



НОВЫЕ

ISSN 1683-4518

ОГНЕУПОРЫ

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ

13-16 ноября 2018

Москва, ВДНХ, пав. 75



Организатор:



МИНПРОМТОРГ
РОССИИ



При поддержке:



24-я
Международная
промышленная выставка

МЕТАЛЛ ЭКСПО'2018



Металлопродукция
и металлоконструкции
для строительной отрасли
МеталлСтройФорум'2018



Оборудование и технологии
для металлургии
и металлообработки
МеталлургМаш'2018



Транспортные
и логистические услуги
для предприятий ГМК
МеталлТрансЛогистик'2018

www.metal-expo.ru

Оргкомитет выставки:
тел./факс +7 (495) 734-99-66



Ежегодный
выставочный
аудит с 2006 г.

Генеральный
информационный партнер:



Металлоснабжение и сбыт

11

НОЯБРЬ 2018

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

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

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

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

Адрес редакции:
119049, Москва, Ленинский проспект, д. 4 (п/я № 217)
Тел.: (495) 955-01-82
E-mail: ogneupor@imet.ru, ognemet@mis.ru



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

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

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

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

Подписано в печать 06.11.18. Формат 60×84 1/8.
Бумага мелованная.
Цифровая печать. Усл. печ. л. 9,00.
Заказ

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

Ханна А., Цеттль К.-М. Современный процесс выплавки стали в электродуговых печах и усовершенствование концепций их футеровки.....5

ПРОИЗВОДСТВО И ОБОРУДОВАНИЕ

Немсадзе Г. Г., Джоджуа Р. А., Смирнов А. Н., Шарандин К. Н., Рябый Д. В. Новые виды огнеупорной продукции производства компании ООО «ГИР-ИНЖИНИРИНГ».....15

Тимохова М. И. Способ квазиизостатического прессования керамических и огнеупорных изделий.....18

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

Кашчев И. Д., Земляной К. Г., Павлова И. А. Спекание керамических материалов на основе бокситизированных глин Северо-Онежского месторождения. Часть 2. Влияние спекающих добавок.....23

Руми М. Х., Ирмадова Ш. К., Зуфаров М. А., Файзиев Ш. А., Мансурова Э. П., Уразаева Э. М., Нурматов Ш. Р. Исследование композиций на основе паркентской каолиновой глины.....29

Кукарцев В. А., Кукарцев В. В., Кукарцев А. В. Влияние температурных режимов плавки на изменения межплоскостных расстояний в кварците.....34

Кульметьева В. Б., Порозова С. Е., Гилев В. Г., Вохмянин Д. С. Стабилизация ZrO_2 концентратом редкоземельных элементов (La, Nd, Pr, Ce).....39

Исагулов А. З., Куликов В. Ю., Квон С. С., Достаева А. М., Щербакоева Е. П. Влияние структуры огнеупорных изделий на их эксплуатационные свойства.....46

Апалькова Г. Д. Влияние нанодисперсных железоокисных добавок на формирование плотности углеродных огнеупоров.....50

Соколов В. А., Гаспарян М. Д., Ремизов М. Б., Козлов П. В. Выбор огнеупорных материалов для электрических печей остекловывания радиоактивных отходов.....53

Кийко В. С., Павлов А. В., Быков В. А. Получение и термофизические свойства BeO-керамики с добавками нанокристаллического диоксида титана.....57

Кузин В. В., Григорьев С. Н., Федоров С. Ю., Волосова М. А., Солис Пинарготе Н. В. Искровое плазменное спекание заготовок Al_2O_3 -керамики для мелкоразмерных концевых фрез.....64

ИНФОРМАЦИЯ И ХРОНИКА

Памяти **Виктора Николаевича Коптелова**.....69

Abstracts.....71

REFRACTORIES IN THE HEAT UNITS

Hanna A., Zettl K.-M. Modern electric arc furnace processes and their requirements for improved lining concepts.....5

MANUFACTURING AND EQUIPMENT

Nemsadze G. G., Dzhodzhua R. A., Smirnov A. N., Sharandin K. N., Ryabyi D. V. The new kind of the LLC «GIR-ENGINEERING»'s refractory products.....15

Timokhova M. I. The method for quasiisostatic pressing of ceramic and refractory products.....18

SCIENTIFIC RESEARCH AND DEVELOPMENT

Kashcheev I. D., Zemlyanoi K. G., Pavlova I. A. The sintering of ceramic materials based on North-Onega bauxitized clay. Part 2. The effect of sintering additives.....23

Rumi M. Kh., Irmatova Sh. K., Zufarov M. A., Fayziev Sh. A., Mansurova E. P., Urazaeva E. M., Nurmatov Sh. R. The study of compositions based on parkent kaolin clay.....29

Kukartsev V. A., Kukartsev V. V., Kukartsev A. V. The influence of temperature conditions of melting on changes in interplanar distances in quartzite.....34

Kul'metyeva V. B., Porozova S. E., Gilev V. G., Vokhmyanin D. S. Stabilization of rare earth elements (La, Nd, Pr, Ce) by ZrO_2 concentrate.....39

Isagulov A. Z., Kulikov V. Yu., Kvon S. S., Dostaeva A. M., Shcherbakova E. P. The influence of the structure of refractory products on their performance properties.....46

Apal'kova G. D. The effect of nanodispersed iron oxide additives on the formation of the density of carbon refractories.....50

Sokolov V. A., Gasparyan M. D., Remizov M. B., Kozlov P. V. Selection of refractory materials for vitrification electric furnaces of radioactive waste.....53

Kijko V. S., Pavlov A. V., Bykov V. A. Production and thermophysical properties of BeO ceramics with the addition of nanocrystalline titanium dioxide.....57

Kuzin V. V., Grigoriev S. N., Fedorov S. Yu., Volosova M. A., Solis Pinargote N. V. Spark plasma sintering of Al_2O_3 -ceramics ingots for small-sized end mills.....64

INFORMATION

In memory of **Victor Nikolaevich Koptelov**.....69

Abstracts.....71

Ашраф Ханна¹ (✉), Карл-Михаэль Цеттль²¹ RHI Canada Inc., подразделение Сталь, г. Берлингтон, Канада² RHI AG, подразделение Сталь, г. Вена, Австрия

УДК 666.762.32.043.1:621.365.22(71)(436)

СОВРЕМЕННЫЙ ПРОЦЕСС ВЫПЛАВКИ СТАЛИ В ЭЛЕКТРОДУГОВЫХ ПЕЧАХ И УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ КОНЦЕПЦИЙ ИХ ФУТЕРОВКИ*

ВВЕДЕНИЕ

С начала 1980-х годов процесс выплавки стали в электродуговых печах (ДСП) постоянно совершенствовался и достиг впечатляющих результатов с точки зрения производительности и удельного расхода электроэнергии. Для оптимизации процесса эксплуатации ДСП принимался ряд мер, включающих экономию и повторное использование энергоресурсов, а также более активное использование химической энергии в сочетании с хорошим вспениванием шлака. В мире наблюдается тенденция к увеличению вдувания кислорода и углерода. В современных ДСП многофункциональные инструменты для инъекции кислорода стали нормой, ими также модернизируют старые ДСП. Кроме того, снижение цены природного газа в Северной Америке приведет к более широкому использованию железа прямого восстановления в качестве чистого источника железа для ДСП. С внедрением таких инструментов, материалов и технологий возникла необходимость в разработке и корректировке концепций футеровки печей с тем, чтобы обеспечить стойкость футеровки в среде с высоким содержанием кислорода, высоким содержанием FeO в шлаке, а также с существенной тепловой и механической нагрузкой на футеровку. В настоящей статье рассмотрены результаты последних усовершенствований в области процесса выплавки стали в ДСП, влияние использования железа прямого восстановления на футеровку ДСП, а также результаты разработок, рассчитанных на жесткие условия эксплуатации.

* Статья первоначально была представлена на конференции «Технологии производства чугуна и стали» AISTech 2014. Печатается с разрешения Ассоциации производителей чугуна и стали (AIST).



Ашраф Ханна
E-mail: ashraf.hanna@rhi-ag.com

УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ВЫПЛАВКИ СТАЛИ В ДСП

ДСП являются наиболее усовершенствованными сталеплавильными агрегатами, в которых электрическая энергия преобразуется в тепловую энергию для нагрева и плавления металла. Процесс выплавки стали в ДСП имеет ряд преимуществ по сравнению с другими способами производства стали. Это единственный процесс, при котором можно достичь очень высоких температур (до 2000 °C) и работать с высокоосновным шлаком [1].

Главная особенность ДСП по сравнению с другими сталеплавильными агрегатами в том, что тепло в ней генерируется за счет электрической энергии, а не в результате сжигания топлива [2]. Поскольку электроэнергия стала более конкурентоспособной, производство стали в ДСП расширилось обычными марками углеродистой стали. Это изменение произошло в конце 1940-х годов, когда производители стали, которые стремительно наращивали объемы производства во время войны, искали способы использования простаивающего оборудования. Постепенно в ДСП начали выплавлять марки стали, которые раньше производились в основном в мартеновских печах. В 1983 г. 73,4 % всей стали, произведенной в ДСП, составляла углеродистая сталь, 19,6 % — легированная, 6,9 % — нержавеющая. Так как ДСП и кислородные конвертеры стали постепенно вытеснять мартеновский процесс выплавки стали, годовой объем производства увеличился, и в 2013 г. в США более 58 % нерафинированной стали было произведено в ДСП.

Благодаря недавнему падению цен на природный газ в США металлурги планируют увеличить его использование для производства стали и применяют режим эксплуатации ДСП больше за счет химической энергии, чем электрической. Поэтому все больше ДСП оснащаются горелками и инжекторами. Кроме того, снижение цен на природный газ способствует более экономному производству за счет железа прямого восстановления (ЖПВ), более широкое

использование которого является новой тенденцией в сталелитейной промышленности США.

ГОРЕЛКИ И ИНЖЕКТОРЫ

Современный процесс выплавки стали в ДСП ориентирован на максимально эффективное использование электрических и альтернативных источников энергии. Для растущей потребности в эксплуатационной гибкости и повышении эффективности ДСП необходима разработка простых и надежных устройств, обеспечивающих высокую производительность [3]. Система состоит из инжекторов и горелок, установленных на ДСП (рис. 1). Каждый инжектор состоит:

>> из кислородного инжектора с функцией кислородно-газовой горелки, установленного на водоохлаждаемом керамическом блоке и оснащенного обратными клапанами на трубах подачи газа и кислорода, гибкими шлангами подачи

воды, кислорода (на фурму и горелку) и природного газа, а также двухпозиционными клапанами (рис. 2, 3);

>> из углеродного инжектора с функцией кислородно-газовой горелки, установленного на водоохлаждаемом керамическом блоке и оснащенного обратными клапанами на трубах подачи газа и кислорода, гибкими шлангами подачи воды, кислорода (на фурму и горелку) и природного газа, а также двухпозиционными клапанами. Необходимо также гибкое соединение для системы продувки углеродом;

>> из водоохлаждаемой защитной панели, состоящей из водоохлаждаемого медного экрана, который крепится к кожуху печи, а также керамического блока для кислородного инжектора, который крепится к медному экрану. Кислородный инжектор смонтирован в керамическом блоке.

Инжекторы должны быть установлены снаружи ДСП и направлены таким образом, чтобы

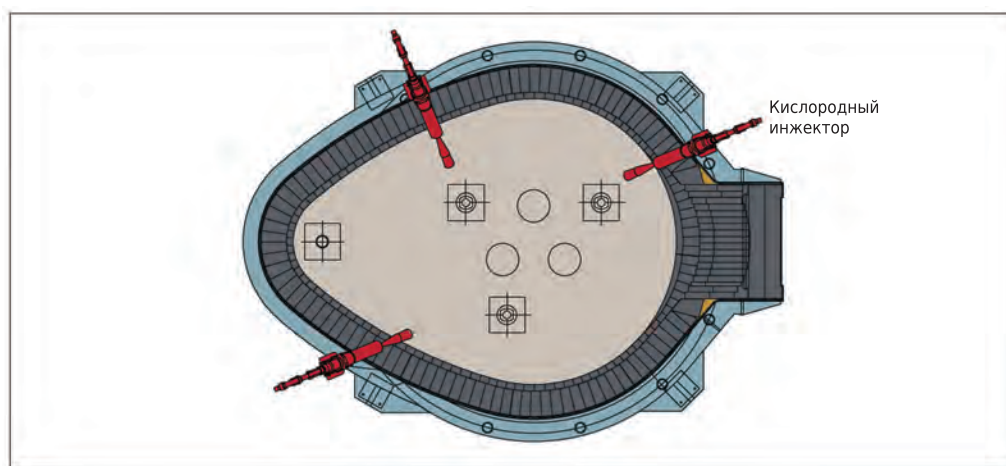


Рис. 1. Кислородные инжекторы в ДСП

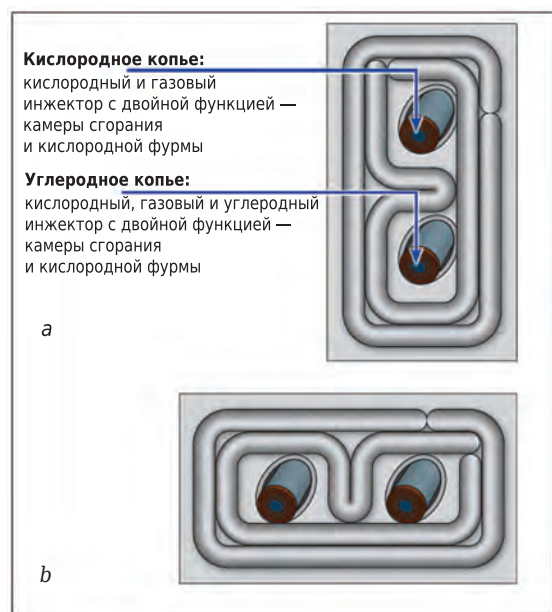


Рис. 2. Схема углеродного и кислородного копыя: а — вертикальное положение; б — горизонтальное

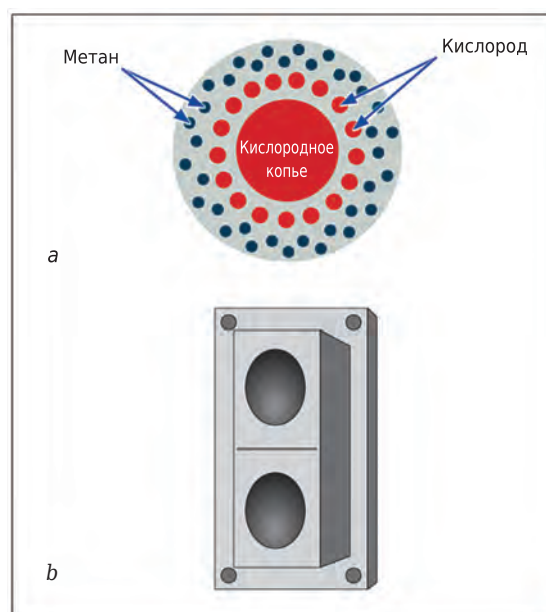


Рис. 3. Кислородное копые (а) с отверстиями для кислорода и метана и водоохлаждаемый блок (б)

сверхзвуковой поток кислорода (вдувается через кислородное копьё) пересекался с потоком углерода (вдувается через углеродное копьё) под заранее установленным углом и на определенном расстоянии от ванны металла.

Углеродные и кислородные инжекторы установлены рядом друг с другом (см. рис. 2, а, b). Такая конфигурация используется для инжекторов, находящихся в зоне выпуска, так как при наклоне печи для выпуска металла жидкий металл достигает верха стены. Поэтому для покрытия большой площади, находящейся в контакте с жидким металлом, используется футеровка (рис. 4). Так как инжекторы должны быть вмонтированы в водоохлаждаемые панели, а не в огнеупоры, то они должны быть установлены горизонтально [2].

Правильная установка инжектора под заданным углом имеет важное значение для его эффективной работы. Необходимо контролировать точку пересечения кислорода и угольной пыли и избегать всплесков шлака и/или износа огнеупоров. Оптимальная точка пересечения находится в слое шлака на уровне около 200 мм над уровнем ванны металла. Толщина слоя шлака составляет около 400 мм, и точка пересечения находится в середине этого слоя. Если точка пересечения находится слишком близко к ванне металла, есть вероятность повышенного окисления металла. Реакция железа с кислородом приводит к образованию оксида железа (FeO), что повышает выход металла и в то же время агрессивность жидкого шлака, увеличивая тем самым интенсивность коррозии футеровки стен ДСП. Если точка пересечения находится слишком высоко над уровнем металла, это приводит к всплескам шлака в области стен и свода и влечет за собой повышенную коррозию огнеупоров. На рис. 5 показан оптимальный угол расположения инжекторов. Однако в условиях эксплуатации этот угол настраивают неоднократно для устранения разбрызгивания шлака, уменьшения коррозии и механического износа огнеупоров.

АГРЕССИВНОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ КИСЛОРОДНОГО КОПЬЯ НА ФУТЕРОВКУ ДСП

Огнеупоры в зоне действия кислородного копия находятся в очень агрессивной среде и подвержены:

- >> механическому износу или вымыванию вследствие сверхзвуковой скорости кислорода;
- >> высокому тепловому напряжению в результате экзотермической реакции окисления;
- >> обезуглероживанию и окислению углерода, содержащегося в MgO-C -огнеупорах, под воздействием инжекторов;
- >> химическому воздействию агрессивного шлака с высоким содержанием FeO и низкой вязкостью.

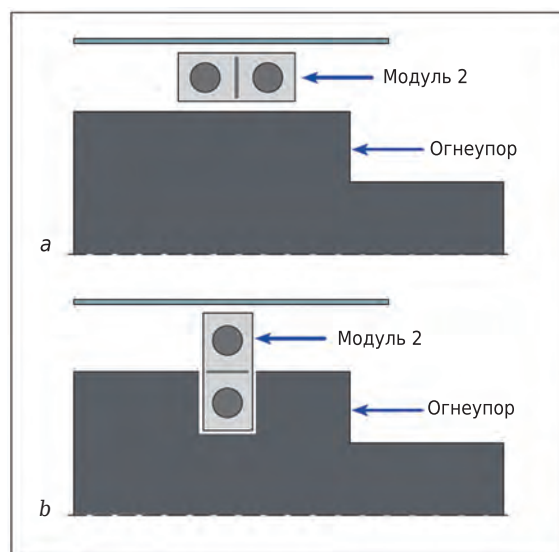


Рис. 4. Правильное горизонтальное положение инжекторов (а) в зоне выпуска. Установка инжекторов в футеровку в вертикальном положении невозможна (b)

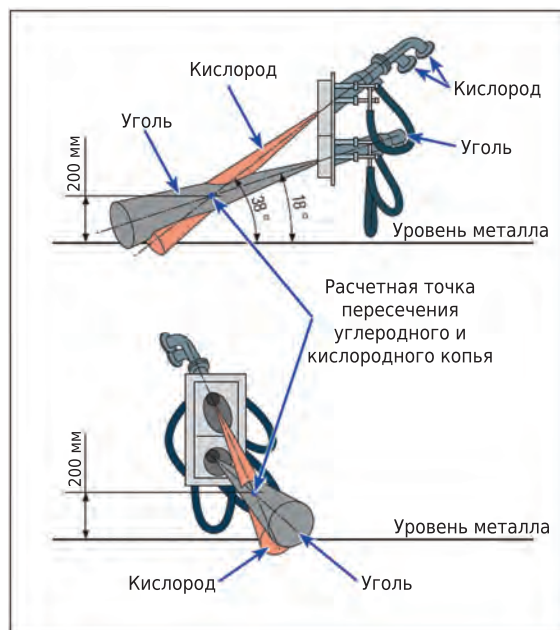


Рис. 5. Угол расположения углеродного и кислородного копия в ДСП по отношению к уровню металла

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЖЕЛЕЗА ПРЯМОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ (ЖПВ) В ДСП

Использование ЖПВ или горячебрикетированного железа может иметь специфическое воздействие на процесс выплавки стали. Так, потребление энергии, производительность и выход годного зависят от химического состава и содержания ЖПВ в загружаемом ломе, а также от технологического режима [4]. ЖПВ используется в качестве замены лома, а также для растворения примесей, содержащихся в ломе. При увеличении содержания ЖПВ снижается не только коли-

чество примесей, но и, что не менее важно, содержание азота, и при этом сохраняется вспенивание шлака. Уменьшение содержания азота позволяет электросталеплавильным предприятиям, которые производят слябы для стана горячей прокатки штрипса или заготовки для проволочно-прокатного стана, успешно конкурировать с доменными и конвертерными производствами в области различного применения продукции.

Уровень металлизации ЖПВ влияет на расход огнеупоров. Чем ниже металлизация, тем выше содержание FeO. Кроме того, поскольку увеличение содержания SiO₂ в ЖПВ влияет на основные MgO–С-огнеупоры, то для поддержания основности необходимо добавление извести. При этом и SiO₂ в ЖПВ, и обожженная известь требуют больших затрат энергии в процессе выплавки стали. Кроме того, содержание фосфора и серы может отрицательно влиять на расход огнеупоров в связи с процессом рафинирования, который в некоторых случаях требует повышения температуры и увеличения подачи кислорода. Загрузка в ДСП 20–35 % ЖПВ всего объема металлической шихты, как правило, негативно влияет на производительность, стойкость огнеупоров,

расходные материалы, длительность работы печи и потребление энергии.

Использование ЖПВ может негативно отразиться на футеровке ДСП, а именно:

>> ЖПВ может повысить содержание FeO в шлаке, что влечет за собой коррозию при взаимодействии с рабочим слоем футеровки и набивной массой подины;

>> по сравнению с ломом ЖПВ имеет высокую плотность, что приводит к горению дуги в открытой ванне. Дуга создает всплески металла наряду с очень высокой температурой плазмы, направленной к стене ДСП, что приводит к тепловому стрессу и механическому износу (рис. 6);

>> кислотные оксиды, содержащиеся в ЖПВ (например, SiO₂ и P₂O₅), могут усилить химическое воздействие на основные MgO–С-огнеупоры;

>> скопление налипаний металла в ДСП может привести к возникновению сколов;

>> длительные межплавочные простои снижают общую стойкость огнеупоров.

Ниже описаны доступные решения для уменьшения износа футеровки, связанного с разными условиями эксплуатации.

ОГНЕУПОРНЫЕ ИЗДЕЛИЯ НА УГЛЕРОДНОЙ СВЯЗКЕ ДЛЯ ФУТЕРОВКИ СТЕН ДСП

В связи с агрессивным составом шихты и изменяющимся соотношением мелкого скрапа, пустой породы и FeO возникла необходимость в усовершенствовании дизайна футеровки ДСП. Так как новая технология кислородного дутья делает процесс эксплуатации печи похожим на конвертерный, компания RHI использовала для футеровки ДСП огнеупорные изделия не на смоляной связке, а на углеродной, которые используют в основном для футеровки конвертеров. Общее сравнение показателей огнеупоров на углеродной и смоляной связках приведено в табл. 1. Как правило, теплопроводность изделий на углеродной связке ниже, чем на смоляной, что, в свою очередь, снижает тепловую нагрузку на кожу ДСП [5].

Сравнение фактического износа огнеупоров на углеродной и на смоляной связках по зонам ДСП на заводе Арселор Миттал Point Lisas (AMPL) приведено в табл. 2. Видно, что снижения скоро-

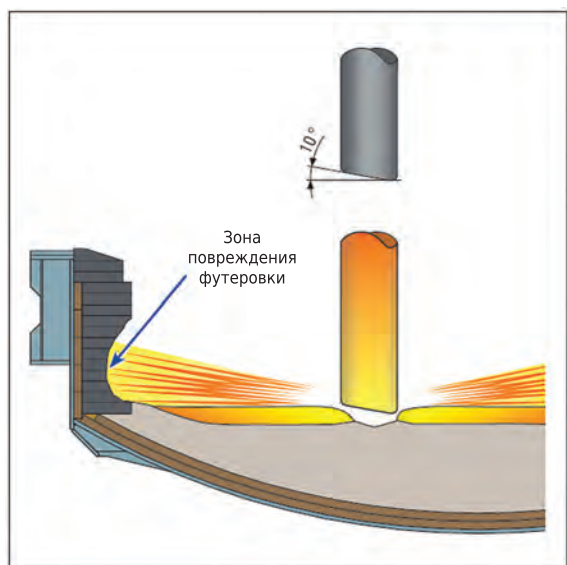


Рис. 6. Разрушительное воздействие на футеровку при завалке ЖПВ в ДСП

Таблица 1. Сравнение показателей огнеупоров на углеродной и смоляной связках

Показатель	Углеродная связка	Смоляная связка
Теплопроводность	++	+++
Тепловое расширение	++	++ (без металлических добавок) ++++ (с металлическими добавками)
Предел прочности при сжатии:		
в холодном состоянии	+++	++++
при высокой температуре (1000 °C)	++++	+++
Стойкость к коррозии	++++ (повышенное содержание углерода или металлические добавки не требуются)	++++ (без металлических добавок) ++ (с металлическими добавками) (требуется повышенное содержание углерода)
Термостойкость	++++	++
Стойкость к окислению	++++	++ (без металлических добавок) ++++ (с металлическими добавками)

Таблица 2. Сравнение скорости износа огнеупоров на углеродной и смоляной связках по зонам ДСП на заводе AMPL

Зона	Скорость износа, мм/плавку, огнеупора на связке	
	углеродной	смоляной
Угольной и кислородной фурм	1,4–2,3	1,0–1,7
Эркерный донный выпуск	1,3	1,0
Фаз	1,52–2,16	1,0–1,7
Шлаковый пояс	1,15–1,70	0,9–1,3

сти износа можно достичь за счет использования изделий на углеродной связке, благодаря которым повышается стойкость футеровки печи.

ОГНЕУПОРНЫЕ ИЗДЕЛИЯ, СПЕЦИАЛЬНО РАЗРАБОТАННЫЕ ДЛЯ ЗОНЫ ГОРЕЛОК И КИСЛОРОДНЫХ ФУРМ ДСП

Футеровка в зоне воздействия кислородного инжектора подвержена сильному механическому износу из-за сверхзвукового потока вдуваемого кислорода, а также износу вследствие окисления углерода в огнеупорных изделиях, химическому воздействию шлака и повышенной тепловой нагрузке в результате экзотермических реакций, идущих при окислении. В связи с этим возникает

необходимость проведения ремонта в зонах износа методом подварки, что связано с затратами, так как требуются остановки ДСП и привлечение персонала для работы в горячей печи. По этой причине были разработаны огнеупорные изделия с хорошо отрегулированным составом антиоксидантов и достаточно высоким содержанием углерода, выдерживающие термомеханические нагрузки. Технологическим центром компании RHI в Леобене (Австрия) для зоны горелок ДСП были разработаны MgO–C-огнеупоры, названные «суперогнеупорами». В этих огнеупорах на основе высококачественного плавленного периклаза в качестве антиоксиданта был использован карбид бора. Такие огнеупоры предлагаются как на углеродной, так и на смоляной связке. Карбид бора обладает прекрасными антиокислительными свойствами и в сочетании с обычно используемыми металлическими порошками Al и Mg повышает стойкость огнеупора (рис. 7). Карбид бора вступает в реакцию с мелкими компонентами оксида в матрице, формируя вязкие низкотемпературные легкоплавкие фазы с температурой плавления от 1000 до 1300 °С. Эти фазы образуют защитную пленку, которая покрывает стенки пор и компоненты углерода, снижая тем самым воздействие кислорода [6].

Разные марки горелочных изделий для ДСП, приведенных в табл. 3, были протестированы на

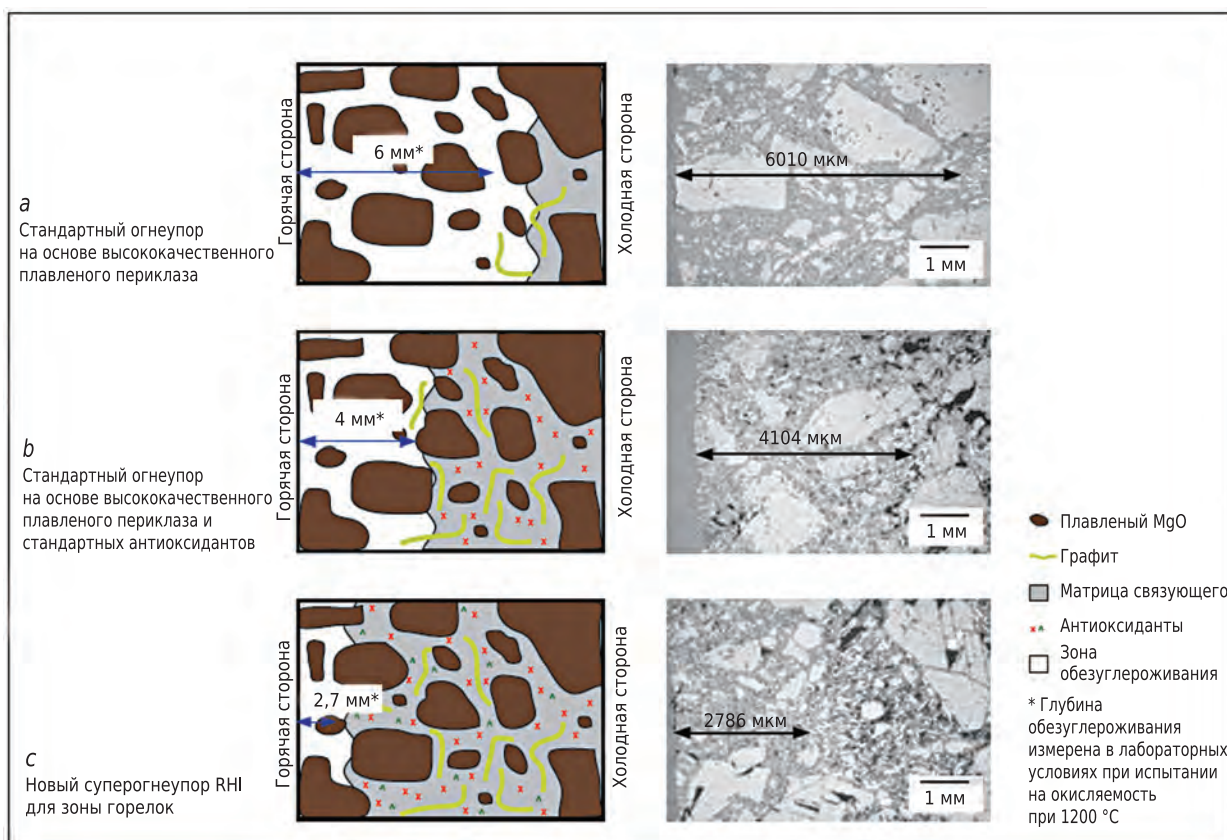


Рис. 7. Сравнение глубины окисления MgO–C-огнеупоров. Окисление углеродсодержащих компонентов приводит к повышению пористости матрицы с горячей стороны. Глубина обезуглероживания показана стрелками: а — без антиоксидантов; б — со стандартными антиоксидантами; с — с добавкой B_4C в сочетании с порошками Al и Mg

Таблица 3. Обзор имеющихся марок горелочных изделий для ДСП

Марка	Связующее	Страна производства
SYNCARBON C F1T10MBD	Углерод, дополнительное уплотнение	Европа
SYNCARBON C F1T10MB	Углерод	»
SYNCARBON R F1T10MB	Смола	»
ANCARBON F1T10MB	»	Китай
F1T10MB		

более чем 40 электросталеплавильных заводах по всему миру и доказали свою эффективность.

ОГНЕУПОРНЫЕ ИЗДЕЛИЯ, СПЕЦИАЛЬНО РАЗРАБОТАННЫЕ ДЛЯ ЗОНЫ ФАЗ ДСП

Несмотря на то что огнеупоры на углеродной связке без добавки антиоксидантов демонстрируют хорошие шлакоустойчивость и стойкость к химическому воздействию, компания RHI провела множество исследований для изучения эффективности этих изделий в очень агрессивной среде. По результатам серии лабораторных и промышленных испытаний была разработана специальная высокопроизводительная марка огнеупора на углеродной связке на основе высококачественного плавленного периклаза с содержанием углерода 15 мас. % и особыми металлическими добавками. Для достижения

устойчивости к максимальным температурам, а также к высокотемпературной коррозии и эрозии эта марка огнеупора имеет обогащенную углеродом матрицу с дополнительной пропиткой специальным полимером (рис. 8). Введение антиоксидантов в огнеупоры на углеродной связке, как правило, является сложным процессом, однако такие огнеупоры демонстрируют очень высокую стойкость, особенно в зоне фаз ДСП. Огнеупоры марки SYNCARBON C F1T15SX, произведенные в Европе, протестированы более чем на десяти сталеплавильных предприятиях по всему миру, в том числе в таких ДСП, в которых объем ЖПВ достигает 90 %, а содержание FeO в шлаке в некоторых случаях 65 мас. %. По сравнению со стандартными огнеупорами для аналогичной области применения огнеупоры SYNCARBON C F1T15SX продемонстрировали значительно более высокую производительность. Высокоэффективными являются также огнеупоры марки ANCARBON F1T14D для зоны фаз ДСП, произведенные в Китае. Они изготовлены на основе высококачественного плавленного периклаза с содержанием углерода 14 мас. % с использованием технологии уплотнения.

ДИЗАЙН ФУТЕРОВКИ ПОДИНЫ ДСП

Использование ЖПВ и интенсивная эксплуатация с длинной дугой обуславливают повышенную температуру в зоне подины ДСП, поэтому

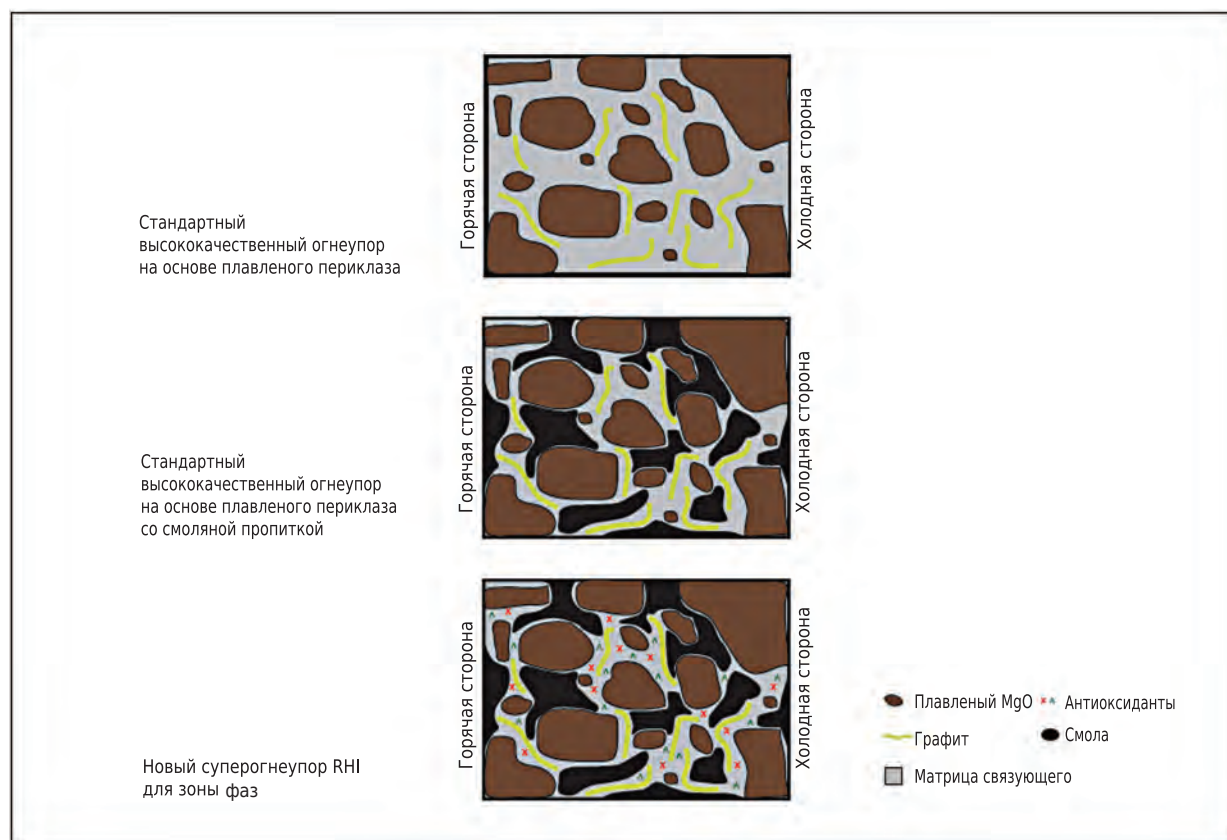


Рис. 8. Сравнение стандартных огнеупоров для зоны фаз ДСП с огнеупорами марки SYNCARBON C F1T15SX

теплоизоляционные свойства подины играют все более важную роль наряду с задачей снижения потребления электроэнергии и теплопотерь. Существуют различные схемы футеровки подины. На рис. 9 показаны три избранные схемы футеровки для первоначальной толщины подины 800 мм от верхней поверхности кожуха до верхней поверхности набивного слоя.

Расчеты теплопередачи были выполнены для случаев, показанных на рис. 9, с учетом

износа подины ДСП. На рис. 10 показаны разная расчетная температура, а также минимально возможная толщина подины. Результат увеличения толщины защитного слоя — повышение тепловой нагрузки на кожух ДСП. Выбор дизайна подины влияет на дальнейшую эксплуатацию ДСП, энергоэффективность, эффективность материалов и безопасность. В табл. 4 изложены различные факторы такого влияния.



Рис. 9. Сравнение разных дизайнов футеровки подины сразу после начала кампании ДСП

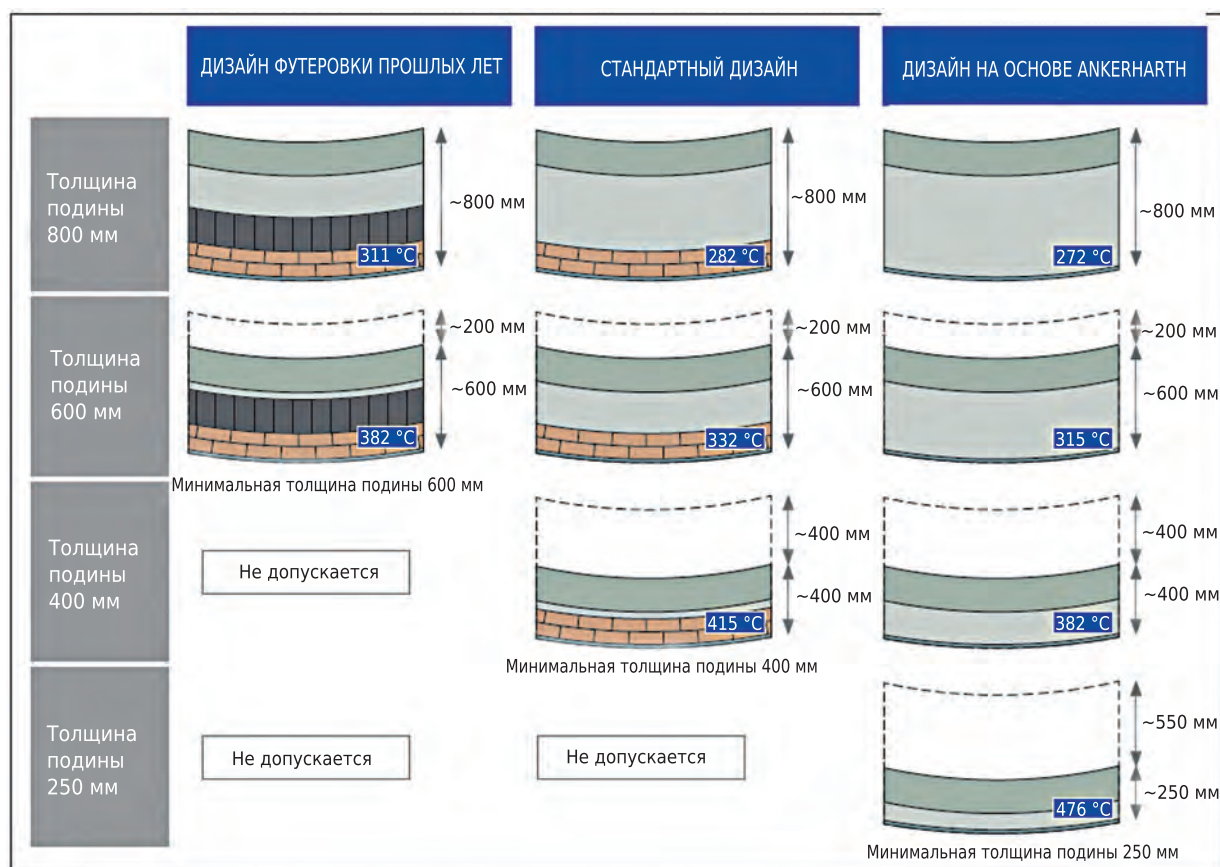


Рис. 10. Расчетная температура кожуха печи при температуре ванны металла 1650 °C и при разной минимальной толщине подины (на примере трех дизайнов футеровки)

Таблица 4. Различные факторы в зависимости от выбранного дизайна подины ДСП

	Дизайн футеровки прошлых лет	Стандартный дизайн	Дизайн на основе ANKERHARTH
Особенности эксплуатации	>> Возможны только короткие кампании печи без ремонта подины (ограниченная максимальная глубина износа) >> Увеличение затрат на техническое обслуживание и сокращение интервала между ремонтами ведет к увеличению простоя >> Возможна эксплуатация только с низким «болотом», что ведет к снижению производительности и увеличению времени между выпусками	>> Возможны длительные кампании без ремонта подины (большая максимальная глубина износа) >> Снижение затрат на техническое обслуживание и увеличение интервала между ремонтами ведет к уменьшению простоя >> Благодаря работе с высоким «болотом» достигается высокая производительность и сокращается время между выпусками	>> Возможны очень длительные кампании без ремонта подины (очень большая максимальная глубина износа) >> Низкие затраты на техническое обслуживание и большой интервал между ремонтами ведет к значительному уменьшению простоя >> Возможна работа с очень высоким «болотом», благодаря которой достигается очень высокая производительность и значительно сокращается время между выпусками
Энергоэффективность	>> Высокая теплопроводность MgO-C-огнеупоров ухудшает теплоизоляционные свойства и приводит к большим потерям энергии	>> Низкая теплопроводность ANKERHARTH улучшает теплоизоляционные свойства и снижает энергопотери	>> Низкая теплопроводность ANKERHARTH улучшает теплоизоляционные свойства и снижает энергопотери
Эффективность материала	>> Большие потери материала ANKERHARTH в связи с малым интервалом между ремонтами. Весь слой ANKERHARTH (200 мм) необходимо заменять после износа всего лишь 200 мм >> Коэффициент эффективности материала 50 % >> При склеивании слоя MgO-C-огнеупора со спеченным слоем ANKERHARTH возникает необходимость замены слоя MgO-C	>> Снижение потерь материала за счет увеличения интервала между ремонтами. Спеченный слой ANKERHARTH (200 мм). Замена после износа ~400 мм >> Коэффициент эффективности материала 67 %	>> Незначительные потери материала благодаря большому интервалу между ремонтами. Спеченный слой ANKERHARTH (200 мм). Замена после износа < 550 мм >> Коэффициент эффективности материала 73 %
Трудозатраты на футеровку	>> Требуются большие трудозатраты для выполнения футеровки слоя MgO-C и арматурного слоя	>> Приблизительно один раз в год необходима замена арматурного слоя	>> Особые трудозатраты на футеровку не требуются
Безопасность	>> Непропорциональная безопасность (не требуется)	>> Очень высокий уровень безопасности. Дизайн хорошо себя зарекомендовал	>> Необходимы стабильные технологические условия >> Осуществлять мониторинг подины и своевременно выводить ДСП из эксплуатации >> Требуются высокая надежность и высочайшее качество набивной массы для подины

При все более широком использовании ЖПВ в сочетании с работой ДСП на высокой мощности и длинных дугах становится необходимым использование набивной массы с пониженной

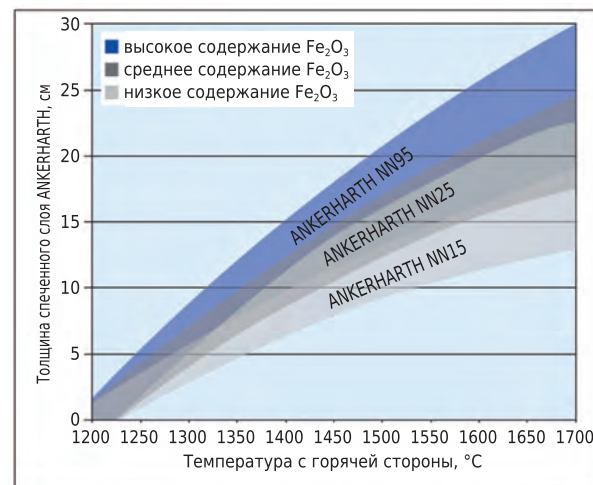


Рис. 11. Влияние температуры с горячей стороны на толщину спеченного слоя набивной массы ANKERHARTH различных марок с разным содержанием Fe_2O_3 [7]

спекаемостью и формированием тонкого слоя спеченного материала с горячей стороны. На рис. 11 показана спекаемость набивной массы RHI различных марок для подины [7]. Основными факторами, влияющим на толщину спеченного слоя, являются содержание Fe_2O_3 , а также количество примесей, образующих низкие фазы плавления в ходе эксплуатации (например, SiO_2 и Al_2O_3). Кроме того, высокое содержание CaO в массе для набивки подины необходимо для нейтрализации проникающего SiO_2 , особенно для случаев шлакообразования в ДСП с загрузкой ЖПВ. Оптимальное содержание CaO в набивной массе способствует затвердеванию шлака, который уже проник в верхний слой огнеупора ANKERHARTH, и препятствует его дальнейшей инфильтрации. Таким образом, коррозионное воздействие шлака может быть сведено до минимума. Еще одним показателем шлакоустойчивости является соотношение CaO/SiO_2 в набивной массе для подины. Чем оно выше, тем более устойчива масса к воздействию агрессивного шлака, возникающего в результате применения ЖПВ.

