



НОВЫЕ

ISSN 1683-4518

ОГНЕУПОРЫ

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ

Огнеупоры в тепловых агрегатах ▲

Сырьевые материалы ▲

Производство и оборудование ▲

Теплотехника ▲

Научные исследования и разработки ▲

Экология ▲

Экономика и рынок ▲

1

ЯНВАРЬ 2019

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

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

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

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

Адрес редакции:
119049, Москва, Ленинский проспект, д. 4 (п/я № 217)
Тел.: (495) 955-01-82
E-mail: ogneupor@imet.ru, ognemet@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 14.01.19. Формат 60х84 1/8.
Бумага мелованная.
Цифровая печать. Усл. печ. л. 9,00.
Заказ

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

Лапаев И. И., Сорокин В. В., Голоскин С. Е., Орлов А. В. О футеровке вращающихся печей для прокаливания нефтяного кокса.....3

ПРОИЗВОДСТВО И ОБОРУДОВАНИЕ

Давыдов С. Я., Валиев Н. Г., Таугер В. М. Влияние потока транспортируемого сыпучего материала на конструктивные особенности ленточного конвейера.....8

ТЕПЛОТЕХНИКА

Нижегородов А. И. Моделирование оптических свойств вермикулит-сунгулитовых конгломератов при их термоактивации в электрических печах.....12

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

Абызов А. М. Оксид алюминия и алюмооксидная керамика (Обзор). Часть 1. Свойства Al_2O_3 и промышленное производство дисперсного Al_2O_316

Капустин Р. Д., Мойзис Е. С. О влиянии добавок на физико-механические характеристики высокопрочных АС-материалов.....24

Пань Ян, Гоцин Сяо, Дунхай Дин, Юнь Жэнь, Чжунвэй Чжан, Шоулэй Ян, Вэй Чжан. Механизм самораспространяющегося высокотемпературного синтеза композитных $AlB_2-Al_2O_3$ -порошков.....27

Бучилин Н. В., Люлюкина Г. Ю., Варрик Н. М. Влияние режима обжига на структуру и свойства высокопористых керамических материалов на основе алюмомагнезимальной шпинели.....37

Юрков А. Л., Малахо А. П., Авдеев В. В. Коррозия и окисление карбида кремния на нитридной связке в бортовой футеровке алюминиевых электролизеров.....43

Завёрткин А. С. Влияние термообработки кварцита на механизм разрушения футеровки индукционных печей...49

Кашеев И. Д., Земляной К. Г., Перепелицын В. А., Дзержинский Р. В. Исследование деградации огнеупоров под действием циклических термических нагрузок.....54

Худякова Т. М., Колесников А. С., Жакипбаев Б. Е., Кенжибаева Г. С., Кутжанова А. Н., Изтлеуов Г. М., Жаникулов Н. Н., Колесникова О. Г., Мынбаева Е. Оптимизации сырьевых смесей с исследованием получения смешанных цементов и их физико-механических характеристик.....59

Кузин В. В., Григорьев С. Н., Фёдоров С. Ю. Взаимосвязь структуры Al_2O_3 -керамики с механизмом формирования поверхностного слоя заготовок при алмазном шлифовании.....65

Abstracts.....70

REFRACTORIES IN THE HEAT UNITS

Lapaev I. I., Sorokin V. V., Goloskin S. E., Orlov A. V. About the lining of the rotary kilns for the petroleum coke calcination.....3

MANUFACTURING AND EQUIPMENT

Davydov S. Ya., Valiyev N. G., Tauger V. M. Effect of the flow of transported bulk material on the design features of a belt conveyor.....8

HEAT ENGINEERING

Nizhegorodov A. I. Modeling of the optical properties of the vermiculite-sungulitovyh conglomerates with their thermal activation in electric furnaces.....12

SCIENTIFIC RESEARCH AND DEVELOPMENT

Abyzov A. M. Aluminum oxide and alumina ceramics (Review). Part 1. Properties of Al_2O_3 and industrial production of dispersed Al_2O_316

Kapustin R. D., Moisis E. S. About the effect of additives on the physico-mechanical characteristics of high-strength AS-materials.....24

