только образцов, полученных традиционным спеканием и SPS; основные различия заключаются в образовавшейся кристаллической модификации ZrO₂. В образцах, спеченных SPS (см. рис. 7, б), образуются три основные модификации оксида циркония: ZrO_{2 тетр}, ZrO_{2 куб} и в качестве примесей ZrO_{2 мон}, интенсивность кристаллизации которых, судя по интенсивности сравниваемых рефлексов, меняется в зависимости от содержания добавки Si₃N₄. В то же время в процессе традиционного спекания доминируют ZrO_{2 куб}, примеси циркона $ZrSiO_4$ и корунда α -Al₂O₃.

СЭМ-микрофотографии керамических образцов, спеченных при использовании всех вышеупомянутых видов спекания, характеризуются присутствием плотноупакованных характерных призматических образований муллита. Однако у керамики, полученной традиционным спеканием и особенно SPS (рис. 8), наблюдаются некоторое отклонение от характерных для муллита призматических форм и наличие «пустот» (или замкнутых пор), в которых можно наблюдать вторичные кристаллические образования муллита. В целом микроструктура SPS-образцов более плотная, однако с добавкой



Рис. 7. Рентгенограммы образцов, полученных при 1400 °С традиционным спеканием (*a*) и SPS (б): о — муллит; х — ZrO_{2 куб}; V — циркон; ^ — корунд; + — ZrO_{2 тетр}; = — ZrO_{2 мон}



Рис. 8. СЭМ-микрофотографии керамических образцов разных составов (см. табл. 2), полученных при 1400 °С традиционным спеканием (*I*) и SPS (*II*)

 Si_3N_4 образуются разреженные мелкие поры. Можно идентифицировать также отдельные зерна, по всей вероятности $ZrO_{2 \text{ тетр}}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведены результаты исследований уплотнения, фазового состава, микроструктуры и некоторых свойств муллит– ZrO_2 -керамики с добавкой Si_3N_4 , полученной традиционным спеканием, SPS, в микроволновой печи и в печи с использованием солнечной энергии. Установлено, что почти 100 %-ное уплотнение керамического образца достигается только при SPS. В керамических образцах, спеченных в микроволновой печи и традиционным способом, уплотнение уменьшается соответственно до менее 90 и 80 %. Ввиду образования дефектов в образцах, спеченных в солнечной печи, степень уплотне-

ния образцов с добавкой Si₃N₄ резко снижается от 90 до ниже 70 % при введении 5 % Si₃N₄. Соответственно, со степенью уплотнения коррелируют показатели предела прочности при сжатии: от 598 МПа у образцов, полученных SPS, до 395 МПа и 98 для микроволнового и традиционного спекания соответственно. Модули упругости керамических образцов, полученных традиционным спеканием и SPS, имеют относительно высокие значения — соответственно 140 и 180 ГПа. После термоударов у традиционно спеченных образцов значения модуля упругости уменьшаются и приближаются к нулю. У керамических образцов, полученных SPS, с увеличением циклов термических ударов, и особенно у образцов без добавки Si₃N₄, значения модуля упругости не снижаются более чем примерно на 30 %, что позволяет отнести эти керамические образцы к термостойким.

Микроструктура керамических образцов, спеченных традиционным способом, в процессе реактивного синтеза SPS и с использованием микроволнового спекания и солнечной энергии характеризуется присутствием характерных призматических или псевдопризматических

Библиографический список

1. *Malki, M.* Electrical conductivity of mullite ceramics / *M. Malki, C. M. Hoo, M. L. Mecartery, H. Schneider* // J. Am. Ceram. Soc. — 2014. — Vol. 97. — P. 1923–1930.

2. **Rendtorff, N.** Mullitezirconia-zirconcomposites: Properties and thermal shock resistance / N. Rendtorff, L. Garrido, E. Aglietti // Ceram. Int. -2008. - Vol. 35, No 2. - P. 779–786. https://doi.org/10.1016/j. ceramint.2008.02.0/.

3. **Das**, **K**. Microstructural and mechanical properties of reaction sintered mullite-zirconia composites with magnesia as additive / K. Das, S. K. Das, B. Mukherjee, G. Barnerjee // Interceram. $-1998. - N \le 5. - P. 304-616.$

4. **Pereira, D.** Sintering of mullite by different methods / D. Pereira, G. R. S. Biasibetti , R. V. Camerini, A. S. Pereira // Materials and Manufacturing Processes. -2014. - Vol. 29, $\mathbb{N} \triangleleft 4$. - P. 391–396. https://doi.org/10.1080/10426 914.2013.864400.

5. *Hsien-Nan, Kuo.* Microstructure and mechanical properties of microwave sintered ZrO₂ bioceramics with TiO₂ addition / *Kuo Hsien-Nan, Chou Jyh-Horng, Liu Tung-Kuan //* Applied Bionics and Biomechanics. — 2016. — Vol. 2016. — Article ID 2458685. — 7 p. http://dx.doi. org/10.1155/2016/2458685.

6. **Bodhak, S.** Densification study and mechanical properties of microwave-sintered mullite and mullite-zirconia composites / S. Bodhak, S. Bose, A.

образований муллита, плотноупакованных особенно при SPS. В традиционно спеченной керамике и в керамике, спеченной другими способами, наблюдается образование пустот (замкнутых пор), в которых реализуется вторичная кристаллизация. Спекание с использованием солнечной энергии на данном этапе исследований не дало положительных результатов, поскольку необходимы оптимизация размеров исходных образцов и отработка режима спекания для данного вида керамики.

* * *

Работа выполнена благодаря финансированию Европейского фонда регионального развития в рамках проекта 1.1.1.1/16/А/077 «Применение минеральных и синтетических нанопорошков для разработки пористой керамики и модифицирования керамических материалов» («Mineral and synthetic nano powders for obtaining porous ceramics and modification of ceramic materials») и «Разработка муллито-циркониевых огнеупорных материалов при использовании солнечной энергии» в рамках проекта SFERA PROJECT 2017 (Mullite-zirconia refractory materials development by solar furnace sintering, 2017).

Bandyopadhyay // J. Am. Ceram. Soc. — 2011. — Vol. 94, № 1. — P. 32–41. doi: 10.1111/j.1551-2916.2010.04062.x.

7. **Souto, P. M.** High-temperature diametral compression strength of microwave-sintered mullite / P. M. Souto, M. A. Camerucci, A. G. T. Martinez, R. H. G. A. Kiminami // J. Eur. Ceram. Soc. — 2011. — № 31. — P. 2819–2826. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2011.07.034.

8. *Zhilinska, N.* Sintering of nanodisperse powders in a solar furnace / *N. Zhilinska, I. Zalite, J. Rodriguez* [et al.] // Eur. Powder Met. Conf. 2003 (EuroPM 2003), Valencia, 2003. — P. 423–428.

9. *Roman, R.* Solar sintering of alumina ceramics: microstructural development / *R. Roman, I. Canadas, J. Rodriguez* [et al.] // Solar Energy. — 2008. — Vol. 82. — P. 893–902. doi: 10.1016/j.solener.2008.04.002.

10. **Седмале, Г.** Характеристика муллит-ZrO₂/Y₂O₃-SiAlON-керамики в процессе спекания искрового разряда / Г. Седмале, М. Рунданс, И. Шперберга [и др.] // Новые огнеупоры. — 2016. — № 3. — С. 134–139.

Sedmale, G. Ceramic of the mullite–ZrO₂/Y₂O₃–SiAlON system during spark plasma sintering / *G. Sedmale, M. Rundans, I. Sperberga* [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2016. — Vol. 57, № 2. — P. 146–150.

Получено 13.02.18 © Г. Седмале, Л. Грасе, И. Залите, Н. Жилинска, Я. Родригес, 2018 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



54

61-й МЕЖДУНАРОДНЫЙ КОЛЛОКВИУМ ПО ОГНЕУПОРАМ 26–27 сентября 2018 г. EUROGRESS, г. Аахен, Германия

ecref.eu

Д. т. н. **В. Н. Соков** (🖂)

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

удк 666.762.11-492.3-127 ВЫСОКОПОРИСТЫЙ ГРАНУЛИРОВАННЫЙ КОРУНДОВЫЙ ЗАПОЛНИТЕЛЬ ИЗ ГЛИНОЗЕМОПЕНОПОЛИСТИРОЛЬНЫХ МАСС. Часть 8. Рациональные режимы сушки и обжига сырцовых корундовых гранул^{*}

Результаты исследований сушки сырцевых корундовых гранул полностью подтвердили предположение о том, что глиноземопенополистирольные массы обладают низкой чувствительностью к сушке, что позволит совместить сушку и обжиг в одном тепловом агрегате. Поскольку интенсивное выделение продуктов пиролиза и горение пенополистирола могут привести к деструкции сырцовых гранул, скорость их нагрева должна быть подобрана так, чтобы газообразные продукты успевали диффундировать из материала, не нарушая сплошности его структуры. Предложен рациональный режим обжига.

Ключевые слова: корундовые гранулы, зерна пенополистирола, глиноземопенополистирольная масса, кривые сушки, чувствительность к сушке, пиролиз.

Основными компонентами, слагающими сырец исследуемых гранул, являются пенополистирол, огнеупорные компоненты и вода затворения. Для исследуемых систем характерно преобладание физико-механического вида связи влаги с материалом, тем более что они содержат значительное количество (до 80–81 об. %) зерен пенополистирола, обладающих низкими гигроскопичностью и водопоглощением (~1,0 % в сутки). Это в основном два вида влаги: капиллярная и влага смачивания, как известно, наиболее легко удаляемые из материала.