ANKERROCS — СИСТЕМА НАБЛЮДЕНИЯ И КОНТРОЛЯ ЗА ОГНЕУПОРАМИ ФУТЕРОВКИ СТЕН ДСП

В связи с высокой скоростью износа футеровки в результате негативного воздействия ЖПВ и кислородных инжекторов существует необходимость в точных методах измерения фактической толщины футеровки без огромных капиталовложений (лазерное сканирование). Компания RHI разработала ANKERROCS (система наблюдения и контроля за огнеупорами) — индикатор оста-

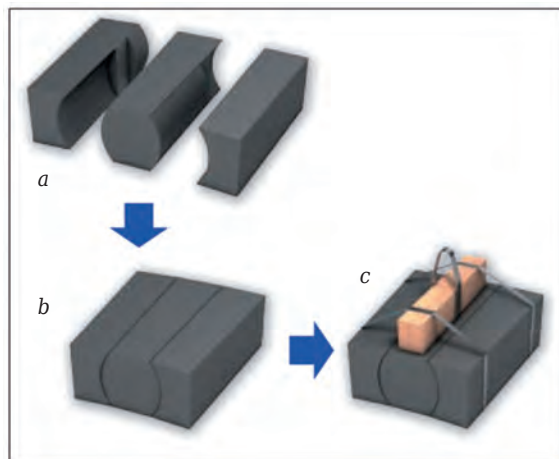


Рис. 12. ANKERROCS: *a* — специальные форматы изделий; *b* — комплект из сборных сегментов; *c* — удобные подъемные приспособления для установки

точной толщины футеровки, который легко устанавливается непосредственно в футеровке агрегата (рис. 12). ANKERROCS устанавливается, как и любое другое огнеупорное изделие, но за счет особой конструкции профиль его поперечного сечения меняется в зависимости от степени износа (рис. 13). Средний сегмент постепенно уменьшается, и по нему определяется степень износа рабочего слоя футеровки. В процессе эксплуатации стыки сегментов ANKERROCS поблескивают, в результате чего отдельные сечения могут быть видны по мере износа (рис. 14).



Рис. 13. Изменение сечения индикатора ANKERROCS по мере износа



Рис. 14. Вид ANKERROCS в процессе эксплуатации

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Современные технологии эксплуатации ДСП и использование ЖПВ негативно влияют на стойкость как периклазоуглеродистых огнеупоров, так и масс для набивки подины. Что касается рабочего слоя футеровки, то для зон повышенного износа было разработано новое поколение периклазоуглеродистых огнеупоров на углеродной связке со значительно сниженной открытой пористостью и повышенной устойчивостью к высо-

ким температурам. Кроме того, были разработаны специальные марки огнеупоров для службы в среде с высоким содержанием кислорода и под воздействием агрессивного шлака; испытания огнеупоров дали положительные результаты. Новые марки огнеупоров на основе европейского магнезиального сырья характеризуются отличной устойчивостью к воздействию высоких температур и шлака благодаря крупным кри-

сталлам периклаза, низкому содержанию кремнезема и добавок специальных антиоксидантов. Кроме того, для оптимизации процесса выплав-

ки стали в ДСП были разработаны специальные решения по футеровке подины, а также простой в применении индикатор износа футеровки.

Библиографический список

- [1] **Polukhin, P.** Metal process engineering / P. Polukhin, B. Grinberg, S. Kantenik, V. Zhadan, D. Vasilyev. — Moscow : Mir Publishers, 1970.
- [2] **Hanna, A.** Electric energy saving in electric arc furnace steelmaking, Master's Thesis / A. Hanna. — Egypt : Mansora University, 2001.
- [3] **Michielan, A.** The Danieli DANARC Plus M2 Furnace at ABS Meltshop / A. Michielan, A. Fior // Presented at 6th European Electric Steelmaking Conference, Düsseldorf, Germany, June 13–15, 1999.
- [4] **Dressel, G. L.** Direct reduced iron process effects and applications / G. L. Dressel // Pawleys Island, USA. <http://www.dresseltech.com/dripart4.pdf>.
- [5] **Buchebner, G.** Latest developments in magnesia-carbon bricks for modern electric arc furnaces / G.

Buchebner, A. Hanna, K.-M. Zettl // Presented at AISTech 2013, Pittsburgh, USA, May 6–9, 2013.

[6] **Rief, A.** Effects of metal powder additives on MgO–C brick performance / A. Rief, S. Heid, M. Höck // RHI Bulletin. — 2013. — № 1. — P. 33–37.

[7] **Eckstein, W.** ANKERHARTH — 50th Anniversary of electric arc furnace bottom ramming mixes / W. Eckstein, K.-M. Zettl, D. Wappel // RHI Bulletin. — 2013. — № 1. — P. 8–13. ■

Получено
© Ашраф Ханна,
Карл-Михаэль Цеттль, 2018 г.
Пер. — **О. Н. Дегтярёва**
(РХИ Восток)

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



UNITECR 2019

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

Дата 13–16 октября 2019 г.

Место Pacifico Yokohama
г. Йокогама, Япония

Темы:

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

Hosted by TARJ. Technical Association of Refractories, Japan

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



Г. Г. Немсадзе¹, Р. А. Джоджуа¹, д. т. н. А. Н. Смирнов²,
К. Н. Шарандин³, Д. В. Рябый³ (✉)

¹ ПАО «ЗНВКИФ» «General Investment Resources», г. Киев, Украина

² Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН,
г. Киев, Украина

³ «GIR-ENGINEERING» Ltd, г. Днепр, Украина

УДК 666.76.001.8

НОВЫЕ ВИДЫ ОГНЕУПОРНОЙ ПРОДУКЦИИ КОМПАНИИ ООО «ГИР-ИНЖИНИРИНГ»*

Представлена огнеупорная продукция компании GIR-ENGINEERING. Приведены физико-химические свойства изделий.

Ключевые слова: вибролитые изделия, шлакообразующие рафинирующие материалы, магнезиальные массы.

Сегодня компания General Investment Resources (GIR) — один из лидеров огнеупорной промышленности Украины. Компания включает группу предприятий, производящих широкий спектр огнеупорной продукции. Кроме выпускаемых группой динасовых и кремнеземистых изделий для коксового и аглодоменного производства, огнеупоров магнезиального, глиноземистого и алюмосиликатного составов для известкового, сталеплавильного и прокатного производства компанией GIR-ENGINEERING, входящей в структуру компании GIR, начато производство вибролитых огнеупорных изделий для обработки, дозирования и разлива стали, а также неформованной огнеупорной продукции для тепловых агрегатов черной металлургии. GIR-ENGINEERING специализируется на улучшении текущих производств на предприятиях, введении инновационных технологий для рыночного продвижения продукции, разработке технологических процедур, а также инжиниринге, выборе сырья, оборудования и менеджменте проектов.

ВИБРОЛИТЫЕ ИЗДЕЛИЯ ДЛЯ СТАЛЕПЛАВИЛЬНОГО КОМПЛЕКСА

Компания GIR-ENGINEERING развивает производство вибролитых изделий (рис. 1, 2), ассорти-

мент которых включает ковшевые стаканы, стаканы-коллекторы, продувочные пробки для



Рис. 1. Вибролитые изделия компании GIR-ENGINEERING



Рис. 2. Вибролитые изделия компании GIR-ENGINEERING для промежуточного ковша: а — продувочная балка для рафинирования металла; б — перегородки для организации движения потоков

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



Д. В. Рябый
E-mail: dmitriy.ryabyi@gir.ua

сталеразливочного ковша, стаканы-дозаторы систем «БСС» промежуточного ковша МНЛЗ, продувочные, рафинирующие устройства для промежуточного ковша (см. рис. 2, а), мелкогабаритные изделия для промежуточного ковша (перегородки, турбостоп) (см. рис. 2, б). Физико-химические свойства вибролитых изделий для сталеразливочного и промежуточного ковшей приведены в табл. 1 и 2 соответственно. Производство вибролитой продукции организовано на производственной площадке ЧАО «Владимировский огнеупорный завод».

**МАГНЕЗИАЛЬНЫЕ МАССЫ
ДЛЯ КОНВЕРТЕРОВ, ДСП,
СТАЛЕРАЗЛИВЧНЫХ
И ПРОМЕЖУТОЧНЫХ КОВШЕЙ**

На сегодняшний день компания GIR-ENGINEERING на мощностях ПАО «Красногоровский огнеупорный завод» запустила линию производства неформованных магнезиальных материалов, которая включает высокотехнологичное смесительное оборудование фирмы Eirich и автоматизированную систему управления компании Siemens, что позволяет производить продукцию высокого качества со строго заданными параметрами.

В продукцию компании входят саморастекающаяся подварочная масса для ремонта футеровки конвертера, набивная масса для промежуточного ковша, буферная масса для засыпки зазоров тепловых агрегатов. Физико-химические показатели неформованных огнеупорных материалов приведены в табл. 3.

**ШЛАКООБРАЗУЮЩИЕ
РАФИНИРУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ**

Шлакообразующие рафинирующие материалы получили широкое распространение на передовых металлургических предприятиях Европы и Азии благодаря уникальному набору свойств и характеристик, способствующих достижению технологичности и экономичности процесса рафинирования стали.

Шлакообразующие рафинирующие материалы сделаны на основе Al_2O_3 , содержание которого коле-

Таблица 1. Физико-химические показатели вибролитых изделий для сталеразливочного ковша

Тип изделия	Показатели	Марки GIR-UPN-40, GIR-UPN-60	Тип изделия	Показатели	Марки GIR-KLT-40, GIR-KLT-60	Тип изделия	Показатели		Марка
							Гир-Инг-SP-93	Гир-П-PP-ZS-380	
Ковшевой стакан	Содержание, %: Al_2O_3 , не менее	80 4-7	Стакан-коллектор	Содержание, %: Al_2O_3 , не менее	80 4-7	Продувочная пробка	91	85	
	MgO	50		MgO	50		3-7	5-7	
	Предел прочности при сжатии, МПа, не менее	15		Предел прочности при сжатии, МПа, не менее	15		0,8-1,5	1,0-2,5	
	Открытая пористость, %, не более	2,9		Открытая пористость, %, не более	2,9		80	70	
Кажущаяся плотность, г/см ³ , не менее			Кажущаяся плотность, г/см ³ , не менее			Предел прочности при сжатии, МПа, не менее (1500 °С, 3 ч)		10	10
						Предел прочности при изгибе, МПа, не менее (110 °С, 24 ч)		2,9	2,9
						Кажущаяся плотность, г/см ³ , не менее			

Таблица 2. Физико-химические показатели вибролитых изделий для промежуточного ковша

Тип изделия	Показатели	Марка GIR-KPB-1	Тип изделия	Показатели	Марка GIR-PPK	Тип изделия	Показатели		Марки GIR-LP-MNC, GIR-LP-CNC
							Гир-Инг-SP-93	Гир-П-PP-ZS-380	
Продувочная балка	Содержание, %: Al_2O_3 , не менее	85 0,5-1,5	Перегородка	Содержание, %: Al_2O_3 , не менее	75 0,5-1,5	Стакан-дозатор	93	85	
	ZrO ₂	2,5		ZrO ₂	2		75	5-7	
	Fe ₂ O ₃ , не более	55		Fe ₂ O ₃ , не более	50		0,8-1,5	1,0-2,5	
	Предел прочности при сжатии, МПа, не менее	15		Предел прочности при сжатии, МПа, не менее	15		80	70	
Открытая пористость, %, не более		2,9	Открытая пористость, %, не более		2,9	Открытая пористость, %, не более		Для блока 15,0, для вставки 5,0	
Кажущаяся плотность, г/см ³ , не менее			Кажущаяся плотность, г/см ³ , не менее			Кажущаяся плотность, г/см ³ , не менее		Для блока 2,7, для вставки 4,9	

Таблица 3. Физико-химические показатели неформованных огнеупорных материалов

Тип изделия	Показатели	Марка GIR-RB-X	Тип изделия	Показатели	Марка GIR-RAM-1
Подварочная масса	Содержание, %:		Набивная масса	Содержание, %:	
	MgO, не менее	75		MgO, не менее	89
	C, не более	8		SiO ₂ , не более	3,5
	Плотность, г/см ³ , не менее	2,2		Fe ₂ O ₃ , не более	2
	Гранулометрический состав, мм	<8		CaO, не более	2
				Насыпная плотность, кг/м ³	1,7–2,2
				Гранулометрический состав, мм	<6

блется в широких диапазонах (55–90 %) и подбирается индивидуально для каждого потребителя, исходя из его производственных аспектов и номенклатуры выпускаемой продукции. Типичный химический состав высокоглиноземистых шлакообразующих рафинирующих материалов, %: Al₂O₃ не менее 65,0, CaO 10–15, MgO 1–3, SiO₂ не более 3,0, Fe₂O₃ не более 2,0.

Применение этих материалов позволяет использовать принцип мультизадачности и решать следующие задачи:

- улучшение чистоты расплава, снижение процента отсортровки готовой продукции;
- увеличение степени и скорости десульфурации металла;
- снижение расхода извести и плавикового шпата;
- повышение стойкости футеровки шлакового пояса за счет снижения агрессивности шлака, насыщенного CaF₂.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Продукция компании проходит успешные испытания на металлургических предприятиях СНГ и демонстрирует высокие эксплуатационные характеристики, достигнутые за счет:

– применения сырьевых компонентов передовых мировых фирм-производителей, что обеспечивает наилучшие эксплуатационные свойства бетонов, применяемых при производстве вибролитых изделий;

– непрерывного совершенствования технологий производства бетонных смесей с особыми свойствами (высокая термостойкость и плотность), что позволяет обеспечить повышенную термостойкость и плотную структуру изделий, исключающих трещинообразование, а также высокую конкурентоспособность относительно материалов зарубежных производителей;

– широкой сырьевой базы, позволяющей варьировать химический состав материалов, для максимальной эффективности применения;

– многоуровневой инженеринговой поддержки по сопровождению, отработке соответствующей технологии применения, совместной оптимизации физико-химических свойств и расходов предлагаемых материалов в соответствии с индивидуальными технологическими особенностями металлургических предприятий. ■

Получено 29.05.18

© Г. Г. Немсадзе, Р. А. Джоджуа, А. Н. Смирнов,
К. Н. Шарандин, Д. В. Рябый, 2018 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

2-я СКАНДИНАВСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО ТЕХНОЛОГИИ КЕРАМИКИ И СТЕКЛА

2nd NORDIC CONFERENCE

ON CERAMIC AND GLASS TECHNOLOGY

10–11 декабря 2018 г.

Технический университет Дании, Роскилд

www.conferencemanager.dk/Glass-and-ceramic-conference

УДК 666.3.032.65

СПОСОБ КВАЗИИЗОСТАТИЧЕСКОГО ПРЕССОВАНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ И ОГНЕУПОРНЫХ ИЗДЕЛИЙ

Описан способ квазиизостатического прессования керамических и огнеупорных изделий, впервые разработанный в СССР к. т. н. М. И. Тимоховой. Приведены этапы разработки квазиизостатического прессования и его схемы, указан ассортимент изделий, полученных этим способом.

Ключевые слова: квазиизостатическое прессование, статическое прессование, пресс-формы, керамические и огнеупорные изделия.

Квазиизостатическое прессование — это усовершенствованный способ изостатического прессования. Квазиизостатическое прессование было впервые разработано в СССР, во Всесоюзном научно-исследовательском институте электрокерамики (ВНИИЭК) [1] для массового производства керамических и огнеупорных изделий.

Развивающаяся электронная промышленность страны требовала выпуска высококачественной керамики, поскольку существовавшие способы керамического производства не могли обеспечить необходимого качества керамики. В связи с этим на Донском заводе радиодеталей было создано гидростатическое производство. Однако вследствие низкой производительности этого технологического процесса заводу не удавалось полностью удовлетворять растущие потребности электронной техники; возникла необходимость в его усовершенствовании. В результате был создан новый способ изостатического прессования — квазиизостатическое прессование.

При гидростатическом прессовании давление на прессуемый материал передается только в радиальном направлении. Квазиизостатическое прессование — это объемное трехосевое прессование, не требующее ни дорогостоящих сложных гидростатов и дополнительного оборудования, ни больших производственных площадей, ни дополнительного обслуживающего персонала. Процесс прессования осуществляется на обычных прессах статического прессования, которыми оснащены керамические и огнеупорные предприятия, в пресс-формах, аналогичных пресс-формам статического прессования, прессующей средой в которых является твердый эластичный

материал. В поисках прессующей среды для способа квазиизостатического прессования был исследован целый ряд твердых эластичных материалов. Из исследуемого ряда марок материалов оптимальным был признан синтетический каучук полиуретановый литейного изготовления марки СКУ-7л, выпускавшийся опытными предприятиями и серийными заводами. Правильность выбора прессующей среды для технологии квазиизостатического прессования подтвердили испытания на стойкость пресс-форм на Донском заводе радиодеталей при прессовании изделий диаметром 250 и высотой 130 мм при давлении прессования 1000 кг/см². После 10000 прессовок эластичный сердечник еще долго обеспечивал высокое качество прессуемых изделий.

Преимущества способа квазиизостатического прессования в сравнении с другими способами оформления керамических и огнеупорных изделий (гидростатическим прессованием, статическим прессованием, способом горячего литья под давлением, способом протяжки через вакуум-пресс) приведены в брошюре [2].

Работы по созданию керамических изделий способом квазиизостатического прессования первоначально были направлены на разработку конструкции пресс-форм, обеспечивающих создание трехосевого давления на прессуемый материал [2]. За основу были приняты пресс-формы статического прессования, металлический сердечник которых меняли на эластичный прессующий сердечник — пресс-буфер, создающий радиальное давление на прессуемый материал под действием давления, передаваемого на него пуансонами пресс-формы. Первоначально были разработаны пресс-формы для прессования керамических колец, выпускаемых Донским заводом радиодеталей. Отработанная пресс-форма нового способа квазиизостатического прессования, переданная заводу, была установлена на имевшийся на заводе гидравлический пресс статического



М. И. Тимохова

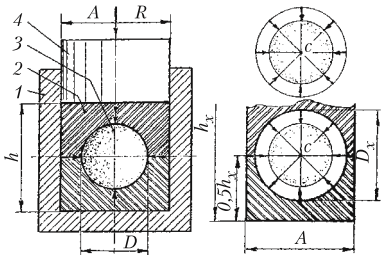
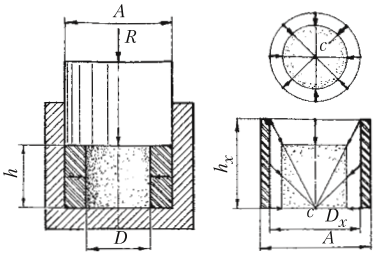
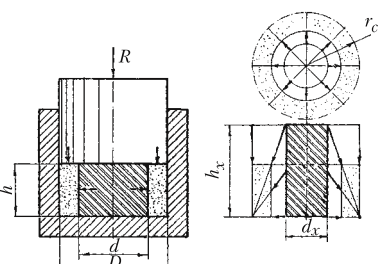
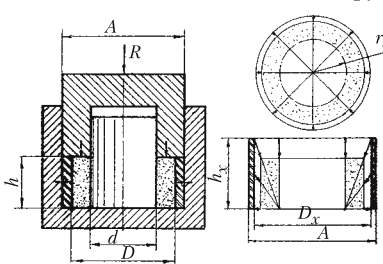
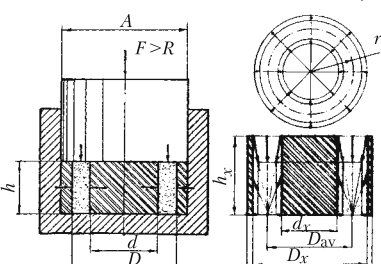
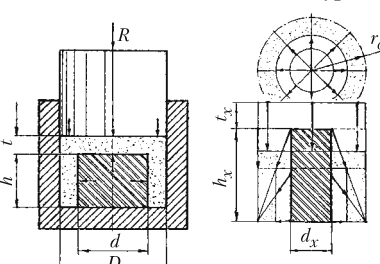
E-mail: a6051961@yandex.ru;
mdv.ono@yandex.ru

прессования, и в течение недели было налажено производство керамических изделий, а участок гидростатического прессования, ранее их выпускавший, был полностью демонтирован. Сравнение свойств отпрессованных этими способами изделий показало, что изделия, отпрессованные способом квазиизостатического прессования, характеризуются плотностью на 10 % выше, а производительность выше в 3–5 раз [4].

Разработанная способом квазиизостатического прессования технология производства капсельного огнеприпаса, капселей и соответствующих им по конфигурации обечаек была внедрена на шести предприятиях, в том числе на четырех

серийных заводах: Гжелском изоляторном заводе, Кинешемском машиностроительном заводе, заводе «Электроконденсатор» (г. Белая Церковь, Украина), Заводе электротехнического фарфора (г. Первомайск Житомирской обл., Украина). Производительность пресс-форм составляла 400 шт. в смену, а при механизированной засыпке пресс-порошка 550 шт. в смену. Оборачиваемость капселей, изготавливаемых заводом способом статического прессования, 2–3 оборота, способом квазиизостатического прессования от 7 до 10 оборотов.

Схемы квазиизостатического прессования показаны на рисунке. Для каждой из шести схем

 $D_x = D\sqrt[3]{K}; \quad (1)$ $h_x \approx h + \frac{2}{3}[K-1]\frac{D^3}{A^2}; \quad (2)$ $A \approx (1,3 \div 1,5)D_x; \quad h \approx A; \quad (3)$ $r = \frac{4R}{\pi A^2}$	 $D_x = AD\sqrt{\frac{K}{A^2 + D^2(K-1)}}; \quad (1)$ $h_x = hK\frac{D^2}{D_x^2}; \quad (2)$ $A \approx 1,73D, r \text{ — по (3) I, оптим. } D_x \rightarrow A/\sqrt{3}$	 $D_x = \frac{dD}{\sqrt{KD^2 - d^2[K-1]}}; \quad (1)$ $h_x = h\frac{d^2}{d_x^2}; \quad (2)$ $A = D, r \text{ — по (3) I, оптим. } d_x \rightarrow \frac{2}{3}D$
 $D_x = \sqrt{\frac{A^2 B + d^2}{B + 1}}; \quad (1)$ где $B = \frac{D^2 - d^2}{A^2 - D^2} K;$ $h_x = h\frac{A^2 - D^2}{A^2 - D_x^2}; \quad (2)$ $A \approx \sqrt{3D^2 + 2Dd},$ $\text{оптим. } D_x \rightarrow \frac{d + \sqrt{d^2 + 3A^2}}{3}$	 $D_x \text{ и } h_x \text{ по (1) и (2) III, где вместо } D \text{ берется}$ $D_{cp} = \sqrt{\frac{D^2 + d^2}{2}}; \quad (1)$ $D_x = \sqrt{D_{cp}^2 - d_x^2}; \quad (2)$ $A = D_{cp}\sqrt{2} \quad (3)$	 $D_x \text{ и } h_x \text{ по (1) и (2) III,}$ $t_x = tK; \quad (1)$ $A = D, r \text{ — по (3) I}$

Схемы квазиизостатического прессования: I — шар; II — цилиндрический брикет размерами $D \times h$; II, IV, V — кольца размерами $D \times d \times h$ (три варианта прессования); VI — круглый капсель размерами $D \times d_x \times (h + t)$; D_x, d_x, H_x — размеры неосаженного пресс-буфера; K — коэффициент сжатия пресс-порошка; R и P — соответственно усилие и давление прессования; C — полюс сходящихся векторов; r_c — радиус окружности пересечения векторов

показаны расчетные формулы прессующих эластичных деталей, разработана теория квазиизостатического прессования [2], описаны устройство и работа конструкций пресс-форм, показан ассортимент прессуемых изделий. Способом квазиизостатического прессования оформляются изделия типов куба и шарообразной формы — мелющие шары [3, 5].

Квазиизостатическое прессование является единственной технологией для массового производства мелющих шаров диаметром от 30 до 70 мм. Эта технология была внедрена на Кинешемском машиностроительном заводе, первоначально на прессах статического прессования (производительность 60 шт./ч), а затем на созданном пресс-автомате (производительность 600 шт./ч). Для собственных нужд прессование шаров на механических прессах было освоено на Донском и Белоцерковском заводах. Кроме того, для мелющих шаров разработана усовершенствованная технология одностадийного прессования, не требующая двух типов форм для оформления шаров, что позволило значительно увеличить производительность. Глубокое изучение влияния кристаллической структуры мелющих шаров на стойкость их к истиранию, подобранные оптимальные режимы обжига позволили получать мелющие шары высокой устойчивости к истиранию. Намол материала от мелющих шаров в процессе помола алюмооксидных материалов в производственных шаровых мельницах в течение 5 помолов полностью отсутствовал.

Ассортимент изделий, прессуемых способом квазиизостатического прессования, разнообразен: кольца восьми наименований — диаметром от 80 до 250 и высотой от 70 до 170 мм (разработаны чертежи пресс-формы для кольца высотой 250 мм); капсулы и обечайки к ним круглой, прямоугольной, квадратной формы; тигли; мелющие шары диаметром от 30 до 70 мм; трубки; стержни; диски; шайбы; плиты квадратной и прямоугольной формы; ребристые изоляторы. Опробована прессуемость других материалов: металлических пресс-порошков, стеклопорошков, ситаллов. Все материалы показали хорошие прессуемость и качество отпрессованных образцов. В процессе создания способа квазиизостатического прессования на каждый вид прессуемых изделий дорабатывалась конструкция пресс-форм. Были созданы надежные пресс-формы, работавшие на предприятиях десятиле-

тиями. Чертежи этих пресс-форм до настоящего времени хранятся у автора.

Высококачественная керамическая продукция выпускалась как серийными заводами (Донским, Кинешемским, Белоцерковским и др.), так и опытными предприятиями — ВНИИЭК и НИИЭС, что позволило советским ученым достигнуть огромного прогресса в ряде отраслей техники, в том числе в космонавтике, электронике, в производстве изоляторов, в медицинском приборостроении, заложить основу для создания нового технологического процесса в производстве электроплавленных керамических изделий. До настоящего времени более совершенного, экономически выгодного способа производства керамических изделий, чем квазиизостатическое прессование, в нашей стране не создано. Кроме того, процесс прессования не требует специального оборудования, а использование для него обычного оборудования для статического прессования позволило в свое время создать механизированный и автоматизированный процесс производства керамических изделий, которые по своим свойствам значительно превышали свойства зарубежной керамики.

К 1990 г. способ квазиизостатического прессования был внедрен на 14 предприятиях страны и на 5 предприятиях освоен самостоятельно на базе опубликованных материалов [6]. Российская технология квазиизостатического прессования была принята в свое производство рядом зарубежных стран. Великобритания продает более 50 статей, опубликованных автором в России, по 100 долл. за статью.

Однако после 1990 г. в связи с перестройкой народного хозяйства страны производство на керамических заводах было приостановлено. Специалисты керамического производства, десятилетиями проработавшие на этих предприятиях, вынуждены были оставить свои рабочие места. Часть керамических предприятий закрылась из-за отсутствия спроса на отечественную керамику. Полностью утерян способ квазиизостатического прессования, являющийся самым экономичным и перспективным из всех известных способов керамического производства огнеупорных изделий. Поэтому в связи с восстановлением отечественной промышленности возрождение технологии и ее широкое внедрение в производство керамических и огнеупорных изделий является весьма целесообразным в настоящее время.

Библиографический список

1. **Тимохова М. И.** Исследование некоторых факторов процесса гидростатического прессования электрокерамических изделий : дис. ... канд. техн. наук / Моск. хим.-технол. ин-т им. Д. И. Менделеева. — М., 1964. — 19 с.
2. **Тимохова, М. И.** Квазиизостатическое прессование керамических изделий : брошюра «Промышлен-

ность строительных материалов». Сер. 5. Керамическая промышленность. Вып. 1 / М. И. Тимохова. — М., 1990. — 68 с.

3. **Тимохова, М. И.** Исследование некоторых факторов эксплуатационной устойчивости мелющих тел / М. И. Тимохова // Новые огнеупоры. — 2013. — № 2. — С. 17–21.

4. Тимохова, М. И. Преимущества способа квазиизостатического прессования порошковых материалов / М. И. Тимохова // Новые огнеупоры. — 2012. — № 6. — С. 24–28.

5. Тимохова, М. И. Причины возникновения брака в технологической керамике при прессовании на пресс-автоматах / М. И. Тимохова // Стекло и керамика. — 2004. — № 2. — С. 19–25.

6. Тимохова, М. И. Квазиизостатическое прессование — перспективная технология в производстве огнеупорных изделий / М. И. Тимохова // Производство и оборудование. — 2004. — № 6. — С. 19–23. ■

© Разработчик способа квазиизостатического прессования керамических и огнеупорных изделий к. т. н. М. И. Тимохова, 2018 г.

Ниже приведена библиография опубликованных материалов по квазиизостатическому прессованию к. т. н. М. И. Тимоховой

1. Звягильский, А. А. ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ПРОЦЕССОВ ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ПРЕССОВАНИЯ В РЕЗИНОВЫХ ФОРМАХ / А. А. Звягильский, М. И. Тимохова // Тр. ГИЭКИ. — 1960. — Вып. 4.

2. Тимохова, М. И. ГИДРОСТАТИЧЕСКОЕ ПРЕССОВАНИЕ ИЗОЛЯТОРОВ ИЗ СТЕАТИТОВОЙ МАССЫ ТК-21 / М. И. Тимохова // Электротехническая промышленность. — 1962. — № 7.

3. Тимохова, М. И. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЕССУЕМОСТИ СТЕАТИТОВОЙ МАССЫ В РЕЗИНОВЫХ ФОРМАХ / М. И. Тимохова // Тр. ГИЭКИ. — 1963. — Вып. 6.

4. Тимохова, М. И. ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ФАКТОРОВ ПРОЦЕССА ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ПРЕССОВАНИЯ ЭЛЕКТРОКЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ : дис. ... канд. техн. наук. — М., 1964. — 19 с.

5. Тимохова, М. И. ПРЕССОВАНИЕ ВАКУУМПЛОТНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ АЛЮМООКСИДНОГО МАТЕРИАЛА 22ХС / М. И. Тимохова, Л. А. Токарева // Электронная техника. Сер. 6. Материалы. — 1967. — Вып. 2.

6. Кантор, Я. М. ОПРОБОВАНИЕ МЕТОДА ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ПРЕССОВАНИЯ КЕРАМИКИ ИЗ НЕПЛАСТИЧНОГО МАТЕРИАЛА 22ХС / Я. М. Кантор, Ю. Ф. Панкратов, М. И. Тимохова // Электронная техника. Сер. 6. Материалы. — 1968. — Вып. 5. — С. 76–83.

7. Богомолова, Л. И. ВИБРАЦИОННОЕ ПРЕССОВАНИЕ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ / Л. И. Богомолова, П. С. Горбунов, М. И. Тимохова // IX Всесоюз. конф. по ультразвуку. — М., 1968.

8. Тимохова, М. И. ПРИМЕНЕНИЕ ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ПРЕССОВАНИЯ ДЛЯ ДОПРЕССОВКИ ОБРАЗЦОВ, ПРЕДВАРИТЕЛЬНО ОФОРМЛЕННЫХ РАЗЛИЧНЫМИ СПОСОБАМИ / М. И. Тимохова // Стекло и керамика. — 1969. — № 1.

9. Тимохова, М. И. ГИДРОСТАТИЧЕСКОЕ ПРЕССОВАНИЕ ЭЛЕКТРОКЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ УЛЬТРАФАРФОРОВОГО МАТЕРИАЛА / М. И. Тимохова // Электронная техника. Сер. 6. Материалы. — 1970. — Вып. 4. — С. 105–111.

10. А. с. 873572 СССР, в 28 в 3/00. ПРЕСС-ФОРМА ДЛЯ ИЗОСТАТИЧЕСКОГО ПРЕССОВАНИЯ / Ю. Н. Сильвестров, Ю. Г. Зорин, М. И. Тимохова (СССР); заявл. 26.02.71; опубл. 08.01.73.

11. Тимохова, М. И. ИЗОСТАТИЧЕСКОЕ ПРЕССОВАНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ / М. И. Тимохова, Ю. Н. Сильвестров, Ю. Г. Зорин // Электронная техника. Сер. 6. Материалы. — 1972. — Вып. 3. — С. 94–100.

12. Тимохова, М. И. ВИБРАЦИОННОЕ ПРЕССОВАНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ / М. И. Тимохова, Ю. Ф. Панкратов, Л. И. Богомолова [и др.] // Электронная техника. Сер. 6. Материалы. — 1972. — Вып. 6. — С. 87–91.

13. Тимохова, М. И. ПРЕССУЕМОСТЬ КЕРАМИЧЕСКОГО ПРЕСПОРОШКА МАТЕРИАЛА 22ХС, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ РАСПЫЛЕНИЯ / М. И. Тимохова, А. Ф. Пантелеева // Электронная техника. Сер. 6. Материалы. — 1978. — Вып. 2. — С. 67–73.

14. Тимохова, М. И. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КЕРАМИЧЕСКИХ ПРЕСС-ПОРОШКОВ / М. И. Тимохова // Электронная техника. Сер. 6. Материалы. — 1978. — Вып. 4. — С. 121–128.

15. Тимохова, М. И. ПРЕССОВАНИЕ ВАКУУМ-ПЛОТНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ АЛЮМООКСИДНОГО МАТЕРИАЛА 22ХС / М. И. Тимохова, Л. А. Токарева // Электронная техника. Сер. 6. Материалы. — 1978. — Вып. 7. — С. 127–130.

16. Тимохова, М. И. КВАЗИИЗОСТАТИЧЕСКОЕ ПРЕССОВАНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ / М. И. Тимохова, Ю. Н. Сильвестров // Всесоюз. науч.-техн. совещ. «Совершенствование технологии производства электротехнического фарфора». — М. : Информэлектро, 1978.

17. Тимохова, М. И. КВАЗИИЗОСТАТИЧЕСКОЕ ПРЕССОВАНИЕ КЕРАМИКИ / М. И. Тимохова, Ю. П. Сильвестров // Стекло и керамика. — 1979. — № 6. — С. 16–18.

18. Тимохова, М. И. ПРЕСС-ФОРМА ДЛЯ КВАЗИИЗОСТАТИЧЕСКОГО ПРЕССОВАНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МЕЛЮЩИХ ТЕЛ / М. И. Тимохова // Стекло и керамика. — 1979. — № 8. — С. 17, 18.

19. Круглов, П. К. ПРЕСС-ФОРМА ДЛЯ ИЗОСТАТИЧЕСКОГО ПРЕССОВАНИЯ ПЛАВИЛЬНЫХ ТИГЛЕЙ / П. К. Круглов, Л. С. Ямпольский, Т. Ф. Баранова, М. И. Тимохова // Огнеупоры. — 1980. — № 7. — С. 12, 13.

20. Костюков, Н. С. ИЗОСТАТИЧЕСКОЕ ПРЕССОВАНИЕ ИЗДЕЛИЙ БЕЗ ИЗОСТАТА / Н. С. Костюков, М. И. Тимохова // Стекло и керамика. — 1981. — № 2. — С. 16–18.

21. Литвинова, Н. А. ИЗГОТОВЛЕНИЕ ТРУБЧАТЫХ ПЬЕЗОЭЛЕМЕНТОВ МЕТОДОМ КВАЗИИЗОСТАТИЧЕСКОГО ПРЕССОВАНИЯ / Н. А. Литвинова, М. И. Тимохова, В. С. Рачков // Новости медицинского приборостроения. — 1981. — № 5. — С. 19–21.

22. А. с. 873572 СССР, в 28 в 3/00. ПРЕСС-ФОРМА ДЛЯ КВАЗИИЗОСТАТИЧЕСКОГО ПРЕССОВАНИЯ / М. И. Тимохова, В. С. Рачков, Ю. Н. Сильвестров (СССР); заявл. 26.06.80; опубл. 15.06.81.

23. А. с. 916310 СССР, в 28 в 3/02, в 28 7/10. УСТАНОВКА ДЛЯ ПРЕССОВАНИЯ / М. И. Тимохова, В. С. Рачков, Ю. Н. Сильвестров (СССР); заявл. 27.08.80; опубл. 01.12.81.

24. Тимохова, М. И. КВАЗИИЗОСТАТИЧЕСКОЕ ПРЕССОВАНИЕ В ПРОИЗВОДСТВЕ КЕРАМИКИ : тез. докл. Всесоюз. науч.-техн. совещ. «Керамика-86» / М. И. Тимохова, В. С. Рачков. — М. : Информэлектро, 1986. — С. 71.

25. Тимохова, М. И. КВАЗИИЗОСТАТИЧЕСКОЕ ПРЕССОВАНИЕ КАПСЕЛЕЙ / М. И. Тимохова, Р. В. Дзержинский, В. А. Макаров, В. С. Рачков // Стекло и керамика. — 1987. — № 4.

26. Тимохова, М. И. КВАЗИИЗОСТАТИЧЕСКОЕ ПРЕССОВАНИЕ ТРУБОК / М. И. Тимохова, В. С. Рачков, Ю. П. Сильвестров // Стекло и керамика. — 1987. — № 9.

27. Дзержинский, Р. В. КВАЗИИЗОСТАТИЧЕСКОЕ ПРЕССОВАНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ / Р. В. Дзержинский, В. С. Рачков, М. И. Тимохова // Международное совещание. Братислава, 1987.

28. Тимохова М. И. НЕКОТОРЫЕ ВИДЫ БРАКА В ТЕХНОЛОГИИ ПРЕССОВАНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ : обзор. информ. / М. И. Тимохова. — М. : ВНИИЭСМ, 1989. — Сер. 5. Керамическая промышленность : обзор. информ. ; вып. 1. — 71 с.