Pan Yang, Guoqing Xiao, Donghai Ding, Yun Ren, Zhongwei Zhang, Shoulei Yang, Wei Zhang. Mechanism of self-propagating high-temperature synthesis of $AlB_2-Al_2O_3$ composite powders.....27

Buchilin N. V., Lyulyukina G. Yu., Varrik N. M. Effect of firing mode on the structure and properties of highly porous ceramic materials based on alyumomagnezia spinel.....37

Yurkov A. L., Malakho A. P., Avdeev V. V. Corrosion and oxidation of silicon carbide on the nitride bond in the side lining of aluminum electrolysis cells.....43

Zavertkin A. S. Effect of heat treatment of quartzite on the mechanism of destruction of the lining of induction furnaces...49

Kashcheev I. D., Zemlyanoy K. G., Perepelitsyn V. A., Dzerzhinsky R. V. The study of the degradation of refractories under the action of cyclic thermal loads.....54

Khudyakova T. M., Kolesnikov A. S., Zhakipbaev B. E., Kenzhibayeva G. S., Kutzhanova A. N., Iztleuov G. M., Zhanikulov N. N., Kolesnikova O. G., Mynbaeva E. Optimization of raw mixes with the study of the production of mixed cements and their physico-mechanical characteristics.....59

Kuzin V. V., Grigoriev S. N., Fedorov S. Yu. The interrelation of the structure of Al_2O_3 -ceramics with the mechanism of formation of the surface layer of the workpieces during diamond grinding.....65

Abstracts.....70

К. т. н. И. И. Лапаев¹ (✉), В. В. Сорокин², С. Е. Голоскин¹, А. В. Орлов³¹ ООО «Объединенная Компания РУСАЛ

Инженерно-технологический центр», г. Красноярск, Россия

² ЗАО «РУСАЛ Глобал Менеджмент Б. В.», Москва, Россия³ НПФ ООО «Алитер-Акси», Санкт-Петербург, Россия

УДК 666.76:66.041.57.043.1]:665.777.4

О ФУТЕРОВКЕ ВРАЩАЮЩИХСЯ ПЕЧЕЙ ДЛЯ ПРОКАЛИВАНИЯ НЕФТЯНОГО КОКСА

Даны краткая характеристика технологического процесса и конструкции вращающихся печей для прокаливания нефтяного кокса при производстве прокаленного кокса марок КЭП-1 и КЭП-2, а также требования к футеровке отдельных зон этих печей. Показаны особенности и основные способы укладки огнеупоров в футеровке вращающихся печей, включая зарубежные. Описан рациональный вариант футеровки вращающихся печей диаметром 3 и длиной 45 м. Предложены конструкция и современные материалы для футеровки прокалочной печи при производстве нефтяного прокаленного кокса марки КЭП-2.

Ключевые слова: футеровка вращающихся прокалочных печей, нефтяной прокаленный кокс, огнеупоры, система подачи третичного воздуха.

Работоспособность и срок работы печей прокаливания кокса без замены футеровки является одной из важнейших характеристик установки прокаливания. Любое нарушение футеровки, приводящее к остановке вращающейся печи прокаливания нефтяного кокса для ее ремонта, приводит к значительным финансовым потерям [1]. Стоимость прокаленного нефтяного кокса на рынке до 290 \$/т, поэтому для футеровки прокалочных печей целесообразно выбирать более качественные и надежные огнеупорные материалы [2]. Кроме того, выбор футеровочных материалов и конструкции футеровки зависит от особенностей протекания технологического процесса прокаливания нефтяного кокса.

Цель процесса прокаливания нефтяного кокса для производства анодной массы и электродов — удаление из него влаги, летучих веществ и улучшение физико-химических свойств. Прокаливание осуществляется в трубчатых вращающихся печах разных типоразмеров: диаметром 3 и длиной 45 м, диаметром 3,5 и длиной 60 м и др. Прокалочная печь представляет собой сварной цилиндр из листовой стали. Корпус печи оснащен тремя несущими бандажами из стального литья и венцовой шестерней. Вращение корпуса печи осуществляется через зубчатую пару от главного и вспомогательного приводов. В раз-

грузочной (горячей) головке печи располагаются две воздухоохлаждаемые фурмы для подачи вторичного и первичного воздуха. В фурме первичного воздуха располагается также форсунка подачи топлива для розжига и поддержания температурного режима печи. Со стороны выгрузки материала во избежание сгорания конструкции обрез барабана печи снабжен внешним водяным охлаждением. Эвакуация отходящих газов из печи осуществляется через заднюю (холодную) головку печи. Охлаждение прокаленного кокса происходит в холодильнике барабанного типа, орошаемом водой. Производительность печи 14–17 т/ч по сырому коксу (для печей диаметром 3 и длиной 45 м) в зависимости от вида прокаливаемого кокса.