Содержащиеся в сырцовых гранулах сферические зерна пенополистирола обладают высокой эластичностью и склонностью к упругой деформации. Значительное количество плотноуложенных частиц выгорающей добавки образует достаточно плотную структуру сырца, мало подверженную деформации и растрескиванию под воздействием возникающих при сушке напряжений. Это связано с тем, что в процессе сушки зерна пенополистирола воспринимают

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



на себя образующиеся напряжения и в результате небольшой усадки сырцовых сфер гасят или ослабляют их. В случае образования микротрещин зерна выгорающей добавки будут играть роль барьера на пути их распространения. Микротрещины будут вынуждены огибать крупные частицы пенополистирола, что задержит их распространение в материале и ослабит усадочные напряжения. Такую же роль в материале будут играть и крупные частицы корундового наполнителя, что также улучшит сушильные свойства гранул. Таким образом, вышесказанные предпосылки позволили предположить наличие у сырцовых глиноземопенополистирольных гранул сравнительно низкой чувствительности к сушке. давая возможность проводить ее при жестких режимах.

Исследование процесса сушки осуществляли на гранулах фракций 5–10 и 10–20 мм на основе как электрокорунда (влажность гранул 16,0 %), так и технического глинозема (влажность гранул 42,0 %), сырцы укладывали в сушилку слоем толщиной 0,03–0,04 м. Сушку гранул начинали при 75–80 °С. Скорость подъема температуры на стадии прогрева составляла 50,0–55,0 °С/ч. В период постоянной скорости сушки температура поднималась до 120 °С и при этой температуре осуществлялась изотермическая выдержка гранул. Температура выше 120 °С нежелательна вследствие размягчения пенополистирола и ухудшения качества изделий. Скорость движения теплоносителя 5 м/с.

Кривые сушки сырцовых гранул показаны на рис. 1. Видно, что с уменьшением их размера



Рис. 1. Кривые сушки гранул (1 — 5–10 мм; 2 — 10–20 мм) на основе электрокорунда (*a*) и гранул (5–20 мм) на основе технического глинозема (*б*)

продолжительность сушки сокращается. Так, при сушке гранул (5–10 и 10–20 мм) на основе электрокорунда продолжительность сушки при выбранном режиме составляла соответственно 2,5 и 3,0 ч при остаточной влажности 4,0 %. В процессе сушки гранул не было замечено появления трещин и других дефектов. Объемная усадка материала 1,0–1,5 %. При этом предел прочности при сжатии высушенных гранул на основе электрокорунда составлял 0,4–0,5 МПа, а гранул на основе технического глинозема 0,15–0,2 МПа.

Таким образом, результаты проведенных исследований полностью подтвердили предположение о том, что сушку сырцовых глиноземопенополистирольных гранул можно проводить в жестких режимах: начальная температура 75-80 °C, скорость подъема температуры 50-55 °C/ч, максимальная температура изотермической выдержки 120 °C, скорость теплоносителя 4-5 м/с, продолжительность сушки пористых гранул 3,0 ч, полых гранул 4,0 ч. Низкая продолжительность сушки в сочетании с высокими значениями параметров теплоносителя позволяют исключить сушку как самостоятельный технический передел и совместить ее и обжиг гранул в одном тепловом агрегате.



Рис. 2. Рекомендуемые режимы подъема температуры при выжигании пенополистирола из высушенных гранул в зависимости от их типа и насыпной плотности: 1 — полые гранулы на основе молотого технического глинозема; 2 — пористые гранулы на основе смеси электрокорунда и глинозема

Обжиг сырцовых гранул сопровождается пиролизом органических компонентов и имеет важное техническое значение. Интенсивное выделение продуктов пиролиза и горения пенополистирола может привести к деструкции сырцовых гранул и увеличению брака готовой продукции. Наиболее интенсивное разложение и улетучивание пенополистирола происходит в интервале 250-320 °C, а полное удаление остатков органики заканчивается при 420 °С. Следовательно, скорость нагрева сырцовых гранул при этих температурах должна быть подобрана таким образом, чтобы выделяющиеся газообразные продукты успевали диффундировать сквозь стенки материала, не нарушая сплошность его структуры. Для реализации этого условия необходимо либо растянуть во времени режим обжига в данной области температур, либо обеспечить площадку изотермической выдержки при температурах, соответствующих наибольшей скорости процесса пиролиза. Для этого были подобраны режимы подъема температур при выжигании пенополистирола как из полых сфер, так и из пористых при разной насыпной плотности сырца. Отформованные гранулы высушивали до постоянной массы и обжигали с различной скоростью разогрева в интервале 200-450 °C. После охлаждения образцы осматривали на предмет образования трешин. Были подобраны рациональные режимы, позволяющие получать материал хорошего качества. Как видно из рис. 2, при увеличении насыпной плотности сырцовых гранул можно использовать более жесткие режимы подъема температуры на первой стадии обжига, что связано с уменьшением в материале содержания пенополистирола. Более жесткие режимы рекомендуется также применять при обжиге более пористых гранул, так как выгорающая добавка в таком материале распределена более равномерно по объему сферы, обеспечивая равномерное воздействие выделяющихся газов на все слои материала. Одновременно с процессами пиролиза пенополистирола заканчиваются также процессы разложения и удаления поверхностно-активных веществ.



Рис. 3. Влияние температуры обжига на предел прочности при сжатии (1), объемную огневую усадку (2) и кажущуюся плотность гранул (3)

Исследования влияния температуры обжига гранул на некоторые свойства заполнителя показаны на рис. З. Дополнительная усадка гранул заполнителя при повторном нагреве до 1650°C составляет 0,5-1,0 %. Аналогичный режим дает хорошие результаты и при обжиге полых сфер. Предварительными исследованиями установлено, что ввиду небольшой поверхности соприкосновения корундовых гранул в слое обжигаемого материала контактное спекание отсутствует. Это позволяет производить обжиг гранул в естественном насыпном состоянии слоем различной толщины. Результаты изучения влияния толщины слоя обжигаемого материала при разной насыпной плотности пористых гранул на выход брака показаны на рис. 4. При насыпной плотности корундовых гранул 600, 800 и 1000 кг/м³ максимальная толщина слоя не должна превышать 0,15, 0,20 и 0,25 м соответственно. При этом толщина слоя при обжиге полых сфер должна составлять 0.03-0.05 м. С учетом этих рекомендаций был предложен рациональный



Рис. 4. Влияние толщины слоя обжигаемого материала при различной насыпной плотности пористых гранул (указана на кривых, кг/м³) на выход брака



Рис. 5. Рекомендуемый режим обжига корундовых гранул

режим обжига (рис. 5), позволяющий получать заполнитель хорошего качества с требуемыми показателями физико-технических свойств.

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



М. С. Канапинов, к. т. н. А. В. Маецкий (⊠), д. т. н. А. А. Ситников, д. т. н. Н. П. Тубалов, к. т. н. В. В. Ковалёв

ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет имени И. И. Ползунова», г. Барнаул, Россия

^{УДК 666.3-127.091} ПОРИСТЫЕ ПРОНИЦАЕМЫЕ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА С ДОБАВКАМИ ПОМОЛА РУД ПОЛИМЕТАЛЛОВ

Методом СВС получен жаростойкий пористый проницаемый металлокерамический материал (ППММ) на основе шихты, составленной из порошков окалины легированной стали, оксидов металлов и полиметалла (монацита). Полученный СВС-материал можно использовать как каталитический для очистки отработавших газов дизелей. При этом вместо дорогостоящих редкоземельных элементов (РЗЭ) церия и тория можно использовать помол полиметаллов, в которые входят эти РЗЭ. Рассмотрено влияние содержания в шихте до 18 мас. % монацита на физико-механические и эксплуатационные свойства полученных материалов.

Ключевые слова: пористые проницаемые металлокерамические материалы (ППММ), самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), СВС-материалы, монацит, СВС-фильтры, степень очистки отработавших газов.

введение

овременный уровень развития машинострое-Сния с повышением интенсивности эксплуатационных режимов машин и оборудования предполагает расширение производства огнеупорных композиционных материалов и изделий. К таким материалам можно отнести пористые проницаемые металлокерамические материалы (ППММ), которые могут быть изготовлены с применением самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [1-7]. Исследователи СВС [1-3] подчеркивают уникальность условий процесса, и прежде всего высокие градиенты температур во фронте волны горения (10²-10⁵ К·с⁻¹) и малые характерные времена (10-2-10-1 с) развития процессов. При этом наряду с химической кинетикой составной частью макрокинетики являются процессы массо- и теплопереноса.

Типичная порошковая СВС-система в исходном состоянии представляет собой пористую гетерогенную среду с масштабом гетерогенности 1–100 мкм. Из этого следует, что при описании, например, процессов теплопередачи в волне СВС необходимо учитывать особенности теплопереноса в пористых средах. Прежде всего, такие среды отличаются многообразием механизмов теплопередачи, включая кондуктивные (твердо- и газофазные), конвективные

> ⊠ A. B. Маецкий E-mail: maetscky@yandex.ru

и лучистые (радиационные). Известно, что в порошковых средах пористостью более 30 % (что типично для большинства исходных СВСсистем) массоперенос осуществляется (благодаря высокому тепловому сопротивлению контактов между частицами) не за счет кондукции через конденсированную фазу, а через газ в порах (кондукция или конвекция), а роль лучистой составляющей в общем теплопереносе увеличивается с ростом размера и количества пор.

Отработавшие газы двигателей внутреннего сгорания, повсеместно используемых как энергетические установки автомобилей, тракторов, судов речного и морского транспорта и энергоснабжения, содержат до 1200 различных компонентов, включающих токсичные (оксид углерода СО, оксиды азота NO_x, углеводороды C_xH_y, твердые частицы — ТЧ). В настоящее время для очистки отработавших газов тепловых двигателей в изделиях (сажевых фильтрах и каталитических нейтрализаторах) используются четыре ведущих типа материалов, полученных на основе металлов, неорганических соединений, органических соединений и композитов. Материал для очистки газов обладает комплексом важных физических, физико-механических и функциональных свойств [8-11].