29. Тимохова М. И. КВАЗИИЗОСТАТИЧЕСКОЕ ПРЕССОВАНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ : аналитический обзор / М. И. Тимохова. — М. : ВНИИЭСМ, 1990. — Сер. 5. Керамическая промышленность : обзор. информ. ; вып. 1. — 68 с.
30. Тимохова, М. И. КВАЗИИЗОСТАТИЧЕСКОЕ ПРЕССОВАНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ : незащищенная дис. ... докт. техн. наук. — М., 1990. — 307 с.
31. Пат. 68034469 ФРГ, В 308 12/00. ПРЕСС-ФОРМА ДЛЯ ИЗОСТАТИЧЕСКОГО ПРЕССОВАНИЯ / Тимохова М. И., Рачков В. С., Сильвестров Ю. Н. ; заявл. 17.05.89 ; опубл. 15.04.92, Бюл. № 4.
32. Тимохова, М. И. КВАЗИИЗОСТАТИЧЕСКОЕ ПРЕССОВАНИЕ В ПРОИЗВОДСТВЕ КЕРАМИКИ / М. И. Тимохова, В. С. Рачков // Стекло и керамика. — 1998. — № 6. — С. 17–19.
33. Тимохова, М. И. ОСНОВНЫЕ СПОСОБЫ ОФОРМЛЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ ТЕХНИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ МЕТОДОМ ПРЕССОВАНИЯ / М. И. Тимохова // Стекло и керамика. — 2001. — № 10. — С. 20–23.
34. Тимохова, М. И. НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ СПОСОБА КВАЗИИЗОСТАТИЧЕСКОГО ПРЕССОВАНИЯ / М. И. Тимохова // Стекло и керамика. — 2002. — № 1. — С. 20–25.
35. Тимохова, М. И. КВАЗИИЗОСТАТИЧЕСКОЕ ПРЕССОВАНИЕ КАПСЕЛЬНОГО ОГНЕПРИПАСА / М. И. Тимохова, В. С. Рачков // Стекло и керамика. — 2002. — № 3. — С. 22–24.
36. Тимохова, М. И. КВАЗИИЗОСТАТИЧЕСКОЕ ПРЕССОВАНИЕ В СЕРИЙНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ КЕРАМИКИ / М. И. Тимохова // Стекло и керамика. — 2002. — № 8. — С. 14–19.
37. Тимохова, М. И. КВАЗИИЗОСТАТИЧЕСКОЕ ПРЕССОВАНИЕ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ / М. И. Тимохова // Новые огнеупоры. — 2003. — № 11. — С. 31–34.
- Timokhova, M. I. QUASI-ISOSTATIC PRESSING TECHNIQUE FOR POWDERED MATERIALS / M. I. Timokhova // Refractories and Industrial Ceramics. — 2003. — Vol. 44, № 6. — P. 364.
38. Тимохова, М. И. НЕКОТОРЫЕ ВИДЫ БРАКА ПРИ СТАТИЧЕСКОМ ПРЕССОВАНИИ ТЕХНИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ / М. И. Тимохова // Стекло и керамика. — 2003. — № 12. — С. 21, 22.
39. Тимохова, М. И. ПРИЧИНЫ ВОЗНИКНОВЕНИЯ БРАКА В ТЕХНИЧЕСКОЙ КЕРАМИКЕ ПРИ ПРЕССОВАНИИ НА ПРЕСС-АВТОМАТЕ / М. И. Тимохова // Стекло и керамика. — 2004. — № 2.
40. Тимохова, М. И. ПРЕССУЕМОСТЬ КЕРАМИЧЕСКИХ ПРЕСС-ПОРОШКОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СПОСОБА ИХ ПРИГОТОВЛЕНИЯ / М. И. Тимохова // Стекло и керамика. — 2004. — № 4.
41. Тимохова, М. И. КВАЗИИЗОСТАТИЧЕСКОЕ ПРЕССОВАНИЕ — ПЕРСПЕКТИВНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ ОГНЕУПОРНЫХ ИЗДЕЛИЙ / М. И. Тимохова // Новые огнеупоры. — 2004. — № 6. — С. 19–23.
- Timokhova, M. I. QUASI-ISOSTATIC PRESSING — A PROMISING TECHNOLOGY IN PRODUCTION OF REFRACTORY COMPONENTS / M. I. Timokhova // Refractories and Industrial Ceramics. — 2004. — Vol. 45, № 5. — P. 320.
42. Тимохова, М. И. ОБЪЕМНОЕ КВАЗИИЗОСТАТИЧЕСКОЕ ПРЕССОВАНИЕ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ / М. И. Тимохова // Новые огнеупоры. — 2004. — № 12. — С. 43, 44.
43. Тимохова, М. И. ИЗОСТАТИЧЕСКОЕ ПРЕССОВАНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ СЛОЖНОЙ КОНФИГУРАЦИИ / М. И. Тимохова // Стекло и керамика. — 2005. — № 2. — С. 10–12.
44. Тимохова, М. И. КВАЗИИЗОСТАТИЧЕСКОЕ ПРЕССОВАНИЕ ИЗДЕЛИЙ ИЗ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ / М. И. Тимохова // Новые огнеупоры. — 2006. — № 4. — С. 25, 26.
45. Тимохова М. И. НЕКОТОРЫЕ СПОСОБЫ ВИБРАЦИИ В ТЕХНОЛОГИИ ИЗОСТАТИЧЕСКОГО ПРЕССОВАНИЯ / М. И. Тимохова // Новые огнеупоры. — 2006. — № 6. — С. 13–16.
- Timokhova, M. I. VIBRATORY TECHNIQUES IN ISOSTATIC PRESSING TECHNOLOGY / M. I. Timokhova // Refractories and Industrial Ceramics. — 2006. — Vol. 47, № 3. — P. 152–154.
46. Тимохова, М. И. КОНСТРУКТИВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПРЕСС-ФОРМ КВАЗИИЗОСТАТИЧЕСКОГО ПРЕССОВАНИЯ / М. И. Тимохова // Новые огнеупоры. — 2006. — № 12. — С. 18–22.
- Timokhova, M. I. DESIGN SPECIFICS OF QUASIISOSTATIC MOLDS / M. I. Timokhova // Refractories and Industrial Ceramics. — 2006. — Vol. 47, № 6. — P. 344–347.
47. Тимохова, М. И. ЯВЛЕНИЯ УПРУГОГО ПОСЛЕДЕЙСТВИЯ ПРИ КВАЗИИЗОСТАТИЧЕСКОМ ПРЕССОВАНИИ И ДЕФЕКТЫ ПРЕССОВОК / М. И. Тимохова // Новые огнеупоры. — 2008. — № 10. — С. 17–23.
- Timokhova, M. I. PHENOMENON OF AN ELASTIC AFTER-EFFECT WITH QUASIISOSTATIC COMPACTION AND COMPACT DEFECTS / M. I. Timokhova // Refractories and Industrial Ceramics. — 2008. — Vol. 49, № 6. — P. 426–431.
48. Тимохова, М. И. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КВАЗИИЗОСТАТИЧЕСКОГО ПРЕССОВАНИЯ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ / М. И. Тимохова // Новые огнеупоры. — 2009. — № 2. — С. 12–17.
- Timokhova, M. I. PHYSICAL BASES OF QUASIISOSTATIC COMPACTION OF POWDER MATERIALS / M. I. Timokhova // Refractories and Industrial Ceramics. — 2009. — Vol. 50, № 1. — P. 26–30.
49. Тимохова, М. И. НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ЭЛАСТИЧНЫХ ПРЕССУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ КВАЗИИЗОСТАТИЧЕСКОМ ПРЕССОВАНИИ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ / М. И. Тимохова // Новые огнеупоры. — 2009. — № 6. — С. 19–21.
- Timokhova, M. I. SOME PROPERTIES OF ELASTIC PRESS COMPONENTS IN POWDER MATERIAL QUASIISOSTATIC PRESSING / M. I. Timokhova // Refractories and Industrial Ceramics. — 2009. — Vol. 50, № 3. — P. 189, 190.
50. Тимохова, М. И. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ КВАЗИИЗОСТАТИЧЕСКОГО ПРЕССОВАНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ / М. И. Тимохова // Новые огнеупоры. — 2009. — № 8. — С. 11–14.
- Timokhova, M. I. PRODUCTION SCHEMES FOR QUASIISOSTATIC COMPACTION OF CERAMIC OBJECTS / M. I. Timokhova // Refractories and Industrial Ceramics. — 2009. — Vol. 50, № 4. — P. 262–265.
51. Тимохова, М. И. ЭТАПЫ РАЗВИТИЯ И ВНЕДРЕНИЯ В СЕРИЙНОЕ ПРОИЗВОДСТВО СПОСОБА КВАЗИИЗОСТАТИЧЕСКОГО ПРЕССОВАНИЯ / М. И. Тимохова // Новые огнеупоры. — 2009. — № 10. — С. 20–24.
- Timokhova, M. I. DEVELOPMENT STAGES AND INTRODUCTION INTO SERIES PRODUCTION OF A QUASIISOSTATIC PRODUCTION METHOD / M. I. Timokhova // Refractories and Industrial Ceramics. — 2009. — Vol. 50, № 5. — P. 340–343.
52. Тимохова, М. И. ПРОМЫШЛЕННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ МЕХАНИЗИРОВАННОГО ПРОИЗВОДСТВА МЕЛЮЩИХ ШАРОВ СПОСОБОМ КВАЗИИЗОСТАТИЧЕСКОГО ПРЕССОВАНИЯ / М. И. Тимохова // Новые огнеупоры. — 2011. — № 12. — С. 7–10.
- Timokhova, M. I. INDUSTRIAL TECHNOLOGY FOR THE AUTOMATED PRODUCTION OF GRINDING BALLS BY QUASIISOSTATIC PRESSING / M. I. Timokhova // Refractories and Industrial Ceramics. — 2011. — Vol. 52, № 6. — P. 389–392.
53. Тимохова, М. И. ПРЕИМУЩЕСТВА СПОСОБА КВАЗИИЗОСТАТИЧЕСКОГО ПРЕССОВАНИЯ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ / М. И. Тимохова // Новые огнеупоры. — 2012. — № 6. — С. 24–28.
54. Тимохова, М. И. ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ФАКТОРОВ ЭКСПЛУАТАЦИОННОЙ УСТОЙЧИВОСТИ МЕЛЮЩИХ ТЕЛ / М. И. Тимохова // Новые огнеупоры. — 2013. — № 2. — С. 17–21. ■

Д. т. н. И. Д. Кашеев, 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 2. Влияние спекающих добавок*

Исследовано влияние природных добавок на спекаемость алюмосиликатного материала. Показано, что введение природных щелочных алюмосиликатов с прогнозируемыми вязкостью и количеством расплава позволяет получать более прочные керамические материалы.

Ключевые слова: высокоглиноземистая керамика, спекающие добавки, зерновой состав, тонкий помол, мулитообразование.

При выборе минерализующих добавок руководствовались характером их воздействия на процессы фазообразования и спекания алюмосиликатной керамики, а также экономическими соображениями: их стоимостью и доступностью. В части 1 статьи рассмотрено влияние зернового состава алюмосиликатного материала на его спекаемость. Показано, что уменьшение среднего размера частиц материала при постоянном вещественном и фазовом составе позволяет существенно улучшить спекание алюмосиликатной керамики. В настоящей работе была исследована возможность улучшения спекаемости алюмосиликатного материала за счет использования экономически выгодных природных добавок.

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.) по ГОСТ 8.777–2011 «Государственная система обеспечения единства

измерений. Дисперсный состав аэрозолей и взвесей. Определение размеров частиц по дифракции лазерного излучения». Спекаемость шихт определяли по ГОСТ 21216–2014 «Сырье глинистое. Методы испытаний», кажущуюся плотность, открытую пористость, водопоглощение — по ГОСТ 2409–2014 «Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения», усадку при обжиге — по ГОСТ 5402.1–2000 «Изделия огнеупорные с общей пористостью менее 45 %. Метод определения остаточных изменений размеров при нагреве». Фазовый состав определяли рентгенофазовым методом на дифрактометре с вращающимся анодом MiniFlex 600 (Cu K α -излучение, $\lambda = 1,541862 \text{ \AA}$, интервал съемки 3,00–90,00 град, шаг сканирования 0,02 град), Rigaku, Carl Zeiss, Япония, с программами управления и сбора данных MiniFlex Guidance и пакетом обработки данных PDXL Basic. Идентификацию дифракционных максимумов проводили с использованием банка данных JSPDS. Петрографические исследования огнеупорных изделий проводили в отраженном свете на оптическом микроскопе Полам Р-311 и растровом электронном микроскопе JSM 6390LA (JEOL, Япония), условия съемки 15 кВ, SEI, BES, рабочее состояние 10 мм.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Основным 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

* Часть 1 статьи опубликована в журнале «Новые огнеупоры» № 7 за 2018 г.



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

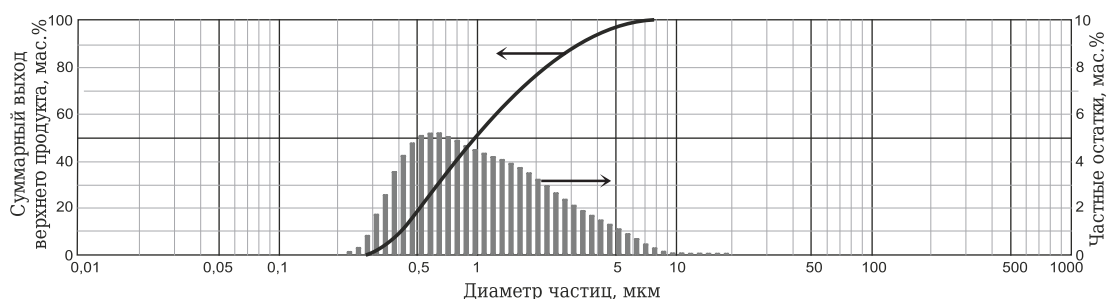


Рис. 1. Гранулометрический состав исходной алюмосиликатной массы

рис. 1, химический состав колеблется в пределах, мас. %: Al_2O_3 57–62, SiO_2 18–25, Fe_2O_3 15–19, RO 3,0–4,0, R_2O 2,0–3,5. В качестве спекающих добавок в работе использовали:

- полевошпатовый концентрат Малышевского рудоуправления по ТУ 952813–2002, получаемый в результате флотационного обогащения пегматоидных гранитов. Концентрат представляет собой смесь минералов альбита (65 %), ортоклаза (25 %) и кварца (до 10 %); $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ составляет 1,72;

- отсеvy фельзита Покровского месторождения, который представляет собой мелкозернистую основную массу кислых эффузивных пород, состоящую из калиевого полевого шпата (ортоклаза) и кварца (до 40 %), иногда кислого плагиоклаза и темноцветных минералов (пироксена, биотита и др.); $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ фельзита составляет 0,64. Это светлая микрокристаллическая порода, обычно желтоватого или красноватого цвета, иногда зеленоватых оттенков, может содержать окрашенные включения. В химической промышленности фельзит используется в качестве кислотоупорного материала [2];

- отсеvy гранодиорита Исетского месторождения. Гранодиорит имеет серую окраску с прожилками белого цвета. Содержание в нем свободного кремнезема (кварца) 20 %. По химическому составу (табл. 1) гранодиорит относится к полукислому сырью с высоким содержанием красящих оксидов. Отношение $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ составляет 0,96.

Химический состав спекающих добавок представлен в табл. 1. Спекающие добавки различались как по содержанию щелочных компонентов ($\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$), так и по $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$. Если в полево шпате эти показатели составляют 11,77 мас. % и 1,72, то в гранодиорите 6,89 мас. % и 0,96 соответственно. Содержание K_2O

заметно влияет на вязкость щелочных расплавов. Спекающие добавки вводили в шихту при совместном помоле в количестве 5, 10 и 20 мас. %. Исследовали влияние спекающих добавок на спекание и физико-керамические свойства образцов высотой и диаметром 20 мм, полученных одноосным прессованием в металлических формах под давлением 30 МПа. В качестве временного технологического связующего использовали раствор ЛСТ порошкообразный (ТУ 2455-028-00279580–2004) плотностью 1,20 г/см³.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ПОЛЕВОГО ШПАТА МАЛЫШЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Гранулометрический состав основной смеси с добавками 5, 10 и 20 % полевого шпата практически одинаков (рис. 2). Максимальный размер частиц смеси с добавкой 5 % составляет 9 мкм, с добавками 10 и 20 % 13 мкм.

Введение полевого шпата практически не изменяет дисперсный состав шихты. Кривые распределения зернового состава имеют модальный характер (см. рис. 2), как и у исходной алюмосиликатной массы (см. рис. 1), что исключает влияние дисперсного состава на спекаемость и свойства. Влияние полевого шпата на физико-керамические свойства образцов показано на рис. 3. Введение полевого шпата в количестве 5 мас. % способствует повышению предела прочности при сжатии образцов от 690 до 2786 кг/см² при температуре обжига соответственно 1200 и 1400 °С, при этом открытая пористость образцов в этом же интервале снижается от 35 до 8 %, т. е. более чем в 4 раза. Дальнейшее увеличение концентрации полевого шпата (10 и 20 мас. %) не улучшает физико-керамические показатели образцов, а при обжиге выше 1300 °С они вспучиваются. Из рис. 3 видно, что оптимальным

Таблица 1. Химический состав спекающих добавок

Добавка	Содержание, мас. %								
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	TiO_2	K_2O	Na_2O	$\Delta m_{\text{прж}}$
Малышевский полево шпат	68,70	17,46	0,168	1,05	0,19	0,209	4,33	7,44	–
Покровский фельзит	73,36	13,45	1,46	0,27	0,10	0,11	4,60	2,95	1,77
Исетский гранодиорит	67,98	16,02	2,45	2,89	1,15	0,51	3,52	3,37	0,55

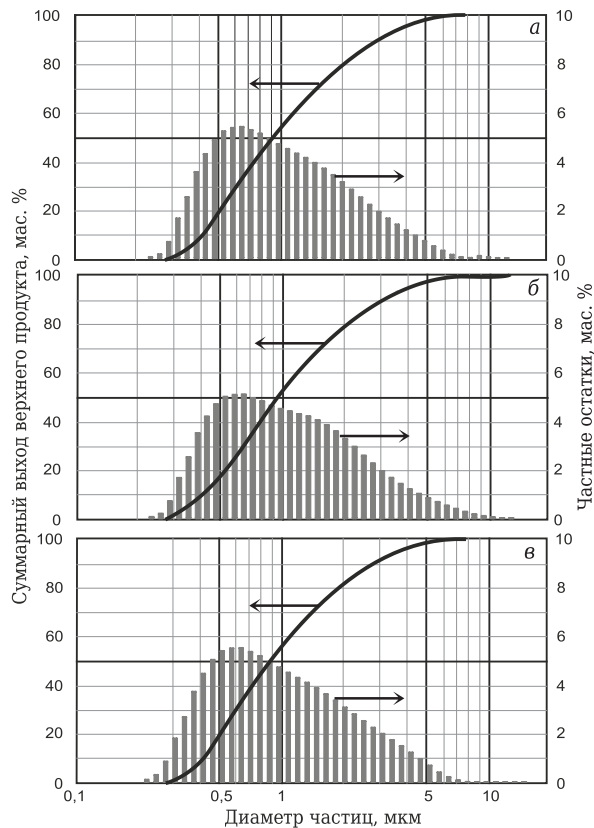


Рис. 2. Гранулометрический состав смеси с добавками 5 (а), 10 (б) и 20 (в) мас. % полевого шпата

количеством полевого шпата в производственной шихте следует считать содержание не более 5 мас. %, что позволяет повысить кажущуюся плотность и прочность керамических образцов в 1,5 раза.

Структура керамики с добавкой полевого шпата плотная, поры округлые, мелкие, отдельные. Общая пористость до 10–15 %. 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 (3–5 мкм) игольчатых изолированных кристаллов как по периферии зерен корунда, так и в стеклофазе. Общее содержание муллита в образцах после термообработки при 1350 °С до 65–70 мас. %. Корунд кристаллизуется в виде отдельных обломочных зерен размерами до 20 мкм. По периферии зерен корунда наблюдаются каемки перерождения корунда в муллит. Стеклофаза плотная, окрашенная в темные цвета.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ГРАНОДИОРИТА ИСЕТСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Гранулометрический состав основной смеси с добавками 5, 10 и 20 % гранодиорита показан на рис. 4. Максимальный размер частиц смеси с добавками 5, 10 и 20 % составляет соответствен-

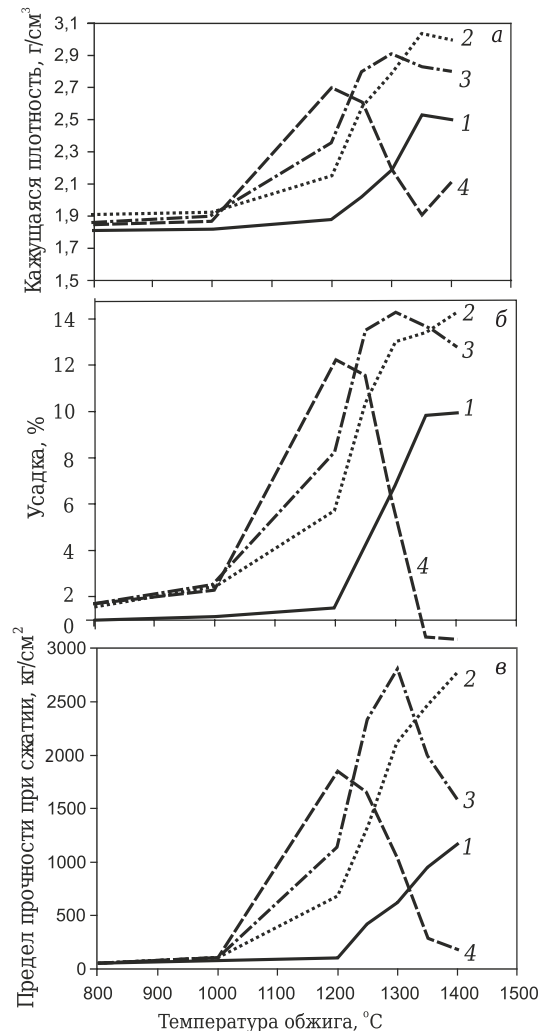


Рис. 3. Влияние добавки полевого шпата на кажущуюся плотность (а), линейную усадку (б) и предел прочности при сжатии образцов (в): 1 — образец без добавки; 2 — с 5 мас. % добавки; 3 — с 10 мас. % добавки; 4 — с 20 мас. % добавки

но 10, 19 и 15 мкм. Дисперсный состав шихты и кривая распределения фракционного состава сохраняются практически такими же, как у исходного состава. Шихта имеет мономодальное распределение частиц. Физико-химические свойства образцов после обжига показаны на рис. 5, из которого видно, что изменение концентрации гранодиорита не способствует заметному улучшению керамических свойств. Во всех случаях введение гранодиорита в сравнении с полевым шпатом увеличивает пористость образцов и снижает их предел прочности при сжатии. Эти изменения начинаются от температуры 1250 °С и не зависят от концентрации гранодиорита. Таким образом, оптимальной температурой обжига, при которой происходят снижение пористости и рост предела прочности при сжатии, является 1250 °С и выше. Однако показатели свойств образцов (см. рис. 5) принципиально отличаются от показателей образцов из исходной шихты и сильно отличаются от по-

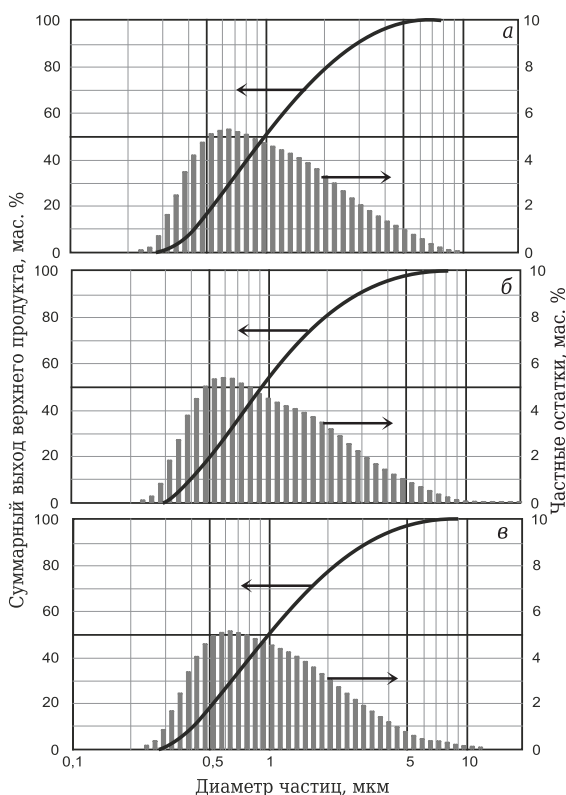


Рис. 4. Гранулометрический состав смеси с добавками 5 (а), 10 (б) и 20 (в) мас. % гранодиорита

казателей образцов с добавкой полевого шпата (см. рис. 3).

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ФЕЛЬЗИТА ПОКРОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Физико-керамические свойства обожженных образцов с добавкой алюмосиликатного фельзита Покровского месторождения показаны на рис. 6. Показатели образцов при введении 5, 10 и 20 % фельзита практически такие же, как и у образцов с гранодиоритом. Заметное повышение прочности образцов наблюдается при температурах обжига 1200–1250 °C и мало зависит от концентрации вводимой добавки. Спекание высокодисперсных порошков боксита показало [3], что сверхтонкие частицы (<0,1 мкм) начинают формировать структуру уже при 800–850 °C, а при 1100 °C достигается усадка 8 %. В интервале 1100–1300 °C такие порошки отмечаются процессами синтеза муллита, а при 1300–1350 °C достигается полное спекание образцов до нулевой открытой пористости.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сводные данные по влиянию щелочных алюмосиликатных добавок на спекание алюмосиликатной керамики приведены в табл. 2. Введение щелочных алюмосиликатных материалов (полевой шпат, гранодиорит, фельзит) способствует

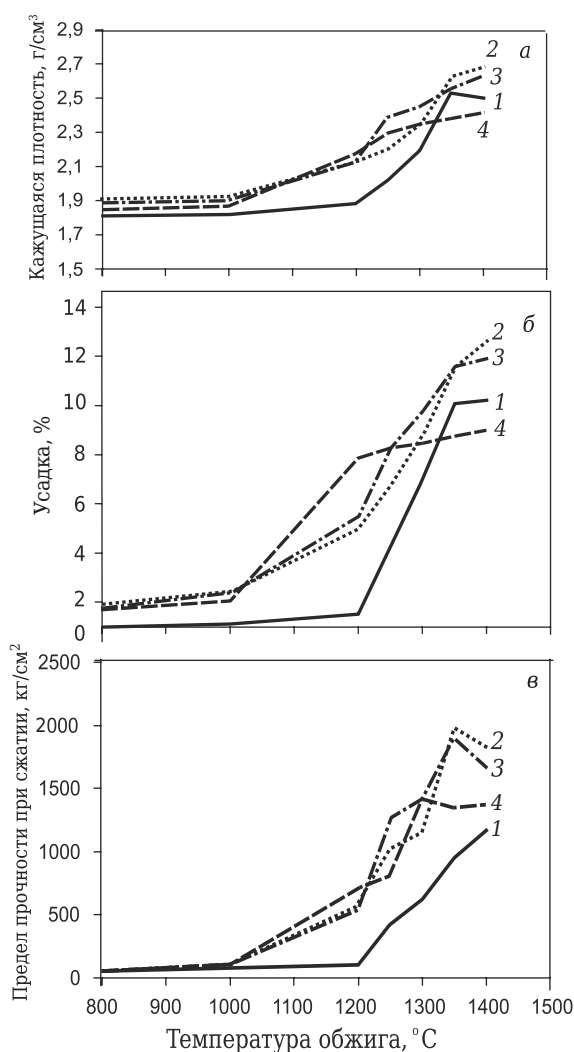


Рис. 5. Влияние добавки гранодиорита на кажущуюся плотность (а), линейную усадку (б) и предел прочности при сжатии образцов (в): 1 — образец без добавки; 2 — с 5 мас. %; 3 — с 10 мас. %; 4 — с 20 мас. % добавки

спеканию тонкодисперсной шихты, полученной из промышленных сырьевых материалов, и повышению предела прочности при сжатии. Наиболее эффективной добавкой является полевой шпат в количестве 5 мас. %, введенный при совместном тонком помоле. Остальные виды и концентрации исследованных добавок не приводят к существенному улучшению свойств образцов.

Увеличение содержания оксида калия в добавках на основе полевого шпата расширяет температурный интервал плавления, способствуя повышению интервала спекания и вязкости образующейся в керамике жидкой фазы, в то время как оксиды натрия и кальция способствуют значительному снижению температуры плавления жидкой фазы, интервала спекания и вязкости расплава в системе [4]. Дополнительно у образцов, изготовленных из исходной домолотой шихты [1] и с добавкой 5 % полевого шпата, определяли твердость по Роквеллу (см. табл. 2).

Таблица 2. Физико-керамические свойства исследованных образцов

Шихта	Свойства* образцов, обожженных при температуре, °C															
	1200				1250				1300				1350			
	$P_{отк}$, %	$\rho_{каж}$, г/см ³	$\sigma_{сж}$, кг/см ²	$P_{отк}$, %	$\rho_{каж}$, г/см ³	$\sigma_{сж}$, кг/см ²	$P_{отк}$, %	$\rho_{каж}$, г/см ³	$\sigma_{сж}$, кг/см ²	HRB	$P_{отк}$, %	$\rho_{каж}$, г/см ³	$\sigma_{сж}$, кг/см ²	HRB	$P_{отк}$, %	$\rho_{каж}$, г/см ³
Исходная	45	1,88	111	41	2,02	429	35	2,19	622	10	35	2,53	964	18	26	2,25
Домолотая	42	1,97	282	35	2,25	1102	23	2,55	1337	54	14	2,86	1857	88	12	2,94
С добавкой полевого шпата, мас. %:																
5	35	2,15	690	24	2,58	1340	15	2,18	2131	88	9	3,04	2464	94	8	3,00
10	28	2,36	1139	13	2,61	2347	8	2,79	2824	—	5	2,83	1971	Не опр.	6	2,80
20	15	2,70	1815	1	2,80	1630	4	2,91	1041	—	4	1,91	291	» »	3	3,93
С добавкой фельзита, мас. %:																
5	37	2,10	516	32	2,21	742	30	2,31	810	—	21	2,60	1500	—	19	2,61
10	35	2,12	605	32	2,25	850	28	2,37	1004	—	24	2,56	1702	—	22	2,64
20	29	2,22	966	25	2,27	1321	27	2,28	1143	—	26	2,30	1368	—	26	2,29
С добавкой гранодиорита, мас. %:																
5	37	2,12	580	33	2,20	1027	29	2,34	1147	—	20	2,62	1984	—	18	2,68
10	36	2,12	535	26	2,38	1263	23	2,45	1404	—	20	2,55	1909	—	17	2,63
20	30	2,17	810	26	2,29	810	24	2,35	1423	—	23	2,38	1353	—	23	2,41

* $P_{отк}$ — открытая пористость; $\rho_{каж}$ — кажущаяся плотность; $\sigma_{сж}$ — предел прочности при сжатии; HRB — твердость по Роквеллу.

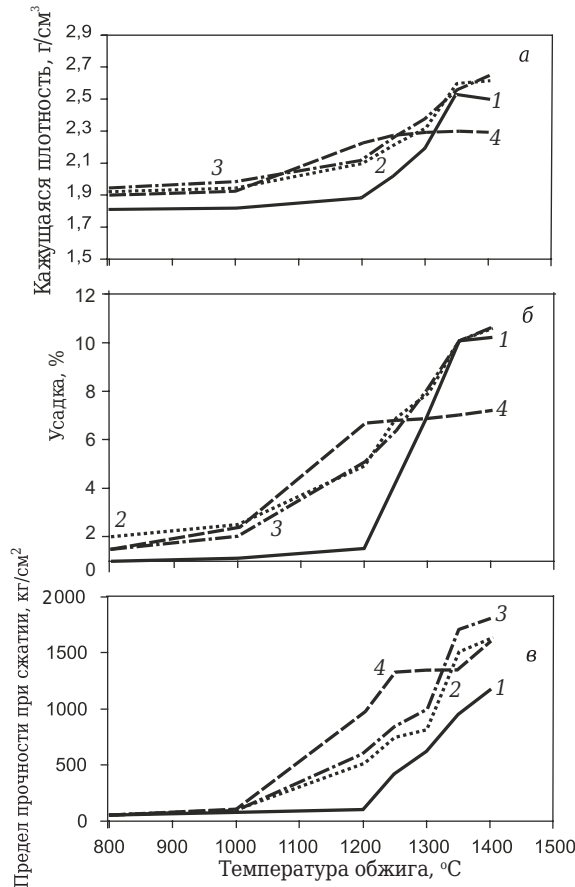


Рис. 6. Влияние добавки фельзита на кажущуюся плотность (а), линейную усадку (б) и предел прочности при сжатии образцов (в): 1 — образец без добавки; 2 — с 5 мас. %; 3 — с 10 мас. %; 4 — с 20 мас. % добавки

Установлено, что повышение степени спекания керамики существенно увеличивает твердость керамических образцов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для получения керамических материалов с заданным комплексом свойств существует универсальный путь, эффективный для самых разнообразных материалов, — путь перевода взаимодействующих компонентов в тонкодисперсное состояние с содержанием определенного количества ультрадисперсных частиц. Так, дополнительный помол исследуемой производственной шихты существенно снижает пористость образцов от 45–42 % (для исходной) до 26–12 % (для домолотой) соответственно после обжига при 1200 и 1400 °C.

При разложении каолиновых глин образуется аморфный кремнезем, который частично растворяется в расплаве и может частично перейти в кристобалит. Последний может образоваться из кварца, содержащегося в шихте, но только при высокотемпературной длительной выдержке.

Наибольшее влияние на уменьшение пористости и повышение предела прочности при сжатии алюмосиликатной керамики оказывает добавка полевого шпата в количестве до 5 мас. %, однако он является самой дорогой добавкой. По суммарному содержанию ($Na_2O + K_2O$) исследуемые щелочесодержащие добавки располагаются в следующий ряд (мас. %): полевой шпат (11,77) → фельзит (7,55) → гранодиорит (6,87). Аналогично они располагаются и в ряд по величине отношения Na_2O/K_2O : 1,72 – 0,64 – 0,96. Однако суммарное содержание щелочных компонентов в шихте не является гарантом хорошей спекаемости керамики. Так, при концентрации ($Na_2O + K_2O$) 5 мас. % пористость керамических образцов после обжига при 1400 °C составила 8 %. При аналогичном содержании щелочей в шихте с гранодиоритом и

при той же температуре обжига образцы имели пористость 17 %, т. е. в 2 раза больше. По всей вероятности, не только суммарное содержание щелочных оксидов, но и другие показатели заметно влияют на физико-керамические свойства образцов (калиевый модуль, фазовый состав и др.).

Библиографический список

1. **Кащеев, И. Д.** Исследование процессов спекания керамических материалов на основе бокситизированных глин Северо-Онежского месторождения. Часть 1 / И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной, И. А. Павлова // Новые огнеупоры. — 2018. — № 7. — С. 24–28.
2. **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.

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.

4. **Августиник, А. И.** Керамика / А. И. Августиник. — Л. : Стройиздат, 1975. — 592 с. ■

Получено 06.03.18

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

Предлагаю брошюры

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

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

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

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

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

Для возрождения утраченной технологии предлагаю указанные брошюры.

Разработчик технологии квазиизостатического
прессования, кандидат химических наук

Тимохова Мария Ивановна

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

К. х. н. **М. Х. Руми** (✉), **Ш. К. Ирмаева, М. А. Зуфаров, К. Т. Н. Ш. А. Файзиев, Э. П. Мансурова, Э. М. Уразаева, К. Т. Н. Ш. Р. Нурматов**

Институт материаловедения НПО «Физика–Солнце» АН Республики Узбекистан, г. Ташкент, Республика Узбекистан

УДК 666.321+661.683.3]:661.722.221.001.5(575.1)

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПАРКЕНТСКОЙ КАОЛИНИТОВОЙ ГЛИНЫ

Приведены результаты исследований структуры и состава композиций на основе красножгущейся каолининовой глины и карбоната кальция, термообработанных при 500 °С, в процессе кислотной активации. Показано, что при воздействии 12 %-ной H_2SO_4 происходят выщелачивание ионов железа и алюминия и образование сульфата кальция при сохранении структуры каолинита. Введение в состав материала жидкого стекла приводит к разрушению структуры каолинита, что способствует увеличению скорости извлечения ионов алюминия в процессе последующей кислотной активации. Входящие в состав композиций Ca^{2+} - и Fe^{3+} -содержащие компоненты в присутствии жидкого стекла пассивируются активным аморфным кремнеземом, образующимся в процессе реакции жидкого стекла с CO_2 воздуха.

Ключевые слова: каолининовая глина, жидкое стекло, каолинит, щелочно-кислотная активация, ИК-спектры, элементный состав.

В последнее время жидкое стекло все более активно применяют в качестве связующего при разработке составов керамических и геополимерных композиций для жаропрочных, теплоизоляционных, химически стойких материалов. Композиции, состоящие из силикатного наполнителя, в том числе глины, и жидкого стекла в качестве связующего, предлагают в качестве упрочняющих оксидно-керамических покрытий на изделиях из легковесных пористых теплоизоляционных материалов, в частности пористых огнеупоров [1]. Достаточно подробно изучены взаимодействие каолина и метакаолина с серной кислотой (при получении сульфата алюминия) и щелочными средами (смесями $NaOH$ и Na_2SiO_3) при получении искусственных цеолитов, а также отверждение жидкого стекла соединениями кальция [2, 3]. Несколько меньше данных по свойствам смесей каолина и жидкого стекла [4, 5], хотя имеются сведения о том, что геополимерные растворы, активированные жидким стеклом, имеют более высокую прочность по сравнению с геополимерами, активированными раствором гидроксида натрия [6]. Вместе с тем при решении задач по расширению сырьевой базы керамической и строительной промышленности в разработки приходится вовлекать наиболее дешевые виды

сырья, в том числе полиминеральные глины с повышенным содержанием различных примесей.

Одним из таких сырьевых материалов является паркентская (Ташкентская обл., Паркентский район) красножгущаяся глина. Несмотря на то что месторождение мало изучено и промышленным способом не разрабатывается, расположенные вблизи него небольшие предприятия пытаются найти ей применение для решения собственных производственных задач. Паркентская глина относится к полиминеральным среднedisперсным глинам. Потери при прокаливании 11 %. Основными составляющими глины являются каолинит и кварц. В качестве примесной составляющей присутствует гематит, наличие которого обусловлено повышенным содержанием оксида железа.

Ранее [7] нами были проведены исследования некоторых свойств материалов на основе ряда каолининовых глин Узбекистана различного химического состава с добавкой жидкого стекла для получения из них защитных покрытий. Было показано, что наиболее высокой химической, коррозионной, ударной износостойкостью обладает состав, в котором в качестве наполнителя в жидкое стекло используется красножгущаяся каолининовая глина с добавкой $CaCO_3$.

Настоящие исследования направлены на изучение структуры композиционных материалов в условиях воздействия агрессивной среды. Для этого были использованы методы рентгенофазового анализа (дифрактометр ДРОН УМ-1, $Cu K\alpha$ -излучение), ИК-спектроскопии (ИК-Фурье спек-



М. Х. Руми

E-mail: marinarumi@yandex.ru

трометр Nicolet iS50 фирмы Thermo Scientific, диапазон 400–4000 см⁻¹). Анализ элементного состава проводили на сканирующем электронном микроскопе (SEM) EVO MA 10 с устройством для локального рентгеновского микроанализа Inca Energy (Oxford Instruments).

Влияние натриевого жидкого стекла (плотность 1,46 г/см³, модуль 2,8) на свойства композиций, содержащих глинистые компоненты (<0,063 мкм), исследовали на массе, в состав которой входили краснужущая паркентская каолиновая глина (92 мас. %) и CaCO₃ (8 мас. %). Химический состав исходной глины, мас. %: SiO₂ 59,98, Al₂O₃ 19,02, Fe₂O₃ 12,23, TiO₂ 0,03, CaO 0,63, MgO 2,26, K₂O 3,07, Na₂O 1,06. Сравнивали образцы без добавки и с добавкой жидкого стекла в виде водного раствора плотностью 1,25 г/см³. Соотношение (глина + CaCO₃) : (жидкое стекло + вода) 40 : 60. Смеси термообработывали при температуре 500 °С, при которой начинается процесс удаления кристаллизационной воды. Для определения характера взаимодействия материалов с кислотами термообработанные образцы кипятили в 12 %-ной H₂SO₄ в течение 30 мин, а затем промывали до pH = 7 и высушивали при 100 °С.

Дифрактограмма образца без добавки жидкого стекла представлена смесью каолинита,

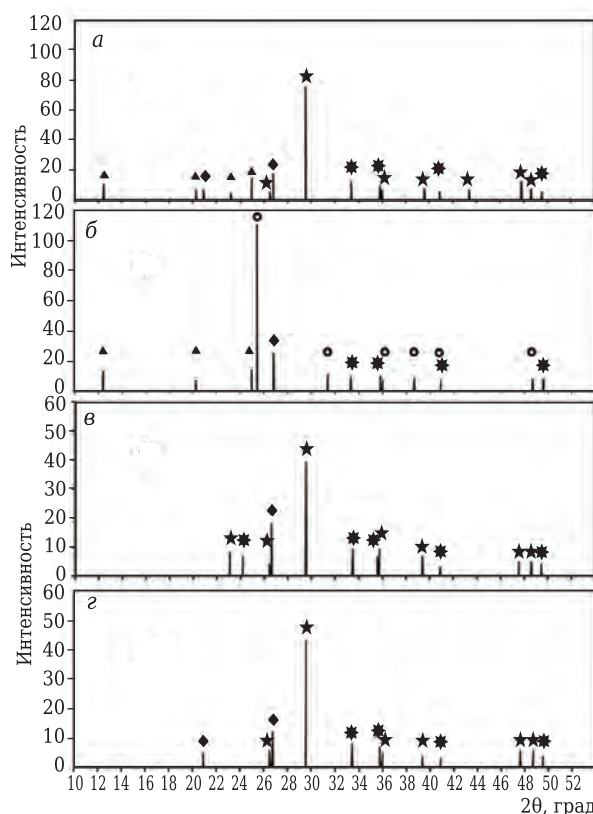


Рис. 1. Дифрактограмма состава глина + CaCO₃ без добавки (а, б) и с добавкой жидкого стекла (в, г) до (а, в) и после обработки в 12 %-ной H₂SO₄ (б, г): ★ — Fe₂O₃; ▲ — каолинит; ★ — CaCO₃; ● — CaSO₄; ◆ — α-кварц

α-кварца и α-Fe₂O₃, входящих в состав глины, а также CaCO₃, применяемого в качестве добавки (рис. 1, а). При введении жидкого стекла рефлексы, соответствующие каолиниту, исчезают (рис. 1, в). После обработки кислотой в образце без добавки жидкого стекла отмечены исчезновение рефлексов CaCO₃ и появление ярко выраженных пиков сульфата кальция CaSO₄ (рис. 1, б). В то же время после обработки кислотой образца с жидким стеклом каких-либо существенных изменений на дифрактограммах не произошло, за исключением незначительного уменьшения интенсивности рефлексов α-Fe₂O₃ (рис. 1, г).