Термообработку кокса проводят в противотоке материала и газового потока, который образуется в результате сгорания топлива, части летучих компонентов (веществ), выделяющихся из прокаливаемого кокса (H_2 , метан, CO и др.) и углерода самого кокса. Для обеспечения процесса сгорания топлива и части выделившихся из кокса летучих с помощью вентиляторов осуществляется организованная подача в печь первичного и вторичного воздуха. В последнее время получила распространение технология прокаливания нефтяного кокса с использованием системы подачи в печи и третичного воздуха.

Прокаливание сырого нефтяного кокса осуществляется при следующем режиме работы печи: температура прокаливания кокса от 1250–1280 (КЭП-1) до 1330 °С (КЭП-2), температура отходящих газов 800–950 °С (КЭП-2), разрежение в печи 40–80 Па. При этом выбранный



И. И. Лапаев

E-mail: Igor.Lapaev@rusal.com

режим должен обеспечить качество прокаленного кокса — истинную плотность 2,01–2,05 г/см³ (КЭП-1) и 2,06–2,09 г/см³ (КЭП-2).

Еще одним моментом, отличающим производство прокаленного кокса марок КЭП-1 и КЭП-2, как правило, является применение технологии с использованием подачи в печь третичного воздуха [3]. Для этого на барабане печи монтируется вентилятор(ы) и от него по воздухопроводу воздух через воздушные фурмы подается в необходимую часть барабана печи. При этом большая часть летучих компонентов, выделившихся из нефтяного кокса при его прокаливании, сгорает внутри печи, повышая эффективность процесса. Таким образом, требования к огнеупорным материалам, из которых выполняется футеровка вращающихся печей для получения прокаленного кокса марок КЭП-1 и КЭП-2, и их номенклатура существенно различаются из-за разных температурных режимов протекания процесса прокаливания (рис. 1), а также конструкции барабана печи. Футеровка печи не только служит защитой металла корпуса от воздействия высоких температур (температура корпуса и других металлических несущих элементов печи не должна превышать 350 °С [2] — при более высокой температуре в металле возникают большие напряжения, а механическая прочность снижается), но и участвует в тепловой работе печи, а также снижает тепловые потери.

Печь с учетом требований к футеровке может быть условно разделена на отдельные тер-

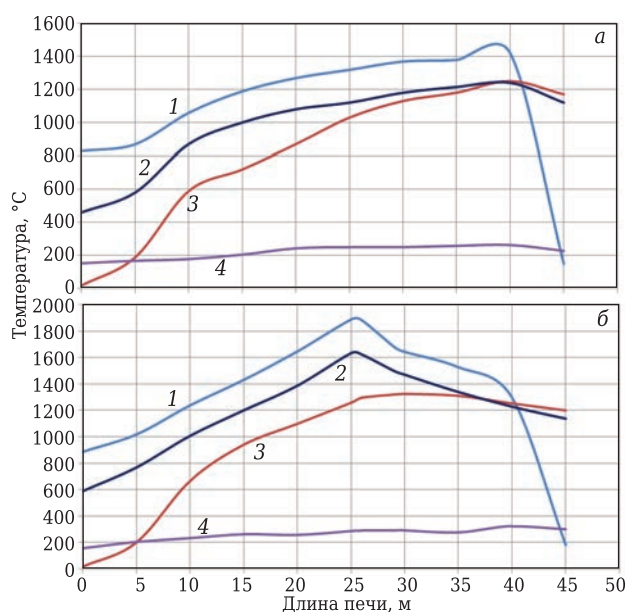


Рис. 1. Распределение температур по длине вращающейся печи диаметром 3 и длиной 45 м при производстве нефтяного прокаленного кокса марок КЭП-1 (а) и КЭП-2 с использованием подачи в печь третичного воздуха (б, 4 воздушные фурмы располагаются на 29–33,5 м печи): 1 — температура газа; 2 — температура футеровки; 3 — температура кокса; 4 — температура корпуса печи