Привлекательность использования СВС для получения ППММ заключается прежде всего в том, что вместо получения и очистки редкоземельных элементов (РЗЭ) — церия, тория и др. — по сложным технологиям используются помолы руд полиметаллов, содержащих эти РЗЭ. Важнейшим для получения качественных ППММ методом СВС является подбор исходных компонентов шихты. В настоящей работе основу шихты для получения пористых материалов составляют промышленные отходы машиностроительных предприятий, представляющие собой оксиды металлов (окалина легированной стали), металлические порошки и руду полиметаллов — монацит, содержащий церий и торий [11].

Цель настоящей работы — разработка и изготовление методом CBC ППММ с добавками в шихту руды монацита взамен дорогостоящих РЗЭ. Такая замена позволит обеспечить каталитическими свойствами ППММ в качестве фильтров тонкой очистки отработавших газов на транспорте [11, 12].

ПОДГОТОВКА ПОРОШКОВ И ШИХТЫ

Подготовка исходных материалов заключалась в дроблении окалины легированной стали в конусной дробилке и выделении фракций 50-125 мкм на ситах. Исследование порошков окалины показало, что преимущественным типом деструкции материала является межкристаллитное разрушение. При этом частицы полученного порошка разных фракций имеют сходную морфологию, повторяющую морфологию кристаллитов феррита исходного материала. Характерно четкое выделение в составе порошкового продукта фракций, соответствующих единичным кристаллитам и поликристаллическим фрагментам определенных размеров. Перед приготовлением шихты для синтеза все порошки исходных компонентов и окалины легированной стали сушили в вакуумном шкафу при 345-355 К в течение 3-4 ч. Из подобранных фракций порошков были получены смеси постоянного состава, из которых впоследствии изготовляли образцы ППММ.

На основании экспериментальных гистограмм распределения эффективного сечения пор в образцах на основе порошков каждой фракции [13] методами регрессионного анализа было получено значение эффективного сечения пор CBC-материала:

$$D_{\rm s\phi} = d(0,9-0,95),\tag{1}$$

где $D_{i\phi}$ — эффективное сечение пор, мм; d — поперечный размер частиц по фракциям, мм.

Зависимость (1) выполняется при стандартной ошибке не более 0,075 и коэффициенте корреляции 0,7.

ПОЛУЧЕНИЕ ППММ С ПРИМЕНЕНИЕМ СВС-ПРОЦЕССА

Большое значение для получения пористых изделий имеет подбор шихтовых материалов. Широкий круг смесей оксидов металлов с восстановителем и неметаллом способен гореть. Продуктами их горения являются карбиды, бориды, силициды, нитриды, простые и композиционные оксиды, твердые сплавы, керметы. Для смесей, тепловой эффект которых более 4,5 кДж/г, температура горения превышает температуру плавления продуктов горения, и поэтому после кристаллизации они получаются в литом виде. Химическую схему получения пористых тугоплавких соединений и твердых сплавов можно представить в виде

$$\sum_{i=1}^{N_1} \nu_i A_i + \sum_{i=N_1+1}^{N_2} \nu_i B_i + \sum_{i=N_2+1}^{N_3} \nu_i C_i \to \sum_{j=1}^{M_1} \nu_j D_j + \sum_{j=M_1+1}^{M_2} \nu_j E_{j,j}$$
(2)

где A_i — исходные оксиды (Fe₂O₃, Cr₂O₃, CrO₂, NiO, Fe₃O₄, FeO и др.); B_i — металлы-восстановители (Al, Ni, Cr и т. д.); C_i — неметаллы (C, Si, SiO₂ и др.); D_i — конечные продукты горения (Cr₃C₂, Cr₅Al₈, NiAl, ThO₂, Ce и т. д.); E_i — оксиды металловвосстановителей (Al₂O₃, Cr₂O₃ и т. д.); ν_i и ν_j — стехиометрические коэффициенты исходных компонентов и конечных продуктов соответственно.

По этой схеме кроме карбидов и оксидов металлов-восстановителей получают твердые сплавы, керметы, композиционные оксиды и т. д. В общем случае можно выделить четыре основные стадии: горение, фазоразделение, остывание и кристаллизация жидких продуктов, фазовые переходы. На первой стадии протекают две конкурирующие реакции

$$\nu_1 MeO_X + \nu_2 Al \rightarrow \nu_3 Me + \nu_4 Al_2O_3, \tag{3}$$

$$\nu'_1 MeO_X + \nu'_2 C \rightarrow \nu'_3 Me + \nu'_4 CO, \qquad (4)$$

на второй — карбидизация восстановленного металла

$$(\nu_3 + \nu'_3)Me + \nu'_3C \rightarrow \nu_5MeC.$$
(5)

В большинстве случаев реакция (3) высокоэкзотермическая ($Q_2 \sim 4.10^6$ Дж/кг), реакция (4) — эндотермическая (Q < 0), т. е. лишь реакция (3) является ведущей при температуре горения 1500–2200 К.

Имея ряд общих черт с технологическими процессами традиционной порошковой металлургии, СВС характеризуется такой уникальной особенностью, как существование высокотемпературной твердожидкой среды при протекании синтеза и допускает различные типы внешних воздействий, с помощью которых возможно регулирование структуры и свойств целевых продуктов. В нашем случае в основе СВС лежит реакция экзотермического взаимодействия двух или нескольких химических элементов, соединений, протекающая в режиме направленного горения. Процесс СВС осуществляется в тонком слое смеси исходных реагентов после локального инициирования реакции и распространяется по всей системе благодаря теплопередаче от горячих продуктов к «ненагретым» исходным. При этом получается металлокерамический материал с поровой структурой [14, 15], которая формируется за счет перераспределения расплава в реакционной зоне и десорбции газов [16, 17].

БАЗОВЫЙ МАТЕРИАЛ

Исходя из обеспечения физико-механических и функциональных показателей (модулей упругости, механических напряжений на изгиб и сжатие), разработан базовый состав шихты, мас. %: окалина легированной стали 18X2H4MA 30-60, Al₂O₃ (корунд) 30-45, алюминий АСД-1 8-15. Окалину использовали в виде порошка фракции 60-125 мкм, электрокорунд и алюминий — фракции 50-60 мкм. При этом форма зерна была округлая (угловатая форма зерна имеет недостаточную реакционную способность, что ухудшает качество конечного продукта). Количественное соотношение компонентов исходных материалов взято из расчета термосинтеза при 950-1050 °C без плавления составляющих шихты

Взаимодействие алюминия с окалиной протекает по реакции (2). Фазовый состав окалины. определенный рентгенофазовым количественным анализом, включает 58-59 % оксидов железа (II), 40-48 % железа (феррит) и 1,5-2,0 % оксидов легирующих элементов. В исходных пластинах окалины исходные составляющие расплавляются на поверхности и в приповерхностном слое глубиной до 25 мкм (измерено на специально изготовленном поперечном шлифе пластины окалины. более глубокие слои образованы ферритом). Процесс горячей обработки стали, сопровождающийся окалинообразованием, достаточно кратковременен, и феррит не претерпевает внутреннего окисления. Характерной особенностью СВС-процесса с базовым составом шихты Fe₂O₃ + Al₂O₃ + Al является образование керамического каркаса из кристаллического Al₂O₃ [8-10]. Одновременно происходит восстановление железа с последующей коалесценцией жидкой фазы железа вокруг твердого каркаса из Fe-Fe₃O₄-Al₂O₃. Эти макроформирования в результате интенсивного отвода тепла и газораспределения меняют свою форму и увеличивают размер пор.

При СВС перераспределение атомов кристаллической структуры происходит в масштабах порядка межатомных расстояний, т. е. возникают так называемые фазовые переходы упорядочения. Кристаллическая решетка неупорядоченной фазы распадается на несколько подрешеток, в каждой из которых концентрация отличается от средней по сплаву. В реальных сплавах Fe-Al переход в эту фазу при понижении температуры происходит в два этапа. Сначала при более высокой температуре происходит фазовый переход доупорядочения (FeAl → → Fe₃Al). Согласно диаграмме состояния системы Fe-Al алюминий с железом образует твердые растворы, интерметаллические соединения и эвтектику. В системе существуют твердые фазы Fe₃Al (β₁), FeAl (β разупорядоченная,

β₂ упорядоченная), Fe₂Al₃ (ε), FeAl₂ (ξ), FeAl₃ (θ), Fe₃Al₅ (η). Преимуществом сплавов на основе Fe₃Al является высокая стойкость против окисления и сульфидной коррозии, недостатком низкотемпературная хрупкость, обусловленная насыщением сплава водородом, образующимся при взаимодействии алюминия с парами воды из воздуха и воды, входящей в состав кристаллов корунда. Полученный пористый материал, предлагаемый как фильтрующий элемент, имел предел прочности при сжатии 2–7 МПа, общую пористость около 50 %, а сообщающиеся между собой поры округлой и продолговатой формы имели размеры 20–200 мкм, но могли достигать и 400 мкм.

Следует отметить, что составы шихты ППММ, явившиеся базовыми, различаются соотношением массовых долей алюминия и оксида железа. Получена зависимость модуля упругости ППММ от соотношения в шихте Fe₂O₃ : Al (рис. 1). Экспериментальные данные позволили определить физико-механические параметры и частоты собственных колебаний образцов ППММ в зависимости от соотношения в шихте Fe₂O₃ : Al.