Анализ изменения элементного состава образцов после кислотной обработки показал (см. таблицу), что в отсутствие жидкого стекла происходит полная потеря углерода и частичная кислорода, обусловленная разложением CaCO₃. Было отмечено также уменьшение содержания алюминия и железа на 26,0 и 8,6 мас. % соответственно. Вместе с тем при введении в массу жидкого стекла характер ее взаимодействия с кислотой меняется. Уменьшение содержания алюминия возрастает до 35 мас. %, в то время как железо в массе сохраняется. Содержание углерода уменьшается, однако не столь значительно (на 66 мас. %), как в образце без жидкого стекла.

Взаимосвязь полученных данных со структурными особенностями исследуемых материалов оценивали методом инфракрасной спектроскопии. Полученный ИК-спектр образца без добавки жидкого стекла представлен набором полос поглощения, соответствующих каолиниту: деформационным колебаниям δ (Si–O) при 426 см⁻¹, δ (Si–O–Si) при 462 см⁻¹ и δ (Si–O–Al^{VI}) при 530 см⁻¹, а также валентным колебаниям связей Si–O и Si–O–Si при 800,0, 1029 и 1114 см⁻¹ (рис. 2, а) [8, 9]. Кроме того, на спектре отмечено присутствие полос поглощения деформационных колебаний связей Н–О–Al при 912 см⁻¹ и ОН–О–Al при 935 см⁻¹, Al^{VI}–O–Si при 1007, 753 и 795 см⁻¹. Валентные колебания гидроксильных групп ОН⁻ проявляются при 3619 и 3692 см⁻¹.

Изменение элементного состава образцов, обожженных при 500 °С, до и после обработки в 12 %-ной H₂SO₄

Элемент	Содержание элемента, мас. %, в образце			
	без жидкого стекла		с жидким стеклом	
	до обработки	после обработки	до обработки	после обработки
O	52,46	48,40	48,08	48,84
C	6,09	—	10,01	3,40
Si	11,68	12,28	22,10	22,72
S	1,00	9,80	—	4,84
Ca	6,78	11,39	5,20	7,03
Al	11,02	8,10	4,35	2,82
Fe	10,97	10,03	2,86	5,23
Na	—	—	7,40	5,12

Интенсивность соответствующих деформационных колебаний при этом крайне мала. Пики при 871 и около 1418 см^{-1} , а также слабый пик при 711 см^{-1} соответствуют колебаниям связей групп $[\text{CO}_3]^{2-}$. Появление этой полосы поглощения обусловлено присутствием в исходном составе материала CaCO_3 . Характер спектра свидетельствует о том, что в процессе термообработки при 500 $^{\circ}\text{C}$ начавшаяся дегидратация каолинита не приводит к существенному изменению его структуры. После обработки в 12 %-ной H_2SO_4 структура каолинита не претерпевает заметных изменений (рис. 2, б). Полосы поглощения CaCO_3 исчезают, но проявляются полосы поглощения анионов $[\text{SO}_4]^{2-}$ сульфата кальция при 592, 609, 672 и 1147 см^{-1} .

При введении в массу жидкого стекла структура каолинита изменяется (рис. 2, в). Максимумы основных полос поглощения в диапазонах 900–1200 и 750–800 см^{-1} вырождаются, резко уменьшается интенсивность пика колебаний связи δ ($\text{Si-O-Al}^{\text{VI}}$) при 530 см^{-1} , что может свидетельствовать о начале перехода иона алюминия из октаэдрической координации в тетраэдрическую, а также полос поглощения валентных колебаний OH -групп при 3618 и 3694 см^{-1} . Кроме того, слабая полоса поглощения около 1700 см^{-1} свидетельствует о присутствии иона гидроксония H_3O^+ [5]. Основные полосы поглощения жидкого стекла скрыты под размытым максимумом при 900–1200 см^{-1} .

После обработки кислотой (рис. 2, г) интенсивность рефлекса при 530 см^{-1} продолжает

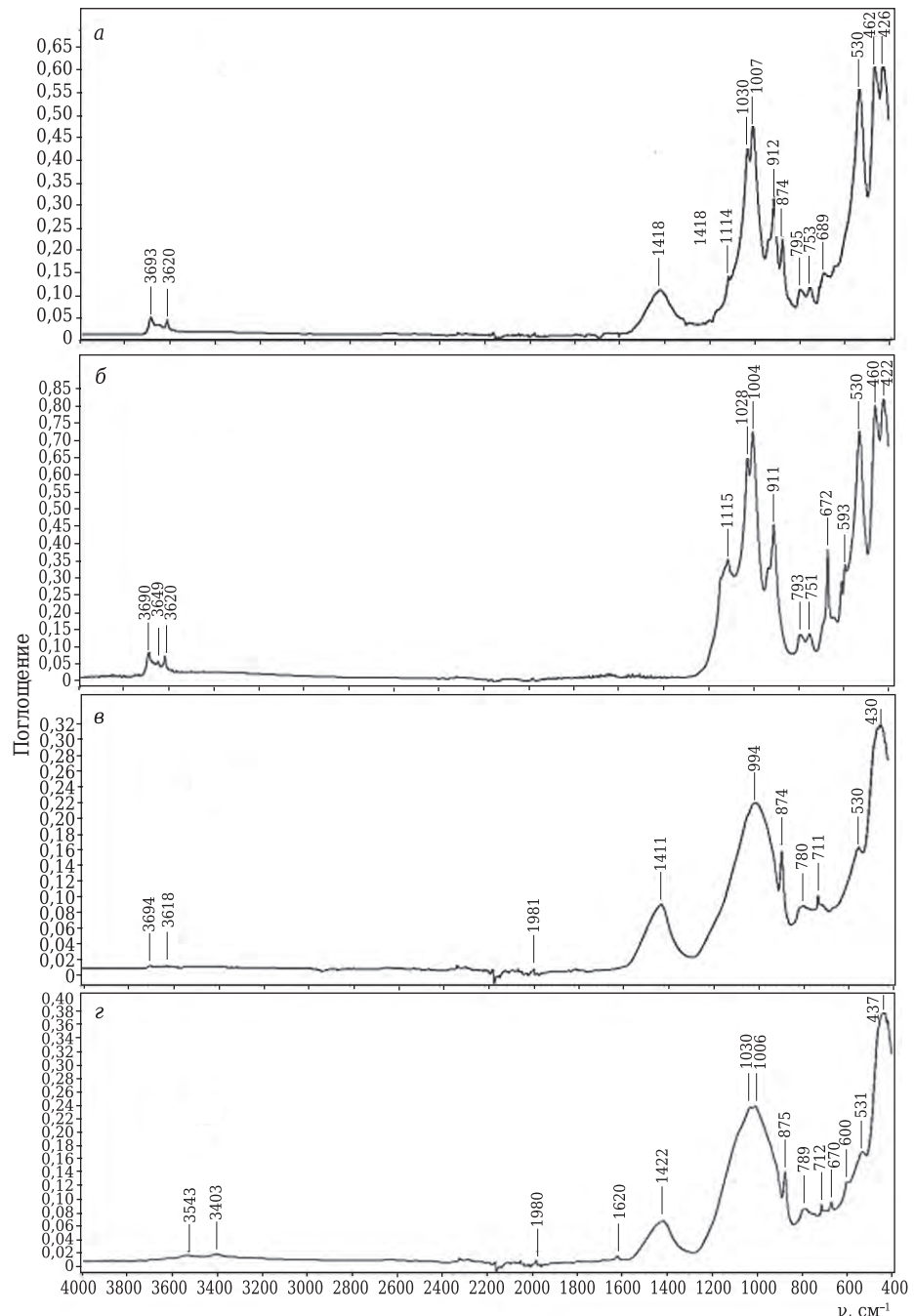


Рис. 2. ИК-спектры образцов состава глина + CaCO_3 без добавки (а, б) и с добавкой жидкого стекла (в, г) до (а, в) и после обработки 12 %-ной H_2SO_4 (б, г)

снижаться, что свидетельствует о дальнейшем разрушении связей $\text{Si-O-Al}^{\text{VI}}$. Сохраняются без изменений полосы поглощения $[\text{CO}_3]^{2-}$. Полностью вырождаются полосы поглощения колебаний гидроксильных OH -групп каолинита в области 3600–3700 см^{-1} , но появляются полосы поглощения валентных колебаний сорбированной воды при 3543 см^{-1} и межслоевой воды при 3403 см^{-1} . При 1620 см^{-1} отмечены слабые полосы поглощения деформационных колебаний межслоевой воды и иона гидроксония при 1680 см^{-1} [10]. Плохо выраженное плато в диапазоне 1150–1200 см^{-1}

может свидетельствовать о присутствии аморфного кремнезема. Проявление слабого расщепления полос поглощения при 1006 и 1030 см⁻¹ после кислотной активации может быть обусловлено некоторым улучшением спектральной кристалличности из-за удаления изоморфно-замещенных ионов [11].

Такое изменение спектра образцов при введении жидкого стекла подтверждает известные данные о том, что активация в щелочной среде приводит к увеличению неоднородности структуры каолина [11], обусловленной распадом одноводного каолинита в водной щелочной среде на ионы $\text{Al}(\text{OH})_2^{2+}$ и SiO_3^{2-} [12, 13]. При последующей обработке разбавленной серной кислотой происходит взаимодействие гидроксида алюминия с жидким стеклом с образованием водорастворимых солей, что отражается в изменении элементного состава массы в условиях проведения эксперимента. Авторы [5] полагают, что при введении жидкого стекла в систему каолин – вода происходит разрыв связи О–Н структурных гидроксильных групп в октаэдрической сетке каолинитового слоя и появляются в результате взаимодействия с жидким стеклом ионы гидроксония. Уменьшение интенсивности полосы поглощения связей при 530 см⁻¹ после кислотной активации свидетельствует о дальнейшем разрушении связей $\text{Al}^{\text{VI}}\text{–O–Si}$ под действием протона кислоты H^+ [4].

Сохранение в составе массы с жидким стеклом добавки CaCO_3 после кислотной обработки согласуется с данными [14], согласно которым при взаимодействии жидкого стекла с CO_2 воздуха: $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 + \text{CO}_2 + m\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ происходит выделение геля кремниевой кислоты, обволакивающего частицы карбоната кальция, препятствуя тем самым его разложению с последующим образованием сульфата кальция, в отличие от процесса кислотной обработки масс без жидкого стекла.

По-видимому, аналогичный процесс происходит и по отношению к гематиту, о чем свидетельствует сохранение содержания железа в образце с жидким стеклом после воздействия 12 %-ной H_2SO_4 . Кроме того, по мнению авторов [15], при смешении поликремниевой кислоты и

гидроксида железа возможна их адсорбция на поверхности кремнезема с образованием ассоциатов из полимерных частиц, включающих как кремнезем, так и ионы железа. При термической дегидратации смешанных ксерогелей в результате удаления воды и гидроксильных групп возможно образование связей Si–O–Fe . К сожалению, изучение ИК-спектров не позволило авторам настоящей статьи проследить изменение содержания гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в результате кислотной обработки по связям Fe–O , Fe–O–Si и Fe–OH . Можно согласиться с мнением авторов [16], что изучение состояний Fe_2O_3 и SiO_2 в гетерофазной системе методом ИК-спектроскопии имеет определенные сложности, обусловленные незначительной разницей частот колебаний связей Si–O и Fe–O , а также существенным различием характеристических частот колебаний связей Fe–O и Fe–OH , приводимых в литературе. Следует также отметить, что хотя в литературе имеются данные [17] об образовании аморфно-коллоидных силикатов кальция при взаимодействии CaCO_3 с жидким стеклом, проведенные эксперименты не позволили сделать вывод об их существовании.

Результаты исследований изменения структуры и состава композиций на основе краснужущейся каолинитовой глины и карбоната кальция, термообработанных при 500 °С, в процессе кислотной активации показали:

1. При воздействии 12 %-ной H_2SO_4 происходят выщелачивание ионов железа и алюминия и образование сульфата кальция при сохранении структуры каолинита.

2. Введение в состав материала жидкого стекла приводит к разрушению структуры каолинита, что способствует увеличению скорости извлечения ионов алюминия в процессе последующей кислотной активации разбавленной серной кислотой.

3. Входящие в состав композиций Ca^{2+} - и Fe^{3+} -содержащие компоненты в присутствии жидкого стекла пассивируются активным аморфным кремнеземом, образующимся в процессе реакции жидкого стекла с CO_2 воздуха.

Работа выполнена по гранту ФА-Атех-2018-88.

Библиографический список

1. Пат. 2137733 Российская Федерация. Способ получения упрочняющего покрытия на огнеупорных материалах / Владимиров В. С., Жуков Н. И., Мальцев В. М., Уваров Л. А., Хотенко С. В.; заявл. 15.01.97; опубл. 20.09.99. <http://ru-patent.info/21/35-39/2137733.html>.
2. Heah, C. Y. General properties of kaolin geopolymers / C. Y. Heah, H. Kamarudin, A. M. Bakri [et al.] // Adv. Sci. Lett. — 2013. — Vol. 19, № 1. — P. 153–156. <http://www.aspbs.com/science/contents-science192013.html>.
3. Soleimani, M. A. Effect of calcination temperature of the kaolin and molar $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ activator ratio on

physical and microstructural properties of metakaolin based geopolymers / M. A. Soleimani, R. Naghizadeh, A. R. Mirhabibi, F. Golestanifard // Received : May 2012 Accepted: October 2012 School of Materials Science and Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran. http://ijmse.iust.ac.ir/browse.php?a_id=504&sid=1&slc_lang=en

4. Лоухина, И. В. Механическая активация каолинита серной кислотой : автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Сыктывкар, 2006. — 145 с. <http://www.dslib.net/tverdoe-sostojanie/mehanohimicheskoe-razlozhenie-kaolinita-sernoj-kislotoj.html>.

5. **Смирнов, К. В.** Разработка композиционных материалов на основе соединений силиката натрия и каолина : дис. ... канд. техн. наук. — Иваново, 2007 — 190 с. <http://www.dslib.net/tehnologia-neorganiki/razrabotka-kompozicionnyh-materialov-na-osnove-soedinenij-silikata-natrija-i.html>.
6. **Davidovits, J.** Geopolymer chemistry and applications / J. Davidovits. — Saint Quentin, France : Geopolymer Institute, 2008. — P. 585. https://www.geopolymer.org/fichiers_pdf/GPCement2013.pdf.
7. **Руми, М. Х.** Глины Узбекистана как сырьевой материал для получения защитных покрытий на стальных поверхностях / М. Х. Руми, Ш. Р. Нурматов, Ш. К. Ирматова [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2017. — № 1/2. — С. 45–48. http://refractory-journal.ru/arhiv2017_1-2.
8. **Насыров, Р.** Возможности применения методов ЭПР, ИК-спектроскопии и рентгеновской дифрактометрии при изучении геологического разреза нефтегазовых скважин / Р. Насыров, А. П. Слюсарев, И. Б. Саматов [и др.] // Изв. НАН РК. Сер. геологическая. — 2008. — № 5. — С. 50–57. http://nauka-nanrk.kz/ru/assets/%D0%B6%D1%83%D1%80%D0%BD%D0%B0%D0%BB%202017%205/%D0%93%D0%B5%D0%BE%D0%BB%D0%BE%D0%B3%D0%B8%D1%8F_05_2017_%D0%93%D0%BE%D1%82%D0%BE%D0%B2.pdf.
9. Database ATR-FT-IR-spectra of various material / ATR-FT-IR-spectra of kaolinite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). http://lisa.chem.ut.ee/IR_spectra/paint/fillers/kaolinite/.
10. **Шишелова, Т. И.** Практикум по спектроскопии. Вода в минералах : уч. пособие / Т. И. Шишелова, Т. В. Созинова, А. Н. Коновалова. — М. : Академия естествознания, 2010. — 88 с. <https://monographies.ru/ru/book/view?id=74>.
11. **Antsiferov, V. N.** Influence of mechanochemical activation of a charge on properties of mullite-tialite materials / V. N. Antsiferov, S. E. Porozova, E. V. Matygullina // Science of Sintering. — 2004. — Vol. 36, № 1. — P. 21–26. <http://www.doiserbia.nb.rs/img/doi/0350-820X/2004/0350-820X0401021A.pdf>.
12. **Шумков, А. И.** Местные вяжущие, получаемые по энергосберегающим технологиям / А. И. Шумков // Изв. вузов. Строительство. — 1993. — № 11/12. — С. 26–30.
13. **Тарасов, Р. В.** Анализ возможности повышения термической стойкости материалов при комбинировании глины и шлаков в жаростойких композициях / Р. В. Тарасов, Л. В. Макарова, А. А. Батынова // Современные научные исследования и инновации. — 2015. — № 2. — Ч. 2 [Электронный ресурс]. <http://web.snauka.ru/issues/2015/02/46911>.
14. **Григорьев, П. Н.** Растворимое стекло / П. Н. Григорьев, М. А. Мамвеев. — М. : Промстройиздат, 1956. — 443 с. <http://www.read.in.ua/book253334/?r=29&p=27>.
15. **Малявский, Н. И.** Кальцийсиликатные отвердители жидкого стекла для получения водостойких щелочносиликатных утеплителей / Н. И. Малявский, В. В. Зверева // Интернет-вестник ВолгГАСУ. — 2015. — Вып. 2 (38). — Ст. 5. www.vestnik.vgasu.ru.
16. **Четверикова, А. Г.** Исследования полиминеральной глины, содержащей трехслойные алюмосиликаты физическими методами / А. Г. Четверикова, В. С. Маряхина // Вестник Оренбургского государственного университета. — 2015. — № 1. — С. 250–255. <https://cyberleninka.ru/article/n/issledovaniya-polimineralnoy-gliny-soderzhashey-trehsloynnye-alyumosilikaty-fizicheskimi-metodami>.
17. **Корнеев, В. И.** Жидкое и растворимое стекло : производственное издание / В. И. Корнеев, В. В. Данилов. — СПб. : Стройиздат, 1996. — 216 с. <https://www.chipmaker.ru/files/file/8454/>. ■

Получено 18.05.18

© М. Х. Руми, Ш. К. Ирматова, М. А. Зуфаров,
Ш. А. Файзиев, Э. П. Мансурова, Э. М. Уразаева,
Ш. Р. Нурматов, 2018 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

REFRA 2019 — 20-я КОНФЕРЕНЦИЯ ПО СОВРЕМЕННЫМ ОГНЕУПОРНЫМ МАТЕРИАЛАМ

24–26 апреля 2019 г.

г. Прага, Чешская Республика

Темы:

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

www.silicaty.cz

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

¹ ФГБОУ ВО «Сибирский федеральный университет»,
г. Красноярск, Россия

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

УДК 553.546:66.046.512]:621.365.5

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ РЕЖИМОВ ПЛАВКИ НА ИЗМЕНЕНИЯ МЕЖПЛОСКОСТНЫХ РАССТОЯНИЙ В КВАРЦИТЕ

Надежность работы индукционной тигельной печи промышленной частоты (ИЧТ), используемой в литейном производстве, зависит от стойкости ее футеровки. По этой причине кварциту, как наиболее дешевому материалу кислой футеровки, посвящено много исследовательских работ как в нашей стране, так и за рубежом. Цель настоящих исследований — разработка технологии изготовления и эксплуатации кислой футеровки, которая применяется для выплавки сплавов при рабочих температурах плавки выше 1450 °С. Рассмотрено воздействие температурных режимов плавки на изменения межплоскостных расстояний в структуре кварцита, влияющие на стойкость футеровки печи.

Ключевые слова: индукционная тигельная печь промышленной частоты (ИЧТ), кислая футеровка, тридимит, кристобалит, межплоскостные расстояния, технологические режимы плавки.

Огнеупорные материалы и изделия обеспечивают функционирование основных технологических агрегатов и машин в большинстве отраслей промышленности. Во многих случаях функционирование и эффективность целых технологических систем обусловлены качеством и эксплуатационными свойствами огнеупоров. Это прежде всего относится к черной и цветной металлургии, энергетике, химической промышленности, машиностроению и др.

Основу большинства видов огнеупорных материалов составляют следующие тугоплавкие оксиды: MgO ($T_{пл}$ 2800 °С), CaO (2614 °С), Cr₂O₃ (2299 °С), Al₂O₃ (2050 °С), SiO₂ (1730 °С), ZrO₂ (2700 °С). Изготовленные с использованием этих оксидов изделия по химическому составу классифицируют на:

- кислые на основе SiO₂;
- основные на основе MgO и CaO;
- нейтральные на основе Al₂O₃ и Cr₂O₃.

По специальным признакам их классифицируют на следующие виды:

- природного происхождения и искусственно полученные;
- формованные, имеющие определенную геометрическую форму и размеры;

► неформованные, выпускаемые в виде порошков, употребляемые после смешения с другими компонентами в виде масс, готовых к применению.

Одной из самых больших групп потребителей кислых огнеупорных материалов является металлургическая отрасль, в которой они применяются в качестве флюса, а также как огнеупорный кислотостойкий материал (динас) и в производстве ферросплавов. Кроме того, из кварцитов производят неформованные огнеупорные материалы для футеровки индукционных печей, чугуноплавильных и сталеразливочных ковшей.

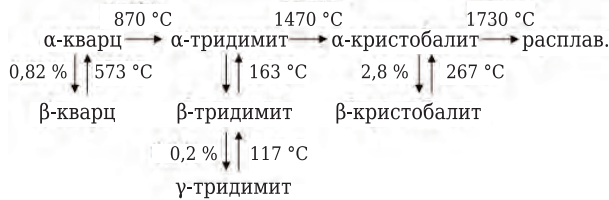
Индукционная тигельная печь промышленной частоты (ИЧТ), используемая в литейном производстве, относится к основным производственным фондам предприятия и является основным фактором, определяющим стратегию развития предприятия в целом. Увеличение надежности работы печи — одна из основных задач воспроизводства этих фондов. Это обеспечивается универсальностью при выплавке сплавов, производительностью, высокой стойкостью футеровки, энергоэффективностью и оптимизацией затрат на обслуживание [1]. В соответствии с паспортом печи ИЧТ она рассчитана на выплавку сплавов при температуре плавления не выше 1450 °С и использование при этом кислой футеровки, обеспечивающей ее высокую стойкость. Основой этой футеровки является кварцит [2].

При переходе из одной модификации кварца в другую происходит значительное изменение объема, что необходимо учитывать при разра-



В. А. Кукарцев
E-mail: sarabernar777@mail.ru

ботке технологии производства и условий эксплуатации огнеупора:



По горизонтали указаны стабильные модификации, по вертикали — нестабильные модификации, температуры превращения одной модификации в другую, а также изменения объема при превращениях. Горизонтальные превращения протекают медленно и практически необратимо, превращения в пределах одной модификации (вертикальные) протекают сравнительно легко и являются обратимыми. Как видно, примерно при 600 °C проходят все превращения в метастабильных фазах [3].

О степени перехода кварца в тридимит и кристобалит можно судить по плотности обожженных изделий из динаса. Чем меньше плотность, тем полнее переход. Если выложить футеровку печи из слабообожженного огнеупора, в котором кварц не перешел в кристобалит или тридимит, то эти превращения произойдут в кладке при разогреве печи. При этом объем огнеупоров значительно увеличится, и кладка может разрушиться. Динасовые изделия, в которых при обжиге большая часть кварца переходит в тридимит или кристобалит, называются тридимитизированными или тридимито-кристобалитовыми. В их составе содержится 40–70 % тридимита, 20–40 % кристобалита, 5–15 % кварца и стекловидного вещества 1–15 % [4]. Тридимито-кристобалитовый динас сохраняет механическую прочность и не меняет форму почти до температуры плавления. Поэтому динасовые изделия находят широкое применение в металлургии, особенно там, где требуется высокая механическая прочность при высоких температурах.

Еще Н. К. Казнаков в 1934 г. обнаружил, что при нагреве динасового изделия выше 575 °C происходит превращение β-кварца в α-кварц. При нагреве выше 870 °C должен образовываться тридимит, но этого не происходит, а вместо этого при 1200 °C наблюдается превращение в кристобалит. При более высокотемпературном обжиге изделий кристобалит превращается в тридимит [5]. Такая картина превращений в динасе наблюдается в том случае, если динас изготавливают из медленно перерождающихся в обжиге кристаллических кварцитов.

Кроме того, установлено влияние температуры обжига и длительности выдержки на микроструктуру изделия. Так, в микроструктуре динаса, обожженного при 1350 °C, наблюдается

практически полное отсутствие тридимита (плотность динаса 2,45 г/см³), а в микроструктуре динаса, обожженного при 1450 °C, происходят растрескивание крупных частиц кварцита и образование большого количества мелкого тридимита (плотность динаса 2,40 г/см³). Существенным недостатком динаса является низкая стойкость при резких изменениях температуры (термостойкость), он выдерживает всего 1–2 водяных теплосмены. Установлено, что многократное циклическое изменение температуры в стекловаренной печи с футеровкой из динасовых изделий влияет на степень перерождения кварцита в тридимит и кристобалит и, соответственно, на ее стойкость [6].

Аналогичные процессы должны происходить и в кварците, который применяется для изготовления футеровки ИЧТ, и влиять на ее стойкость [7]. Установлены [8] изменения размеров кристаллической решетки кварцита, плотности элементарной ячейки и полиморфные превращения, которые происходили при следующих условиях:

- во время удаления влаги с применением разных температурных режимов;
 - при температуре, соответствующей окончанию процесса спекания футеровки;
 - при температурах, соответствующих сливу плавки и загрузке новой металлозавалки.
- Однако к параметрам кристаллической решетки, которые влияют на ее изменения во время воздействия температурных режимов плавки, относится и межплоскостное расстояние, которое влияет также на стойкость самой футеровки [9]. Оно представляет собой величину, кратную расстоянию между ближайшими одинаковыми плоскостями атомов (ионов) в кристалле, и является как бы его паспортом (рис. 1).

По этой причине цель настоящей работы — исследования изменений межплоскостных расстояний в кварците под воздействием температур, соответствующих технологическим режимам плавки синтетического чугуна в печи ИЧТ-10 при рабочих температурах плавки

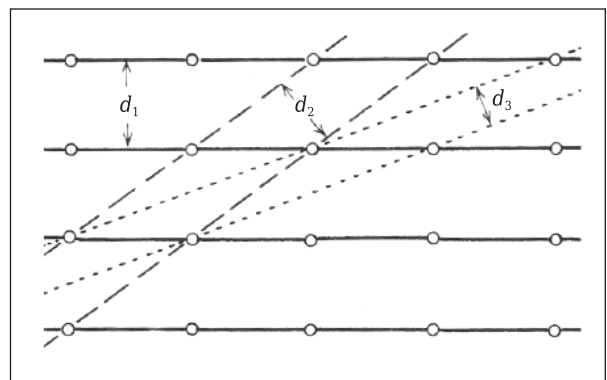


Рис. 1. Схема расположения различных межплоскостных расстояний d в структуре кристалла

выше 1450 °С (рис. 2) [10]. Использование этих температур обусловлено применением в металлозавалке до 90 % стального лома как в нашей стране, так и за рубежом [11]. Эти режимы сохраняются до полного технологического износа футеровки, т. е. до момента ее выбивки. Применение высоких температур плавки приводит к более интенсивному протеканию реакций взаимодействия футеровки с расплавом и

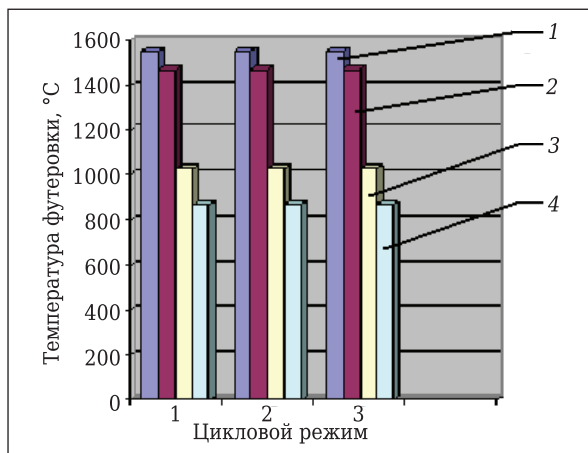


Рис. 2. Технологические операции плавки в печи ИЧТ 2,5: 1 — режим плавления, 1550–1570 °С; 2 — слив первой порции металла, 1470 °С; 3 — слив второй порции металла, 1025 °С; 4 — загрузка свежей металлозавалки, 870 °С

значительно снижает ее стойкость [12]. Поиск решений, позволяющих повысить ресурс работы плавильной печи, является одной из задач повышения эффективности производства [13].

Исследования проводили для кварцита марки ПКМВИ Первоуральского динасового завода с использованием дифрактометра D8 ADVANCE фирмы Bruker. Дифрактограммы снимали при всех температурах технологического режима плавки. Так как на степень перерождения одной модификации кварцита в другую влияет предварительный обжиг, применяемый для удаления влаги, исследования проводили в два этапа. На первом этапе использовали кварцит, из которого влагу удалили нагревом до 800 °С с последующей выдержкой в течение 2 ч, в результате чего произошел сдвиг межплоскостных расстояний и после проведения режима спекания в кварците появился α -тридимит [14]. На рис. 3 показаны межплоскостные расстояния после проведения первого и третьего циклов плавки. В кварците под воздействием температур, соответствующих технологическому режиму плавки, произошли изменения, связанные с образованием α -тридимита:

1. Ячейка кристаллической решетки α -кварца характеризуется следующими параметрами: $a = b = 4,96500 \text{ \AA}$, $c = 5,42400 \text{ \AA}$, объем элементарной ячейки $V = 115,79 \text{ \AA}^3$, плотность элементарной ячейки $D_x = 2,585 \text{ г/см}^3$.

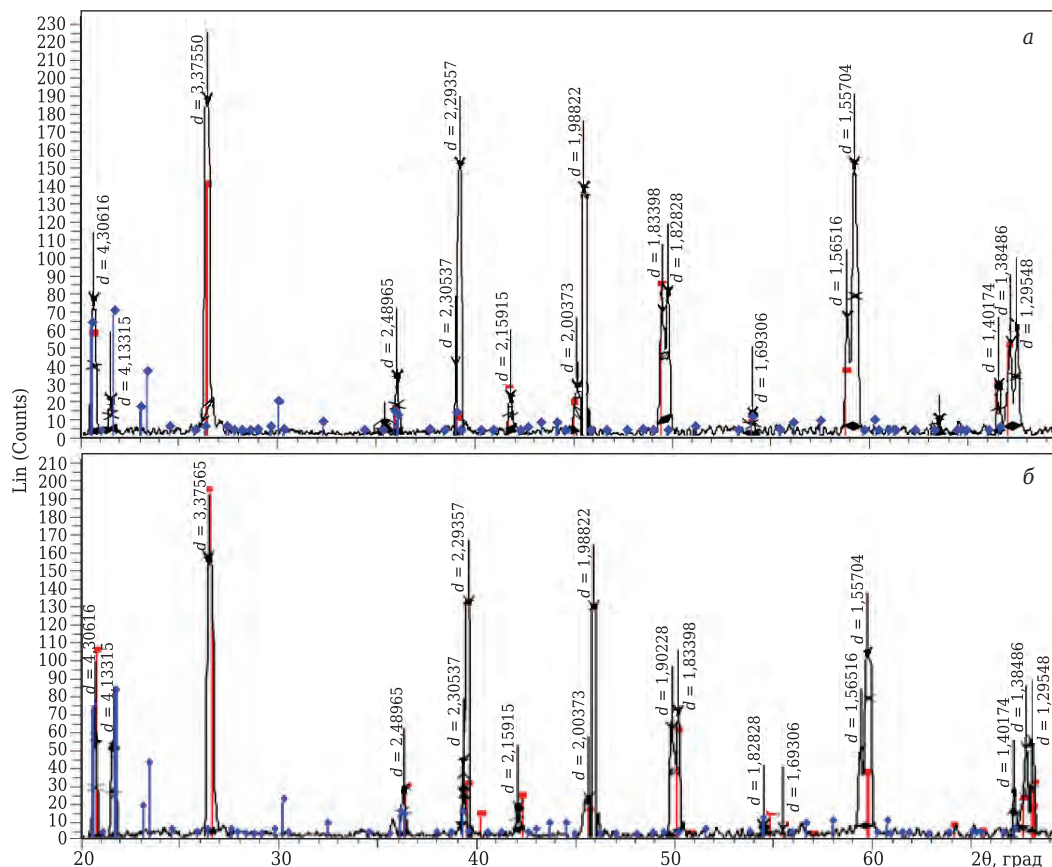


Рис. 3. Дифрактограммы кварцита (первый этап исследования), снятые при 1550 °С, после первого (а) и третьего (б) циклов плавки: ■ — α -кварц; ■ — α -тридимит; d — межплоскостное расстояние, $\text{\AA}$

2. Ячейка кристаллической решетки α -тридимита имеет следующие характеристики: $a = 18,50400$, $b = 5,00640$, $c = 23,84500$ Å, $V = 2125,08$ Å³, $D_x = 2,254$ г/см³.

3. Усредненная величина межплоскостного расстояния в структуре кварцита $d_{cp} = 2,307$ Å.

В кварците под воздействием температур, соответствующих третьему технологическому режиму плавки, произошли следующие изменения:

1. Ячейка кристаллической решетки α -кварца сохранила свои параметры: $a = b = 4,96500$ Å, $c = 5,42400$ Å, $V = 115,79$ Å³, $D_x = 2,585$ г/см³.

2. В параметрах ячейки кристаллической решетки α -тридимита также никаких изменений не произошло: $a = 18,50400$ Å, $b = 5,00640$ Å, $c = 23,84500$ Å, $V = 2125,08$ Å³, $D_x = 2,254$ г/см³.

3. Усредненная величина межплоскостного расстояния в структуре кварцита изменилась и составила $d_{cp} = 2,37784$ Å.

На втором этапе исследований использовали кварцит, из которого влагу удалили нагревом до 200 °С с последующей выдержкой в течение 4 ч. Результаты изменения межплоскостных расстояний показаны на рис. 4. В кварците под воздействием температур, соответствующих третьему технологическому режиму плавки, произошли изменения, связанные с образованием α -кристобалита:

1. Ячейка кристаллической решетки α -кварца характеризуется следующими параметрами: $a = b = 4,99400$ Å, $c = 5,43800$ Å, $V = 117,45$ Å³, $D_x = 2,548$ г/см³.

2. Ячейка кристаллической решетки α -кристобалита имеет следующие характеристики: $a = b = c = 7,12000$ Å, $V = 360,94$ Å³, $D_x = 2,211$ г/см³.

3. Усредненная величина межплоскостного расстояния в структуре кварцита $d_{cp} = 2,41$ Å.

В кварците под воздействием температур, соответствующих третьему технологическому режиму плавки, произошли следующие изменения:

1. Ячейка кристаллической решетки α -кварца сохранила свои параметры: $a = b = 4,99400$ Å, $c = 5,43800$ Å, $V = 117,45$ Å³, $D_x = 2,548$ г/см³.

2. В параметрах ячейки кристаллической решетки α -кристобалита никаких изменений не произошло: $a = b = c = 7,12000$ Å, $V = 360,94$ Å³, $D_x = 2,211$ г/см³.

3. Усредненная величина межплоскостного расстояния в структуре кварцита изменилась и составила $d_{cp} = 2,6996$ Å.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В кварците, подвергнутом термообработке при 800 °С, после проведения первого цикла плавки присутствуют α -кварц и α -тридимит.

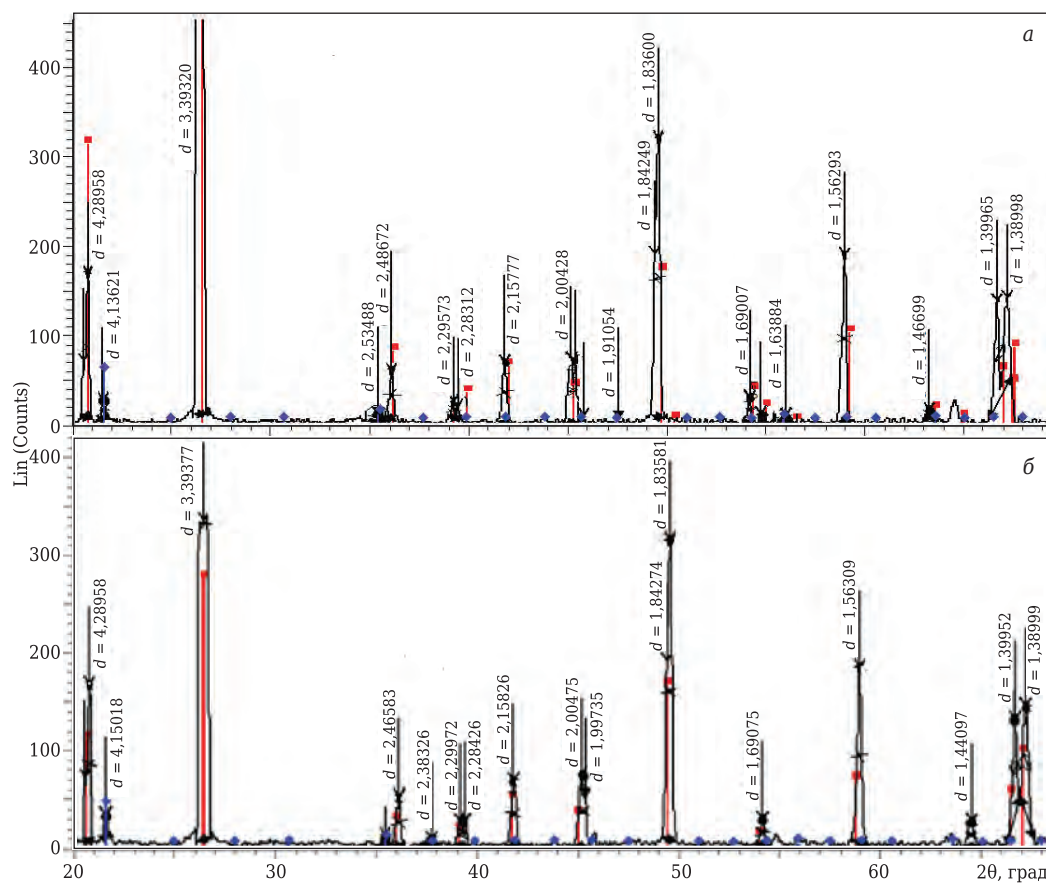


Рис. 4. Дифрактограмма кварцита (второй этап исследования), снятая при 1550 °С, после первого (а) и третьего (б) цикла плавки: ■ — α -кварц; ■ — α -кристобалит; d — межплоскостное расстояние, Å

После проведения третьего цикла плавки параметры этих фаз не меняются, но происходит изменение величины усредненного межплоскостного расстояния на 3 %.

2. В кварците, подвергнутом температурной обработке при 200 °С, после проведения первого цикла плавки присутствуют α-кварц и α-кристобалит. После проведения третьего цикла плавки параметры фаз не меняются, но изменяется величина усредненного межплоскостного расстояния на 12 %.

Библиографический список

1. **Кукарцев, В. В.** Комбинированный метод принятия решений по воспроизводству основных производственных фондов // Проблемы машиностроения и автоматизации / В. В. Кукарцев, О. А. Антамошкин. — М. : ГУ РосНИИ ИТ и АП, 2011. — Вып. 2. — С. 56–60.
2. **Wanl, F. M.** Phase transformations in silica as examined by continuous X-ray diffraction / F. M. Wanl, R. E. Gnru, A No R. B. Gn'll // University of Illinois. Urbana, Illinois. The American mineralogist. — 1961. — Vol. 46, January – February. — P. 206.
3. **Tgoupson, A. B.** Heat capacities and inversions in tridymite, cristobalite, and tridymite-cristobalite mixedphases / A. B. Tgoupson, M. Wennemer // American Mineralogist. — 1979. — Vol. 64. — P. 1013–1026.
4. **Кащеев, И. Д.** Химическая технология огнеупоров / И. Д. Кащеев, К. К. Стрелов, П. С. Мамыкин. — М. : Интернет Инжиниринг, 2007. — 752 с.
5. **Белянкин, Д. С.** Петрография технического камня / Д. С. Белянкин, В. В. Иванов, В. В. Лапин. — М. : Изд. АН СССР, 1952. — 583 с.
6. **Balandis, A.** Silica crown refractory corrosion in glass melting furnaces / A. Balandis, D. Nizeviciene // Science of Sintering. — 2011. — Vol. 43. — P. 295–303.
7. **Платонов, Б. П.** Индукционные печи для плавки чугуна / Б. П. Платонов, А. Д. Акименко, С. М. Богущкая [и др.]. — М. : Машиностроение, 1976. — 176 с.
8. **Кукарцев, В. А.** Термический анализ кварцита, используемого для футеровки индукционной тигельной печи промышленной частоты / В. А. Кукарцев, А. И. Трунова, А. В. Кукарцев // Новые огнеупоры. — 2014. — № 5. — С. 33–35.
9. **Kukartsev, V. A.** Thermal analysis of quartzite used to line a crucible-equipped industrial-frequency induction furnace / V. A. Kukartsev, A. I. Trunova, A. V. Kukartsev // Refractories and Industrial Ceramics. — 2014. — Vol. 55, № 3. — P. 220–222.

3. Так как увеличение межплоскостных расстояний в структуре кварцита приводит к росту его объема, то футеровка на его основе будет более устойчива к температурным расширениям и сужениям при воздействии технологических температур циклов плавки.

Таким образом, футеровка на основе кварцита, состоящего из α-кварца и α-кристобалита, будет обладать более высокой стойкостью при рабочих температурах плавки выше 1550 °С.