мические зоны. Практика эксплуатации футеровки прокалочных печей показывает, что основными причинами ее разрушения являются не химические факторы, а механические и термические. Разрушение футеровки происходит также вследствие динамических нагрузок, особенно в зоне холодного обреза печи, в которой наблюдаются влага непрерывно загружаемого сырого кокса и частые колебания температуры. На участке загрузки кокса износ футеровки усиливается вследствие ударно-истирающего воздействия кусков (до 75 мм) загружаемого кокса.

Особенно тяжелые условия эксплуатации печей прокаливания в зоне, приближенной к горелке [1]. В этой зоне огнеупор подвергается воздействию высоких температур в условиях меняющейся газовой среды. Весьма ответственным участком является также зона охлаждения кокса и «горячий порог». На этом участке огнеупор подвергается одновременному воздействию горячего кокса, излучения факела и холодного воздуха. Напряжение в футеровке возрастает с повышением ее температуры и снижением температуры корпуса. При пуске печи температура по толщине футеровки изменяется и в нагретой части огнеупора возникает большое напряжение. Если прочность огнеупора недостаточна, он скалывается слоями с внутренней поверхности футеровки. Скалывание продолжается до тех пор, пока в результате повышения температуры и теплового расширения кожуха напряжение в огнеупоре не придет в соответствие с его временным сопротивлением. Скалывание происходит преимущественно в горячих зонах печи.

Одна из главных причин выхода футеровки из строя — частые кратковременные остановки прокалочных печей. Происходящие при этом остывания и местные перегревы футеровки приводят к ее деформации и разрушению. Поэтому очень важной характеристикой огнеупорного футеровочного изделия является термостойкость. Разрушение футеровки происходит также вследствие динамических нагрузок. Их воздействие особенно проявляется в зонах среднего бандажа и холодного обреза печи, в которых наибольшая вибрация. Таким образом, выбор огнеупорных материалов для футеровки отдельных зон печи определяет ее работоспособность и качество технологического процесса прокаливания нефтяного кокса [4]. В последнее время появилось достаточно много современных футеровочных материалов, соответствующих повышенным требованиям (см. таблицу).

Еще один вид разрушения футеровки — изнашивание и выкрашивание швов с последующим выпадением самого огнеупора. В этой связи требуется использовать соответствующий мертель и минимально возможную толщину его шва (в идеале 1–2 мм). Свойства связующих растворов,

Основные технические характеристики некоторых огнеупорных изделий для футеровки вращающихся печей

Показатели	HALBOR-45 ALS	BOREX-65 ALS	ШЦУ (для сравнения)
Массовая доля, %:			
Al ₂ O ₃ , не менее	45	65	32
Fe ₂ O ₃ , не более	1,5	1,0	–
Температура начала размягчения, °С, не ниже	1400	1650	1370
Кажущаяся плотность, г/см ³	2,38	2,62	2,15
Открытая пористость, %, не более	17	17	20
Предел прочности при сжатии, МПа, не менее	35	50	25
Термостойкость (1300 °С – вода), теплосмены, не менее	25	20	4
Теплопроводность на горячей стороне, Вт/(м·К), при температуре, °С:			
400	1,49	1,88	–
700	1,55	1,76	–
1000	1,56	1,62	1,82

применяемых при кладке футеровки, должны быть близки к свойствам применяемых огнеупоров, но не вступать с ними в химическое взаимодействие при нагреве. Для кладки футеровки вращающихся печей преимущественно используют растворы — связующие при высыхании. Толщина швов определяется с учетом компенсации «плохой» геометрии огнеупора. Нормальной следует считать толщину шва 2–3 мм. Однако при увеличении толщины шва возрастает риск выпадения огнеупора при разрушении (выкрашивании) швов.