Рис. 1. Зависимость модуля упругости E ППММ от соотношения в шихте Fe_2O_3 : Al

ППММ с использованием помола руд полиметаллов

Предпосылки использования монацита для получения каталитических материалов методом CBC:

 монацит достаточно распространен и является побочным материалом в вулканических и метаморфических породах, золотоносных жилах. Является фосфатом цериевой группы лантаноидов и обычно содержит очень малые количества Се, Th и др.;

 использование в составе шихты Cr, Cr₂O₃, CrO₂, Ni, Ce и Th предполагает получение в процессе CBC сплавов, являющихся катализаторами окисления продуктов неполного сгорания топлива. Более того, при изготовлении фильтров очистки отработавших газов двигателей необходимо учитывать как состав фильтрующих газов, так и их температуру (120–750 °C), наличие свободного кислорода и агрессивных компонентов типа оксидов азота, углерода и серы. А поскольку в монацит входит ThO₂ (являющийся огнеупорным материалом), то это дополнительно обеспечивает требуемые эксплуатационные свойства фильтра отработавших газов дизелей. Данные о составе шихты с добавкой монацита, а также физико-механические и функциональные свойства СВС-материалов приведены в табл. 1. Микроструктура материалов с добавкой монацита показана на рис. 2, рентгенограмма СВС-материала (М-4) с содержанием в шихте 17 % монацита — на рис. 3. Для сравнения ниже указаны состав шихты, содержащий чистый церий и торий, а также свойства полученного материала:

Таблица 1. Состав шихты с добавкой монацита, физико-механические и функциональные свойства пористых проницаемых СВС-материалов

Vanavranyvar		Вариант СВС-материала			
Ларактеристика	M-1	M-2	M-3	M-4	
Состав, мас. %:		·			
окалина легированной стали (18ХНВА, 18ХНМА, 40ХНМА и	49,5	49,5	49,5	49,5	
др.) и электрокорунд в равных количествах					
оксид хрома	12,0	11,5	11,0	10,5	
хром ПХ-1 по ТУ 882–76	6,0	5,6	5,4	5,2	
никель ПНК-ОТ-1 по ГОСТ 9722-79	6,1	6,0	5,7	5,4	
алюминий АСД-1 по ТУ 485-22–87	12,4	12,4	12,4	12,4	
монацит	14	15	16	17	
Физико-механические характеристики					
Средний приведенный диаметр пор, мкм	123	130	142	168	
Извилистость пор при δ _{ст} = 10 мм	1,15	1,21	1,27	1,32	
Удельная поверхность, м²/г	86	94	107	126	
Пористость	0,45	0,50	0,54	0,55	
Проницаемость по воздуху, 10 ⁻¹² м ²	1,32	1,42	1,71	2,13	
Предел прочности, МПа:					
при сжатии	10,5	8,3	6,4	4,3	
при изгибе	8,0	6,5	5,0	3,5	
Ударная вязкость, Дж/м ²	0,282	0,275	0,260	0,235	
Коррозионная стойкость, %	13,5	14,8	15,2	16,4	
Φ ункциональные свойства					
Снижение концентрации, %:					
CO	62	68	64	80	
NO _x	42	49	55	68	
C _x H _y	62	68	73	84	
ТЧ	90	91,5	94,8	99	



Рис. 2. Микроструктура СВС-материалов с добавкой монацита: *а* — состав М-1; *б* — состав М-2; *в* — состав М-3; *г* — состав М-4 (см. табл. 1)



Рис. 3. Рентгенограмма СВС-материала, содержащего монацит (состав М-4, см. табл. 1)

Состав, мас. %

COCINAB, MAC. %:	
окалина легированной стали (18ХНВА, 18ХНМА,	
40ХНМА и др.) и электрокорунд в равных количести	ax 49,5
оксид хрома	18
хром ПХ-1	6,9
никель ПНК-ОТ-1	12,4
алюминий АСД-1	12,9
церий	0,2
торий	0,1
Физические характеристики	
Средний приведенный диаметр пор, мкм	155
Извилистость пор при $\delta_{ct} = 10$ мм	1,18
Удельная поверхность, м ² /г	108
Пористость	0,42
Проницаемость по воздуху, 10-12 м ²	2,31
Физико-механические свойства	
Предел прочности, МПа:	
при сжатии	9,6
при изгибе	3,2
Ударная вязкость, Дж/м ²	0,275
Коррозионная стойкость, %	13
Функциональные свойства	
Снижение концентрации, %:	
СО	84
NO _x	50
$C_x H_y$	58
ТЧ.	91

Значения двойного угла дифракции 20 и межплоскостные расстояния $d(d_{\text{эт}} - \text{эталонное})$ значение, $d_{\text{экс}} - \text{экспериментальное})$ при использованном дифракционном максимуме для Fe, как равному 1, приведены в табл. 2.

Обнаруженные возможности управления пористостью материала и диаметром пор дают предпосылки регулирования этими параметрами при создании новых материалов путем дозирования монацита в составе шихты для получения материалов с использованием СВС. Возможны и комплексные воздействия за счет изменения как состава, так и технологических режимов процесса. С ростом содержания монацита $C_{\rm MHI}$ в шихте материалов возрастает извилистость пор $\xi_{\rm M}$, что важно при управлении свойствами материала на ранней стадии при определении состава шихты. По результатам экспериментальных исследований получено изменение извилистости пор в зависимости от содержания монацита в шихте. Эта зависимость описана нами линейным выражением

$$\xi_{\mu} = 0.0529 \cdot C_{\text{MHII}} + 0.4159. \tag{6}$$

Рост извилистости пор при увеличении дозировки монацита в шихте объясняется повышением доли инертных материалов, как участвующих в высокотемпературном синтезе, так и выгорающих в его процессе. При этом извилистость пор начинает проявляться как за счет образования «гротовых» пустот, так и за счет увеличения внутренней шероховатости пор. Однако во всех случаях остается практически неизменной слоистая структура каркаса материала с расположением извилистых пор практически перпендикулярно фронту прохождения волны СВС. Развитие диаметра пор и их извилистости при увеличении содержания монацита в шихте приводит к росту удельной поверхности материала. Следует отметить, что в создании удельной поверхности участвуют и микропоры в материале. Монацит участвует в металловосстановительных процессах с окалиной стали. Экспериментальное исследование показало, что зависимость удельной поверхности пористых проницаемых СВС-каталитических материалов от содержания монацита в шихте имеет нелинейный характер (рис. 4). Появление раковин и свищей в пористом материале при концентрации монацита более 16,5 % способствует усилению диффузионных процессов при очистке газов.

В результате математической обработки экспериментальных материалов получено выражение, описывающее зависимость удельной поверхности *F*_{уд} от *C*_{МНЦ} в шихте для получения пористого CBC-каталитического материала:

$$F_{\rm va} = 3,3759 \cdot C_{\rm MHII}^2 - 91,018 \cdot C_{\rm MHII} + 699,03. \tag{7}$$

На рис. 5 показана зависимость проницаемости *K*_{пр} пористого материала по воздуху от со-

20, град	d _{эт} , Å	<i>d</i> _{экс} , Å	20, град	d _{эт} , Å	$d_{\scriptscriptstyle{ m экс}}$, Å	
	Fe (6-696)*		ThO ₂ (2-1278)			
44,673	2,0268	2,03	54,231	1,69	1,70	
65,021	1,4332	1,43	57,231	1,61	1,60	
	F ₃ O ₄ (1-111)			Cr ₅ Al ₈ (29-15)		
35,451	2,53	2,50	33,862	2,645	2,66	
37,120	2,42	2,40	37,104	2,421	2,40	
53,546	1,71	1,70	47,318	1,7654	1,7654	
			51,739	1,9195	1,92	
	Al ₂ O ₃ (5-712)			NiAl (44-1188)		
25,584	3,479	3,48	44,377	2,0413	2,04	
35,136	3,552	2,56	64,549	1,4437	1,44	
37,784	2,379	2,38		Ce (1-887)		
43,361	2,085	2,08	30,088	2,97	2,95	
57,518	1,601	1,60	34,911	2,57	2,60	
66,546	1,404	1,40	59,651	1,55	1,57	
* Цифры в скобках	* Цифры в скобках здесь и далее означают диапазон температур, К, в котором СВС-продукт сохраняет рассматриваемую					
фазу.		-			•	

Таблица 2. Значения 20 и d для разных фаз СВС-продукта



Рис. 4. Влияние *С*_{МНЦ} в шихте на *F*_{уд} CBC-материала

держания монацита в исходном составе шихты. Обработка результатов исследования позволила получить выражение, описывающее эту функциональную связь:

$$K_{\rm mp} = 0.0775 \cdot C_{\rm MHII}^2 - 2.1292 \cdot C_{\rm MHII} + 15.928 \cdot 10^{-12}.$$
 (8)

Увеличение содержания в шихте монацита значительно влияет на механическую прочность СВС-материала (рис. 6). Установлено, что повышение содержания Cr₂O₃ в шихте от 14 до 17 % приводит к снижению предела прочности при сжатии σ_{cm} от 10,5 до 4,5 МПа, или в 2,33 раза. При этом предел прочности при изгибе $\sigma_{\rm изг}$ уменьшается от 8,0 до 3,5 МПа, или в 2,28 раза. Это объясняется тем, что между частицами тугоплавких металлов и растворенными металлами в расплавах легкоплавких металлов образуется фаза с содержанием оксидов. На основании результатов обработки экспериментальных данных были получены выражения, описывающие зависимости σ_{cx} и σ_{u3r} от содержания монацита в шихте СВС-системы:

$$\sigma_{cw} = -2,0238 \cdot C_{\rm MHII} + 38,636,\tag{9}$$

$$\sigma_{\mu_{3\Gamma}} = -1.4708 \cdot C_{\rm MHII} + 28,578. \tag{10}$$

Наблюдаемое снижение $\sigma_{\rm сж}$ и $\sigma_{\rm изг}$ при увеличении $C_{\rm MHII}$ в шихте CBC-системы отражается на изменении ударной вязкости $\nu_{\rm уд}$ материала. При увеличении $C_{\rm MHII}$ от 14 до 17 % $\nu_{\rm уд}$ снижается от 0,282 до 0,235 Дж/м², или в 1,2 раза (рис. 7). Получено выражение, связывающее $\nu_{\rm уд}$ с $C_{\rm MHII}$:

$$\nu_{\rm v_{II}} = -0.0033 \cdot C_{\rm MHII}^2 + 0.085 \cdot C_{\rm MHII} - 0.272.$$
(11)

Анализ экспериментальных данных показывает, что с ростом диаметра пор, их извилистости, развития удельной поверхности материала его механическая прочность снижается.