9. **Бетехтин, А. Г.** Курс минералогии ; учебник / А. Г. Бетехтин. — М. : Изд-во КДУ, 2007. — 721 с.
10. **Шумихин, В. С.** Синтетический чугун / В. С. Шумихин, П. П. Лузан, М. В. Жельнис. — Киев : Наукова думка, 1971. — 160 с.
11. **Edalati, K.** Influence of SiC and FeSi addition on the characteristics of gray cast iron melts poured at different temperatures / K. Edalati, F. Akhlaghi, M. Nili-Ahmadabadi // J. Mater. Proc. Technol. — 2005. — Vol. 160. — P. 183–187.
12. **Zuno-Silva, J.** Estudio a nivel laboratorio de la Degradación atípica en un refractario tipo SiO₂ utilizado en hornos de inducción Laboratory scale study of uncommon degradation SiO₂ refractories used on induction furnaces / J. Zuno-Silva, A. Bedolla-Jacuinde, J. M. Martínez-Vázquez [et al.] // Revista Electronica Nova Scientia. — 2013. — Vol. 6, № 11. — P. 113–134.
13. **Кукарцев, В. А.** Повышение ресурса индукционной тигельной печи промышленной частоты при температуре выше 1550 °С / В. А. Кукарцев // Технология машиностроения. — 2014. — № 1. — С. 5, 6.
14. **Кукарцев, В. А.** Исследование рентгеновскими методами влияния температуры на межплоскостные расстояния кристаллической решетки первоуральского кварцита, используемого для футеровки индукционных печей / В. А. Кукарцев, А. К. Абкарян // Новые огнеупоры. — 2013. — № 10. — С. 44–46.
15. **Kukartsev, V. A.** Study by X-ray methods of the effect of temperature on crystal lattice interplanar distances of pervoural'sk quartzite used for induction furnace lining / V. A. Kukartsev, A. K. Abkaryan // Refractories and Industrial Ceramics. — 2014. — Vol. 54, № 5. — P. 413–415. ■

Получено 30.07.18
© В. А. Кукарцев, В. В. Кукарцев,
А. В. Кукарцев, 2018 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

ICACC19 — 43-я Международная конференция и выставка высокотехнологичной керамики и композитов

27 января — 1 февраля 2019 г. | Дейтона-Бич, США

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

К. т. н. **В. Б. Кульметьева** (✉), д. т. н. **С. Е. Порозова**,
К. т. н. **В. Г. Гилев**, **Д. С. Вохмянин**

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

УДК 546.834-31'65.017:620.181

СТАБИЛИЗАЦИЯ ZrO_2 КОНЦЕНТРАТОМ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ (La, Nd, Pr, Ce)

Методами дифференциального термического анализа, спектроскопии комбинационного рассеяния света и рентгеновской дифракции исследовано влияние температуры отжига и спекания на фазовые превращения ZrO_2 в зависимости от содержания концентрата РЗЭ. Показано, что введение концентрата РЗЭ в количестве более 15 мас. % стабилизирует тетрагональную фазу ZrO_2 только при температурах ниже 1200 °С. Дальнейшее повышение температуры приводит к дестабилизации тетрагональной фазы с образованием моноклинной и кубической фаз типа изоструктурных соединений $Ln_2Zr_2O_7$ ($n = La, Nd, \dots$) со структурой пироксена.

Ключевые слова: диоксид циркония, концентрат редкоземельных элементов (РЗЭ), КР-спектры, цирконат лантана.

ВВЕДЕНИЕ

Керамика из ZrO_2 обладает уникальным сочетанием свойств: высокими прочностью, трещино- и износостойкостью, термостойкостью, химической устойчивостью и стабильностью к излучениям, в том числе к нейтронному потоку, ионной проводимостью, биологической совместимостью и т. д., что определяет ее широкое применение в различных отраслях промышленности. Свойства материалов на основе ZrO_2 во многом определяются оксидами, используемыми в качестве стабилизаторов высокотемпературных модификаций ZrO_2 . Обычно это оксиды двух- или трехвалентных металлов, такие как MgO , CaO , Y_2O_3 , или оксиды лантаноидов, образующие с ZrO_2 твердый раствор замещения [1–5].

В настоящее время распространена стабилизация ZrO_2 комбинацией оксидов-стабилизаторов, что является важным для различных применений. Считается, что сочетание высоких значений прочности и трещиностойкости может быть достигнуто в системе ZrO_2 – Y_2O_3 – CeO_2 [6]. Как показано в работе [7], для улучшения механических характеристик материалов состава ZrO_2 + 12 мол. % CeO_2 наиболее эффективно применение элементов с высоким значением ионного радиуса. Увеличение ионной проводимости в низкотемпературной области твердых электролитов на основе ZrO_2 , содержащих 8–11 мол. % Sc_2O_3 , осу-

ществляется введением в небольшом количестве третьего оксидного компонента в виде оксидов железа, хрома, титана, РЗЭ [8].

Широко используется для теплозащитных покрытий лопаток ГТД ZrO_2 , стабилизированный 7–8 мас. % Y_2O_3 , поскольку он обладает низкой теплопроводностью и относительно высоким ТКЛР [9]. Добавка оксидов редкоземельных элементов (РЗЭ — La_2O_3 , Nd_2O_3 , Gd_2O_3 , Yb_2O_3 и Sc_2O_3) приводит к снижению теплопроводности и улучшению фазовой стабильности при высоких температурах (>1200 °С). Перспективным материалом для теплозащитных покрытий считается также керамика на основе цирконатов РЗЭ со структурой пироксена ($La_2Zr_2O_7$, $Gd_2Zr_2O_7$, $Nd_2Zr_2O_7$) в связи с ее высокой температурой плавления, низкой теплопроводностью, повышенной фазовой стабильностью и хорошим сопротивлением к спеканию при рабочих температурах до 1300–1400 °С [10–12].

Цель настоящей работы — изучение влияния концентрата РЗЭ на стабилизацию высокотемпературных фаз ZrO_2 и свойства керамических материалов на его основе.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Порошок стабилизированного ZrO_2 синтезировали методом обратного соосаждения из свежеприготовленного 0,5 М водного раствора соли $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ квалификации ч. В качестве стабилизирующей добавки использовали концентрат РЗЭ в виде карбонатов производства Соликамского магниевых завода (Пермский край). Содержание оксидов в концентрате РЗЭ, мас. %: La_2O_3 53,8, Nd_2O_3 26,2, Pr_6O_{11} 9,8,



В. Б. Кульметьева
E-mail: keramik@pm.pstu.ac.ru

CeO₂ 4,1, Sm₂O₃ 1,6, CaO 0,19, SrO 0,05, Fe₂O₃ 0,029, SiO₂ 0,03; суммарное количество РЗЭ 33,0 %. Содержание концентрата варьировали от 5 до 20 мас. %, учитывая разложение карбонатов.

Концентрат РЗЭ растворяли в концентрированной HNO₃ при нагреве. Соосаждение проводили при поддержании pH реакционной среды, равным 9. В качестве осадителя применяли 25 %-ный водный раствор аммиака. Полученный гелеобразный осадок отмывали от ионов Cl⁻ и NH₄⁺ дистиллированной водой, используя вакуумную фильтрацию. Высушенный на воздухе при 50 °С осадок растирали и термообработывали в интервале от 400 до 1200 °С в муфельной печи с изотермической выдержкой 60 мин в атмосфере воздуха.

Удельную поверхность порошков определяли методом низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ) на приборе Sorbi 4.1. Дифференциальный термический анализ (ДТА) для исследования термических процессов, протекающих в соосажденных порошках при нагревании, проводили на дериватографе Q-1500D системы Paulic – Paulic – Erdey до 1000 °С со скоростью нагрева 5 °С/мин. Фазовый состав образцов изучали методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) света; КР-спектры получали на многофункциональном спектрометре комбинационного рассеяния света SENTERRA (Bruker, Германия) при длине волны излучающего лазера 532 нм. Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 (Япония) с использованием Cu K_α-излучения. Дифрактограммы обрабатывали с применением пакета программ для сбора и обработки данных Shimadzu XRD-6000/7000 V5.21. Расшифровку дифрактограмм проводили на основе лицензионной базы данных ICDD (International Centre for Diffraction Data) PDF-2.

Образцы прессовали на гидравлическом прессе методом холодного одноосного прессования под

давлением 200 МПа. В качестве временной технологической связки использовали 4 %-ный водный раствор поливинилового спирта марки ПВС 7/2 по ГОСТ 10779 в количестве 10 % от массы порошка. Образцы спекали в интервале 1350–1500 °С с выдержкой 2 ч на воздухе. Перед прессованием порошки после сушки и отжига измельчали в мельнице планетарного типа «Санд» в течение 1 ч при частоте вращения 160 об/мин в среде этилового спирта. Соотношение масс порошка, мелющих тел и этилового спирта составляло 1:2:1.

Кажущуюся плотность прессовок определяли по измерениям массы и геометрических размеров спеченных образцов гидростатическим методом. Пористость, %, вычисляли по формуле

$$P = \left(1 - \frac{\rho_{\text{экс}}}{\rho_{\text{теор}}}\right) \cdot 100,$$

где $\rho_{\text{экс}}$ — плотность образца, г/см³; $\rho_{\text{теор}}$ — теоретическая плотность, рассчитанная по плотности и содержанию ZrO₂ и РЗЭ.

Микроструктуру спеченных образцов исследовали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в полуконтактном режиме на микроскопе Solver Next (НТ-МДТ, Россия) на предварительно протравленных шлифах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследования термических процессов, протекающих в синтезированных порошках, показали, что независимо от содержания концентрата РЗЭ для порошков характерно присутствие на кривой ДТА в низкотемпературной области широкого эндотермического эффекта, связанного с удалением адсорбированной и структурно-связанной воды. При этом происходит значительное сокращение количества массы (рис. 1), так как особенностью получения порошков ZrO₂ методом

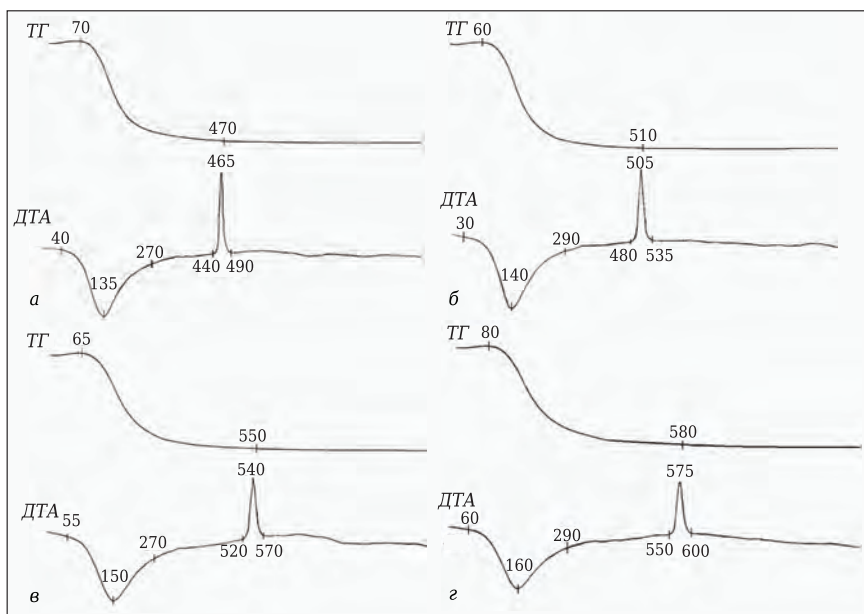


Рис. 1. Кривые ДТА ZrO₂, стабилизированного концентратом РЗЭ, мас. %: а — 5; б — 10; в — 15; г — 20

осаждения из водных растворов солей является образование сильно гидратированных гелеобразных осадков гидроксида циркония $Zr(OH)_4 \cdot nH_2O$. При дальнейшем нагреве наблюдается узкий интенсивный экзотермический эффект, соответствующий кристаллизации ZrO_2 из гидроксида $ZrO(OH)_2$. Общая потеря массы от 26 до 30 %. Установлено, что увеличение содержания концентрата РЗЭ приводит к смещению температурных максимумов эффектов в область высоких температур от 135 до 150 °C для эндотермического эффекта и от 465 до 575 °C для экзотермического.

Изучено влияние температуры отжига на удельную поверхность порошка с различным содержанием концентрата РЗЭ (рис. 2). После синтеза удельная поверхность порошков составляла от 128 до 162 м²/г в зависимости от содержания концентрата, что соответствует расчетному среднему размеру частиц 6–8 нм. Для всех порошков характерно значительное снижение удельной поверхности после отжига при 400 °C. Повышение температуры отжига до 600 °C приводит к дальнейшему снижению удельной поверхности порошков, особенно с 15 и 20 % РЗЭ.

Далее изучали влияние термообработки в интервале 400–1200 °C на фазовый состав порошка ZrO_2 в зависимости от содержания концентрата РЗЭ. КР-спектры полиморфных модификаций ZrO_2 имеют определенный набор линий. Так, для тетрагонального ZrO_2 , стабилизированного Y_2O_3 , характерно присутствие шести линий: 149 см⁻¹ (E_g), 269 см⁻¹ (E_g), 319 см⁻¹ (B_{1g}), 461 см⁻¹ (E_g), 602 см⁻¹ (A_{1g}) и 648 см⁻¹ (B_{1g}). Моноклинной фазе соответствуют пики: 179 см⁻¹ (A_g), 190 см⁻¹ (A_g), 222 см⁻¹ (B_g), 305 см⁻¹ (A_g), 334 см⁻¹ (B_g), 348 см⁻¹ (A_g), 381 см⁻¹ (B_g), 476 см⁻¹ (A_g), 500 см⁻¹ (B_g), 534 см⁻¹ (B_g), 556 см⁻¹ (A_g), 615 см⁻¹ (B_g) и 637 см⁻¹ (A_g) [13, 14].

После отжига при 400 °C в образцах с 5 и 10 % концентрата РЗЭ формируется тетрагональный ZrO_2 , но кристаллическая решетка еще не до конца сформирована из-за отсутствия линии 602 см⁻¹. Образцы с большим содержанием концентрата являются полностью аморфными; на КР-спектрах невозможно провести идентификацию фаз (рис. 3, а). После отжига при 600 °C все образцы независимо от содержания РЗЭ состоят из ZrO_2 тетрагональной модификации. Дальнейшее повышение температуры отжига до 800 °C не изменяет фазовый состав образцов. Отмечено только, что линии КР-спектров становятся более узкими и находятся в положении, соответствующем тетрагональному ZrO_2 .

После отжига при 1000 °C у порошка с 5 % РЗЭ зафиксировано появление моноклинной фазы (линии 178 и 189 см⁻¹) и интенсивного широкого пика на линии 265 см⁻¹ (рис. 3, б). Разложение этого пика методом Левенберга – Марквардта (см. рис. 3, б, слева сверху) позволило установить, что он состоит из линий, соответствующих тетрагональной (Т) и моноклинной (М) фазам ZrO_2 ,

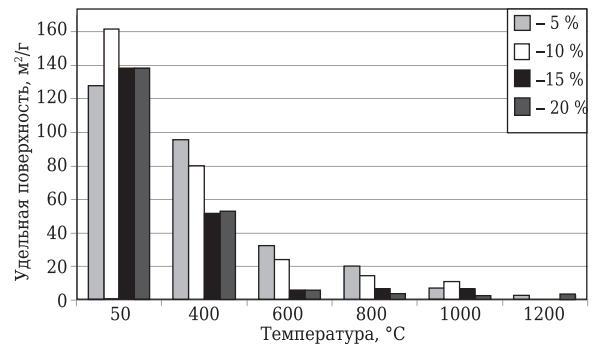


Рис. 2. Зависимость удельной поверхности порошка ZrO_2 , стабилизированного разным количеством концентрата РЗЭ, от температуры отжига

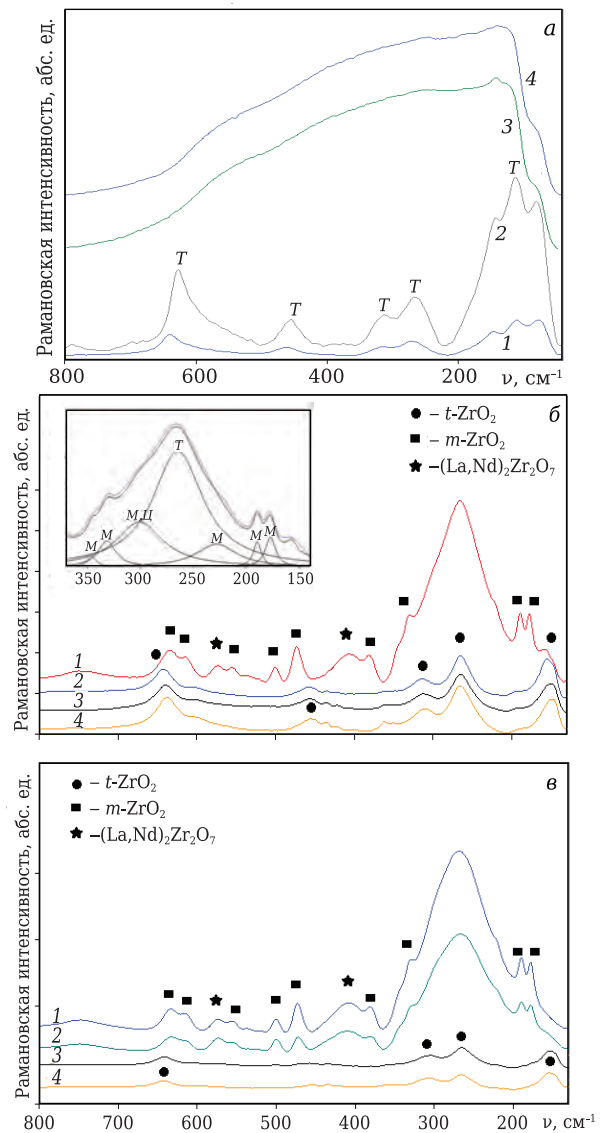


Рис. 3. КР-спектры порошка ZrO_2 , стабилизированного концентратом РЗЭ, после отжига при 400 (а), 1000 (б, слева сверху — разложение линии 265 см⁻¹) и 1200 °C (в): 1 — 5 % РЗЭ; 2 — 10 % РЗЭ; 3 — 15 % РЗЭ; 4 — 20 % РЗЭ

цирконатам (Ц) лантана и неодима со структурой типа пироксена. Для КР-спектров соединений типа $A_2B_2O_7$ со структурой пироксена харак-

терно наличие шести активных мод, основными из которых являются 300 см^{-1} (E_g), 395 см^{-1} (F_{2g}), 492 см^{-1} (A_{1g}), 516 см^{-1} (F_{2g}) [15, 16]. Самую большую интенсивность имеет линия $\sim 300\text{ см}^{-1}$, положение которой практически совпадает с линией 305 см^{-1} моноклинного ZrO_2 средней интенсивности. Это наложение приводит к суммарному увеличению интенсивности линии, превышающей интенсивность таких сильных линий, как 178 и 189 см^{-1} моноклинного ZrO_2 . Повышение температуры отжига до $1200\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к тому, что в порошке с концентрацией РЗЭ $10\text{ }\%$ также появляются моноклинная фаза и пик с набором различных фаз (рис. 3, в). Фазовый состав порошков ZrO_2 с 15 и $20\text{ мас. }\%$ РЗЭ остается полностью тетрагональным.

Согласно диаграммам состояния моноклинный ZrO_2 и соответствующие цирконаты образуются в системе $\text{ZrO}_2\text{--La}_2\text{O}_3$ при концентрации La_2O_3 до $30\text{ мол. }\%$, а в системе $\text{ZrO}_2\text{--Nd}_2\text{O}_3$ до $20\text{ мол. }\%$ Nd_2O_3 [17]. Авторами статьи [18] при изучении стабилизации нанокристаллического ZrO_2 , легированного от 3 до $30\text{ мол. }\%$ La_2O_3 , методами рентгеновской дифракции показано, что после отжига при различных температурах (от 400 до $1000\text{ }^\circ\text{C}$) тетрагональный ZrO_2 формируется либо частично, либо полностью. Повышение температуры отжига до $1200\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к дестабилизации тетрагональной фазы с образованием моноклинной фазы и $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ со структурой пироклора. Сохранение тетрагональной модификации при низких температурах, по мнению авторов [18], может быть связано с наносостоянием исследуемых образцов. Поэтому в дополнение к

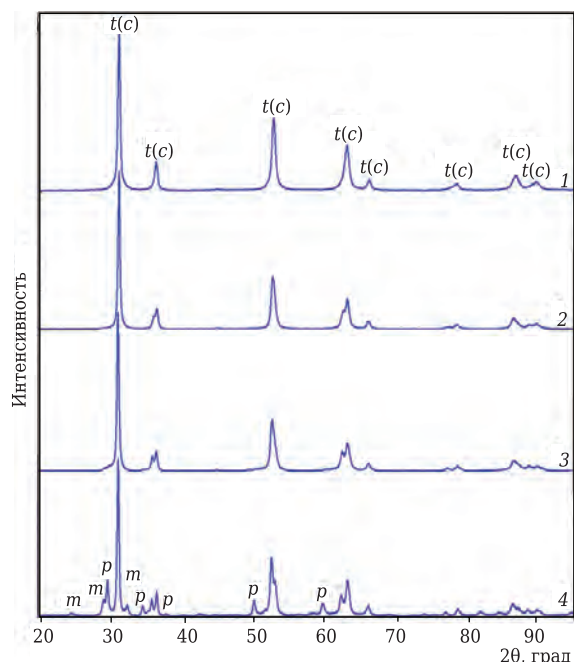


Рис. 4. Дифрактограммы порошка $\text{ZrO}_2 + 15\text{ мас. }\%$ РЗЭ после отжига при 600 (1), 800 (2), 1000 (3) и $1200\text{ }^\circ\text{C}$ (4): *m* — моноклинный ZrO_2 ; *t(c)* — тетрагональный (кубический) ZrO_2 ; *p* — цирконат со структурой пироклора

КР-спектроскопии был проведен рентгеноструктурный анализ образцов с $15\text{ }\%$ РЗЭ (рис. 4).

После отжига при $600\text{ }^\circ\text{C}$ состав порошка $\text{ZrO}_2 + 15\text{ мас. }\%$ РЗЭ представляет собой смесь тетрагональной и кубической фаз. С повышением температуры отжига происходит рост степени тетрагональности, что выражается в появлении на дифрактограмме характерных тетрагональных дуплетов. Отжиг при $1200\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к образованию новых фаз: моноклинного ZrO_2 и цирконатов РЗЭ со структурой пироклора [19], хотя, по данным КР-спектроскопии, порошок полностью состоит из тетрагонального ZrO_2 .

Влияние температуры спекания на уплотнение керамики изучали на образцах, полученных из порошка ZrO_2 , стабилизированного $15\text{ }\%$ РЗЭ. Синтезированный порошок после сушки и отжига при $600\text{ }^\circ\text{C}$ измельчали для разрушения агломератов. Удельная поверхность порошка составила $46\text{ м}^2/\text{г}$. После прессования средняя кажущаяся плотность образцов составляла $(2,77 \pm 0,02)\text{ г}/\text{см}^3$, остаточная пористость $(55,4 \pm 0,4)\text{ }\%$. На рис. 5 показаны зависимости кажущейся плотности, пористости и линейной усадки образцов керамики $\text{ZrO}_2 + 15\text{ мас. }\%$ РЗЭ от температуры спекания. С повышением температуры спекания плотность образцов растет, но при высоких температурах ($1400\text{--}1500\text{ }^\circ\text{C}$) отмечено снижение темпа роста плотности керамики. Минимальная остаточная пористость после спекания при $1500\text{ }^\circ\text{C}$ $10\text{--}11\text{ }\%$. Визуальный осмотр образцов, спеченных при $1500\text{ }^\circ\text{C}$, выявил присутствие на их поверхности трещин.

На рис. 6 показаны КР-спектры образцов керамики на основе ZrO_2 , стабилизированного $15\text{ }\%$ РЗЭ, после спекания. После спекания при $1350\text{ }^\circ\text{C}$ в КР-спектре также появляются линии моноклинного ZrO_2 и широкий пик высокой интенсивности в диапазоне $200\text{--}350\text{ см}^{-1}$, состоящий из линий, соответствующих тетрагональной и моноклинной

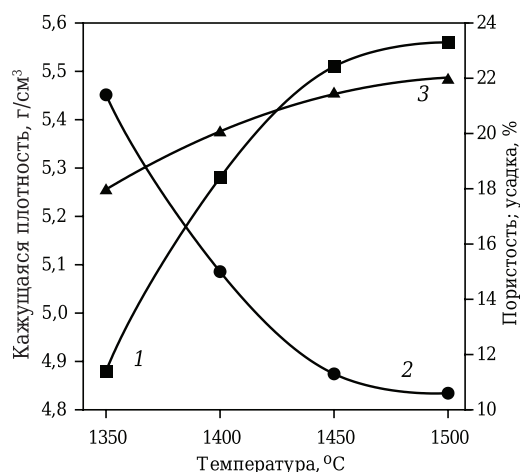


Рис. 5. Зависимости кажущейся плотности (1), пористости (2) и линейной усадки (3) образцов керамики $\text{ZrO}_2 + 15\text{ мас. }\%$ РЗЭ от температуры спекания

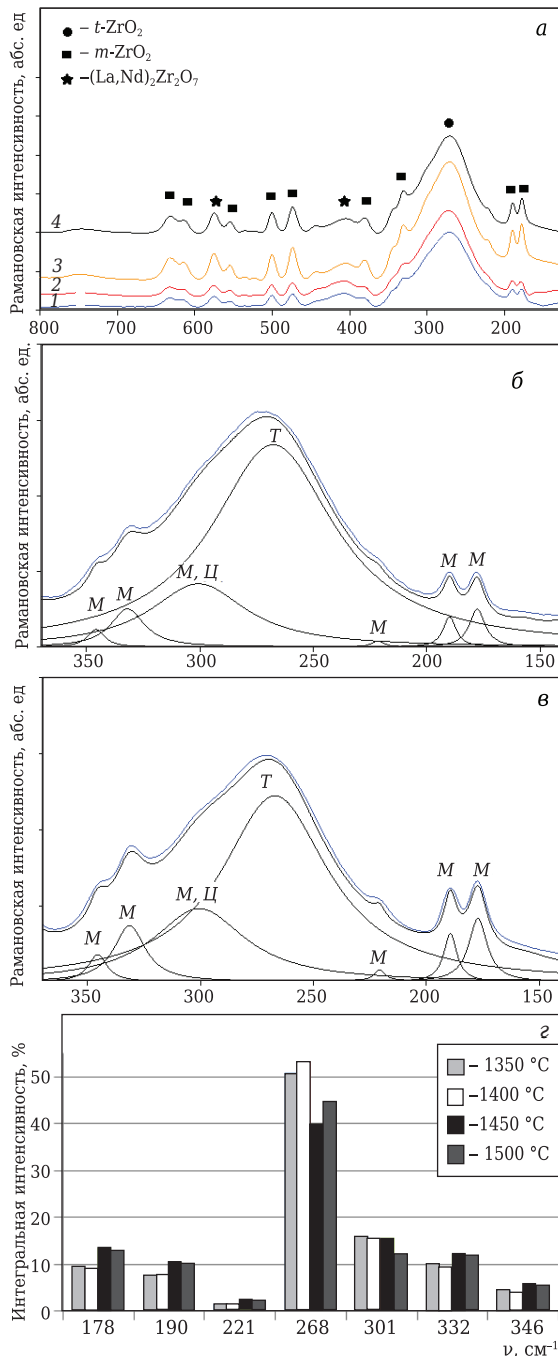


Рис. 6. КР-спектры образцов керамики $\text{ZrO}_2 + 15 \text{ мас. \% РЗЭ}$ после спекания (а) при 1350 (1), 1400 (2), 1450 (3), 1500 °С (4); разложение пика 268 см^{-1} КР-спектра образцов керамики $\text{ZrO}_2 + 15 \text{ мас. \% РЗЭ}$ после спекания при 1350 (б) и 1450 °С (в); соотношение интегральных интенсивностей пика 268 см^{-1} в зависимости от температуры (г)

фазам ZrO_2 , цирконатам лантана и неодима (см. рис. 6, а). С повышением температуры спекания в КР-спектре более отчетливо выделяются линии моноклинной фазы ZrO_2 , что свидетельствует об увеличении ее содержания. Для определения более точного соотношения фаз при всех температурах спекания проведено разложение линии 268 см^{-1} (см. рис. 6, б, в) и определено содержание в интегральной интенсивности каждой линии. После спекания при 1350 и 1400 °С содержание фаз, составляющих данный пик, существенно не изменяется (см. рис. 6, г). Повышение температуры спекания приводит к увеличению содержания линий, относящихся к моноклинной фазе, особенно линии 178 см^{-1} , на 5 % и снижению содержания линии тетрагональной фазы 268 см^{-1} на 10 %.

По данным рентгеноструктурного анализа, керамический материал уже после спекания при 1350 °С состоит из ZrO_2 моноклинной модификации и кубической фазы типа изоструктурных соединений $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($n = \text{La}, \text{Nd}, \dots$), содержание которой составляет 10–11 % (рис. 7); ZrO_2 тетрагональной модификации не обнаружен. Параметры кристаллической структуры спеченных образцов, полученные при обработке дифрактограмм в программе Powder Cell 2.4, приведены в таблице. С повышением температуры спекания отмечены снижение объема элементарной ячейки V обеих фаз и рост размера области когерентного рассеяния (ОКР).

Микроструктурный анализ образцов керамики $\text{ZrO}_2 + 15 \text{ мас. \% РЗЭ}$ показал, что структура материала наследует агломератное строение порошка независимо от температуры спекания (рис. 8). Особенно ярко это прослеживается

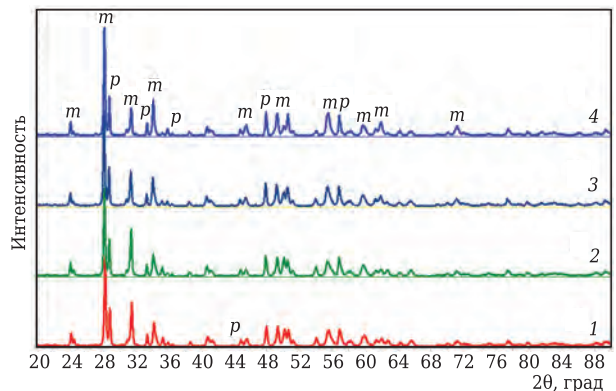


Рис. 7. Дифрактограммы образцов керамики $\text{ZrO}_2 + 15 \text{ мас. \% РЗЭ}$ после спекания при 1350 (1), 1400 (2), 1450 (3), 1500 °С (4); m — моноклинный ZrO_2 ; p — цирконат структурной пироклора

Параметры кристаллической решетки образцов керамики $\text{ZrO}_2 + 15 \text{ мас. \% РЗЭ}$ после спекания

Температура спекания, °С	Моноклинный ZrO_2						Кубическая фаза типа $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$		
	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	β , град	$V, \text{\AA}^3$	ОКР, нм	$a, \text{\AA}$	$V, \text{\AA}^3$	ОКР, нм
1350	5,1613	5,2145	5,3211	99,1268	141,3969	53	10,7534	1243,4760	60
1400	5,1600	5,2133	5,3192	99,1365	141,2744	56	10,7476	1241,4650	61
1450	5,1603	5,2146	5,3214	99,1422	141,3740	57	10,7464	1241,0492	64
1500	5,1558	5,2128	5,3196	99,1434	141,1538	65	10,7401	1238,8678	77

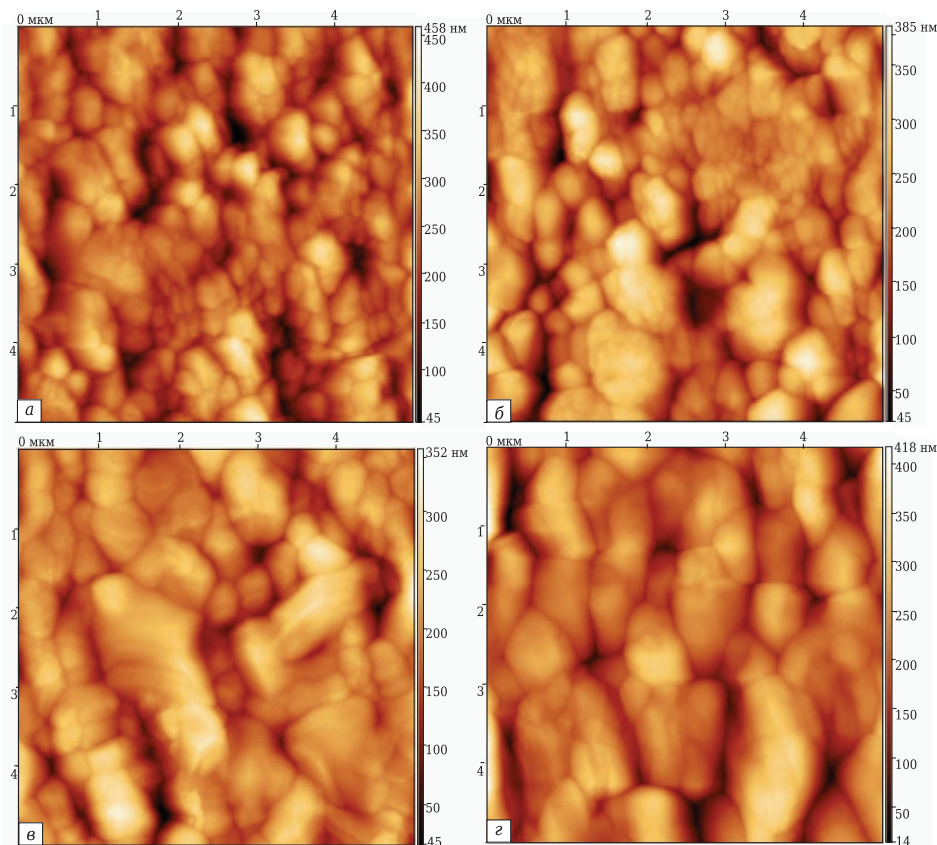


Рис. 8. АСМ-изображение структуры керамики $\text{ZrO}_2 + 15$ мас. % РЗЭ после спекания при 1350 (а), 1400 (б), 1450 (в) и 1500 °С (г). Поле сканирования 5×5 мкм

ся у образцов, спеченных при 1350 и 1400 °С, в структуре которых присутствуют как большие отдельные зерна, так и небольшие, составляющие агломераты с четко выраженной границей. Форма зерен преимущественно полиэдрическая. С повышением температуры спекания наблюдается рост зерен, особенно увеличиваются размеры крупных зерен. Так, после спекания при 1350 °С средний размер зерен керамики составил (180 ± 22) нм, а после 1400 °С (306 ± 26) нм. Дальнейшее повышение температуры спекания приводит к значительному увеличению среднего размера зерен керамики до более 500 нм, чем и обусловлен рост содержания моноклинной фазы ZrO_2 в керамике.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние концентрата РЗЭ на стабилизацию ZrO_2 , полученного методом химического осаждения. Установлено, что увеличение со-

держания концентрата приводит к повышению температуры кристаллизации ZrO_2 . Введение более 15 мас. % концентрата РЗЭ стабилизирует тетрагональную фазу ZrO_2 при температурах отжига ниже 1200 °С. При спекании происходит практически полная дестабилизация тетрагональной фазы с образованием моноклинного ZrO_2 , количество которого повышается с ростом температуры спекания, и кубической фазы типа изоструктурных соединений $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($n = \text{La}, \text{Nd}, \dots$) со структурой пироксена. Проведенное разложение КР-спектров методом Левенберга – Марквардта показало, что фазовый состав включает незначительное количество тетрагональной модификации.

Исследования выполнены при финансовой поддержке министерства образования и науки РФ в рамках реализации базовой части государственного задания 11.8353.2017/8.9.

Библиографический список

1. Шевченко, В. Я. Техническая керамика / В. Я. Шевченко, С. М. Баринов. — М.: Наука, 1993. — 197 с.
2. Шевченко, А. В. Высокотехнологичная керамика на основе диоксида циркония / А. В. Шевченко, А. К. Рубан, Е. В. Дудник // Огнеупоры и техническая керамика. — 2000. — № 9. — С. 2–8.

3. Basu, B. Toughening of yttria-stabilised tetragonal zirconia ceramics / B. Basu // Int. Mater. Rev. — 2005. — Vol. 50, № 4. — P. 239–256. DOI: 10.1179/174328005X41113.
4. Fu, Y.-P. Structure characterization and mechanical properties of $\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$ solid solution system / Y.-P. Fu, Sh.-H. Hu, B.-L. Liu // Ceram. Int. — 2009. — Vol. 35, № 8. — P. 3005–3011. DOI: 10.1016/j.ceramint.2009.04.001.

5. **Hannink, R. H. J.** The Development of zirconia transformation toughened ceramics in Australia / R. H. J. Hannink, R. K. Stringer, M. V. Swain // J. Aust. Ceram. Soc. — 2014. — Vol. 50, № 1. — P. 1–14.
6. **Lin, J.-D.** Correlation of mechanical properties and composition in tetragonal $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ceramic system / J.-D. Lin, J.-G. Duh // Mater. Chem. Phys. — 2002. — Vol. 78, № 1. — P. 246–252. DOI: 10.1016/S0254-0584(02)00328-0.
7. **Галахов, А. В.** Механические свойства керамики $\text{ZrO}_2 + 12\% \text{ CeO}_2$ с добавками CaO , Y_2O_3 , Nb_2O_5 / А. В. Галахов, Г. А. Фомина, А. А. Ильичева, Н. А. Михалина // Огнеупоры. — 1994. — № 2. — С. 7–10.
Galakhov, A. V. Mechanical properties of $\text{ZrO}_2 + 12\% \text{ CeO}_2$ ceramics with additives of CaO , Y_2O_3 , and Nb_2O_5 / A. V. Galakhov, G. A. Fomina, A. A. Il'icheva, N. A. Mikhailina // Refractories. — 1994. — Vol. 35, № 1/2. — P. 46–50.
8. **Караваяев, Ю. Н.** Фазовый состав, электропроводность и стабильность твердых электролитов системы $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ / Ю. Н. Караваяев, А. Д. Неймин, Э. Г. Вовкотруб // Неорганические материалы. — 2004. — Т. 40, № 10. — С. 1224–1229. URL: https://elibrary.ru/download/elibrary_17651254_62680489.PDF.
9. **Каблов, Е. Н.** Теплозащитные покрытия для лопаток турбины высокого давления перспективных ГТД / Е. Н. Каблов, С. А. Мубояджян // Металлы. — 2012. — №1. — С. 5–13.
10. **Сао, Х.** Application of rare earths in thermal barrier coating materials / X. Cao // J. Mater. Sci. Technol. — 2007. — Vol. 23, № 1. — P. 15–34.
11. **Pan, W.** Low thermal conductivity oxides / W. Pan, S. R. Phillpot, C. Wan [et al.] // MRS Bulletin. — 2012. — Vol. 37, № 10. — P. 917–922. DOI: 10.1557/mrs.2012.234.
12. **Чубаров, Д. А.** Новые керамические материалы для теплозащитных покрытий рабочих лопаток ГТД / Д. А. Чубаров, П. В. Матвеев // Авиационные материалы и технологии. — 2013. — № 4 (29). — С. 43–46. URL: http://journal.viam.ru/download/28233349d7c9cdd666a878ba43ec38ba/2013_4_9.pdf.
13. **Tang, X.** Raman scattering and t -phase lattice vibration of 3 % (mole fraction) $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ / X. Tang, X. Zheng // J. Mater. Sci. Technol. — 2004. — Vol. 20, № 5. — P. 485–489. URL: <http://www.jmst.org/CN/abstract/abstract6626.shtml#1>.
14. **Torres, D. I.** Infrared photoluminescence and Raman spectra in the $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ system / D. I. Torres, J. Llopis // Superlattices Microstruct. — 2009. — Vol. 45, № 4/5. — P. 482–488. DOI: 10.1016/j.spmi.2008.11.020.
15. **Guo, L.** Phase structure evolution and thermophysical properties of nonstoichiometry $\text{Nd}_{2-x}\text{Zr}_{2+x}\text{O}_{7+x/2}$ pyrochlore ceramics / L. Guo, Y. Zhang, F. Ye // J. Am. Ceram. Soc. — 2015. — Vol. 98, № 3. — P. 1013–1018. DOI: 10.1111/jace.13374.
16. **Xu, Z.** Effects of Y_2O_3 addition on the phase evolution and thermophysical properties of lanthanum zirconate / Z. Xu, L. He, X. Zhong [et al.] // J. Alloys Compd. — 2009. — Vol. 480, № 2. — P. 220–224. DOI: 10.1016/j.jallcom.2009.02.048.
17. **Торопов, Н. А.** Диаграммы состояния силикатных систем : справочник. Вып. 1. Двойные системы / Н. А. Торопов, В. П. Барзаковский, В. В. Лапин, Н. Н. Курцева. — Л. : Наука, 1969. — 822 с.
18. **Thangadurai, P.** Phase stabilization and structural studies of nanocrystalline $\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ / P. Thangadurai, A. Chandra Bose, S. J. Ramasamy // Mater. Sci. — 2005. — Vol. 40, № 15. — P. 3963–3968. DOI: 10.1007/s10853-005-2831-9.
19. **Бовина, Е. А.** Синтез цирконата лантана ионообменным методом / Е. А. Бовина, Д. В. Тарасова, Ф. Х. Чибирова // Неорганические материалы. — 2015. — Т. 51, № 9. — С. 1003–1007. DOI: 10.7868/S0002337X1509002X. ■

Получено 01.02.18

© В. Б. Кульметьева, С. Е. Порозова,
В. Г. Гилев, Д. С. Вохмянин, 2018 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ






7-я МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ И ВЫСТАВКА ПО АЛЮМИНИЮ

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






aluminium-india.com

Д. т. н. **А. З. Исагулов**, к. т. н. **В. Ю. Куликов** (✉), к. т. н. **С. С. Квон**,
доктор PhD **А. М. Достоева**, доктор PhD **Е. П. Щербакова**

*Карагандинский государственный технический университет (КарГТУ),
г. Караганда, Республика Казахстан*

УДК 666.76.017:620.186

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ОГНЕУПОРНЫХ ИЗДЕЛИЙ НА ИХ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

Рассмотрено влияние структуры огнеупорных изделий на такие эксплуатационные свойства, как шлакоустойчивость и термостойкость. В качестве образцов использовали обычный шамотный огнеупор (эталон) и шамотный огнеупор, изготовленный по новой технологии с применением нестационарного давления прессования. Показано, что пористость, шлакоустойчивость и термостойкость изделий, изготовленных с использованием нестационарного давления, выше, чем у эталона.

Ключевые слова: шамотный огнеупор, футеровка плавильной печи, нестационарное давление прессования, пористая структура, шлакоустойчивость, термостойкость.

ВВЕДЕНИЕ

Эксплуатационные свойства огнеупоров, используемых в качестве футеровки, во многом определяют не только производительность металлургических агрегатов, но и качество готовой продукции. Одними из основных эксплуатационных свойств огнеупоров для футеровки плавильных печей являются шлакоустойчивость и термостойкость, которые зависят как от химического состава расплава (шлака), так и от структуры и состава самого огнеупора [1]. Очевидно, что плотная структура огнеупора с точки зрения этих свойств будет препятствовать проникновению расплава вглубь футеровки и тем самым снижать риск ее разрушения. С другой стороны, совершенно беспористое изделие имеет значительную массу, что также нежелательно. Следовательно, идеальная структура огнеупора для обеспечения оптимальных эксплуатационных свойств — пористая закрытого типа, что, с одной стороны, обеспечивает минимальную массу огнеупорного изделия, а с другой — препятствует проникновению расплава и разрушению огнеупора.