В последние годы в отечественной практике на прокаточных производствах нефтяного кокса получили распространение связующие, в состав которых входят термические порошки, при нагревании которых происходит интенсивный разогрев смесей. Эти смеси эффективно используют в горячих зонах печей, увеличивая в 2–3 раза срок службы футеровки. Так, на предприятии «Гамма-Спецогнеупор» разработана огнеупорная СВС-смесь (Гамма-ЗХП по ТУ 15 23-001-15052528–2008) для термитной сварки в монолит шамотных, высокоглиноземистых и других огнеупоров. При нагреве шва на основе этой смеси выше 920 °С в ней происходит самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) комплексных соединений с прямой оксидной связью, который благодаря экзотермическому эффекту локально достигает температуры 1800–2000 °С. Процесс длится несколько секунд, а появляющийся в это время расплав активно взаимодействует с огнеупором футеровки и прочно сплавляется с ним, сваривая фасонные огнеупоры в монолит. Огнеупорность смеси после спекания выше 1770 °С, прочность шва на сдвиг более 7 МПа, термостойкость более 50 воздушных теплосмен. Толщина шва должна быть не менее 3 мм (при меньшей толщине процесс горения смеси приостанавливается в нижних слоях шва), оптимальная 4–5 мм. Готовая кладка сохнет 24 ч, причем содержащийся в растворе сульфат магния обеспечивает первоначаль-

ную прочность кладки до обжига при поворотах барабана. При использовании этой смеси после «омоноличивания» футеровки печи значительно увеличивается срок ее службы [4, 5].

По одному из способов огнеупор укладывают кольцевыми панелями, не соединяя их между собой. Такая укладка облегчает и убыстряет ремонт футеровки, тем более что при такой укладке появляется возможность ее механизации. Так, за рубежом для этой цели достаточно широко используются укладочные машины [6]. Однако в отечественной промышленности практически повсеместно для увеличения прочности футеровки и плотности прилегания ее к корпусу печи огнеупоры каждой панели укладывают с перевязкой швов. Следует отметить также, что перед укладкой огнеупоров барабан вращающейся печи должен быть проверен на соответствие требованиям цилиндрической формы (овальность, наличие местных деформаций — выпуклостей, впадин и т. п.). По современным представлениям, овальность корпуса не должна быть более 10 мм.

Практическим путем найден рациональный вариант футеровки прокаточных печей диаметром 3 и длиной 45 м для получения нефтяного прокатного кокса марки КЭП-1 [5]. Рабочее пространство печей разделено на 10 панелей (рис. 2) размерами от 2,5 до 5 м и зафутеровано огнеупорными изделиями марки ШЦУ. В качестве кладочного раствора, приготовленного по определенной технологии, в горячих зонах (панели 1–7) используется смесь Гамма-ЗХП, в холодных (панели 8–10) — смесь Гамма-ЗАК. Для снижения напряжения в футеровке при тепловом расширении в ее поперечном сечении закладывают термокомпенсационные швы. Такая футеровка служит до четырех лет (панели 2–9) и до полутора лет (остальные панели). На горячем обресте печи для увеличения срока службы пороговых футеровочных огнеупоров установлены подпорные плиты (рис. 3) из жаропрочной стали 20Х25Н19С2Л (40Х24Н12СЛ) со сроком службы