На рис. 8 показаны зависимости качества очистки δ газов от содержания в шихте мона-



Рис. 5. Влияние С_{мнц} на К_{пр} СВС-материала



Рис. 6. Зависимость механической прочности СВСматериала от *С*_{мнц}



Рис. 7. Влияние содержания в шихте монацита на $\nu_{y\pi}$ CBC-материала

цита, а также граница, в пределах которой в пористых CBC-материалах нет раковин и свищей. Качество очистки газов от ТЧ при изме-



Рис. 8. Влияние *С*_{МНЦ} на качество очистки отработавших газов при 850 К в СВС-материале

нении содержания монацита от 14 до 17 % увеличивается от 90 до 99 %. Однако ограничения по качеству каталитического материала позволяют при дозировке монацита 16,5 % иметь качество очистки по ТЧ 97 %, по оксиду углерода 72 %, по углеводородам 80 %, по оксидам азота 60 %. Таким образом, подтверждено, что присутствие монацита в составе СВС-материалов проявляет каталитические свойства в реакциях окисления продуктов неполного сгорания: твердых частиц (сажи), оксида углерода и углеводородов, а также в реакциях восстановления оксидов азота.

В результате обработки экспериментальных материалов получены аналитические зависимости, связывающие эффективность очистки газов при 850 К с содержанием монацита в шихте:

Библиографический список

1. **Мержанов, А. Г.** Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: 20 лет поисков и находок / *А. Г. Мержанов.* — Черноголовка : ИСМАН, 1989. — 91 с.

2. **Овчаренко, В. Е.** Влияние высокоэнергетических воздействий на микроструктуру синтезированной металлокерамики / В. Е. Овчаренко, О. П. Солоненко, А. Е. Чесноков, В. М. Фомин // Письма в ЖТФ. — 2012. — Т. 39, № 21. — С. 77-94.

3. **Овчаренко, В. Е.** Высокотемпературный синтез металлокерамического сплава в порошковой смеси механически активированных металлических компонентов / В. Е. Овчаренко, О. В. Лапшин, О. П. Солоненко [и др.] // Материалы IV Всероссийской конф. «Взаимодействие высококонцентрированных потоков энергии с материалами в перспективных технологиях и медицине». — Новосибирск : Нонпарель, 2011. — С. 229-233.

4. **Зенин, А. А.** Химия и физика горения и взрыва. Горение конденсированных и гетерогенных систем / А. А. Зенин, Г. А. Нерсисян. — Черноголовка : ИСМАН, 1980. — С. 6–67.

$$\delta_{\rm TY} = 0,7334 \cdot C_{\rm MHII}^2 - 19,78 \cdot C_{\rm MHII} + 223,3,\tag{12}$$

$$\delta_{\rm CO} = 2,316 \cdot C_{\rm MHII}^2 - 61,732 \cdot C_{\rm MHII} + 459,46, \tag{13}$$

$$\delta_{\rm C.H_{\nu}} = 1,5 \cdot C_{\rm MHII}^2 - 39,011 \cdot C_{\rm MHII} + 314,92, \tag{14}$$

$$\delta_{\rm NO_x} = 1,5766 \cdot C_{\rm MHII}^2 - 40,758 \cdot C_{\rm MHII} + 303,96.$$
(15)

Таким образом, показано, что замена церия и тория в составе шихты для каталитических материалов помолом руды монацита в пределах 17 мас. % дает возможность сохранить высокую степень очистки отработавших газов от вредных веществ. Эксперименты по оценке каталитического нейтрализатора с СВС-фильтрами на автобусе с дизелем показали, что снижение выбросов азота в начале испытаний составляло 61–62 %, через 240 ч работы 62 %, через 320 ч работы до 66 %; по оксиду углерода аналогичные показатели составили соответственно 57–58, 47–48 и 45–46 %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлены предпосылки использования монацита при изготовлении ППММ методом CBC, обладающих каталитическими свойствами для очистки отработавших газов дизелей.

2. Рассмотрено влияние содержания монацита в шихте на размер пор, пористость и удельную поверхность CBC-материалов.

3. В результате математической обработки экспериментальных материалов получены выражения, описывающие зависимость удельной поверхности, пористости, извилистости диаметра пор от содержания монацита в шихте для получения пористого CBC-каталитического материала.

 Показано, что монацит в качестве катализатора может успешно заменять дорогостоящие РЗЭ.

5. Левашов, Е. А. Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Е. А. Левашов, А. С. Рогачев, В. И. Юхвид, И. П. Боровицкая. — М. : БИНОМ, 2000. — 176 с. 6. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез. Материалы и технологии ; под ред. В. В. Евстигнеева и Е. М. Белова. — М. : Наука, 2001. — 284 с. 7. Коломеец, М. А. Пористые СВС-материалы на основе оксида железа и алюминия с добавками легирую-

щих элементов / *М. А. Коломеец, А. В. Маецкий, Т. В. Новоселова* [и др.] // Новые огнеупоры. — 2017. — № 5. — С. 37–42.

Kolomeets, M. A. Porous SHS-materials based on iron oxide and aluminum with additions of alloying elements / M.A. Kolomeets, A.V. Maetskii, T.V. Novoselova [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2017. — Vol. 58, \mathbb{N} 3. — P. 293–298.

8. *Носков, А. С.* Технологические методы защиты атмосферы от вредных выбросов на предприятиях энергетики / *А. С. Носков, З. П. Пай.* — Новосибирск : СО РАН, ГПНТБ, 1996. — С. 156. 9. **Новоселова, Т. В.** Использование руды монацита при получении пористых проницаемых каталитических материалов высокотемпературным синтезом для очистки отработавших газов дизелей / *Т. В. Новоселова, Н. Н. Горлова, Г. В. Медведев* [и др.] // Изв. Томского политехнического университета. — 2015. — № 3. — С. 150-154.

10. **Новоселова, Т. В.** Очистка отработавших газов дизеля на катализаторах на основе руды монацита / *Т. В. Новоселова, Д. С. Печенникова, А. Е. Бакланов* // Ползуновский вестник. — 2012. — № 3/1. — С. 158–161.

11. Бакланов, А. Е. СВС-материалы для очистки отработавших газов дизелей : монография / А. Е. Бакланов, О. Е. Бакланова, М. С. Канапинов [и др.]. — Усть-Каменогорск : ВКГТУ, 2016. — 132 с.

12. Бакланов, А. Е. Получение пористых проницаемых материалов с использованием руд полиметаллов взамен редкоземельных элементов / А. Е. Бакланов, М. С. Канапинов, С. А. Малашина [и др.] // Ползуновский вестник. — 2016. — № 2. — С. 205–212.

13. **Евстигнеев, В. В.** Пористые проницаемые материалы в системе оксиды железа – оксиды кремния – алюминий / В. В. Евстигнеев, А. А. Гейнеман, В. И. Пролубников, Н. П. Тубалов // Перспективные материалы. — 2007. — № 1. — С. 69–72.

14. *Chun, N. L.* Combustion synthesis of aluminum nitride powder using additives / *N. L. Chun, L. C. Shyan //* J. Mater. Res. — 2001. — Vol. 16. — P. 2200–2208.

15. **Shyan, L. C.** Combustion synthesis of aluminum nitride / L. C. Shyan, H. L. Chun // Key Eng. Mater. — 2012. — Vol. 521. — P. 101–111.

16. **Тубалов, Н. П.** Пористые композиционные керамические материалы, полученные самораспространяющимся высокотемпературным синтезом в системе Fe₂O₃-Al₂O₃-Al / *Н. П. Тубалов, О. А. Лебедева, В. И. Верещагин* // Новые огнеупоры. — 2003. — № 9. — С. 40-42.

Tubalov, N. P. Porous composite ceramic materials produced by a self-propagating high-temperature synthesis in the Fe₂O₃-Al₂O₃-Al system / N. P. Tubalov, O. A. Lebedeva, V. I. Vereshchagin // Refractories and Industrial Ceramics. — 2003. — Vol. 44, № 5. — P. 343–345.

17. **Верещагин, В. И.** СВС-технология изготовления пористых проницаемых материалов / В. И. Верещагин, В. В. Евстигнеев, Д. В. Колесников [и др.] // Новые огнеупоры. — 2005. — № 12. — С. 40–43.

Vereshchagin, V. I. Self-propagating high-temperature synthesis technology for preparation of porous permeable materials / V. I. Vereshchagin, V. V. Evstigneev, D. V. Kolesnikov [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. - 2003. - Vol. 46, № 6. - P. 416-418.

Получено 07.12.17 © М. С. Канапинов, А. В. Маецкий, А. А. Ситников, Н. П. Тубалов, В. В. Ковалёв, 2018 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



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

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

УДК 666.3.017:620.178.16

ОЦЕНКА НАДЕЖНОСТИ КЕРАМИЧЕСКИХ ИНСТРУМЕНТОВ ПРИ ОГРАНИЧЕННОМ ОБЪЕМЕ ИСПЫТАНИЙ НА ОСНОВЕ УСТАНОВЛЕННЫХ КРИТЕРИЕВ ИЗНОСА

С использованием разработанной методики оценена надежность резцов, оснащенных сменными многогранными пластинами из оксидной ВО13, оксидно-карбидной ВОК71 и нитридной РКС22 керамики при точении закаленной стали 35ХГСА (44–48 *HRC*). Доказана высокая эффективность сформированного комплекса эксплуатационных характеристик и установленных критериев износа.