Ранее проведенные исследования режимов прессования и спекания огнеупоров позволили определить условия [2], которые обеспечивают получение структуры огнеупора, достаточно близкой к идеальной. Предлагается использовать переменное давление прессования, позволяющее формировать достаточно однородную

структуру, которая при правильно подобранном режиме спекания создает пористость закрытого типа. Определены параметры технологии изготовления шамотных огнеупоров с оптимальной пористостью и высокой термостойкостью. Состав огнеупорной массы, %: шамот фракции 2,5–3,0 мм 55, фракции 0,1–0,3 мм 5,5, глинистая суспензия 39,5. Влажность массы 3–4 %. Прессование следует проводить в течение 12 с, базовым (начальным) является давление 22 МПа, которое через 7–8 с повышают до 27 МПа. Спекание проводят при температуре 1250–1270 °С в течение 12 ч. Пористую структуру образцов исследовали методом ртутной порометрии на порозиметре системы Pascal Pore Master 60. Результаты исследований показаны на рис. 1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сравнение пористой структуры эталона и образца, полученного по предложенным режимам прессования и спекания, говорит в пользу последнего. Как видно из рис. 1, характер распределения пор по размерам меняется в зависимости от характера прилагаемой нагрузки. При переменной нагрузке кривая распределения пор по размерам сдвигается в сторону меньших пор. Исследования показали, что наибольший объем пор при приложении переменной нагрузки находится в пределах 0,1–0,3 мкм, в то время как для эталона эта величина составляет 0,7–1,0 мкм. Очевидно, что уменьшение среднего размера пор и перераспределение объема пор в сторону мелких пор являются благоприятными факторами, способствующими снижению проникновения шлака в поры и тем самым повышению шлакоустойчивости огнеупора.



В. Ю. Куликов
E-mail: mlpikm@mail.ru

Из опытных образцов и эталона были изготовлены пробы для определения шлакоустойчивости. Для этого в образцах просверливали цилиндрические отверстия диаметром 15 и глубиной 35 мм. В отверстие засыпали шлак, образующийся после выплавки стали марки 35ХМФЛ в дуговой сталеплавильной печи. Далее полученные пробы устанавливали в печь Nabertherm LHT и выдерживали при 1550 °С (шлак находился в расплавленном состоянии) в течение 4 ч. После полного охлаждения пробы разрезали по сечению (010) и изучали глубину проникновения шлака при 50-кратном увеличении. Проникновение шлака определяли в пяти точках (табл. 1). Точки для определения глубины проникновения располагались радиально вокруг центральной точки. Как видно из табл. 1, глубина проникновения шлака в эталоне выше и составляет в среднем 3,91 мм, в опытном образце 2,19 мм. Таким образом, данный показатель улучшается почти на 40 %.

Принципиальным различием между эталоном и опытным образцом является также характер изменения шлакоустойчивости в зависимости от зоны отбора пробы. Для эталона разница между глубиной проникновения в центре и на периферии составляет около 9 %, для опытного образца — всего лишь 4 % (рис. 2). Образец испытаний показан на рис. 3. Такая разница в глубине проникновения объясняется неравномерностью структуры огнеупора. Для эталона (получен при постоянном давлении прессования) характерно неравномерное распределение плотности и пор по объему, в то время как в опытном образце разница в плотности и пористости в центре и на периферии нивелируется за счет использования нестационарного давления. Такая же тенденция наблюдалась при использовании в качестве проникающего расплава шлака, образовавшегося при плавке серого чугуна марки СЧ25. Для эталона среднее значение глубины проникновения шлака в образец составило 1,14 мм, для опытного образца 0,95 мм. Причем для эталона разница в глубине проникновения между центром и периферией составляла около 8 %, для опытного образца 3 %.

Проведенные исследования на шлакоустойчивость и пористость показали, что эталон, изготовленный при постоянном давлении прессования, содержит на поверхности значительно более крупные поры, чем опытный образец, что обеспечивает более легкое и глубокое проникновение шлака. Следовательно, использование вариативной нагрузки при прессовании способ-

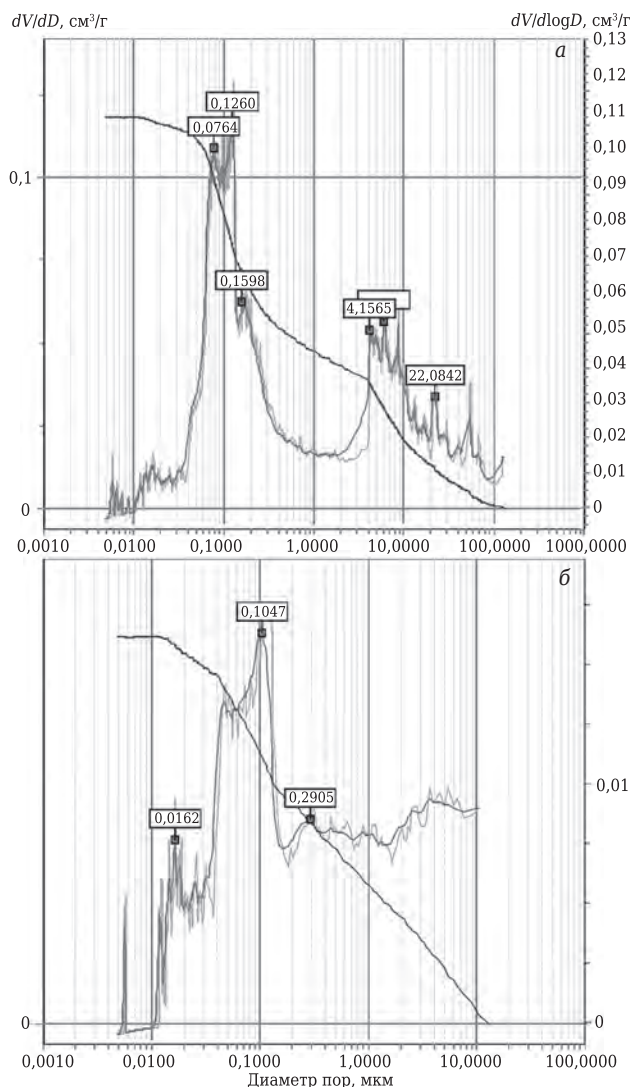


Рис. 1. Распределение пор по размерам в шамотном огнеупоре, полученном при обычном режиме (а) и переменной нагрузке (б)

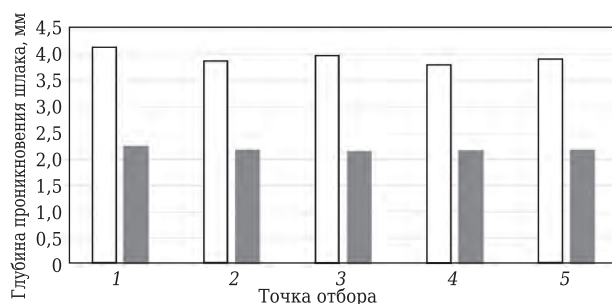


Рис. 2. Диаграмма изменения шлакоустойчивости в зависимости от зоны отбора пробы в пяти точках (1–5, см. табл. 1): □ — эталон; ■ — опытный образец

Таблица 1. Определение глубины проникновения шлака, мм

Образец	Точка 1 (центр)	Точка 2 (10 см от центра)	Точка 3 (10 см от центра)	Точка 4 (10 см от центра)	Точка 5 (10 см от центра)	Среднеарифметическое
Эталон	4,14	3,87	3,98	3,81	3,76	3,91
Опытный	2,26	2,19	2,16	2,17	2,17	2,19

ствуется снижению размера и количества открытых пор, что, в свою очередь, приводит к повышению шлакоустойчивости огнеупора.

Как известно [3, 4], на термостойкость футеровки влияет не только качество самой футеровки, но и природа расплава. В этой связи исследовали влияние состава расплава на тер-

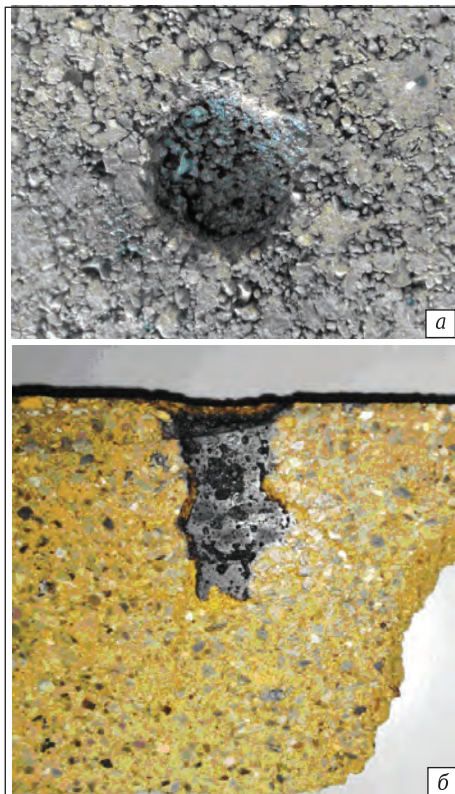


Рис. 3. Образец после испытаний на шлакоустойчивость: а — поверхность образца; б — проникновение шлака в образец



Рис. 4. Опытный образец после нескольких погружений в расплав для определения термостойкости

мостойкость огнеупоров, изготовленных с использованием нестационарного давления. Для этого образцы огнеупоров погружали в расплав различного состава (табл. 2). Образцы для испытаний в виде цилиндров высотой 80 и диаметром 30 мм (рис. 4) формовали в специальных гильзах с использованием нестационарного давления в соответствии с вышеуказанным режимом, а затем спекали при 1250 °С. Термостойкость образцов определяли количеством погружений в расплав чугуна СЧ25, углеродистой или легированной стали 35ХМФЛ при 1450 °С при сохранении целостности образца. Длительность пребывания в расплаве составляла 15 мин, после чего образец извлекали. После охлаждения до комнатной температуры образец вновь погружали в расплав; разрушение образца означало предел его термостойкости. Ниже приведены данные по термостойкости опытного образца в зависимости от природы расплава:

Марка расплава..	СЧ25	Сталь 40 или углеродистая	35ХМФЛ
Число погружений.....	26	21	18

Как видно, наименьшей термостойкостью обладает образец, погруженный в расплав легированной стали. Следует отметить, что при температуре эксперимента исследуемые расплавы обладают разной жидкотекучестью. Очевидно, что жидкотекучесть сильно влияет на термостойкость огнеупора, так как высокая жидкотекучесть способствует проникновению расплава в поры футеровки. Поэтому, вероятно, когда говорят о влиянии состава расплава на термостойкость футеровки, имеют в виду его жидкотекучесть.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение нестационарного давления при прессовании и предлагаемого режима спекания в процессе изготовления огнеупорного изделия для футеровки плавильных печей позволяет получить равномерную пористую структуру закрытого типа и однородную плотность изделия, что повышает его шлакоустойчивость.

На данном этапе исследований можно утверждать, что при одинаковой температуре расплав легированной стали оказывает менее отрицательное воздействие на термостойкость огнеупора, чем чугун или углеродистая сталь. Вопрос, какой именно из факторов — состав

Таблица 2. Химический состав расплавов, применяемых для оценки термостойкости огнеупоров, %

Расплав	C	Si	Mn	S	P	Fe	Ni	Cr	Cu	Mo	V
Чугуна СЧ25	3,2–3,4	1,4–2,2	0,7–1,0	0,15	0,2	Ост.	–	–	–	–	–
Сталь:											
40	0,36–0,44	0,17–0,37	0,5–0,8	0,035	0,035	»	0,2	0,8–1,1	0,3	–	–
35ХМФЛ	0,3–0,4	0,2–0,4	0,4–0,9	0,04	0,03	»	0,3	0,8–1,1	0,2	0,08–0,12	0,06–0,12

или жидкотекучесть имеет большее влияние на термостойкость огнеупора, является предметом дальнейших исследований.

Библиографический список

1. **Каппель, Ю.** Черная металлургия: связь между огнеупорами, шлаком и сталью / Ю. Каппель // Новые огнеупоры. — 2008. — № 11. — С. 66–77.
2. **Исагулов, А. З.** Влияние технологических параметров на изготовление шамотных кирпичей с оптимальной пористостью / А. З. Исагулов, В. Ю. Куликов, Св. С. Квон [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2018. — № 1/2. — С. 31–35.

3. **Соков, В. Н.** Шамотные теплоизоляционные материалы с повышенной термостойкостью / В. Н. Соков, В. В. Соков, А. Э. Бегларов // Приволжский научный журнал. — 2011. — № 2. — С. 38–42.

4. **Гладких, И. В.** Огнеупорные шамотные изделия на основе техногенного сырья для футеровки тепловых агрегатов литейно-металлургического производства / И. В. Гладких // Изв. вузов. Черная металлургия. — 2017. — Т. 60, № 11. — С. 857–861. ■

Получено 01.06.18

© А. З. Исагулов, В. Ю. Куликов, С. С. Квон, А. М. Достоева, Е. П. Щербакова, 2018 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



HT-CMC/10th
22–26 сентября 2019 г. Бордо, Франция
10th International Conference on High Temperature Ceramic Matrix Composites
ht-cmc10.org

**10-я МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
ПО ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫМ КЕРАМИЧЕСКИМ
МАТРИЧНЫМ КОМПОЗИТАМ (НТСМС)**

ТЕМАТИКА:

- Расчетное моделирование, моделирование и проектирование новых материалов и процессов
- Волокна и преформы
- Интерфейсы и межфазные связи
- Инновационный дизайн, передовые технологии обработки и производства НТСМС
- Перспективные технологии производства НТСМС: трехмерная печать, лазерное спекание и др.
- Материалы для экстремальных условий:
 - сверхвысокотемпературная керамика (УНТС)
 - нанонаполненные тернарные карбиды и нитриды (МАХ-фазы)
- Термические и экологические барьерные покрытия
- Полимерная керамика и композиты (включая армированные пены)
- Углерод / углеродные композиты
- Термомеханическое поведение и производительность НТСМС
- Неразрушающий контроль и мониторинг качества керамических композитов
- Применение НТСМС
- Передовые материалы для устойчивой энергетики (включая ядерное деление и слияние, промышленные газовые турбины)





УДК 666.762.81:539.218]:661.872.225

ВЛИЯНИЕ НАНОДИСПЕРСНЫХ ЖЕЛЕЗООКИСНЫХ ДОБАВОК НА ФОРМИРОВАНИЕ ПЛОТНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ ОГНЕУПОРОВ

Установлено, что добавка нанодисперсного железooksисного пигмента в количестве 0,25–0,50 % обеспечивает направленное регулирование хемосорбционного взаимодействия связующего и наполнителя при смешивании, способствующее повышению плотности углеродных огнеупоров. Показано, что при введении в углеродную композицию нанодобавки необходима корректировка массы по связующему в сторону уменьшения его содержания. Принцип подбора оптимального содержания связующего в результате пластифицирующего действия нанодисперсного железooksисного пигмента по максимальному крутящему моменту на валу смесителя соответствует высокому уровню затрачиваемой механической энергии и, соответственно, интенсификации процесса смешивания, а также обеспечивает повышение спекаемости массы при обжиге.

Ключевые слова: углеродные огнеупоры, нанодисперсные железooksисные добавки, вязкопластические свойства, пекококсовые массы, хемосорбционное взаимодействие.

Современные тенденции в развитии рынка огнеупоров характеризуются увеличением доли углеродных огнеупоров, содержащих до 95–98 % углерода, что обусловлено комплексом уникальных свойств этого материала [1]. Современные огнеупорные композиты включают компоненты, различающиеся как по химическому составу, так и по свойствам. Инновационные сырьевые материалы на основе углеродных материалов, связующих веществ, различных нанодобавок обеспечивают снижение пористости огнеупоров [2–4]. В определенной мере это относится и к нанодобавкам в пропиточный каменноугольный пек, являющийся одним из основных компонентов углеродной технологии [5]. Нанопорошки имеют широкие перспективы при создании композиционных материалов с уникальными характеристиками. Вследствие особого взаимодействия со средой даже небольшие добавки различных наночастиц могут значительно улучшить механические свойства изделий, в том числе повысить плотность [6–9].

В свое время определенное внимание было уделено разработке научных основ регулирования свойств углеродных материалов с использованием добавок — катализаторов графитации, в том числе железooksисных. Было установлено, что железooksисные добавки к массе в количестве 1 % обеспечивают снижение удельного электросопротивления (УЭС) графита. При этом оптимальная дисперсность добавки составляет 0,05–0,16 мкм [10]. Вместе с тем для

углеродных огнеупоров, не являющихся проводниками электрического тока, актуальной является их плотность, а показатель УЭС не относится к числу определяющих их эксплуатационную стойкость.

Для углеродных пекококсовых композиций зависимость основных физико-механических свойств углеродных изделий от содержания связующего носит выраженный экстремальный характер. На рис. 1 схематично представлена зависимость плотности и прочности изделий от содержания связующего [11]. При недостатке связующего (сухая масса) характерно появление непромесов, что ухудшает качество продукции, при избытке связующего (жирная масса) наблюдаются деформации при прессовании, т. е. оптимальное содержание связующего играет важную роль.

Одним из основных способов повышения плотности углеродных материалов является пропитка пеком, которая представляет собой самостоятельный затратный и энергоемкий технологический цикл в общей схеме производства, в том числе углеродных огнеупоров. Цель настоящей работы — исследование влияния нанодисперсных железooksисных добавок на формирование плотности углеродных огнеупоров на стадии их производства. В качестве исходных материалов были взяты

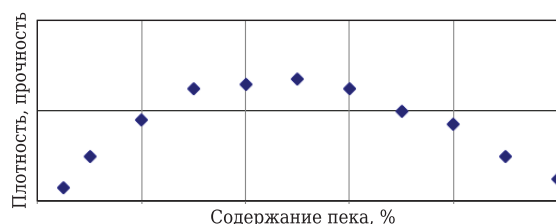


Рис. 1. Зависимость плотности и прочности углеродных изделий от содержания пека (схематично)

✉
Г. Д. Апалькова
E-mail: apalkova@yandex.ru

каменноугольный пек по ГОСТ 10200 с температурой размягчения 70 °С и нефтяной кокс КЗ по ГОСТ 22898. Исследовали добавку нанодисперсного железистоокисного пигмента с размерами частиц менее 25 нм. Добавку вводили при смешивании сухой части шихты в количестве 0,25, 0,5 и 1,0 %.

Для количественной оценки вязкопластических свойств масс использовали пластограф типа Р1 фирмы Brabender, регистрирующий изменение крутящего момента на валу смесителя в условиях моделирования процесса смешивания пекококсовых композиций. Физико-механические свойства масс определяли стандартными методами в соответствии с нормативно-технологической документацией. Результаты экспериментальных исследований показывают (рис. 2) существенное изменение вязкопластических свойств масс при их смешивании в присутствии добавки.

Одним из основных факторов, определяющих вязкопластические свойства пека, является его химический состав, оцениваемый по групповому составу. Анализ масс методом избирательного растворения показал, что введение добавки в коксопектовую смесь сопровождается изменением группового состава масс. Наибольшее изменение зафиксировано по содержанию в массе пексовых полярных составляющих — асфальтенов (β -фракции), активно участвующих в процессах коксообразования пека (рис. 3, а). Это указывает на то, что нанодобавка в исследованном интервале ее содержания в массе не является инертным наполнителем, а активно участвует в сложных хемосорбционных процессах взаимодействия связующего и наполнителя.

Улучшение пластических свойств масс является следствием преимущественной химически фиксированной адсорбции на добавке полярных составляющих пека — асфальтенов. Связывание молекул, образующих своими функциональными группами «молекулярный ворс», способствует снижению молекулярного сцепления в массе. Наряду со снижением в массе содержания асфальтенов в присутствии добавки наблюдается увеличение содержания низкомолекулярных составляющих пека — γ -фракций, или мальтенов (рис. 3, б), что свидетельствует о необходимости корректировки содержания связующего в массе в сторону его уменьшения.

Исходя из того, что оптимуму связующего соответствует максимум вязкопластических свойств, для корректировки массы с добавками пека целесообразно воспользоваться графиком, показанным на рис. 3, б, уменьшив содержание пека в рецептуре так, чтобы содержание γ -фракции в массе с добавкой соответствовало ее содержанию в массе без добавки, т. е. максимальному крутящему моменту при смешивании. Снижение содержания избыточного пека в этом случае — благоприятный фактор, так как мальтены практически не участвуют в коксообразовании прослойки пека при обжиге, выделяясь преимущественно в виде летучих газов, разупрочняющих структуру материала. Для каждой рецептуры и группового со-

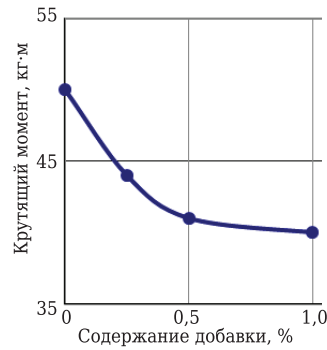


Рис. 2. Зависимость вязкопластических свойств пекококсовой массы от содержания в ней добавки

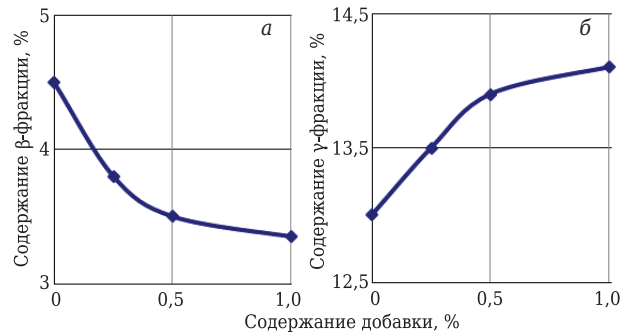


Рис. 3. Изменение содержания полярной (а) и низкомолекулярной (б) составляющих пека в массе с добавкой

става используемого пека корректировка массы по пеку подбирается аналогичным образом.

Характер и особенности взаимодействия на стадии процессов смешивания пекококсовых композиций в присутствии нанодисперсных железистоокисных добавок, способствующих улучшению вязкопластических свойств масс за счет хемосорбции на добавке активных групп пека, облегчают перемещение при прессовании структурных элементов массы относительно друг друга, что позволяет получить их более плотную упаковку (рис. 4).

Как следует из вышеприведенных данных, полученные зависимости (см. рис. 2–4) имеют вид кривых насыщения, и максимальное изменение свойств наблюдается при содержании нанодобавки 0,25–0,50 %. В качестве оптимального содержания добавки целесообразно принять 0,25 %, что обеспечивает наряду с получением более плотной заготовки минимизацию зольных примесей в материале на уровне их содержания в исходных компонентах шихты и вписывается в требования чистоты материалов ряда огнеупоров по примесям. Принцип подбора оптимального содержания связующего в результате пластифицирующего действия нанодисперсного железистоокисного пигмента по максимальному крутящему моменту на валу смесителя соответствует высокому уровню затрачиваемой механической энергии, т. е. интенсификации процесса смешивания. Анализ современных тенденций модернизации процесса смешивания показывает эффективность и перспективность смесителей интенсивного типа [12, 13].

Как было отмечено выше, снижение содержания избыточного пека при введении добавки спо-

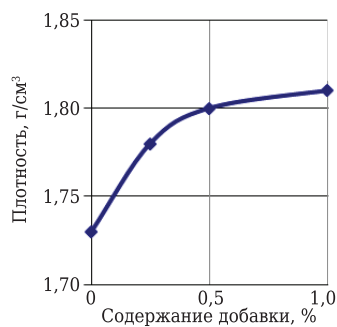


Рис. 4. Зависимость плотности образцов от содержания добавки

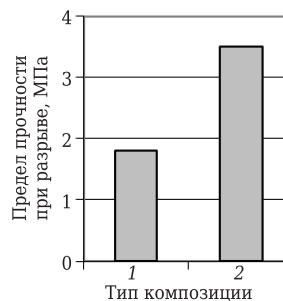


Рис. 5. Спекаемость масс с добавкой 0,25 % с разным содержанием связующего: 1 — без корректировки связующего; 2 — с уменьшенным содержанием пека в массе в результате пластифицирующего действия нанодисперсного железокислого пигмента

Библиографический список

1. **Земляной, К. Г.** Исследование возможности оценки технологических свойств графита : тез. докл. Междунар. конф. огнеупорщиков и металлургов (19–20 марта 2015 г., Москва) / К. Г. Земляной, И. Д. Кащеев, В. М. Устьянцев // Новые огнеупоры. — 2015. — № 3. — С. 40, 41.
2. **Дороганов, В. А.** Огнеупорные композиционные материалы на основе модифицированных искусственных керамических вяжущих : тез. докл. Междунар. конф. огнеупорщиков и металлургов (19–20 марта 2015 г., Москва) / В. А. Дороганов, Е. А. Дороганов, Ю. Н. Трепалина [и др.] // Новые огнеупоры. — 2015. — № 3. — С. 40.
3. **Бухебнер, Г.** Последние достижения в области периклазоуглеродистых огнеупоров для современных электродуговых печей / Г. Бухебнер, А. Ханна, М. Хохеггер [и др.] // Новые огнеупоры. — 2017. — № 11. — С. 15–21.
4. **Каюта, Т.** Recent trend of refractories for steelmaking in Japan / T. Kayata, J. Yoohitomi // Refractories World Forum. — 2012. — № 4. — Р. 40–44.
5. **Насибулин, А. В.** Влияние введения наноматериалов на реологические свойства пека / А. В. Насибулин, Е. А. Антипов, Н. Ю. Бейлина [и др.] // Новые огнеупоры. — 2017. — № 5. — С. 43–47.
6. **Nasibulin, A. V.** Effect of adding nano-materials on pitch rheological properties / A. V. Nasibulin, E. A. Antipov, N. Yu. Beilina [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2017. — Vol. 57, № 7. — Р. 299–303.
7. **Зобов, К. В.** Влияние поверхности распределенных наночастиц на макропараметры текучих сред : дис... канд. физ.-мат. наук : 01.02.05 / К. В. Зобов. — Новосибирск, 2017. — 114 с.
8. **Gao, Y.** Design and application of inorganic nanoparticle superstructures: current status and future challenges / Y. Gao, Z. Tang // Small. — 2011. — Vol. 7, № 15. — Р. 2133–2146.
9. **Bardakhanov, S. P.** Surface functionality features of nanosized silica obtained by electron beam evaporation

способствует более полному вовлечению в процесс коксообразования при обжиге активных групп пека и повышению спекаемости масс. В качестве показателя прочности спекания таких композиций принят показатель «предел прочности на разрыв». Спекаемость масс с добавкой 0,25 % с разным содержанием связующего показана на рис. 5. Предел прочности на разрыв относится к числу показателей, лимитирующих термостойкость материала [14], и его увеличение относится к числу положительных аспектов действия добавки.

Существенное значение в условиях промышленного производства имеет способ введения добавки в лекоксовую массу. На основании исследований к промышленному использованию рекомендовано введение добавки способом предварительного смешивания с коксом тонкого помола путем подачи через питатель на слив шаровой мельницы.

Статья выполнена при поддержке Правительства РФ (Постановление №211 от 16.03.2013 г.), соглашение № 02.A03.21.0011.

at ambient pressure / S. P. Bardakhanov, I. V. Vasiljeva, N. K. Kuksanov [et al.] // Adv. Mater. Sci. Eng. — 2010. — Article ID 241695. — 5 p.

9. **Dikalov, S. I.** EPR detection of cellular and mitochondrial superoxide using cyclic hydroxylamines / S. I. Dikalov, I. A. Kirilyuk, M. Voinov // Free Radical Res. — 2011. — Vol. 45, № 4. — Р. 417–430.

10. **Апалькова, Г. Д.** Влияние дисперсности добавки оксида железа на формирование свойств графита / Г. Д. Апалькова, Г. В. Дмитриева, Н. Н. Шипков // Цветные металлы. — 1982. — № 11. — С. 61, 62.

11. **Апалькова, Г. Д.** Исследование вязкопластических свойств пекоуглеродных композиций и закономерности их изменения / Г. Д. Апалькова // Производство углеродной продукции. Формирование свойств углеродной продукции на «зеленом» переделе : сб. трудов. Вып. II ; под ред. А. Н. Селезнева. — М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2006. — С. 85–96.

12. Интенсивные смесители фирмы АЙРИХ (EIRICH, GERMANY) (Рекламный проспект — техническое описание).

13. **Фокин В. П.** Реконструкция смесильно-прессовых переделов на заводах ЗАО «ЭНЕРГОПРОМ МЕНЕДЖМЕНТ» // В. П. Фокин, И. Н. Калайда, С. В. Ульяновченко // Современное состояние и перспективы развития электродной продукции, конструкционных и композиционных углеродных материалов : сб. докл. Междунар. конф., 25–26 ноября 2010. — Челябинск : Энциклопедия, 2010. — С. 103–107.

14. **Kingery, W. D.** Factors affecting of thermal stress resistance ceramic materials / W. D. Kingery // J. Am. Ceram. Soc. — 1955. — Vol. 38, № 1. — Р. 3–15. ■

Получено 05.04.18
© Г. Д. Апалькова, 2018 г.

Д. т. н. **В. А. Соколов**¹ (✉), д. т. н. **М. Д. Гаспарян**¹, к. т. н. **М. Б. Ремизов**²,
к. т. н. **П. В. Козлов**²

¹ ООО «ЦИТ «СПЕЦКЕРОКОМ», г. Подольск Московской обл., Россия

² ФГУП ПО «Маяк», г. Озерск Челябинской обл., Россия

УДК 666.76.017:620.193.4]:[621.745.35:621.039.7

ВЫБОР ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПЕЧЕЙ ОСТЕКЛЫВАНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Показано, что плавнелитые хромсодержащие огнеупоры являются наиболее перспективными в качестве материала футеровки проектируемых стекловаренных электропечей и малогабаритных плавителей следующего поколения. Для обеспечения длительного (до 10 лет) ресурса эксплуатации печи ее элементы, подверженные интенсивному износу (участки стен варочного бассейна на уровне стекломассы, перегородка, переточная зона и порог), необходимо выполнять из огнеупоров типа ХПЛ-85 с высоким содержанием хрома. Бакоровая кладка других элементов печи может быть заменена на плавнелитой огнеупор типа ХАЦ-26М с низким содержанием оксида хрома.

Ключевые слова: высокоактивные отходы (ВАО), иммобилизация отходов, керамический плавитель, боросиликатное стекло, алюмофосфатное стекло, алюмоборофосфатное стекло, остекловывание, коррозионная стойкость, хромсодержащие огнеупоры.

Остекловывание является общепризнанным и единственным практически реализованным промышленным методом утилизации жидких высокоактивных отходов (ВАО). Стеклообразная матрица обладает высокой емкостью к иммобилизации различных радионуклидов и долговременной устойчивостью к внешним и внутренним факторам, а также технологичностью синтеза. Метод остекловывания обеспечивает перевод жидких ВАО в стеклообразное состояние с последующим безопасным длительным хранением. В настоящее время промышленные установки по остекловыванию ВАО работают в России, США, Франции, Великобритании, Германии и Японии. Функционируют они с применением двух технологий остекловывания — в электропечах прямого электрического нагрева с керамическим плавителем и в индукционных печах. Наиболее распространенной, отработанной и производительной является первая технология.

Первой установкой с керамическим плавителем, на которой были остеклованы ВАО, была германская установка Ramela [1]. Отечественная технология остекловывания ВАО в промышленном масштабе была реализована в 1987 г. на радиохимическом заводе ПО РТ-1 «Маяк» [2]. В основе промышленной технологии остекловывания ВАО на РТ-1 заложен процесс электроварки алюмофосфатного стекла из растворов отходов и флюсующих

добавок в стекловаренной электропечи прямого нагрева (керамическом плавителе) при температуре до 1150 °С [1] и розлива образующегося стекловидного продукта в толстостенные металлические контейнеры для застывания и последующего хранения и захоронения. С 1987 г. на предприятии проработали 4 печи, продолжительность кампаний которых составляла от 1 года до 6 лет [3].

В ПО «Маяк» разрабатываются также новые перспективные типы плавителей, имеющие принципиальные конструктивные и технологические отличия от печей типа ЭП-500 [4]. Применение высокопроизводительных печей типа ЭП-500 (рис. 1) при остекловывании ВАО,

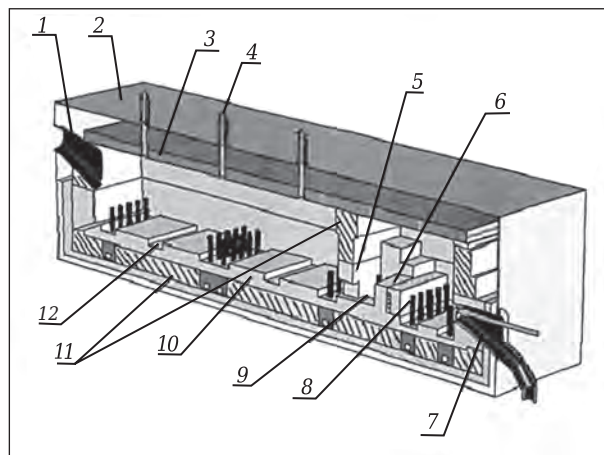


Рис. 1. Схема электропечи ЭП-500: 1 — газозвод; 2 — корпус печи; 3 — свод; 4 — питатель; 5 — перегородка; 6 — порог; 7 — сливное устройство; 8 — молибденовые электроды; 9 — переточная зона; 10 — бакоровая кладка; 11 — шамотная кладка; 12 — приямок



В. А. Соколов

E-mail: sokolov235@yandex.ru

а также разработка нового комплекса остекловывания (НКО) с использованием малогабаритных удаляемых плавителей в ПО «Маяк» связаны с выбором эффективных конструкционных материалов. Учитывая высокие требования к надежной и длительной эксплуатации электроплавильных устройств, главным требованием к огнеупорам, контактирующим с расплавленной стекломассой, является их максимальная коррозионная стойкость для обеспечения длительного (до 10 лет) ресурса эксплуатации печи.

Опыт работы и анализ состояния огнеупоров после промышленной эксплуатации печей ЭП-500 выявили ряд конструктивных элементов кладки (участки стен варочного бассейна на уровне стекломассы, перегородка, переточная зона и порог), подверженных наиболее интенсивному износу. Эти элементы изготавливают из плавнелитого бадделеитокорундового огнеупора марки Бк-33, хотя для надежной и долговременной работы печи должны быть выполнены из огнеупоров с более высокой коррозионной устойчивостью.

Коррозионная стойкость огнеупорных материалов в электрических печах зависит в первую очередь от температуры варки и состава расплавленной стекломассы. На отечественных и зарубежных предприятиях в ваннах электрических печей для иммобилизации отходов высокого уровня активности используют в основном боросиликатные и алюмофосфатные стекла (табл. 1) [5]. Точный состав стекол в различных странах варьируется и определяется главным образом различием в составе отходов. Температура варки алюмофосфатных стекол (850–1000 °С) ниже температуры варки боросиликатных стекол (1150–1250 °С), однако они обладают более

высоким коррозионным воздействием на огнеупорные материалы.

Настоящая работа является продолжением систематических исследований по коррозионной стойкости отечественных и зарубежных огнеупоров разных типов для выявления наиболее коррозионно-стойких материалов, обеспечивающих длительную и надежную работу электрических печей остекловывания ВАО. Учитывая результаты предварительных испытаний достаточно большого количества различных типов керамических и плавнелитых огнеупоров (высокоглиноземистых, бадделеитокорундовых, высокоциркониевых и хромосодержащих) отечественного и зарубежного производства [6–8], в настоящей работе анализировали группу материалов, наиболее перспективных по сравнению с огнеупором Бк-33 (табл. 2). К этим материалам в первую очередь относятся отечественные высокохромистые плавнелитые огнеупоры ХПЛ-85 и ХМГ, которые производили в промышленном масштабе. Огнеупор ХАЦ-26, полученный в опытном производстве, технологически был более перспективен, чем высокохромистый. В испытаниях использовали также спеченные хромосодержащие огнеупоры зарубежного производства: SUPRAL RK30S и SUPRAL RK50S (фирма RHI, Италия).

Коррозионные испытания огнеупорных материалов проводили в статических условиях по известным методикам [6, 7]. При исследовании использовали модельные стекла различных типов — алюмофосфатные, алюмоборофосфатные и боросиликатные (табл. 3). По результатам коррозионных испытаний (табл. 4), наибольшую коррозионную устойчивость во всех стеклах показали хромосодержащие огнеупоры с содержанием Cr_2O_3 30–83 %. Следует отметить также,

Таблица 1. Состав промышленных стекол для утилизации ВАО*

Предприятие, страна	Химический состав, мас. %							
	SiO_2	P_2O_5	B_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	прочие
ПО «Маяк», Россия	–	55,2	–	15,4	0,2	0,3	25,4	3,5
МосНПО «Радон», Россия	43,0	–	6,6	3,0	13,7	–	23,9	9,8
R7 / T7, Франция	47,2	–	14,9	4,4	4,1	–	10,6	18,8
DWPF, США	49,8	–	8,0	4,0	1,0	1,4	8,7	27,1
WVF, Великобритания	47,2	–	16,9	4,8	–	5,3	8,4	17,4
Pamela, Германия – Бельгия	52,7	–	13,2	2,7	4,6	2,2	5,9	18,7

* Наполнение отходами 25–35 %.

Таблица 2. Химический состав огнеупорных материалов, %

Огнеупор	ZrO_2	Al_2O_3	SiO_2	Cr_2O_3	Na_2O	MgO	Прочие*
Бк-33	33,5	51,5	13,3	–	1,2	0,2	0,3
П-117	89,0	2,8	7,0	–	0,5	0,2	0,5
ХАЦ-26М	26,0	32,0	12,5	26,0	1,0	2,2	0,3
Х-99	2,0	2,3	6,4	83,5	0,4	5,1	0,3
ХПЛ-85	0,9	4,0	11,2	80,3	1,2	2,1	0,3
ХМГ	1,1	3,8	6,6	83,2	0,4	4,2	0,7
SUPRAL RK30S	2,7	62,0	1,5	30,5	–	–	≤3,3
SUPRAL RK50S	4,4	37,0	1,8	53,0	–	–	≤3,8

* CaO , Fe_2O_3 , P_2O_5 , TiO_2 и др.

Таблица 3. Химический состав модельных стекол для иммобилизации ВАО

Индекс стекла	Химический состав стекла, %									
	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	SO ₃	CaO	B ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	прочие
<i>Алюмофосфатные стекла</i>										
АФ1	23,0	14,00	54,0	1,56	0,41	1,0	–	–	1,34	NiO 0,33
АФ3	23,0	10,87	54,0	4,15	3,00	1,0	–	NiO 3,18	–	Cr ₂ O ₃ 0,8
АФ4	23,0	15,00	45,0	5,00	6,00	3,0	–	–	–	Cl 3,0
<i>Алюмоборофосфатные стекла</i>										
АБФ1	23,0	14,00	48,0	1,56	0,4	1,0	6,0	–	1,34	NiO 0,33
АБФ2	23,0	10,87	48,0	4,15	3,0	1,0	6,0	–	–	NiO 3,18
<i>Боросиликатные стекла</i>										
БС1	18,0	2,0	1,0	3,5	0,6	15,0	5,5	53,0	1,0	–

что результаты коррозионных испытаний огнеупоров [8], проведенных в расплавах АФ3 и АБФ2, также подтверждают значительное преимущество в коррозионной устойчивости хромсодержащих огнеупоров по сравнению с бадделеитокорундовым типом Бк-33. Зарубежная практика остекловывания ВАО также подтверждает преимущество использования хромсодержащих огнеупоров. В США для футеровки плавильных используют плавнелитые огнеупоры Monofrax К-3 (Al₂O₃ 60,4 %, Cr₂O₃ 26,3 %, SiO₂ 1,8 %, Fe₂O₃ 4,2 %, MgO 6,1 %), во Франции — ER 2161 (Al₂O₃ 28,0 %, ZrO₂ 27,0 %, Cr₂O₃ 27,0 %, SiO₂ 14,5 %, Na₂O 1,1 %, (Fe₂O₃ + MgO) 2,4 %) [9–11]. Зарубежными исследованиями установлено также, что наиболее коррозионно-стойкими и перспективными огнеупорными материалами для печей переработки ВАО являются керамические хромоксидные и плавнелитые огнеупоры, содержащие соответственно 96 и 77 % Cr₂O₃ [9]. Эти огнеупоры превосходят по коррозионной стойкости в боросиликатном стекле при 1200–1300 °С плавнелитой бадделеитокорундовый огнеупор ER111 (аналог Бк-41) в 3,2–4,8 раза.

Таким образом, для обеспечения длительного (до 10 лет) ресурса эксплуатации печи ее элементы, подверженные интенсивному износу (участки стен варочного бассейна на уровне стекломассы, перегородка, переточная зона и порог), рекомендуется выполнять из огнеупоров с высоким содержанием Cr₂O₃. Выбор конкретной марки огнеупора зависит от ряда факторов (доступность, цена и др.). Одновременно для достижения планируемого длительного срока экс-

плуатации печи бакоровая кладка других ее элементов может быть заменена на плавнелитой огнеупор с низким содержанием Cr₂O₃ (25–30 %) типа ХАЦ-26М.

Минеральный состав кристаллической части огнеупора ХАЦ-26М представлен моноклинной модификацией ZrO₂ (27,1 %), твердым раствором хромкорунда (Al, Cr)₂O₃ (40,3 %) и шпинелью MgAlCrO₄ (32,2 %) (рис. 2). Стеклофаза составляет порядка 15 %. Химический состав кристаллов и стеклофазы огнеупора ХАЦ-26М по данным рентгеноспектрального микрозондирования (РСМ), определенный в пяти точках каждого объекта, приведен в табл. 5.