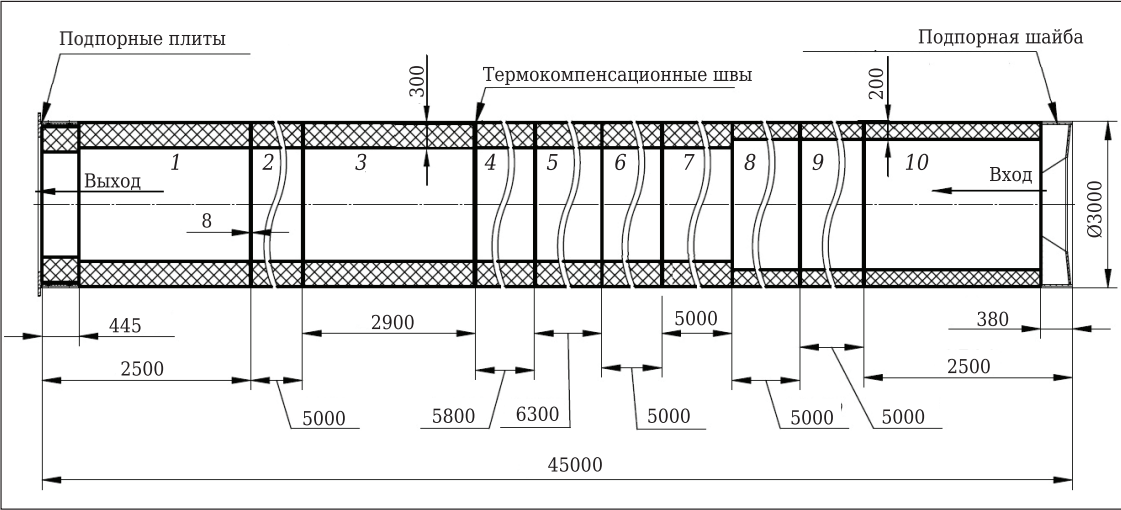


Рис. 2. Общий вид футеровки вращающейся прокалочной печи для получения нефтяного прокаленного кокса марки КЭП-1; 1–10 — футеровочные панели



Рис. 3. Общий вид подпорных плит горячего обреза и футеровки вращающейся прокалочной печи

2–3 года. На холодном обрезе печи для исключения пересыпания загружаемого в печь сырого кокса установлена подпорная шайба из жаропрочной нержавеющей стали X23H18, которая обычно служит до пяти лет.

Схема футеровки вращающейся печи диаметром 3,0 и длиной 45 м для прокаливания нефтяного кокса марки КЭП-2 показана на рис. 4. Футеровку печи укладывают от горячего конца огнеупором с толщиной слоя 250 мм. Используют огнеупорный кирпич марки BOREX-65 ALS с содержанием Al_2O_3 65 % и мертель ММК-72 + Фоскон-351. Таким высокотемпературным огнеупором футеруется около 70 % длины печи (см. рис. 4). На футеровочной панели 7 также из огнеупора

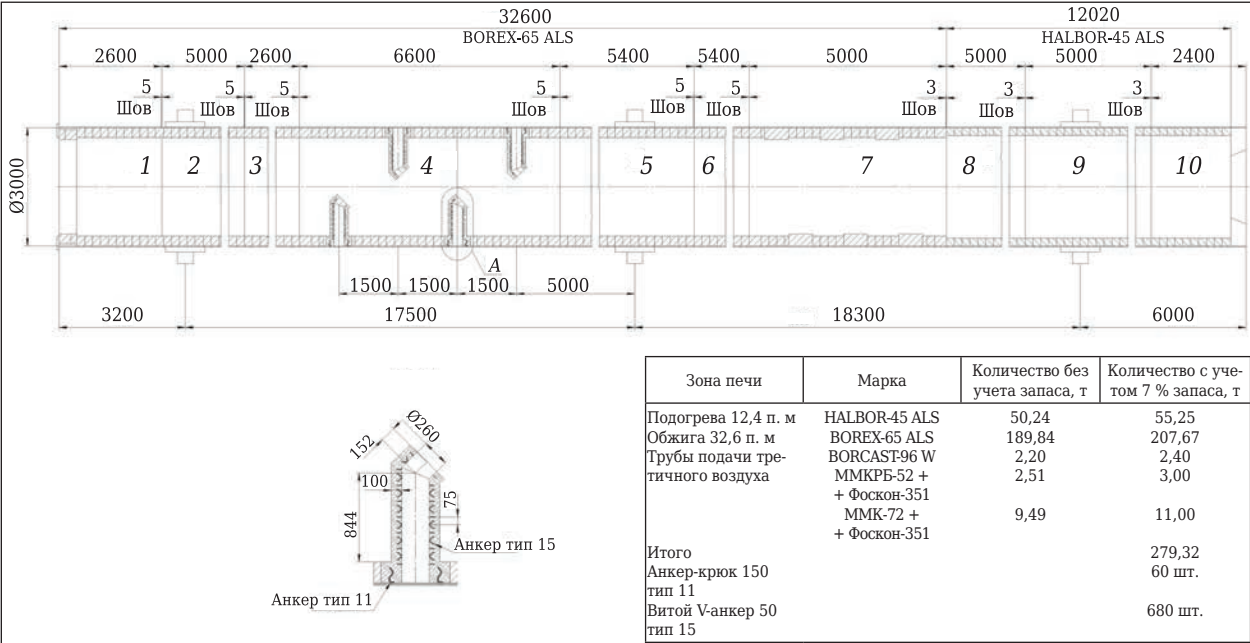


Рис. 4. Общий вид футеровки вращающейся прокалочной печи для получения нефтяного прокаленного кокса марки КЭП-2; 1–10 — футеровочные панели