Ключевые слова: керамические инструменты (КИ), внезапный отказ КИ, надежность, стойкость, критерий износа.

введение

реди большого числа разнородных подсистем, •формирующих современную систему металлообработки, наиболее нестабильные эксплуатационные характеристики генерирует подсистема резания [1-4]. Многие вопросы, связанные с надежностью этой подсистемы при использовании режущих инструментов из быстрорежущей стали и твердого сплава, достаточно проработаны и реализованы в нормативных документах и технологических рекомендациях [5]. Однако проблему надежного функционирования подсистемы резания в случае использования керамических инструментов (КИ) решить не удается из-за специфического поведения керамики под действием экстремально высоких нагрузок [6-11]. Из-за неудовлетворенности потребителей КИ единственной эксплуатационной характеристикой — средней стойкостью — необходима разработка комплекса характеристик, способных достоверно оценить надежность этих инструментов.

Для оценки надежности режущих инструментов используются в основном методы параметрической теории надежности [12]. Эти методы требуют значительного числа испытаний на стойкость для определения надежности, а также возможности применения полученных результатов для прогнозирования надежности аналогичного режущего инструмента. Одним из возможных направлений упрощения этой за-

> ⊠ B. B. Кузин E-mail: kyzena@post.ru

дачи является детальное изучение причин внезапных отказов КИ при ограниченном объеме испытаний, так как наиболее достоверную информацию о надежности КИ содержат данные об их отказах в процессе испытаний и эксплуатации [13]. Это позволит определить критерии отказов, дополняющие статистические данные испытаний, и в совокупности использовать их при проектировании технологических процессов металлообработки. Поэтому получение количественных оценок надежности КИ и установление критериев их предельного износа является актуальной задачей, решение которой позволит повысить эффективность системы металлообработки, уменьшить затраты на ее технологическое проектирование, обеспечение и функционирование.

Цель настоящей работы — оценить надежность режущих инструментов, оснащенных сменными многогранными пластинами из оксидной, оксидно-карбидной и нитридной керамики, на основе разработанного комплекса характеристик и установленных критериев износа при ограниченном объеме испытаний на стой-кость при точении закаленной стали 35ХГСА.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Методическое обеспечение экспериментальных исследований разработано на основе сформулированной цели работы и структуры подсистемы резания, учитывающей условия эксплуатации резцов, оснащенных керамическими сменными многогранными пластинами. Этот подход обеспечил учет наибольшего числа элементов и отношений, связывающих свойства и условия эксплуатации КИ с характеристиками их надежности. Для оценки надежности КИ использовали сформированный комплекс эксплуатационных характеристик: число внезапных отказов (сколов) N, средние $T_{\rm ср}$, минимальные $T_{\rm мин}$ и максимальные $T_{\rm макс}$ значения стойкости, диапазон изменения стойкости Δ ($\Delta = T_{\rm макс} - T_{\rm мин}$) в партии, стандартное отклонение σ_T и коэффициент вариации V_T стойкости.

Эти эксплуатационные характеристики определяли по результатам испытаний на стойкость партии КИ. Под стойкостью Т КИ понимали суммарное время т их эксплуатации до достижения двух установленных критериев износа. В качестве критерия промежуточного износа приняли $h_3 = 0.3$ мм (h_3 — ширина фаски износа задней поверхности), а в качестве критерия предельного износа — $h_3 = 0,5$ мм (при достижении или превышении которого испытания прекращали). По результатам испытаний строили поля семейства кривых т — h₃, описывающие кинетику износа каждого КИ в испытуемой партии. Одновременно выявляли особенности износа КИ на разных этапах эксплуатации (с привязкой к установленным критериям износа).

Испытания на стойкость проводили при продольном точении заготовок диаметром D = 50 мм и длиной L = 250 мм из закаленной стали 35XГСА твердостью 44-48 HRC на токарном станке модели CU500MRD (рис. 1, а), оснащенном системой бесступенчатого регулирования оборотов шпинделя. Использовали державку 1 CoroTurn RC, закрепленную в резцедержателе станка (рис. 1, б). В державке закрепляли сменную четырехгранную пластину 2 формы SNGN 120408, установленную на «подкладке» 3 из твердого сплава прихватом 4 через «стружколом» 5. Конструкция державки обеспечивала следующую геометрию КИ: передний угол γ = -7°, задний угол α = 7°, углы в плане φ = φ₁ = 45°. Испытывали три партии КИ из разной керамики по 20 шт. в каждой из них. На каждом КИ испытывали одну «вершину» (рабочая часть КИ, выделенная пунктирной линией) при режиме: скорость резания v = 220 м/мин, подача S = 0,1 мм/об, глубина резания *t* = 0.8 мм.

В испытаниях использовали отобранные в случайном порядке и аттестованные в соответствии с ГОСТ 25003 пластины из оксидной ВО13, оксидно-карбидной ВОК71 и нитридной РКС22 керамики (далее КИ ВО13, КИ ВОК71 и КИ РКС22 соответственно), причем каждая партия включала 20 шт. Контролировали также структуру керамических материалов и морфологию рабочих поверхностей всех КИ с использованием эталонных образцов. При проведении испытаний КИ измеряли ширину фаски износа задней поверхности h_3 на оптическом микроскопе Stereo Discovery V12 (Zeiss). При достижении износа КИ по установленным критериям иссле-



Рис. 1. Оборудование для проведения испытаний КИ на стойкость

довали морфологию изношенных поверхностей, а также проверяли наличие сколов, трещин и локальных разрушений с использованием электронно-сканирующего микроскопа VEGA 3LMH (Tescan). Перед этим исследованием с участка износа КИ стравливали налипания обрабатываемого материала. Твердость поверхности заготовки в процессе испытаний контролировали прибором TKM-359M.

Статистическую обработку результатов экспериментов проводили с применением программного комплекса Statistica v.10. В расчетах использовали данные испытаний 15 КИ из каждой партии; результаты испытаний КИ, имевших внезапный отказ (скол) при эксплуатации, не учитывали. В случае успешных испытаний более 15 КИ в партии из статистической обработки исключали худшие результаты.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поля семейства кривых т – h_3 для КИ ВО13, ВОК71 и РКС22 при точении стали 35ХГСА при режиме v = 220 м/мин, S = 0,1 мм/об и t = 0,8мм показаны на рис. 2. Видна практическая схожесть этих полей для разных КИ, что свидетельствует об одинаковом механизме их износа. Другим общим признаком полей является зависимость вида кривых т – h_3 от значения *T*. Например, кривые т – h_3 при больших значениях *T* имеют классический вид с ярко выраженными участками приработки, нормального и катастрофического износа. При средних значениях *T* участки приработки и нормального износа на кривых т – h_3 имеют более сжатый характер. При



Рис. 2. Поля семейства кривых т – h_3 для КИ ВО13 (*a*), ВОК71 (б) и РКС22 (в) при точении стали З5ХГСА

малых значениях *T* идентифицировать границы между участками не удается, что свидетельствует о практически одинаковой интенсивности износа КИ в период всей эксплуатации.



Рис. 3. Микрофотографии участков износа КИ при достижении критериев промежуточного (*a*) и предельного износа (*б*)

Отличительным признаком этих полей для разных КИ является асимметрия. Наибольшее число кривых на поле КИ ВО13 расположено в его левой части и характеризуется наименьшими значениями Т (до установленных критериев износа), а наибольшее число кривых на поле КИ ВОК71 расположено в его правой части с наибольшими значениями *Т*. Кривые т – h_3 на поле КИ РКС22 расположены достаточно равномерно. В партии КИ ВО13 из 12 шт. зафиксированы четыре внезапных отказа (сколы) при эксплуатации, причем два отказа произошли на начальном этапе эксплуатации (до $h_3 = 0.3$ мм), а два — в интервале между h₃ 0,3 и 0,5 мм. В партиях КИ ВОК71 и РКС22 (по 20 шт.) зафиксировано по одному внезапному отказу на начальном этапе их эксплуатации, что, очевидно, связано с присутствием технологических дефектов в керамике, не выявленных при аттестации КИ. Соответственно, из статистической обработки исключили один КИ ВО13 и по четыре КИ ВОК71 и РКС22, показавшие наихудшие результаты при испытаниях.

Установлено, что $T_{\text{мин}}$ для КИ ВО13 составила 2 и 4 мин при h_3 0,3 и 0,5 мм соответственно, для КИ ВОК71 — 6 и 8 мин и для КИ РКС22 — 6 и 9 мин; $T_{\text{макс}}$ для КИ ВО13 составила 76 и 82 мин при h_3 0,3 и 0,5 мм соответственно, для КИ ВОК71 74 и 86 мин и для КИ РКС22 67 и 85 мин; T_{cp} для КИ ВО13 составила 18,5 и 23,8 мин при h_3 0,3 и 0,5 мм соответственно, для КИ ВОК71 33,3 и 45,6 мин и для КИ РКС22 38,3 и 51,8 мин при установленных критериях износа. Диапазон изменения стойкости Δ при $h_3 = 0,3$ мм составил 70, 68 и 61 мин, а при $h_3 = 0,5$ мм — 78, 78 и 76 мин для КИ ВО13, ВОК71 и РКС22 соответственно.

В качестве примера сложного характера износа КИ на рис. З показаны микрофотографии участков износа вершины КИ, сформированной задней поверхностью 1 и упрочняющей фаской 2 при установленных критериях износа. Видно, что морфология поверхности керамики на фаске износа имеет разный вид при h₃ 0,3 и 0,5 мм. Анализ структуры керамики на участке износа при $h_3 = 0,3$ мм (см. рис. 3, *a*) выявил наличие областей со сглаженным рельефом 3 и областей 4, сформированных совокупностью вертикальных борозд разных ширины и глубины. Увеличение h₃ приводит к укрупнению этих борозд главным образом за счет увеличения их глубины. Как правило, участок износа при $h_3 = 0.3$ мм имеет достаточно стабильную границу 5. На границах поверхностных зерен керамики обнаружены структурные дефекты эксплуатационного происхождения в виде несплошностей размерами до 1 мкм и зародышевые трещины длиной до 3 мкм. Число этих эксплуатационных дефектов многократно увеличивается на участке износа при $h_3 = 0,5$ мм, что резко активизирует «скрытое» разрушение поверхностного слоя керамики [14, 15].