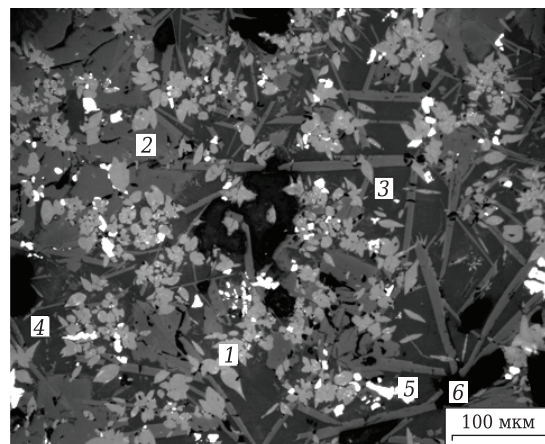


Рис. 2. Микроструктура плавнелитого огнеупора ХАЦ-26М: 1 — бадделеит; 2 — твердый раствор (Al, Cr)₂O₃; 3 — шпинель MgAlCrO₄; 5 — металлическая фаза; 6 — поры. Свет отраженный

Таблица 4. Коррозионная стойкость, мм/сут, огнеупоров в расплавах фосфатных и боросиликатных стекол

Огнеупор	АФ1, 1100 °С	АФ4, 1150 °С	АБФ2, 970 °С	БС1, 1150 °С
Бк-33	0,18	0,35	0,08	0,55
П-117	–	0,17	–	0,18
ХАЦ-26М	–	0,24	–	0,38
Х-99	–	0,01	–	0,01
ХПЛ-85	–	0,01	–	0,01
ХМГ	–	0,01	–	0,01
SUPRAL RK30S	0,01	–	0,01	–
SUPRAL RK50S	0,01	–	0,01	–

Таблица 5. Химический состав кристаллических фаз и стеклофазы огнеупора ХАЦ-26М по данным РСМ, %

Компонент	Твердый раствор (Al,Cr) ₂ O ₃	Шпинель MgAlCrO ₄	Стеклофаза
Al ₂ O ₃	69,96–72,09	35,35–52,38	23,65–24,78
Cr ₂ O ₃	27,91–30,04	29,65–43,03	14,98–19,62
MgO	–	17,66–22,59	2,60–3,70
SiO ₂	–	0,98	45,26–49,79
CaO	–	0,27	2,31–2,63
Na ₂ O	–	–	1,46–2,41
ZrO ₂	–	–	2,80–3,52

Рекомендованные плавнелитые хромсодержащие огнеупоры для электрических печей остекловывания ВАО производило ООО «ЦИТ «СПЕЦКЕРОКОМ» до 2018 г. на пилотной установке ЭДП-600 небольшими опытно-промышленными партиями. В настоящее время эта установка демонтирована и подлежит существенной модернизации. Однако общая потребность в плавнелитых хромсодержащих огнеупорах значительно превышает возможности выпуска хромсодержащих огнеупоров на установке ЭДП-600. Наиболее важными потребителями высокохромистых огнеупоров в России являются производства стекловолна, базальтового волокна и минеральной ваты. Потенциальными потребителями

таких огнеупоров, очевидно, в ближайшее время станут предприятия по остекловыванию ВАО. Однако практически все потребители в России обеспечиваются поставками хромсодержащих огнеупоров из-за рубежа, что ставит стратегически значимые предприятия в экономическую и технологическую зависимость от западных корпораций. Поэтому комплексная программа по организации специализированного производства отечественных плавнелитых хромсодержащих огнеупоров позволит также решить проблему обеспечения длительного (до 10 лет) ресурса эксплуатации высокопроизводительных электрических печей остекловывания ВАО и ма­логабаритных удаляемых плавителей.

Библиографический список

1. **Weisenburger, S.** Status and plants for high-level liquid waste vitrification in Federal Republic in Germany / S. Weisenburger, G. Roth // ANS Int. topic meeting on fuel reprocessing and waste management, Aug. 26–29, 1984, Jacks Hole, WY, USA.
2. **Дубков, А. С.** Рождение и становление отечественной технологии остекловывания высокоактивных отходов в печах прямого электрического нагрева / А. С. Дубков, М. Б. Ремизов. — Озерск : РИЦ ВРБ ФГУП «ПО «Маяк», 2015. — 130 с.
3. **Глаголенко, Ю. В.** Переработка ядерного топлива и обращение с высокоактивными отходами / Ю. В. Глаголенко // Охрана природы Южного Урала : областной экологический альманах. — Челябинск, 2008. — С. 36–41.
4. **Ремизов, М. Б.** Концептуальные и технические решения по созданию на ПО «Маяк» установок остекловывания текущих и накопленных масс жидких ВАО / М. Б. Ремизов, П. В. Козлов, М. В. Логунов [и др.] // Вопросы радиационной безопасности. — 2014. — № 3. — С. 17–25.
5. **Ожован, М. И.** Применение стекол при иммобилизации радиоактивных отходов / М. И. Ожован, П. П. Полужков // Безопасность окружающей среды. — 2010. — № 1. — С. 112–114.
6. **Соколов, В. А.** Огнеупорные материалы для плавителей установок остекловывания радиоактивных отходов / В. А. Соколов, М. Д. Гаспарян // Новые огнеупоры. — 2010. — № 5. — С. 37–40.
- Sokolov, V. A.** Refractory materials for the melters of plants used in vitrification of radioactive wastes / V. A.

Sokolov, M. D. Gasparyan // Refractories and Industrial Ceramics. — 2010. — Vol. 51, № 3. — P. 183–185.

7. **Ремизов, М. Б.** Коррозионные испытания бадделеитокорундовых и хромсодержащих огнеупорных материалов в расплавах алюмофосфатных стекол / М. Б. Ремизов, П. В. Козлов, А. А. Казадаев [и др.] // Вопросы радиационной безопасности. — 2017. — № 3. — С. 3–12.
8. **Ремизов, М. Б.** Исследование коррозионной устойчивости бадделеитокорундовых и хромалюмоцирконовых огнеупорных материалов отечественного и импортного производства в расплавах алюмофосфатных стекол / М. Б. Ремизов, А. А. Казадаев, П. В. Козлов [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2016. — № 4/5. — С. 3–7.
9. **Hayward, P.** An evaluation of electric melter refractories for contact with glass used for immobilisation of nuclear waste / P. Hayward, I. George, M. Woods, T. Busby // Glass Technology. — 1987. — Vol. 28, № 1. — P. 43–45.
10. **Chapman, C. C.** Vitrification process equipment design for the west valley demonstration project / C. C. Chapman, W. P. Drosjask / Topical Report DOE/NE/4439-42, 1988.
11. **Wiese, H.** Industrial vitrification of high level liquid waste in the Pamela Plant / H. Wiese, E. Ewest, M. Demonie // Proc. Intern. Conf. «Waste Management-88», Febr. 28 – March 3, 1988, Tucson, Arizona, USA. — Vol. 2. — P. 43–45. ■

Получено 09.10.18

© В. А. Соколов, М. Д. Гаспарян,
М. Б. Ремизов, П. В. Козлов, 2018 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

EUROMAT 2019

EUROPEAN CONGRESS AND EXHIBITION
ON ADVANCED MATERIALS AND PROCESSES

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

FEMS
FEDERATION OF EUROPEAN
MATERIALS SOCIETIES

30
YEARS OF
FEMS

Европейский конгресс и выставка
передовых материалов и процессов

Д. т. н. **В. С. Кийко**¹ (✉), **А. В. Павлов**², к. ф.-м. н. **В. А. Быков**^{1,3}

¹ ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет»,
г. Екатеринбург, Россия

² ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет»,
г. Красноярск, Россия

³ ФГБУН «Институт металлургии УрО РАН»,
г. Екатеринбург, Россия

УДК 666.3:546.45-31.001.5

ПОЛУЧЕНИЕ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА BeO-КЕРАМИКИ С ДОБАВКАМИ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ДИОКСИДА ТИТАНА

Методом шликерного литья получены образцы композиционной керамики на основе BeO с добавками 5–30 мас. % нанокристаллического порошка TiO₂. Установлено, что шликерное литье не обеспечивает максимальную плотность образцов керамики. Это может оказывать некоторое влияние на ее теплофизические свойства. Исследованы микроструктура (BeO + TiO₂)-керамики, а также изменение ее удельной теплоемкости при постоянном давлении, температуропроводности и теплопроводности в зависимости от количества добавки при комнатной температуре и в диапазоне 300–800 К. Установленные закономерности помогут конструкторам проектировать более мощные поглотители рассеянного СВЧ-излучения на основе (BeO + TiO₂)-керамики.

Ключевые слова: композиционная (BeO + TiO₂)-керамика, нанокристаллический порошок TiO₂, СВЧ-излучение, теплофизические свойства.

ВeO-керамика обладает уникальными физико-химическими свойствами, сочетающими высокие химическую, термическую, радиационную стойкость [1, 2]. Это делает BeO-керамику перспективным материалом для применения в современной электронике, новых областях техники и специального приборостроения [2–5]. Чистая, без специально введенных добавок BeO-керамика обладает высокой температурой плавления (~2820 К), имеет уникальную теплопроводность, которая значительно увеличивается при охлаждении керамики до 50 К. Керамика обладает прозрачностью для вакуумного ультрафиолетового, видимого, инфракрасного, рентгеновского и СВЧ-излучений, характеризуется высокой скоростью распространения ультразвука (до 12 км/с) [2, 4–10].

В настоящее время развиваются новые направления применения BeO-керамики, а именно [2, 3–12]:

- в условиях космического пространства;
- при разработке более мощных бортовых радиолокационных станций с фазированной решеткой;

– при создании более совершенных ракетных двигателей с ядерным реактором, где в качестве тепловыделяющего матричного элемента может быть использована BeO-керамика [1];

– диэлектрические разрядные трубки резонаторов и полых диэлектрических волноводов газовых оптических квантовых генераторов широкого спектрального диапазона (от УФ- до ИК-области спектра);

– звукопроводы и концентраторы ультразвука, способные пропускать излучение в широком температурном диапазоне (77–1500 К);

Большое разнообразие свойств свидетельствует о широких возможностях применения BeO-керамики в машиностроении, военных областях промышленности и космической отрасли [2–12]. В сильноточной сверхвысокочастотной СВЧ-технике BeO-керамика не имеет альтернативы [2–5].

Особый интерес представляет композиционная (BeO + TiO₂)-керамика, способная поглощать электромагнитную СВЧ-энергию [2–5, 12, 13]. Известно, что изоморфная вместимость примесей в BeO низка, большая часть примесей не образует твердых растворов замещения и концентрируется на границах микрокристаллов и пор [2, 3, 6, 9, 14]. Примеси, введенные в BeO-керамику, вызывают дополнительное рассеяние тепловой энергии на границах раздела зерен и снижают температуропроводность и теплопроводность керамики. Максимальной теплопро-



В. С. Кийко
E-mail: v.kijko@mail.ru

водностью при низких температурах обладает керамика, имеющая минимальное количество примесной фазы. Изменение теплопроводности чистой BeO- и Al₂O₃-керамики при различных температурах согласно [14, 15] приведено в табл. 1. Видно, что BeO-керамика обладает значительно большей теплопроводностью. Последние измерения, выполненные авторами настоящей статьи, показали, что теплопроводность BeO-керамики при комнатной температуре может достигать 320 Вт/(м·К), что близко к теплопроводности химически чистой меди (~400 Вт/(м·К)) [3, 14, 15]. Вместе с тем, обладая уникальной теплопроводностью, BeO-керамика является хорошим электроизолятором; это широкозонный диэлектрик с шириной запрещенной зоны $E_g \approx 10,8$ эВ [2–10]. Удельное электросопротивление керамических образцов из BeO при комнатной температуре составляет 10^{14} – 10^{15} Ом·см [2–6, 8, 12, 13].

Высокие теплопроводность и электросопротивление чистой BeO-керамики позволяют использовать ее в электронной технике, для вакуумных электронных излучающих ламп (ламп бегущей волны — ЛБВ) и клистронов в качестве эффективных высокочастотных изоляторов. Введение примесей в состав BeO-керамики может приводить к значительному увеличению ее электропроводности и поглощающей способности к СВЧ-излучению [2, 4, 5, 12, 13]. Для приборов ЛБВ большой мощности требуется создание материалов, способных поглощать рассеянное СВЧ-излучение повышенной мощности; при этом они должны обладать повышенной теплопроводностью. Одним из таких перспективных материалов, используемых в качестве материала поглотителя СВЧ-излучения, является керамика, содержащая BeO и порошок TiO₂ [2, 3–5]. Теплопроводность TiO₂ ниже, чем у BeO, и составляет около 4,5 Вт/(м·К).

Одним из первых объемных поглотителей СВЧ-энергии, который до сих пор используется в современных устройствах небольшой мощности, является поглотитель на основе корундовой керамики (70 мас. % Al₂O₃) с примесью TiO₂ (30 мас. %) марки КТ-30 [16]. Поглощающая керамика КТ-30 обладает сравнительно низкой теплопроводностью (до 10–15 Вт/(м·К)), так как чистая Al₂O₃-керамика имеет сравнительно низкую теплопроводность (см. табл. 1). Это же характерно и для TiO₂, поэтому при больших тепловых нагрузках материал поглотителя (Al₂O₃ + 30 мас. % TiO₂) нагревается и основные его характеристики — коэффициент ослабления СВЧ-излучения

(К-ослабления) и коэффициент стоячей волны по напряжению (КСВН) ухудшаются. Это значительно ограничивает применение КТ-30 в силовых электронных устройствах. Ранее было установлено, что для СВЧ-устройств повышенной мощности используется композиционная керамика БТ-30, состоящая из смеси BeO + 30 мас. % TiO₂, имеющего микронные размеры [2, 5, 8, 13]. Использование такой керамики позволило резко увеличить теплопроводность СВЧ-материала — от 10–15 до 100–130 Вт/(м·К) по сравнению с керамикой КТ-30. Как показали исследования, основной поглощающей фазой в БТ-30, как и у керамики КТ-30, является сильно восстановленный TiO₂, образующийся только в процессе спекания шихты BeO + TiO₂ или дополнительной термообработки спеченной керамики в восстановительной атмосфере (в водороде, СО, графитовой засыпке) [2, 4, 5]. Экспериментально установлено, что поглощающие свойства такой керамики обусловлены многими факторами, но в первую очередь ее электропроводностью. В зависимости от количества введенного TiO₂ в состав BeO-керамики и последующей термообработки в восстановительной атмосфере ее удельное электросопротивление значительно уменьшается по сравнению с чистой BeO-керамикой [2, 5, 8, 12, 13].

Предварительные исследования микроструктуры композиционной керамики состава BeO + 30 мас. % TiO₂ порошка микронного размера показали, что она представляет собой механическую смесь с достаточно крупными включениями TiO₂ (рис. 1). В структуре наблюдается неравномерное распределение микрокристаллов TiO₂ с образованием достаточно крупных скоплений. Из-за этого при больших мощностях СВЧ-излучения происходит локальный перегрев в областях интенсивного поглощения СВЧ-излучения (BeO + TiO₂)-керамикой, что сопровождается ухудшением термостабильности поглощающего устройства КСВН и уменьшением К-ослабления [2, 8, 13].

Влияние добавок различного количества нанопорошка TiO₂ (в отличие от порошка TiO₂ микронного размера) на теплофизические, физико-химические и эксплуатационные свойства поглотителей СВЧ-излучения на основе (BeO + TiO₂) не изучено. Цель настоящей работы — получение поглощающего материала на основе BeO с добавками 5–30 мас. % нанопорошка TiO₂ и исследование его влияния на изменение удельной теплоемкости c_p при постоянном давлении, темпе-

Таблица 1. Изменение теплопроводности BeO- и Al₂O₃-керамики при различных температурах

Керамика	Теплопроводность, Вт/(м·К), при температуре, К					
	223	298	373	773	1273	1773
BeO	500	300	220	70	18	14
Al ₂ O ₃	50	33	29	12	9	7

ратуропроводности α и теплопроводности λ композиционной ($\text{BeO} + \text{TiO}_2$)-керамики [2–5, 8, 12, 13].

Ранее [2, 5, 8, 13] изучены температуропроводность и теплопроводность композиционной ($\text{BeO} + \text{TiO}_2$)-керамики, в которой TiO_2 в количестве 30 мас. % представлял собой обычный коммерческий порошок микронного размера. Установлено, что введение в BeO -керамику порошка TiO_2 микронных размеров в количестве 10–15 мас. % не приводило к значительному увеличению ее электропроводности из-за образования малого количества замкнутых электропроводящих цепочек. Керамика с низкой электропроводностью обладала малыми значениями K -ослабления СВЧ-излучения. Электропроводность значительно возросла с введением в состав BeO -керамики TiO_2 в количестве 25–30 мас. %. Это сопровождалось образованием замкнутых цепочек электропроводящей фазы TiO_2 , увеличением K -ослабления СВЧ-излучения и уменьшением теплопроводности смеси [2–5, 12, 13].

Образцы для исследований были получены методом шликерного литья на заводе «Зенит-К» (г. Усть-Каменогорск, Республика Казахстан). Для приготовления шликеров композиционной ($\text{BeO} + \text{TiO}_2$)-керамики с добавками порошка TiO_2 микронных размеров использовали BeO , полученный по штатной технологии на предприятии БП «Ульбинский металлургический завод» (г. Усть-Каменогорск) из гидроксида бериллия. Характеристики порошка отвечают требованиям ТУ для сорта В2. Микронный порошок TiO_2 , используемый в заводской технологии, соответствует конденсаторному порошку, полученному по ТУ 6-10-727–78, со средним размером частиц 10–15 мкм. Нанопорошок TiO_2 , используемый в настоящей работе, был получен в Томске на установке синтеза наночастиц и нанопорошков методом электрического взрыва проводника. Этот метод позволяет получать наночастицы с достаточно большим разбросом по размерам — от нескольких до сотен нанометров.

Шихты из порошка BeO с добавками нанопорошка TiO_2 готовили по стандартной заводской технологии, как и для порошка TiO_2 , имеющего микронные размеры. Исходные порошки перемешивали в дистиллированной воде в течение 48 ч (соотношение сухой фракции к жидкой 1:5). Полученную смесь сушили в шкафу при 373 К в течение 48 ч (табл. 2) и просеивали через сито с размером ячейки 0,045 мм. Далее были приготовлены шликерные массы для каждого содержания нанопорошка TiO_2 на основе органической связки (воск, парафин, олеиновая кислота) из расчета $\Delta m_{\text{прк}} = 14,5$ мас. %. Состав компонентов органического шликера, мас. %: парафин 82, воск 15, олеиновая кислота 3. Шликеры готовили по технологии, включающей перемешивание порошков с органической связкой в реакторе в течение 24 ч при рабочей температуре 353–358 К.

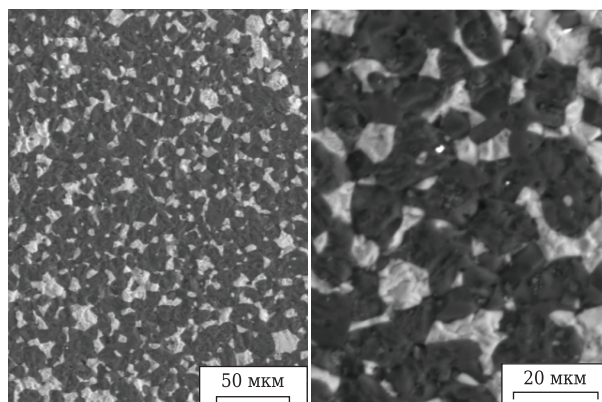


Рис. 1. Микроструктура образца керамики БТ-30 ($\text{BeO} + 30$ мас. % TiO_2), полученного из исходных порошков BeO и TiO_2 , имеющих микронные размеры: светлое — TiO_2 ; темное — BeO

Для очистки от попадающих в процессе приготовления инородных включений шликер фильтровали через сетку с размером ячейки 0,09 мм с помощью вибрационного фильтра.

Формование заготовок проводили на установке литья термопластичных шликеров заводского исполнения. В процессе литья заготовок с использованием нанопорошка было отмечено, что с увеличением концентрации TiO_2 сильно изменялись реологические свойства шликерной массы (шликер становился вязким и трудно перемешивался). Вероятно, это связано с тем, что наночастицы, имея сильно активную поверхность, требуют введения гораздо большего количества органической связки, чем порошки TiO_2 , имеющие микронные размеры, что отрицательно сказывается на свойствах шликеров (вязкости и литейной способности) и качестве спеченных изделий из-за наличия раковин и излишней пористости. Выжигание органической связки производили в муфельной печи в графитовой засыпке (крупка графитовая 0,5–1,0 мм) по специальному режиму в течение 93 ч. Выдержка при максимальной температуре 1473 К составляла 10 ч.

Образцы с нанопорошком TiO_2 спекали при более низкой температуре, чем керамику БТ-30, получаемую по заводской технологии с порошком TiO_2 микронного размера (температура ее спекания составляет 1813 К). Заготовки спекали в форвакууме в печи с углеродными нагревателями. Температуру спекания снижали в зависи-

Таблица 2. Удельная поверхность шихты ($\text{BeO} + \text{TiO}_2$)

№ п/п	Содержание нанопорошка TiO_2 , мас. %	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{кг}$
1	5	1620,0
2	10	1620,0
3	15	1770,0
4	20	1800,0
5	25	1810,0
6	30	1840,0

Таблица 3. Температура спекания и кажущаяся плотность образцов композиционной керамики BeO с различным количеством нанопорошка TiO₂

Показатели	Содержание нанопорошка TiO ₂ , мас. %					
	5	10	15	20	25	30
Температура спекания, К	1783	1753	1723	1693	1663	1633
Кажущаяся плотность, г/см ³	2,83	2,85	2,87	2,89	2,90	2,99

мости от количества введенного нанопорошка TiO₂. Снижение температуры спекания с увеличением количества добавки порошка TiO₂, вероятно, связано с тем, что за счет наноразмерного состояния TiO₂ температура спекания смеси значительно ниже температуры спекания микронного порошка (BeO + TiO₂). Экспериментально установлены оптимальные температуры спекания в зависимости от содержания добавки нанопорошка TiO₂. Температура спекания и плотность полученных образцов приведены в табл. 3.

Результаты исследования микроструктуры композиционной керамики БТ-30 (BeO + 30 мас. % TiO₂), изготовленной по заводской технологии, показали, что она представляет собой механическую смесь с достаточно крупными включениями TiO₂. Микроструктура заводского образца БТ-30 с микронным размером частиц порошка TiO₂ показана на рис. 1, а полученных экспериментальных образцов с использованием нанопорошка TiO₂ — на рис. 2. В микроструктуре образца (см. рис. 1) встречаются области сгруппированных кристаллов TiO₂ размерами более

30 мкм. Это в первую очередь может влиять на плотность, механическую прочность, электропроводимость и способность поглощать электромагнитное СВЧ-излучение.

Следует отметить, что теоретическая плотность чистого BeO составляет 3,02 г/см³, а кажущаяся плотность композиционной керамики BeO с 30 мас. % порошка TiO₂ микронного размера, полученного по заводской технологии, 3,10–3,20 г/см³. Авторами настоящей статьи получены образцы BeO-керамики с добавками нанокристаллического порошка TiO₂, имеющие меньшую плотность, чем образцы с добавками порошка TiO₂ микронного размера. Установлено, что спекание образцов BeO-керамики с добавками 5 и 10 мас. % нанопорошка TiO₂ при повышенных температурах (см. табл. 3, рис. 2) сопровождается образованием фазы TiO₂, которая при плавлении растекается по поверхности микрокристаллов BeO. В образцах керамики с увеличением количества добавки TiO₂ при снижении температуры спекания от 1723 до 1633 К такого эффекта не наблюдается (см. табл. 3, рис. 2–5). Снижение температуры спекания композиционной BeO-керамики с увеличением содержания нанопорошка TiO₂ приводило к уменьшению среднего размера микрокристаллов BeO по сравнению с образцами керамики, спеченными при 1783 и 1753 К (см. рис. 2–4). Аналогичный эффект частично наблюдается и на поверхности BeO-микрокристаллов с добавкой 30 мас. % порошка TiO₂ микронного размера, полученных при температуре спекания 1813 К. Такое поведение добавки TiO₂ при спекании, вероятно, связано с тем, что за счет наноразмерного состояния TiO₂ температура его спекания и плавления значительно ниже, чем у микронного порошка BeO.

Как показали спектральные исследования, керамика в качестве примеси содержит определенное количество алюминия, железа и кремния. В образцах керамики BeO с 5 и 10 мас. % TiO₂ (см. рис. 2) наблюдаются тонкие (порядка 2–5 мкм) и длинные (до 30 мкм) вытянутые фрагменты TiO₂. Нанопорошок TiO₂ смачивает поверхность BeO-микрокристаллов, растекаясь по поверхности, хотя химического взаимодействия между микрокристаллами BeO и TiO₂ не зафиксировано. С увеличением содержания TiO₂ он собирается в отдельные структурные элементы шарообразной формы размерами от 1 до 5 мкм; встречаются области сгруппированных микрокристаллов со средними размерами 10–20 мкм. Для сравнения на рис. 3 показана структура образцов керамики BeO с различным содержанием

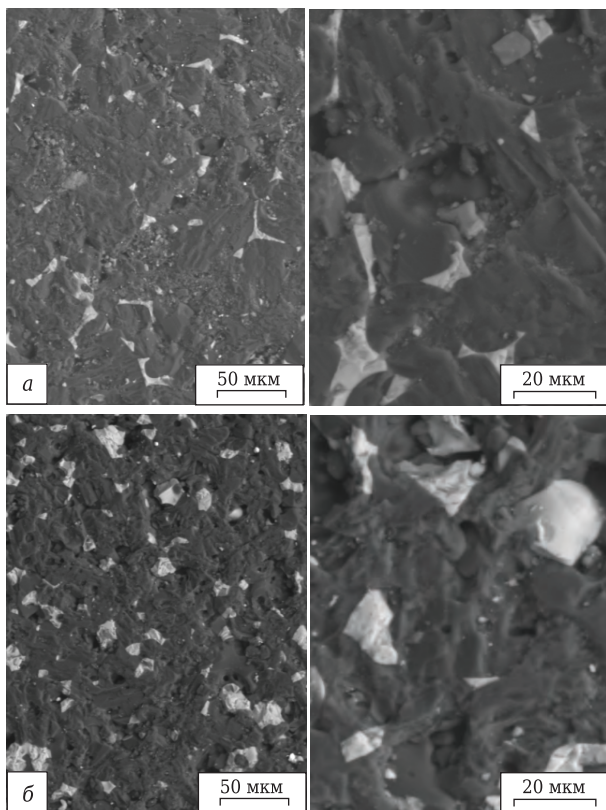


Рис. 2. Микроструктура образцов керамики BeO с добавкой 5 (а) и 10 мас. % (б) нанопорошка TiO₂: светлое — TiO₂; темное — BeO

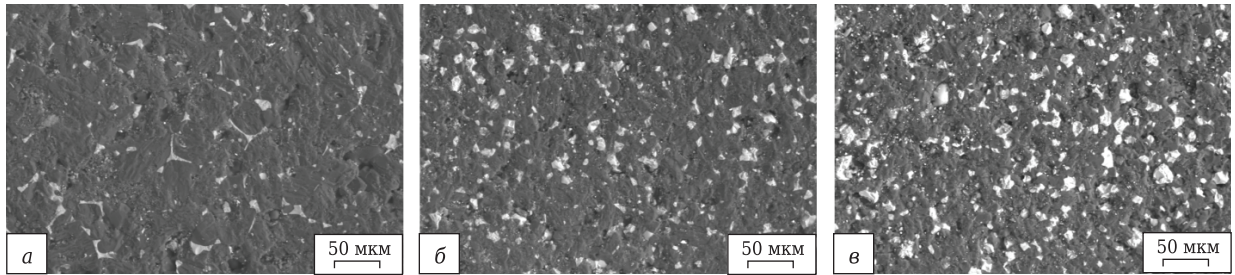


Рис. 3. Микроструктура образцов керамики BeO с различным содержанием нанопорошка TiO_2 , мас. %: а — 5; б — 15; в — 30

нанопорошка TiO_2 . Видно, что с увеличением содержания в BeO-керамике нанопорошка TiO_2 наблюдается рост размеров структурных элементов TiO_2 . Вероятно, на стадии перемешивания компонентов шихты в дистиллированной воде наблюдается процесс коагуляции нанопорошка из-за образования большого количества агломератов и уменьшения дисперсной фазы. То же, но в значительно меньшем количестве характерно и для образцов BeO с 15 мас. % TiO_2 .

Теплофизические свойства образцов керамики для разных концентраций (5–30 мас. %) нанопорошка TiO_2 исследовали в диапазоне 300–800 К. Температуропроводность a и теплоемкость c_p определяли методом лазерной вспышки на автоматизированном приборе LFA 457 фирмы Netzsch. Измерения проводили в вакууме с остаточным давлением не более 0,1 МПа. Образец, установленный на специальный держатель, помещали в карбидкремниевую электропечь. Нагрев нижней поверхности образца производили лазерным импульсом длительностью 0,5 мс. Изменение температуры верхней поверхности образца регистрировали InSb ИК-детектором. Выдержка при каждой температуре 20 мин, число измерений при каждой температуре 5. Теплоемкость c_p была определена по стандартной методике сравнения с эталонным образцом (калиброванный эталон РОСО графит) [17]. На основе экспериментальных значений удельной теплоемкости при постоянном давлении и температуропроводности образцов керамики с различным количеством введенного нанопорошка TiO_2 , используя зависимость $\lambda = a \cdot c_p \cdot \rho$, где a — температуропроводность, $\text{м}^2/\text{с}$; ρ — плотность, $\text{г}/\text{см}^3$; c_p — удельная теплоемкость, $\text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$, была рассчитана теплопроводность λ . Средняя погрешность измерения теплопроводности в диапазоне 300–800 К с учетом погрешностей определения теплоемкости, плотности и температуропроводности составила $\pm 8\%$.

Теплоемкость (как и теплопроводность) является важнейшей характеристикой BeO-керамики, так как ее часто используют в качестве высокочастотных электроизоляторов и поглотителей рассеянного СВЧ-излучения в электронной технике. Поскольку BeO — диэлектрик с широкой запрещенной щелью, то теплоемкость BeO будет определяться только решеточными колебаниями

кристаллической решетки. Для композиционной ($\text{BeO} + \text{TiO}_2$)-керамики теплоемкость будет определяться не только фононами для фазы BeO, но и частично электронами проводимости, поскольку восстановленный TiO_2 обладает полупроводниковыми свойствами с электронным типом проводимости [2, 8, 13]. На рис. 4–6 показаны кривые изменения c_p , a и λ в зависимости от содержания нанопорошка TiO_2 , полученные при комнатной температуре, а также в диапазоне 300–800 К.

Установлено, что увеличение содержания TiO_2 в составе BeO-керамики сопровождается уменьшением значений c_p , а также a и, соответственно, λ . Таким образом, можно утверждать, что примесная фаза TiO_2 в количестве 5–30 мас. % значительно влияет на теплофизические свойства ($\text{BeO} + \text{TiO}_2$)-керамики. За счет высокой λ BeO композиционная ($\text{BeO} + \text{TiO}_2$)-керамика по сравнению с ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$)-керамикой более эффективно отводит тепло при больших тепловых

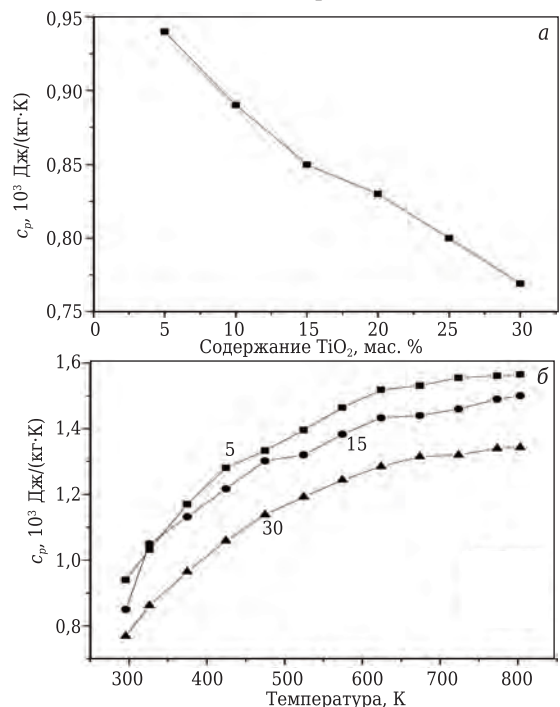


Рис. 4. Зависимости c_p образцов композиционной керамики от концентрации нанопорошка TiO_2 при комнатной температуре и постоянном давлении (а) и от температуры (б) при разной концентрации нанопорошка TiO_2 (указана на кривых, мас. %)

нагрузках и тем самым может приводить к стабилизации К-ослабления и КСВН СВЧ-излучения. Чистая, без введенных примесей ВеО-керамика

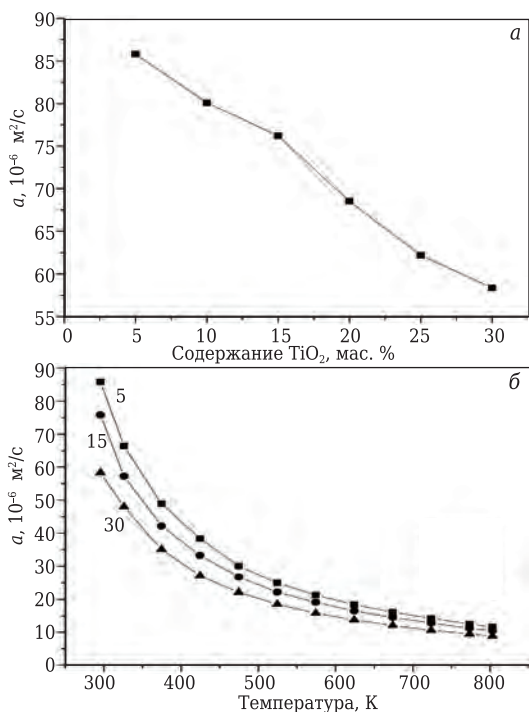


Рис. 5. Зависимости a образцов композиционной керамики от концентрации нанопорошка TiO_2 при комнатной температуре (а) и от температуры (б) при разной концентрации нанопорошка TiO_2 (указана на кривых, мас. %)

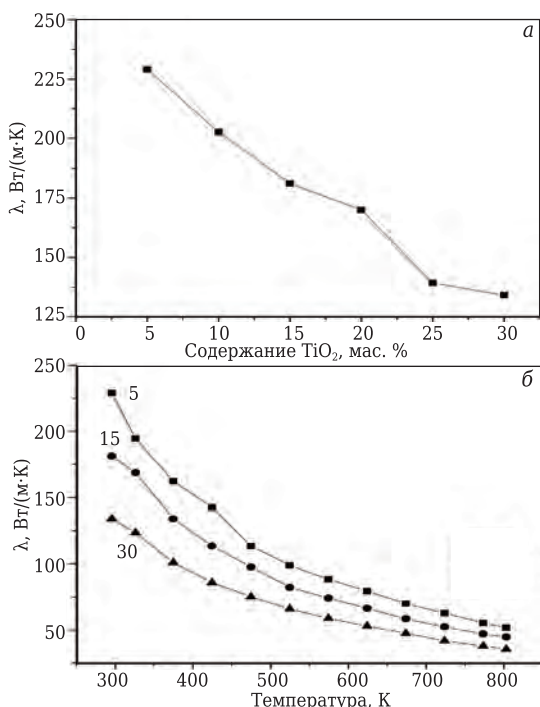


Рис. 6. Зависимости λ образцов композиционной керамики от концентрации нанопорошка TiO_2 при комнатной температуре (а) и от температуры (б) при разной концентрации нанопорошка TiO_2 (указана на кривых, мас. %)

при комнатной температуре обладает высокими значениями c_p . Увеличение содержания нанопорошка TiO_2 в составе ВеО-керамики сопровождается значительным снижением величины c_p (см. рис. 4, а). Повышение температуры образцов композиционной керамики приводит к увеличению значений c_p (см. рис. 4, б). Установлено, что с повышением температуры a образцов керамики с различным содержанием нанопорошка TiO_2 в отличие от c_p снижается по экспоненте (рис. 5, б). При 700–800 К a образцов с различной концентрацией TiO_2 в пределах 5–30 мас. % имеет близкие значения. Значение λ керамики с различным содержанием нанопорошка TiO_2 с повышением температуры образцов изменяется аналогично, как и a (см. рис. 5).

Ранее [2, 6, 13] были исследованы a и λ чистой ВеО-керамики и с примесью TiO_2 (30 мас. %) из порошка микронного размера. При комнатной температуре значения a составляют $104,6 \cdot 10^{-6}$ и $53,3 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ соответственно, λ этих же образцов 300,8 и 147,1 $\text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$. Для сравнения: введение нанопорошка TiO_2 в количестве 30 мас. % при комнатной температуре привело к изменению значений a до $57,6 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$. При этом λ практически не изменялась и составляла 130,7 $\text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$.

В ВеО-керамике, в которой свободных электронов мало, теплота переносится в основном фононами. Согласно теории Дебая скорость переноса и количество тепла в единицу времени определяются длиной свободного пробега фононов. Ниже температуры Дебая θ_D (для ВеО она составляет 1280 К) у диэлектриков наблюдается увеличение λ , что связано с повышением гармоничности колебаний кристаллической решетки ВеО. В композиционной керамике следует учитывать рассеяние фононов на примесях и порах, т. е. максимально возможное значение средней длины свободного пробега фононов может достигаться при длине l , значительно меньшей размера зерна керамики. Поскольку композиционная керамика представляет в основном механическую смесь ВеО и TiO_2 , химически слабо взаимодействующих между собой в отношении теплопроводности, (ВеО + TiO_2)-керамику можно условно рассматривать как сильно пористую ВеО-керамику, в которой в качестве пор выступают микросталлы TiO_2 с низкой теплопроводностью, но с повышенной удельной поверхностью.

Таким образом, методом шликерного литья получены образцы композиционной керамики на основе ВеО с добавками 5–30 мас. % нанокристаллического порошка TiO_2 . Установлено, что шликерное литье не обеспечивает максимальную плотность образцов керамики, что может оказывать небольшое влияние на ее теплофизические свойства. При этом образцы обладали несколько меньшей плотностью, чем образцы композиционной керамики ВеО с добавкой 30 мас. % порошка TiO_2 микронного размера.

Небольшое уменьшение теплопроводности в ВеО-керамике с введенным нанопорошком TiO_2 можно объяснить присутствием большего количества мелких кристаллов TiO_2 и пор, чем в керамике ВеО с обычным порошком TiO_2 микронного размера. Мелкие кристаллы TiO_2 и поры за счет их сравнительно большего количества противодействуют распространению тепла в $(\text{ВеО} + \text{TiO}_2)$ -керамике, уменьшая величину средней длины пробега фононов по сравнению с крупными кристаллами.

Установлено, что повышение температуры спекания ВеО-керамики с добавкой нанокристаллического порошка TiO_2 сопровождается образованием расплава порошка диоксида титана, который растекается по поверхности ВеО-микрорекристаллов. Судя по микрофотографиям, образцы представляют собой механическую смесь оксидов бериллия и титана, так как химическое взаимодействие между ними не наблюдается. Аналогичный эффект зафиксирован и на поверхности микрорекристаллов ВеО с

добавкой 30 мас. % порошка TiO_2 микронного размера.

Установлено, что увеличение содержания TiO_2 в составе ВеО-керамики при комнатной температуре сопровождается уменьшением значений c_p , α и λ . Повышение температуры образцов композиционной керамики приводило к увеличению c_p при постоянном давлении, а также сопровождалось значительным уменьшением ее α и λ .

Из-за повышенной химической активности нанопорошок TiO_2 может более полно восстанавливаться, образуя большое количество фазы, поглощающей СВЧ-излучение. В дальнейшем планируется изучить особенности восстановления нанопорошка TiO_2 и влияние его содержания в ВеО-керамике на основные характеристики поглощающих элементов (электропроводность, изменение K -поглощения и КСВН).

Работа выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования «УРАЛ-М» «ИМЕТ УРО РАН».

Библиографический список

1. **Беляев, Р. А.** Окись бериллия / Р. А. Беляев. — М. : Атомиздат, 1980. — 221 с.
2. **Кийко, В. С.** Керамика на основе оксида бериллия: получение, физико-химические свойства и применение / В. С. Кийко, Ю. Н. Макурин, А. Л. Ивановский. — Екатеринбург : УрО РАН, 2006. — 440 с.
3. **Кийко, В. С.** Теплопроводность и перспективы применения ВеО-керамики в электронной технике / В. С. Кийко, В. Я. Вайсманур // Стекло и керамика. — 2014. — № 11. — С. 12–16.
4. **Вайсманур, В. Я.** Бериллиевая керамика для современных областей техники / В. Я. Вайсманур, В. С. Кийко // Вестник воздушно-космической обороны. — 2018. — № 1 (17). — С. 59–69.
5. **Кийко, В. С.** Композиционная $(\text{ВеО} + \text{TiO}_2)$ -керамика для электронной и других областей техники / В. С. Кийко, А. В. Павлов // Новые огнеупоры. — 2017. — № 12. — С. 64–70.
6. **Кийко, В. С.** Теплопроводность и скорость распространения ультразвука в керамиках на основе оксида бериллия / В. С. Кийко, И. Р. Шеин, Н. А. Желонкин, А. Л. Ивановский // Огнеупоры и техническая керамика. — 2010. — № 4/5. — С. 45–48.
7. **Кийко, В. С.** Скорость распространения и поглощение ультразвука в керамиках на основе ВеО, Al_2O_3 , ZrO_2 и SiO_2 / В. С. Кийко, Ю. И. Коломиков, Ю. Н. Макурин [и др.] // Неорган. материалы. — 2007. — Т. 43, № 12. — С. 1510–1514.
8. **Кийко, В. С.** Получение, физико-химические свойства и пропускание СВЧ-излучения керамикой на основе ВеО / В. С. Кийко, С. Н. Шабунин, Ю. Н. Макурин // Огнеупоры и техническая керамика. — 2004. — № 10. — С. 8–17.
9. **Кийко, В. С.** Прозрачная бериллиевая керамика для лазерной техники и дозиметрии ионизирующего излучения / В. С. Кийко // Новые огнеупоры. — 2004. — № 5. — С. 40–48.

Kijko, V. S. Transparent beryllia ceramics for laser technology and ionizing radiation dosimetry / V. S. Kijko //

Refractories and Industrial Ceramics. — 2004. — Vol. 45, № 4. — P. 266–272.

10. **Ивановский, А. Л.** Электронная структура и свойства оксида бериллия / А. Л. Ивановский, И. Р. Шеин, Ю. Н. Макурин [и др.] // Неорган. материалы. — 2009. — Т. 45, № 3. — С. 263–275.

11. **Kortov V. S.** New ВеО ceramics for TL-ESR dosimetry / V. S. Kortov, I. I. Milman, A. I. Slesarev, V. S. Kijko // Radiation Protection Dosimetry. Nucl. Technol. — 1993. — Vol. 47, № 1/4. — P. 267–270.