Рис. 4. Распределение *Т* для КИ ВО13 (*a*), ВОК71 (б) и РКС22 (*в*) в партии из 15 шт. при точении стали З5ХГСА при h_{3} , равном 0,3 (*I*) и 0,5 мм (*II*)

действием С интенсивным механизма «скрытого» разрушения керамики связана крайне высокая дефектность поверхности на участке износа $h_3 = 0,5$ мм. На этой поверхности, образованной многочисленными сколами 6 и локальными разрушениями 7. присутствуют многочисленные трещины 8, часть которых распространяется за пределы участка износа. Участок износа при $h_3 = 0,5$ мм имеет весьма нестабильную границу 9. Этим можно объяснить внезапные отказы КИ ВОК71 и РКС22 после того, как ширина фаски износа превышала значение $h_{3} > 0,5$ мм. Этот этап в эксплуатации КИ следует признать режимом крайне нестабильной работы из-за высокой вероятности внезапных отказов. Для КИ ВО13 режим крайне нестабильной работы начинается после достижения $h_3 = 0.4$ мм. Исходя из этого положения, рекомендовано применять в качестве критерия предельного износа $h_3 = 0.3$ мм для КИ ВО13 и $h_3 = 0,4$ мм для КИ ВОК71 и РКС22.

Распределение стойкости КИ из разной керамики в партии из 15 шт. при точении стали 35ХГСА до критерия износа $h_3 = 0,3$ мм показано на рис. 4, *I*. Видно, что распределение *T* имеет наиболее нестабильный вид у КИ ВО13, а наиболее стабильный — у КИ РКС22. Установлено,

что стандартное отклонение стойкости σ_T при $h_3 = 0,3$ мм составило 20,91, 21,18 и 19,8 мин, а коэффициент вариации стойкости V_T при этом же критерии износа составил 113,27, 63,68 и 51,74 мин у КИ ВО13, ВОК71 и РКС22 соответственно.

Распределение стойкости КИ ВО13 в партии из 15 шт. при точении закаленной стали З5ХГСА при $h_3 = 0,5$ мм показано на рис. 4, *II*. Видно, что распределение *T* практически повторяет предыдущий случай. Наиболее нестабильный вид распределения *T* имеют КИ ВО13, наиболее стабильный — КИ РКС22. Установлено, что σ_T стойкости при $h_3 = 0,5$ мм составило 23,03, 24,43 и 25,13 мин, а V_T стойкости при этом же критерии износа составил 96,79, 53,59 и 48,52 мин у КИ ВО13, ВОК71 и РКС22 соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием разработанной методики исследований и комплекса эксплуатационных характеристик, учитывающих структуру подсистемы резания в системе металлообработки и условия эксплуатации КИ, оценена надежность резцов, оснащенных сменными многогранными пластинами из оксидной ВО13, оксиднокарбидной ВОК71 и нитридной РКС22 керамики, при точении закаленной стали З5ХГСА при ограниченном объеме испытаний на стойкость. Установлены и проанализированы количественные показатели следующих эксплуатационных характеристик этих КИ: число внезапных отказов (сколов) N, средние $T_{\rm ср}$, минимальные $T_{\rm мин}$ и максимальные $T_{\rm макс}$ значения стойкости, диапазон изменения стойкости Δ ($\Delta = T_{\rm макс} - T_{\rm мин}$) в партии, стандартное отклонение σ_T и коэффициент вариации V_T стойкости. Использование установленных критериев износа КИ позволило объяснить их внезапные отказы на разных ста-

Библиографический список

1. *Старков, В. К.* Обработка резанием. Управление стабильностью и качеством в автоматизированном производстве / *В. К. Старков.* — М. : Машиностроение, 1989. — 297 с.

2. **Григорьев, С. Н.** Инструментальная оснастка станков с ЧПУ / С. Н. Григорьев, М. В. Кохомский, А. Р. Маслов. — М. : Машиностроение, 2006. — 544 с.

3. **Синопальников, В. А.** Надежность и диагностика технологических систем / В. А. Синопальников, С. Н. Григорьев. — М. : Высшая школа, 2003. — 342 с.

4. **Кузин, В. В.** Инструментальное обеспечение высокоскоростной обработки резанием / В. В. Кузин, С. И. Доско, В. Ф. Попов [и др.] // Вестник машиностроения. — 2005. — № 9. — С. 46-50.

Kuzin, V. V. Tooling for high-speed cutting / V. V. Kuzin, S. I. Dos'κο, V. F. Popov [et al.]/Russian Engineering Research. — 2005. — Vol. 25, № 9. — P. 20–25.

5. *Григорьев, С. Н.* Техническая диагностика станочного оборудования автоматизированного производства / *С. Н. Григорьев, М. П. Козочкин, Ф. С. Сабиров* [и др.] // Контроль. Диагностика. — 2011. — № 8. — С. 48–54.

6. *Cui, Xiaobin.* Reliability analysis of ceramic cutting tools in continuous and interrupted hard turning / *Xiaobin Cui, Feng Jiao, Pingmei Ming* [et al.] // Ceram. Int. — 2017. — Vol. 43. — P. 10109–10122.

7. **Кузин, В. В.** Исследование процесса высокоскоростного резания керамическими инструментами / *В. В. Кузин* // Вестник машиностроения. — 2004. — № 3. — С. 47-51.

Kuzin V. V. Study of high-speed cutting with ceramic tools / *V. V. Kuzin //* Russian Engineering Research. — 2004. — Vol. 24, № 3. — P. 40–46.

8. Vereschaka, A. A. Improvement in reliability of ceramic cutting tool using a damping system and nano-structured multi-layered composite coatings / A. A. Vereschaka, A. D. Batako, A. A. Krapostin [et al.] // Procedia CIRP. — 2017. — Vol. 63. — P. 563–568.

9. **Кузин, В. В.** Эффективное применение высокоплотной керамики для изготовления режущих и деформирующих инструментов / *В. В. Кузин* // Новые огнеупоры. — 2010. — № 12. — С. 13–19.

Kuzin, V. V. Effective use of high density ceramic for manufacture of cutting and working tools / *V. V. Kuzin* // Refractories and Industrial Ceramics. — 2010. — Vol. 51, № 6. — P. 421–426.

диях эксплуатации. Рекомендуется применять в качестве критерия предельного износа $h_3 = 0,3$ мм для КИ ВО13, $h_3 = 0,4$ мм — для КИ ВОК71 и РКС22.

* * *

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.

10. *Vigneau, J.* Reliability of ceramic cutting tools / *J. Vigneau, P. Bordel, R. Geslot //* CIRP Annals. — 1988. — Vol. 37. — P. 101–104.

11. **Кузин, В. В.** Особенности изнашивания и разрушения керамических режущих пластин / В. В. Кузин, В. Н. Аникин, С. Ю. Федоров, М. Ю. Федоров // Вестник машиностроения. — 2010. — № 11. — С. 50-56.

Kuzin, V. V. Wear and failure of ceramic cutting plates / V. V. Kuzin, V. N. Anikin, S. Yu. Fedorov, M. Yu. Fedorov // Russian Engineering Research. — 2010. — Vol. 30, № 11. — P. 1116–1123.

12. *Кацев, П. Г.* Статистические методы исследования режущего инструмента / *П. Г. Кацев.* — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Машиностроение, 1974. — 231 с.

13. **Кузин, В. В.** Особенности эксплуатации канавочных резцов с керамическими пластинами при обработке деталей из закаленных сталей / В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, М. Ю. Федоров, С. Ю. Федоров // Вестник машиностроения. — 2012. — № 8. — С. 73-77.

Kuzin, V. V. Performance of channel cutters with ceramic plates in machining quenched steel / *V. V. Kuzin, S. N. Grigor'ev, M. Yu. Fedorov, S. Yu. Fedorov //* Russian Engineering Research. — 2013. — Vol. 33, № 1. — P. 24–28.

14. **Кузин, В. В.** Роль теплового фактора в механизме износа керамических инструментов. Часть 1. Макроуровень / В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, М. А. Волосова // Трение и износ. — 2014. — № 6. — С. 728-734.

Kuzin, V. V. The role of the thermal factor in the wear mechanism of ceramic tools. Part 1. Macrolevel / V. V. Kuzin, S. N. Grigoriev, M. A. Volosova // Journal of Friction and Wear. -2014. -Vol. 35, N₀ 6. -P. 505-510.

15. **Кузин, В. В.** Роль теплового фактора в механизме износа керамических инструментов. Часть 2. Микроуровень / В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, М. Ю. Федоров // Трение и износ. — 2015. — № 1. — С. 50-55. **Кигіп, V. V.** Role of the thermal factor in the

Kuzin, V. V. Role of the thermal factor in the wear mechanism of ceramic tools. Part 2. Microlevel / *V. V. Kuzin, S. N. Grigoriev, M. Yu. Fedorov //* Journal of Friction and Wear. — 2015. — Vol. 36, № 1. — P. 40–44.

Получено 10.06.18 © В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, С. Ю. Фёдоров, 2018 г.

ABSTRACTS

UDC 621.365.22.036.538.017:620.28

Use of periclase-carbon lining in DC arc melting furnaces during processing of secondary raw materials

Ivanov A. G., Bagan M. A., Baltacheev D. N., Cherepanov D. E., Lopatin V. A., Saigashkin I. O. // New Refractories. — 2018. — No 7. — P. 5, 6.