12. **Пат. 2326091 Российская Федерация.** Способ получения электропроводной керамики на основе оксида бериллия / Ивановский А. Л., Кийко В. С., Акишин Г. П., Макурин Ю. Н. ; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО УГТУ-УПИ и ИХТТ УрО РАН. — № 2005140821/03 (045452) ; заявл. 26.12.05 ; опубл. 10.06.08, Бюл. № 16.

13. **Кийко, В. С.** Микроструктура и электропроводность композиционной $(\text{ВеО} + \text{TiO}_2)$ -керамики / В. С. Кийко, М. А. Горбунова, Ю. Н. Макурин [и др.] // Новые огнеупоры. — 2008. — № 11. — С. 68–74.

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

15. **Акишин, Г. П.** Теплопроводность бериллий-оксидной керамики / Г. П. Акишин, С. К. Турнаев, В. Я. Вайсманур [и др.] // Новые огнеупоры. — 2009. — № 12. — С. 43–47.

16. **Батыгин, В. Н.** Объемные поглотители для мощных ЛБВ / В. Н. Батыгин, Н. Д. Ефимова [и др.] // Электр. техника. Сер. 1. Электроника СВЧ. — 1970. — № 11. — С. 95–102.

17. **Shinzato, K.** Laser flash apparatus for thermal diffusivity and specific heat capacity measurements / K. Shinzato, T. A. Baba // J. Therm. Anal. Calorim. — 2001. — Vol. 64. — P. 413–422. ■

Получено 06.09.18

© В. С. Кийко, А. В. Павлов, В. А. Быков, 2018 г.

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

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

УДК 666.3:546.623-31]:621.039.542.33

ИСКРОВОЕ ПЛАЗМЕННОЕ СПЕКАНИЕ ЗАГОТОВОК Al_2O_3 -КЕРАМИКИ ДЛЯ МЕЛКОРАЗМЕРНЫХ КОНЦЕВЫХ ФРЕЗ

Определены закономерности влияния температуры спекания, давления и длительности изотермической выдержки при искровом плазменном спекании на структуру Al_2O_3 -керамики, не содержащей активирующих добавок. Выявленные взаимосвязи позволили определить направление поиска оптимальных параметров режима спекания и сформулировать базовые положения технологических рекомендаций по спеканию заготовок для мелкогазмерных концевых фрез.

Ключевые слова: *искровое плазменное спекание (ИПС), Al_2O_3 -керамика, концевая фреза.*

ВВЕДЕНИЕ

Конструктивные особенности и экстремальные условия эксплуатации мелкогазмерных концевых фрез устанавливают специфические требования к структуре и свойствам инструментальной керамики [1]. Только мелкозернистая и беспористая структура керамики способна обеспечить высокую прочность этих уникальных инструментов и отсутствие выкрашиваний на лезвии зубьев фрез после заточки и во время эксплуатации [2–5]. Для изготовления заготовок мелкогазмерных концевых фрез из керамики с требуемой структурой целесообразно ориентироваться на технологию искрового плазменного спекания (ИПС) [6–9]. Разные технологические аспекты ИПС в настоящее время интенсивно разрабатываются во многих научных центрах, а их результаты приводятся в публикациях отечественных и зарубежных ученых [10–18]. Выявленные преимущества ИПС над традиционными методами спекания обеспечивают процесс консолидации порошка при одновременном действии механической нагрузки и пульсирующего направленного электрического тока, создающего разрядную плазму между соседними частицами [19]. Этот физический эффект стимулирует диффузионный механизм спекания, позволяющий снизить температуру и длительность выдержки. В совокупности с высокой скоростью нагрева и охлаждения ИПС предоставляет возможность получения высокоплотной керамики с улучшенными свойствами, с размером зерен,

практически равным размеру частиц исходного порошка [20].

Однако специфика физических явлений при ИПС и их существенное отличие от хорошо изученных процессов, сопровождающих традиционные методы спекания (обычное спекание, горячее прессование и горячее изостатическое прессование), затрудняют назначение рациональных параметров режимов этого процесса. Для успешного практического применения ИПС и получения наибольшей отдачи от этой перспективной технологии необходимо правильно сформировать полную технологическую цепочку изготовления высококачественных заготовок, учитывающую особенности спекания разных керамических материалов. В наибольшей степени этот вопрос проработан для ИПС заготовок из Al_2O_3 [21–26]. Однако некоторая противоречивость результатов этих исследований, в том числе о влиянии активаторов в ИПС на формирование структуры Al_2O_3 -керамики, определила цель настоящей работы.

Цель экспериментального исследования — выявить закономерности влияния параметров режима ИПС на структуру Al_2O_3 -керамики, не содержащей активирующих добавок, для создания базовых положений технологических рекомендаций по спеканию заготовок для мелкогазмерных концевых фрез.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом исследования являлись образцы Al_2O_3 -керамики диаметром 20 и высотой 3 мм, изготовленные на оборудовании Лаборатории искрового плазменного спекания — LECAS (http://lecast.ru) МГТУ «Станкин». Использовали высокочистый порошок $\alpha-Al_2O_3$, характеризую-



В. В. Кузин
E-mail: kyzena@post.ru

щийся истинной плотностью $3,95 \text{ г/см}^3$, с размерами частиц от 5 (20 % объема) до 10 мкм (80 % объема). Активаторы спекания не использовали. Технология изготовления керамических заготовок включала измельчение исходного порошка с последующими сушкой и деагломерацией, прессование и спекание.

Истинную плотность порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ измеряли с использованием гелиевого пикнометра Ассу Рус 1340, размер зерна и его соотношение в общей массе порошка — на оптическом грануло-морфометре ОССНЮ 500 nano. Порошок измельчали в дистиллированной воде на аттриторе 01-HD с применением шариков из высокочистой керамики Al_2O_3 диаметром 3 мм в течение 12 ч. Сушку измельченного порошка проводили в два этапа. Предварительное выпаривание полученной при измельчении суспензии выполняли на магнитной мешалке с подогревом MR Hei-Tes, а окончательное высушивание — в вакуумном сушильном шкафу VO 400. Измельченный порошок деагломерировали протиранием через сито с размером ячейки 63 мкм. В результате этих операций размер частиц уменьшился в 2 раза по сравнению с исходным порошком — размер частиц в подготовленном порошке 2 (20 % объема) и 5 мкм (80 % объема).

Образцы прессовали в графитовой пресс-форме на гидравлическом прессе CARVER под давлением 10 МПа, причем порошок отделяли от внутренней поверхности пресс-формы графитовой фольгой. Образцы спекали в установке КСЕ Н-НР D 25-SD в вакууме 10^{-3} мбар. Параметры режимов ИПС изменяли в следующем диапазоне: температуру спекания T 1440–1700 °С, давление P 80–120 МПа, длительность изотермической выдержки τ 1–3 мин; скорость нагрева V для всех режимов ИПС оставалась постоянной — 100 град/мин.

Структуру спеченной керамики изучали на изломах, полученных методом однократного ударного воздействия на образцы, с использованием сканирующего электронного микроскопа VEGA 3 LMN. Исследовали центральную область этих изломов; анализировали размер, форму и распределение зерен, а также характер контакта соседних зерен.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты экспериментальных исследований показаны на рис. 1–3. Микрофотографии структуры керамики, спеченной при разных режимах ИПС, свидетельствуют о сильном влиянии па-

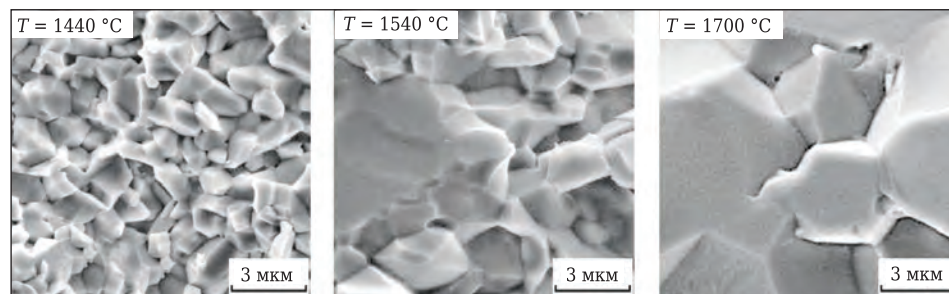


Рис. 1. Влияние T на структуру Al_2O_3 -керамики после ИПС ($P = 80 \text{ МПа}$, $\tau = 1 \text{ мин}$ и $V = 100 \text{ град/мин}$)

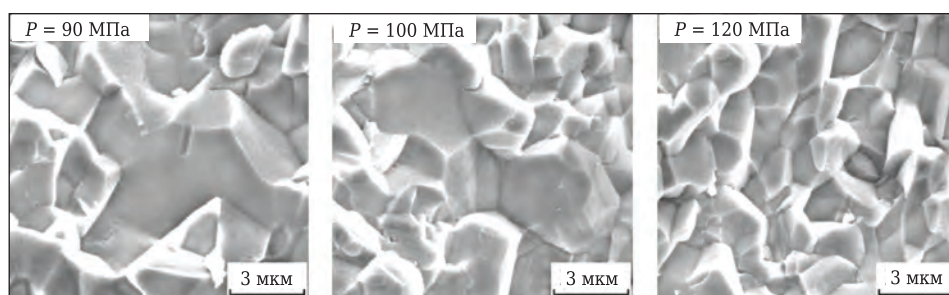


Рис. 2. Влияние P на структуру Al_2O_3 -керамики при ИПС ($T = 1540 \text{ °C}$, $\tau = 1 \text{ мин}$ и $V = 100 \text{ град/мин}$)

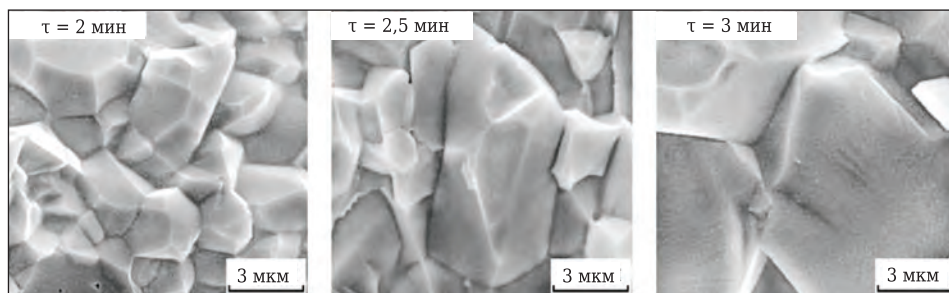


Рис. 3. Влияние τ на структуру Al_2O_3 -керамики при ИПС ($T = 1540 \text{ °C}$, $P = 80 \text{ МПа}$ и $V = 100 \text{ град/мин}$)

раметров T , P и τ на структуру спеченной Al_2O_3 -керамики. Последовательно проанализируем взаимосвязь каждого из этих параметров со структурой Al_2O_3 -керамики.

Установлено, что влияние T на структуру Al_2O_3 -керамики является наиболее значимым — с повышением T увеличивается размер зерен, изменяется их форма, уменьшается пористость керамики. Степень этого влияния зависит от P и τ , при которых реализуется ИПС. Видно, что структуру Al_2O_3 -керамики, спеченной при $T = 1440^\circ C$ (см. рис. 1), формируют зерна размерами до 3 мкм, имеющие несколько вытянутую и сглаженную форму. Между зернами образуются поры размерами до 0,5 мкм на стыках трех зерен, а также у выступов более крупных зерен. Контакт между соседними зернами имеет хаотичный вид; зерна соприкасаются с образованием перемычек, средняя длина которых не превышает 1 мкм. Качественная оценка показала, что объем порового пространства в структуре керамики, спеченной при этой температуре, составляет 12–15 %.

С повышением T до $1540^\circ C$ заметно увеличивается до 8 мкм размер зерен, которые по размеру можно классифицировать на две группы. Более мелкие зерна (3–5 мкм) сохраняют округлую форму и контактируют по перемычкам длиной до 2 мкм. Более крупные зерна (6–8 мкм) приобретают форму хорошо ограненных многогранников, находящихся в окружении зерен меньшей фракции. Контакт крупных зерен с соседними мелкими реализуется по перемычкам средней длиной 2 мкм. Размеры пор и их число в керамике уменьшаются, в результате чего объем порового пространства становится меньше в 2 раза, чем в предыдущем случае.

Крупнозернистую структуру Al_2O_3 -керамики, спеченной при $T = 1700^\circ C$, формируют плотноупакованные многогранные зерна, которые по размерам можно разделить на три группы. К первой группе отнесены зерна размерами до 8 мкм, ко второй — до 15 мкм, к третьей — более 15 мкм. Структура керамики имеет достаточно упорядоченный вид — вокруг крупных зерен располагаются зерна среднего размера, между которыми размещаются мелкие зерна. Грани крупных и средних зерен создают бездефектные межзеренные границы, а мелкие зерна контактируют с более крупными по перемычке длиной до 3 мкм. На межзеренных границах выявлены немногочисленные поры диаметром до 0,5 мкм, что позволило оценить объем порового пространства в структуре керамики, спеченной при $T = 1700^\circ C$, в 2–3 %.

Влияние температуры на структуру Al_2O_3 -керамики, спеченной при высоких значениях P и τ ($P = 120$ МПа и $\tau = 2,5$ мин), проявляется в меньшей степени — главным образом, в некотором увеличении среднего размера зерен, умень-

шении числа мелких зерен и сокращении объема порового пространства. При спекании керамики при наиболее интенсивном режиме ($T = 1700^\circ C$, $P = 120$ МПа, $V = 100$ град/мин и $\tau = 3$ мин) формируется высокоплотная структура, состоящая из зерен размерами более 20 мкм. Выявленная взаимосвязь T со структурой Al_2O_3 -керамики позволяет определить диапазон от 1400 до $1540^\circ C$ для дальнейшего поиска оптимальной температуры при ИПС.

Из рис. 2 видно, что с увеличением P структура образцов Al_2O_3 -керамики становится более равномерной за счет уменьшения числа крупных зерен и пор. Структуру керамики, спеченной при $P = 90$ МПа, формируют зерна размерами до 3 мкм (60 % объема), которые окружают более крупные зерна размерами до 10 мкм (40 % объема). Большинство мелких зерен имеет вытянутую и скругленную форму, а крупных зерен — форму неправильных многогранников. Зерна плотно упакованы, средняя длина перемычек между мелкими зернами составляет 2 мкм. При $P = 100$ МПа неравномерность в размерах зерен проявляется в меньшей степени. Основную долю (70 %) в структуре образца занимают зерна размерами до 4 мкм, которые дополняются зернами в форме многогранника размерами до 7 мкм (30 %). При этом контакт между соседними зернами происходит как по их граням, так и по перемычкам длиной до 4 мкм. Увеличение P до 120 МПа при спекании приводит к формированию стабильной плотной структуры керамики, сформированной преимущественно зернами размерами 2–5 мкм. На межзеренных границах имеются единичные поры размерами до 0,3 мкм. Результаты этой серии экспериментов позволяют рекомендовать снижение T Al_2O_3 -керамики при увеличении P при ИПС.

Из рис. 3 видно, что увеличение τ приводит к многократному росту зерен Al_2O_3 -керамики. При спекании с $\tau = 2$ мин структура керамики образована совокупностью многогранных несколько сглаженных зерен размерами до 5 мкм и более округлых зерен размерами до 2 мкм. Эти зерна плотно прилегают друг к другу по граням, формируя бездефектные межзеренные границы. С повышением τ до 2,5 мин большое число зерен приобретают вытянутую форму размерами до 5 мкм в поперечном и до 10 мкм в продольном направлении. На межзеренных границах и гранях крупных зерен имеются единичные поры размерами 0,1–1,0 мкм. При спекании с $\tau = 3$ мин размер зерен значительно увеличивается; их средний размер превышает 20 мкм. На гранях этих зерен, имеющих форму неправильного многогранника, имеются многочисленные группы внутризеренных пор. Большинство близлежащих зерен имеют плотные бездефектные межзеренные границы (поры отсутствуют). Выявленная взаимосвязь τ со структурой Al_2O_3 -

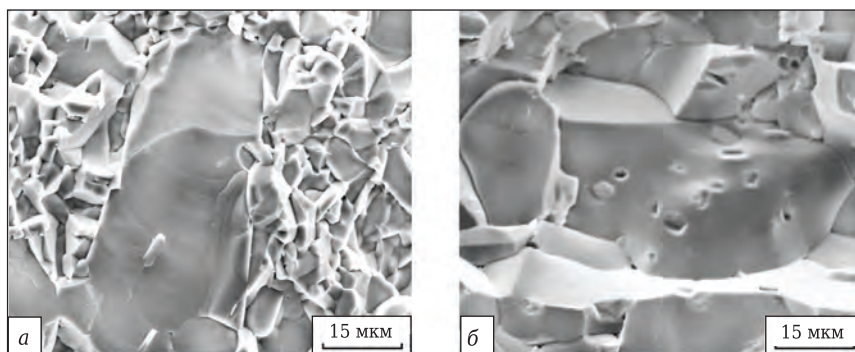


Рис. 4. Характерные особенности структуры Al_2O_3 -керамики после ИПС в виде anomalно крупного зерна (а) и группы внутризеренных пор (б)

керамики позволяет рекомендовать диапазон τ от 1 до 2,5 мин для дальнейшего поиска оптимального τ при ИПС заготовок для мелкоразмерных концевых фрез.

В структуре Al_2O_3 -керамики (рис. 4) выявлены две характерные особенности, наблюдающиеся практически при всех режимах ИПС, — anomalно крупные зерна и внутризеренные поры. Anomalно крупные зерна, растущие при спекании значительно быстрее остальных до размера, в несколько раз превышающего средний размер зерен, имеют, как правило, форму вытянутого многогранника и хаотично располагаются среди зерен меньшего размера. В качестве примера на рис. 4, а показана структура керамики, спеченной при $T = 1700^\circ\text{C}$, $P = 80$ МПа, $V = 100$ град/мин и $\tau = 1$ мин. Видно, что зерно размерами более 60 мкм в продольном направлении и 20 мкм в поперечном направлении плотно упаковано зернами размерами 8–15 мкм, причем на межзеренных границах крупное зерно – мелкие зерна имеют щелеобразные полости и большое число мелких вытянутых зерен размерами в поперечном сечении до 1 мкм. Число и размеры anomalно крупных зерен зависят от режима ИПС.

Группа внутризеренных пор, образовавшихся при ИПС при $T = 1700^\circ\text{C}$, $P = 80$ МПа, $V = 100$ град/мин и $\tau = 3$ мин, показана на рис. 4, б. Эта совокупность замкнутых пор округлой формы, образовавшихся во внутреннем объеме крупного зерна при росте, становится видной на изломах

образцов. Эти поры, первоначально расположенные на межзеренных границах, не успевают выйти на поверхность интенсивно растущих зерен при ИПС. В этом случае поры остаются в зерне и их удаление существенно затрудняется.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате экспериментальных исследований выявлены закономерности влияния параметров режима ИПС на структуру Al_2O_3 -керамики, не содержащей активирующих добавок. Установлено, что с повышением T от 1400 до 1700°C увеличивается размер зерен, изменяется их форма и уменьшается пористость керамики, причем степень этого влияния зависит от P и τ , при которых реализуется ИПС. С увеличением P в диапазоне 90–120 МПа структура образцов Al_2O_3 -керамики становится более равномерной за счет уменьшения числа крупных зерен и пор. Увеличение τ от 1 до 3 мин приводит к многократному росту зерен. Выявленные взаимосвязи T , P и τ со структурой Al_2O_3 -керамики позволили определить направление дальнейшего поиска оптимальных параметров режима ИПС и являются базой при создании технологических рекомендаций по спеканию заготовок для мелкоразмерных концевых фрез.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-19-00599).

Библиографический список

1. Кузин, В. В. Исследование процесса высокоскоростного резания керамическими инструментами / В. В. Кузин // Вестник машиностроения. — 2004. — № 3. — С. 47–51.
2. Волосова, М. А. Закономерности изнашивания режущих пластин из оксидной и нитридной керамики / М. А. Волосова, В. В. Кузин // Металловедение и термическая обработка. — 2012. — № 1. — С. 40–46.
3. Волосова, М. А. Regular features of wear of cutting plates from oxide and nitride ceramics / M. A. Volosova,

- V. V. Kuzin // Metal Sci. Heat Treat. — 2012. — Vol. 54, № 1/2. — P. 41–46.
3. Кузин, В. В. Повышение эксплуатационной стабильности режущих инструментов из нитридной керамики за счет оптимизации условий их заточки / В. В. Кузин // Вестник машиностроения. — 2003. — № 12. — С. 41–45.
4. Григорьев, С. Н. Влияние силовых нагрузок на напряженно-деформированное состояние режущих

пластин из оксидной керамики / С. Н. Григорьев, В. В. Кузин, Д. Буртон [и др.] // Вестник машиностроения. — 2012. — № 1. — С. 67–71.

Grigor'ev, S. N. Influence of loads on the stress-strain state of aluminum-oxide ceramic cutting plates / S. N. Grigor'ev, V. V. Kuzin, M. N. Morgan, A. D. Batako // Russian Engineering Research. — 2012. — Vol. 32, № 1. — P. 61–67.

5. **Григорьев, С. Н.** Влияние тепловых нагрузок на напряженно-деформированное состояние режущих пластин из керамики на основе оксида алюминия / С. Н. Григорьев, В. В. Кузин, Д. Буртон [и др.] // Вестник машиностроения. — 2012. — № 5. — С. 68–71.

Grigor'ev, S. N. Influence of thermal loads on the stress-strain state of aluminum-oxide ceramic cutting plates / S. N. Grigor'ev, V. V. Kuzin, M. N. Morgan, A. D. Batako // Russian Engineering Research. — 2012. — Vol. 32, № 5. — P. 473–477.

6. **Tokita, M.** Development of advanced spark plasma sintering (SPS) systems and its applications / M. Tokita // Ceram. Trans. — 2006. — Vol. 194. — P. 51–60.

7. **Папынов, Е. К.** Технология искрового плазменного спекания как перспективное решение для создания функциональных наноструктурированных керамик / Е. К. Папынов, О. О. Шичалин, В. Ю. Майоров [и др.] // Вестник ДВО РАН. Перспективные материалы и методы. — 2016. — № 6. — С. 15–30.

8. **Munir, Z. A.** Electric current activation of sintering: a review of the pulsed electric current sintering process / Z. A. Munir, D. V. Quach, M. Ohyanagi // J. Am. Ceram. Soc. — 2011. — Vol. 94. — P. 1–19.

9. **Болдин, М. С.** Композиционные керамики на основе оксида алюминия, полученные методом электроимпульсного плазменного спекания для трибологических применений / М. С. Болдин, Н. В. Сахаров, С. В. Шотин [и др.] // Вестник Нижегородского университета им. Н. И. Лобачевского. — 2012. — № 6. — С. 32–37.

10. **Munir, Z. A.** The effect of electric plasma sintering method / Z. A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, M. Ohyanagi // J. Mater. Sci. — 2006. — Vol. 41. — P. 763–777.

11. **Tokita, M.** The potential of spark plasma sintering (SPS) method for the fabrication on an industrial scale of functionally graded materials / M. Tokita // Adv. Sci. Technol. — 2010. — Vol. 63. — P. 322–331.

12. **Сорокин, О. Ю.** Метод гибридного искрового плазменного спекания: принцип, возможности, перспективы применения / О. Ю. Сорокин, С. С. Солнцев, С. А. Евдокимов [и др.] // Авиационные материалы и технологии. — 2014. — № S6. — С. 11–16.

13. **Shen, Zhijian.** Spark plasma sintering of alumina / Zhijian Shen, Mats Johnsson, Zhe Zhao [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. — 2002. — Vol. 85. — P. 1921–1927.

14. **Анисимов, А. Г.** Исследование возможности электроимпульсного спекания наноструктурных порошковых материалов / А. Г. Анисимов, В. И. Мали // Физика горения и взрыва. — 2010. — № 2. — С. 135–139.

15. **Álvarez, I.** Microstructural design of Al₂O₃-SiC nanocomposites by spark plasma sintering / I. Álvarez, R.

Torrecillas, W. Solisand [et al.] // Ceram. Int. — 2016. — Vol. 42. — P. 17248–17253.

16. **Chae, Jae Hong.** Microstructural evolution of Al₂O₃-SiC nanocomposites during spark plasma sintering / Jae Hong Chae, Kyung Hun Kim, Yong Ho Choa [et al.] // J. Alloys Compd. — 2006. — Vol. 413. — P. 259–264.

17. **Gutiérrez-González, C.** Effect of TiC addition on the mechanical behaviour of Al₂O₃-SiC whiskers composites obtained by SPS / C. F. Gutiérrez-González, M. Suarez, S. Pozhidaev [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2016. — Vol. 36. — P. 2149–2152.

18. **Алварез, Э.** Свойства наноккомпозитных материалов на основе оксидной керамики, полученных искроплазменным методом / Э. Алварез, К. Гутьеррес, Р. Торресильяс [и др.] // Перспективные материалы. — 2014. — № 4. — С. 43–50.

19. **Чувильдеев, В. Н.** Сравнительное исследование горячего прессования и искрового плазменного спекания порошков Al₂O₃-ZrO₂-Ti (C, N) / В. Н. Чувильдеев, М. С. Болдин, Я. Г. Дятлова [и др.] // Неорганические материалы. — 2015. — № 10. — С. 1128–1134.

20. **Tamura, Yoshihiro.** Grain-boundary diffusion coefficient in α-Al₂O₃ from spark plasma sintering tests / Yoshihiro Tamura, Eugenio Zapata-Solvas, Bibi Malmal Moshtaghioun [et al.] // Ceram. Int. — 2018. — Vol. 44. — P. 19044–19048.

21. **Wang, C.** Microstructure homogeneity control in spark plasma sintering of Al₂O₃ ceramics / Cao Wang, Xin Wang, Zhe Zhao // J. Eur. Ceram. Soc. — 2011. — Vol. 31. — P. 231–235.

22. **Петрова, Е. В.** Синтез наноструктурированного материала на основе оксида алюминия с помощью искрового плазменного спекания / Е. В. Петрова, А. Ф. Дресвянников, В. Н. Доронин // Вестник Казанского технологического университета. — 2011. — № 11. — С. 256–259.

23. **Shapiro, I. P.** Effects of Y₂O₃ additives and powder purity on the densification and grain boundary composition of Al₂O₃/SiC nanocomposites / I. P. Shapiro, R. I. Todd, J. M. Titchmarsh [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2009. — Vol. 29. — P. 1613–1624.

24. **Töldsepp, E.** Spark plasma sintering of ultra-porous γ-Al₂O₃ / E. Töldsepp, F. Schoenstein, M. Amara [et al.] // Ceram. Int. — 2016. — Vol. 42. — P. 11709–11715.

25. **Liu, Jinling.** Grain refining in spark plasma sintering Al₂O₃ ceramics / Jinling Liu, Yiguang Wang, Fuqian Yang [et al.] // J. Alloys Compd. — 2015. — Vol. 622. — P. 596–600.

26. **Wang, S. W.** Formation of Al₂O₃ grains with different sizes and morphologies during the pulse electric current sintering process / S. W. Wang, L. D. Chen, T. Hirai [et al.] // Mater. Res. — 2001. — Vol. 16. — P. 3514–3517. ■

Получено 07.10.18

© В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, С. Ю. Фёдоров, М. А. Волосова, Н. В. Солис Пинарготе, 2018 г.

ПАМЯТИ ВИКТОРА НИКОЛАЕВИЧА КОПТЕЛОВА

4 октября 2018 г. на 73-м году жизни скоропостижно скончался ветеран огнеупорной промышленности, заслуженный изобретатель Российской Федерации **Виктор Николаевич Коптелов**.

Виктор Николаевич родился 5 августа 1946 г. в г. Сатка Челябинской обл. В 1963 г. по окончании профтехучилища он начал свою трудовую деятельность электромонтером на комбинате «Магнезит», где проработал с перерывом на службу в армии до 1970 г.

В 1970 г. по целевому направлению от предприятия Виктор Николаевич поступил на кафедру химической технологии огнеупоров Ленинградского технологического института имени Ленсовета. Уже в процессе обучения в институте проявились творческие наклонности Виктора Николаевича. Поэтому не случайно, когда в 1976 г. В. Н. Коптелов вернулся на комбинат «Магнезит», он был направлен в исследовательский отдел ЦЗЛ комбината, где прошел путь от рядового инженера до начальника группы порошков, а в 1988 г. стал заместителем начальника ЦЗЛ. В 1996 г. Виктор Николаевич был назначен заместителем директора Центра технологических разработок, контроля и испытаний огнеупоров (ЦТРКиО), на протяжении многих лет возглавлял Управление технологических разработок. В 2007 г. он ушел на заслуженный отдых.

При непосредственном участии и под руководством Виктора Николаевича на комбинате «Магнезит» освоены и внедрены технологии брикетирования и двойного обжига при получении каустического магнезита, технологии производства новых видов продукции — флюсов, модификаторов, массы Мартенит, что позволило улучшить экологическую ситуацию не только на предприятии, но и в самом городе; внедрены многие другие эффективные разработки — от получения качественного сырья до выхода готовой продукции. Особое место среди достижений В. Н. Коптелова занимает решающее участие в освоении технологии и запуске на комбинате «Магнезит» цеха высококачественных плавящихся периклазовых порошков.

Как специалиста Виктора Николаевича отличали глубокое знание закономерностей и понимание сущности технологических процессов, умение найти новое, оригинальное и вместе с



тем рациональное решение возникающих проблем. Он — автор и соавтор более 50 статей в научно-технических журналах, 78 изобретений и обладатель 7 патентов, активный участник научно-практических конференций, семинаров, выставок. В. Н. Коптелов зарекомендовал себя как опытный организатор, умеющий видеть перспективы развития вверенных ему подразделений и коллективов. Он планомерно готовил молодых специалистов, передавал им свой ценный опыт, много внимания уделял работе с учащимися колледжа, курируя и рецензируя студенческие дипломные проекты. Благодаря его профессионализму студенты учились предметно мыслить как исследователи-практики.

Заслуги В. Н. Коптелова отмечены медалью «Ветеран труда», двумя бронзовыми медалями ВДНХ СССР, корпоративной премией Группы «Магнезит» в номинации «Наука и новые технологии». В 2001 г. В. Н. Коптелов был удостоен звания «Заслуженный изобретатель Российской Федерации».

**В памяти всех, кто знал
Виктора Николаевича, он останется
скромным, добрым и веселым человеком,
прекрасным семьянином, любящим
и заботливым мужем, отцом, дедушкой.**

ПАМЯТКА ДЛЯ АВТОРОВ

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

- В статье следует сообщить цель проведения работы, привести фактические данные, их анализ и дать заключение (выводы). Текст статьи должен быть дополнен кратким рефератом и ключевыми словами. Для оформления рукописи используйте 12-й размер шрифта через 1,5 интервала. Рекомендованное максимальное число страниц рукописи (A4) — 15. Формулы, оформляемые отдельной строкой, должны набираться с использованием редактора формул (Equation). Библиографический список следует оформлять в соответствии с ГОСТ 7.1–2003. Использование в библиографическом списке DOI обязательно. Рисунки должны быть четкими, упрощенными и не загроможденными надписями. На графики желательно не наносить масштабную сетку (за исключением номограмм).
- В статье должны быть указаны ученая степень, адрес и телефон каждого автора. Также следует указать контактное лицо, чей E-mail будет указан при публикации. Все материалы редакция просит предоставлять в электронном виде.
- Если статья отправлена по E-mail, допускается оформление изображений в виде отдельных файлов формата TIF (цветные и тоновые — 300 dpi, штриховые — 600 dpi), JPEG, EPS. Изображения (за исключением диаграмм Excel), внедренные в файлы формата DOC, в качестве оригиналов не принимаются, как не обеспечивающие стандартного качества полиграфического исполнения.
- Представляя рукопись в редакцию, авторы передают издателю авторское право на публикацию ее в журнале. В качестве гонорара авторы могут получить оттиск своей статьи в формате PDF, который высылается первому автору или любому другому (по указанию авторов). Направление в редакцию работ, опубликованных или посланных для напечатания в редакции других журналов, не допускается.
- Статья, пришедшая в редакцию от зарубежных авторов, вначале отдается на рецензирование, редактируется, переводится на русский язык и публикуется в журнале «Новые огнеупоры». Затем статья отправляется на публикацию в журнал «Refractories and Industrial Ceramics» вместе с английской версией, присланной автором. Таким образом, конечный вариант статьи, опубликованной в журнале «Refractories and Industrial Ceramics», может немного отличаться от первоначального, присланного авторами.

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

- Список ресурсов

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

- Политика в отношении исследовательских данных

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

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

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

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

RULES OF DRAWING UP OF ARTICLES

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

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

• List of Repositories

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

• Research Data Policy

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

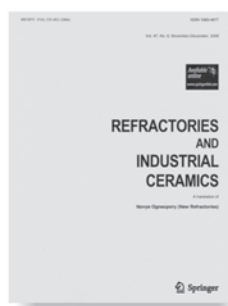
General repositories — for all types of research data — such as figshare and Dryad may also be used.

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

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

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

ВНИМАНИЕ!



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

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

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

Редакция

ABSTRACTS

UDC 666.76.001.8

The new kind of the LLC «GIR-ENGINEERING»'s refractory products

Nemsadze G. G., Dzhodzhua R. A., Smirnov A. N., Sharandin K. N., Ryabiy D. V. // New Refractories. — 2018. — No 11. — P. 15–17.

The new refractory products of the «GIR ENGINEERING» Company is presented in the article. The data on the physical and chemical properties of the manufactured articles are represented. Ill. 2. Tab. 3.

Key words: vibratory cast articles, slag-forming purified materials, magnesia refractory mixtures.

UDC 666.3.032.65

The method for quasiisostatic pressing of ceramic and refractory products

Timokhova M. I. // New Refractories. — 2018. — No 11. — P. 18–22.

The method for the quasiisostatic pressing of ceramic and refractory products, first developed in the USSR by the PhD M. I. Timokhova is described. The stages of development of quasiisostatic pressing and its scheme are given, the range of products obtained by this method is indicated. Ill. 1. Ref. 6.

Key words: quasiisostatic pressing, static pressing, molds, ceramic and refractory products.

UDC 666.3:553.492.11.001.5

The sintering of ceramic materials based on North-Omega bauxitized clay. Part 2. The effect of sintering additives

Kashcheev I. D., Zemlyanoi K. G., Pavlova I. A. // New Refractories. — 2018. — No 11. — P. 23–28.

The effect of natural additives on the sintering ability of an aluminosilicate material has been investigated. It is shown that the introduction of natural alkali aluminosilicates with a predicted viscosity and amount of melt allows to obtain more durable ceramic materials. Ill. 6. Ref. 4. Tab. 2.

Key words: high-alumina ceramics, sintering additives, grain composition, fine grinding, mullite formation.

UDC 666.321+661.683.3]:661.722.221.001.5(575.1)

The study of compositions based on parkent kaolin clay

Rumi M. Kh., Irmatova Sh. K., Zufarov M. A., Fayziev Sh. A., Mansurova E. P., Urazaeva E. M., Nurmatov Sh. R. // New Refractories. — 2018. — No 11. — P. 29–33.

The results of studies of the structure and composition of compositions based on red-burning kaolin clay and calcium carbonate, heat-treated at 500 °C, in the process of acid activation are presented. It is shown that when a 12 % solution of H₂SO₄ is applied, leaching of iron and aluminum ions and the formation of calcium sulfate occur while maintaining the structure of kaolinite. The introduction of liquid glass into the composition of the material leads to the destruction of the structure of kaolinite, which contributes to an increase in the rate of extraction of aluminum ions during the subsequent acid activation. The components

of the compositions with Ca²⁺ and Fe³⁺ in the presence of liquid glass are passivated by active amorphous silica formed during the reaction of liquid glass with CO₂ air. Ill. 2. Ref. 17. Tab. 1.

Key words: kaolinite clay, liquid glass, kaolinite, alkaline acid activation, IR-spectra, elemental composition.

UDC 553.546:66.046.512]:621.365.5

The influence of temperature conditions of melting on changes in interplanar distances in quartzite

Kukartsev V. A., Kukartsev V. V., Kukartsev A. V. // New Refractories. — 2018. — No 11. — P. 34–38.

The reliability of the operation of an induction crucible furnace of industrial frequency (IFC) used in the foundry industry depends on the durability of its lining. For this reason, a lot of research work is devoted to quartzite, as the cheapest material of the acidic lining, both in our country and abroad. The goal of the research is to develop the technology for the manufacture and operation of acid lining, which is used for smelting alloys at operating melting temperatures above 1450 °C. The effect of melting temperature regimes on changes in interplanar distances in the structure of quartzite, affecting the stability of the furnace lining, is considered. Ill. 4. Ref. 14.

Key words: induction crucible furnace of industrial frequency (IFC), acid lining, tridymite, cristobalite, interplanar distances, technological melting modes.

UDC 546.834-31'65.017:620.181

Stabilization of rare earth elements (La, Nd, Pr, Ce) by ZrO₂ concentrate

Kul'metyeva V. B., Porozova S. E., Gilev V. G., Vokhmyanin D. S. // New Refractories. — 2018. — No 11. — P. 39–45.

The effect of annealing and sintering temperatures on the phase transformations of ZrO₂ was studied depending on the content of REE concentrate using differential thermal analysis, Raman spectroscopy and X-ray diffraction. It is shown that the introduction of REE concentrate in an amount of more than 15 wt. % stabilizes the tetragonal phase of ZrO₂ only at temperatures below 1200 °C. A further increase in temperature leads to destabilization of the tetragonal phase with the formation of the monoclinic and cubic phases of the Ln₂Zr₂O₇ type isostructural compounds (n = La, Nd, ...) with the pyrochlore structure. Ill. 8. Ref. 19. Tab. 1.

Key words: zirconium dioxide, concentrate of rare-earth elements (REE), Raman spectra, lanthanum zirconate.

UDC 669.76.017:620.186

The influence of the structure of refractory products on their performance properties

Isagulov A. Z., Kulikov V. Yu., Kvon S. S., Dostaeva A. M., Shcherbakova E. P. // New Refractories. — 2018. — No 11. — P. 46–49.

The influence of the structure of refractory products on such operational properties as slag resistance and heat resistance is considered. As samples, a conventional chamotte refractory (standard) and chamotte refractory made according to a new technology using non-stationary

pressing pressure were used. It is shown that the porosity, slag resistance and heat resistance of products manufactured using unsteady pressure is higher than that of the standard. Ill. 4. Ref. 4. Tab. 2.

Key words: chamotte refractory, lining of melting furnace, non-stationary pressing pressure, porous structure, slag resistance, heat resistance.

UDC 666.762.81:539.218]:661.872.225

The effect of nanodispersed iron oxide additives on the formation of the density of carbon refractories

Apal'kova G. D. // New Refractories. — 2018. — No 11. — P. 50–52.

It was established that the addition of nanodispersed iron oxide pigment in an amount of 0,25–0,50 % provides directional regulation of the chemisorption interaction of the binder and filler during mixing, contributing to an increase in the density of carbon refractories. It is shown that when introducing nano-additives into the carbon composition, it is necessary to adjust the mass of the binder in the direction of reducing its content. The principle of selecting the optimal binder content as a result of the plasticizing effect of nanodispersed iron oxide pigment at the maximum torque on the mixer shaft corresponds to a high level of expended mechanical energy and, accordingly, to intensify the mixing process and provides an increase in the sintering mass during firing. Ill. 5. Ref. 14.

Key words: carbon refractories, nanodispersed iron oxide additives, viscoplastic properties, coke-coke masses, chemisorption interaction.

UDC 666.76.017:620.193.4]:[621.745.35:621.039.7

Selection of refractory materials for vitrification electric furnaces of radioactive waste

Sokolov V. A., Gasparyan M. D., Remizov M. B., Kozlov P. V. // New Refractories. — 2018. — No 11. — P. 53–56.

It was shown that fused-cast chrome-containing refractories are the most promising as the lining material of designed glass-making electric furnaces and small-sized melters of the next generation. To provide a long (up to 10 years) life of the furnace, its elements that are subject to intensive wear must be made of refractories of HPL-85 type with a high chromium content. The bakor furnace masonry of other elements can be replaced with

fused-cast refractory material type HAC-26M with a low content of chromium oxide. Ill. 2. Ref. 11. Tab. 5.

Key words: high-level waste (HLW), waste immobilization, ceramic melter, borosilicate glass, aluminophosphate glass, alumino-borophosphate glass, vitrification, corrosion resistance, chrome-containing refractories.

UDC 666.3:546.45-31.001.5

Production and thermophysical properties of BeO ceramics with the addition of nanocrystalline titanium dioxide

Kijko V. S., Pavlov A. V., Bykov V. A. // New Refractories. — 2018. — No 11. — P. 57–63.

Samples of composite ceramics based on BeO with additions of 5–30 wt. % of nanocrystalline powder TiO₂ were produced by slip casting method. It is established that slip casting does not provide the maximum density of ceramic samples. It can have some effect on its thermophysical properties. The microstructure of (BeO + TiO₂)-ceramics, as well as the change of heat capacity at constant pressure, thermal diffusivity and thermal conductivity depending on the amount of additive at room temperature and in the range of 300–800 K are investigated. The established patterns will help to design more powerful absorbers scattered microwave radiation based on (BeO + TiO₂)-ceramics. Ill. 6. Ref. 17. Tab. 3.

Key words: composite (BeO + TiO₂)-ceramics, nanocrystalline TiO₂ powder, microwave radiation, thermophysical properties.

UDC 666.3:546.623-31]:621.039.542.33

Spark plasma sintering of Al₂O₃-ceramics ingots for small-sized end mills

Kuzin V. V., Grigoriev S. N., Fedorov S. Yu., Volosova M. A., Solis Pinargote N. V. // New Refractories. — 2018. — No 11. — P. 64–68.

The regularities of the influence of sintering temperature, pressure and duration of isothermal holding during spark plasma sintering on the structure of Al₂O₃ ceramics not containing activating additives are determined. The revealed interrelations made it possible to determine the direction of the search for the optimal parameters of the sintering regime and formulate the technological recommendations for the sintering of ingots for small-sized end mills. Ill. 4. Ref. 26.

Key words: spark plasma sintering (SPS), Al₂O₃ ceramics, end mill.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

6-я МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫМ, ГИБРИДНЫМ И НАНОМАТЕРИАЛАМ

Sixth International Conference on

Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials

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



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