The experience of operating a DC arc furnace in JSC "Krastsvetmet" for recycling of secondary raw materials using periclase-carbon products as a working layer of lining is presented. A comparative analysis of the operation of a DC arc furnace with periclase and periclase-carbon lining is described. Ill. 2.

Key words: periclase-carbon lining, periclase lining, arc furnace, recycling of secondary raw materials.

UDC 549.613.3(470.22):666.76

The current status and industrial perspectives of the kyanite application in the refractory and foundry facing materials

Zavertkin A. S., Shchiptsov V. V. // New Refractories. — 2018. — No 7. — P. 7–12.

The investigating results are given for the kyanite concentrate using in both the refractory and the facing materials for the iron founding and for the stone casting, as well as for the Investment shells in the precision steel casting. Ill. 2. Ref. 20. Tab. 2.

Key words: kyanite rocks, kyanite concentrate, nonshaped refractory materials, precision casting, furnace's lining.

UDC 620.28:666.76.001.8

The recycling materials using in the refractory production

Il'in G. I. // New Refractories. — 2018. — No 7. — P. 13–16.

The investigating results are given for the ferrouschromium slags using as the refractory materials to prepare the refractory concretes. The temperature range of their application was defined. It was established that the magnesia oxide addition considerably reduced the Chromium VI formation during service in composition of the refractory materials manufactured on base of the ferrous-chromium slags. Ref. 5. Tab. 4.

Key words: ferrous-chromium slag, recycling materials, refractory concretes, Chromium VI, chromium highaluminum reclaim (CHR).

UDC 666.3:549.517.1].001.5

The influence of the admixture to the Al₂O₃-MgO-MnO system and of the firing temperature on the electro-fused corundum composite ceramics sintering

Aung Ch
zho Moe, Lukin E. S., Popova N. A. // New Refractories.
 - 2018. — No 7. — P. 20–23.

The influence of the eutectic composition addition to the Al_2O_3 -MgO-MnO system on the structural ceramics' sintering was investigated in the article. The initial material was the electro-fused corundum F-1000 with the average particle size of 10 microns. The additive powder

have been prepared in course of the thermolysis of the alumina hydroxyl together with the manganese carbonate and magnesia carbonate salts. The spinel MgO·Al₂O₃ and MnO·Al₂O₃ have been synthesized separately. It was established that when the addition contents was equal 15 weight percent after the burning at 1550 °C the ceramics density achieved 3,86 gram/cm³ the open porosity being 0,3 %, and the ultimate bent strength achieved 211 MPa. Ill. 3. Ref. 8. Tab. 1.

Key words: composite ceramics, electro-fused corundum, eutectic additive, spinel.

UDC 666.3:553.492.1].001.5

The sintering of the ceramic materials based on the North-Onega bauxitized clay. Part 1. The granular composition effect

Kashcheev I. D., Zemlyanoi K. G., Pavlova I. A. // New Refractories. — 2018. — No 7. — P. 24–28.

The alumina-silicate material's granular composition effect on its sintering behavior was investigated in the article. It was shown that the average particle size decreasing, the chemical and material compositions being equal, allowed to prepare stronger materials. Ill. 2. Ref. 6. Tab. 4.

Key words: high-alumina ceramics, grain distribution, fine grinding, mullite formaion.

UDC 666.974.2:620.181].017:620.178.16

Phase transformations of the Al₂O₃–SiC–C concretes under the slagging testing

Perepelitsyn V. A., Ostryakov L. V., Dunaeva M. N., Kolobov A. Yu. // New Refractories. — 2018. — No 7. — P. 29–38.

The investigating results are given in the article for the detailed mineral-petrographic analysis of the phase and structural transformation in the corundum, silicon carbide and graphite components of the samples taken at different parts of the concrete crucible in course of the extreme conditions testing (1600 °C, 10 hours, varying oxidation-reduction environment). It was defined that the main concrete's minerals components had the relative slag resistance which decreased in the consequence: graphite, silicon carbide, corundum, mullite, glass phase. Ill. 12. Ref. 27. Tab. 2.

Key words: phase and structural transformations, carbon-containing corundum-silicon-carbide (CCC) concretes, structural-genetic analysis (SGA).

UDC 666.3:546.281'261].017:620.17

The silicon carbide materials' structure modification's influence on their dynamical properties

Perevislov S. N., Bespalov I. A., Tomkovitch M. V. // New Refractories. — 2018. — No 7. — P. 39–44.

The SiC ceramic materials have been prepared by both of the reactive and liquid-phase sintering. The modofication of their structure was carried out while preparing by means of the reinforcing SiC-filament introduction and by synthesizing of the grain selfreinforced structure. The armor-protection capacity was defined by estimation of the bullet penetration delay time. Ill. 5. Ref. 18. Tab. 4.
Key words: reactive-sintered silicon carbide (SiSiC), liquid-phase sintered silicon carbide (LPSSIC), reinforced materials, resistance against cracking, ceramic's bullet resistance.

UDC 621.742.4.017:539.37/.38 The influence of the high-temperature deformation on the aluminum-phosphate composites structure

Shayakhmetov U. Sh., Khalikov R. M., Khamidullin A. R., Shayakhmetov A. K., Khaidarshin E. A. // New Refractories. — 2018. — No 7. — P. 45–48.

The physical, chemical and structural developments taking place in the aluminum-phosphate composites when heating under the load were investigated in the article. The X-Ray diffraction analysis, the electronicoptical and scanning microscopy with embedded energy-dispersive spectral measurement system were used to study both the compositions of the resulting products after the α -Al₂O₃-phosphate binder composite's hardening and the transformations of these products in the high-temperature interaction regions. The investigating results allowed to predict the ceramics' deformation behavior in service and to optimize the production technique for the refractory ceramic materials with the tailored characteristics. Ill. 8. Ref. 9. Key words: aluminum-phosphate composites (APC), deformation, creep, X-Ray diffraction analysis, electronic microscopy.

UDC 666.762.14+666.762.5].046.4

Microstructure and properties of the mullite– $ZrO_2(Y_2O_3)$ – Si_3N_4 -composite ceramics sintered in different ways

Sedmale G., Grasse L., Zalite I., Zhilinska N., Rodriges Ya. // New Refractories. — 2018. — No 7. — P. 49–54.

The research objective was to investigate the packing degree, phase composition, microstructure and some other properties of the mullite– ZrO_2 composite ceramics with the Si_3N_4 addition sintered in different ways, such as: by the conventional method, by the spark-plasma method, and both in the microwave and solar ovens. The comparative analysis was carried out for the strength properties (these were the ultimate compressing strength and the elasticity modulus) for the ceramic samples which had been sintered by means of the conventional and of the spark-plasma methods. Some reasons for the defect formation in the samples after their sintering in the microwave and solar ovens were mentioned. Ill. 8. Ref. 10. Tab. 2.

Key words: $mullite-ZrO_2(Y_2O_3)-Si_3N_4$ -composite ceramics, Si_3N_4 nanopowder, spark-plasma sintering (SPS), microwave oven (MW), the oven on base of the the solar power using (SF).

UDC 666.762.11-492.3-127

Highly porous granulated corundum aggregate prepared out of alumina-polystyrene-foam

mixture. Part 8. The well-targeted drying and firing schedulers for the raw corundum pellets

Sokov V. N. // New Refractories. — 2018. — No 7. — P. 55–57.

The results of the raw corundum pellets drying condition investigation confirmed completely the supposition that the alumina-polystyrene-foam mixtures have the low sensitivity to the drying conditions. This fact allowed to combine the drying and the firing in one thermal vessel. As the vigorous evolution of the hydrolysis products and the polystyrene foam burning can damage the raw pellets, the heating rate should be set so that to give the gaseous products time to diffuse out of the material without breaching its structure. The well-targeted firing scheduler is proposed in the article. Ill. 5.

Key words: corundum pellets, polystyrene foam grains, alumina-polystyrene-foam mixtures, drying curves, sensitivity to drying, pyrolysis.

UDC 666.3-127.091

Porous permeable metal-ceramic materials on base of iron oxides with addition of the ground complex ores

Kanapinov M. S., Maetskii A. V., Sitnikov A. A., Tubalov N. P., Kovalev V. V. // New Refractories. — 2018. — No 7. — P. 58–65.

The self-propagating high-temperature synthesis (SHS) was used to obtain the heat-resistant porous permeable metal-ceramic material (PPMM) on base of the mixture composed of the alloyed steel's scale powder and the oxides of both metals and complex ore (monazite). The prepared SHS-material can be used as the catalytic agent for the diesel's exhaust gas purification. However, instead of the expensive rare-earth elements (REE) cerium and thorium the ground complex ores containing these REE can be used. The influence of the monazite's content up to 18 wt. percents on the physical, mechanical and service properties of the prepared materials were regarded in the article. Ill. 8. Ref. 17. Tab. 2.

Key words: porous permeable metal-ceramic material (PPMM), self-propagating high-temperature synthesis (SHS), SHS-material, monazite, SHS-filters, exhausted gases' degree of purification.

UDC 666.3.017:620.178.16

Evaluation of reliability of ceramic tools in a limited volume of tests based on established criteria of wear

Kuzin V. V., Grigoriev S. N., Fedorov S. Yu. // New Refractories. — 2018. — No 7. — P. 66–70.

The reliability of cutters equipped with replaceable polyhedral wafers from oxide BO13, oxide-carbide WOK71 and nitride PKC22 ceramics when turning hardened steel $35X\Gamma CA$ (44–48 *HRC*) was estimated using the developed technique. The high efficiency of the formed set of operational characteristics and established wear criteria is proved. Ill. 4. Ref. 15.

Key words: ceramic tools (CI), sudden failure of CI, reliability, durability, wear criterion.