марки BOREX-65 ALS (6 шт.) выложены переме- шивающие прокаливаемый кокс пороги [7]. От применения в качестве кладочного раствора на основе смеси Гамма-3ХП в данном случае отказа- лись, поскольку, как показали лабораторные ис- пытания, прочность кладочных швов на сдвиг при их толщине 2 мм в таком случае ниже (5,1 МПа), чем при использовании BOREX-65 ALS с мертелем ММК-72 + Фоскон-351 (6,2 МПа). Остальные 30 % печи в холодной зоне футеруют менее термостой- ким огнеупором HALBOR-45 ALS с содержанием Al_2O_3 45 % и мертелем ММКРБ-52 с добавкой Фо- скон-351. Толщина кирпичной кладки 200 мм. Для компенсации теплового расширения в попереч- ном сечении футеровки закладывают термоком- пенсационные швы толщиной 3–5 мм. Подпорные плиты в горячем обресе печи и подпорная шайба в холодной зоне те же, что и в первом случае (см. рис. 2). Фурмы подачи первичного, вторичного и третичного воздуха (рис. 5) покрыты огнеупор- ным бетоном BORCAST-96 W толщиной 100 мм на V-образных анкерах. Отсечные шиберы в газохо- дах дымовых газов изготовлены из огнеупорного бетона АЛАКС-1,2-1200 на анкерах.

Библиографический список

1. Янко, Э. А. Аноды алюминиевых электролизеров / Э. А. Янко. — М. : Изд. дом «Руда и металлы», 2001. — 672 с.
2. Санников, А. К. Производство электродной продук- ции / А. К. Санников, А. Б. Сомов, В. В. Ключников [и др.]. — М. : Metallurgiya, 1985. — 280 с.
3. Пат. 648113 СССР, МПК F 27 D 19/00, C 10 B 49/02. Способ управления процессом обжига нефтя- ного кокса в наклонной вращающейся печи / Мерлин М. В. ; заявитель «Алкан Рисерч Дивелопмент Лими- тед» ; заявл. 11.04.75 ; опубл. 15.02.79, Бюл. № 6.
4. Юрков, А. Л. Огнеупоры и катодные материалы для алюминиевой промышленности / А. Л. Юрков. — Крас- ноярск : Бона компани, 2005. — 257 с.
5. Ягодинский, Ю. А. Футеровка для печей прокали- ки кокса. Материалы. Срок службы / Ю. А. Ягодинский //



Рис. 5. Общий вид фурмы подачи во вращающуюся про- калочную печь третичного воздуха и ее футеровки

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана и выполнена футеровка на прока- лочной печи № 2 филиала ПАО «РУСАЛ Братск» (г. Шелехов) для прокаливания нефтяного кокса марки КЭП-2. Футеровка эксплуатируется в те- чение 10 мес. Каких-либо специфических нару- шений в ее целостности и работе не отмечено.

Технико-экономический вестник. — 2003. — № 4. — С. 45, 46.

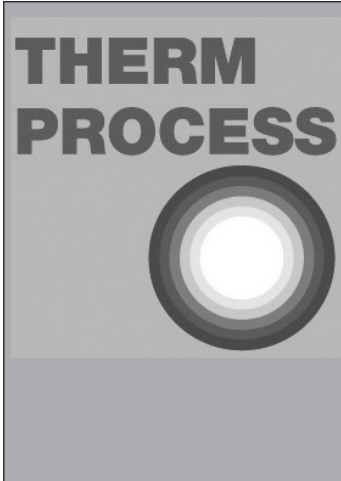
6. The EZ Flexx Bricking Machine [Электронный ре- сурс] / Brickingsolutions, Inc. — Режим доступа: <http://www.brickingsolutions.com/>.

7. Пат. 2383836 Российская Федерация, МПК F 27 B 7/18. Внутреннее теплообменное устройство вра- щающихся печей / Лапаев И. И., Крак М. И., Арнаутов А. Д. ; заявитель и патентообладатель ООО «Русская инжиниринговая компания», г. Красноярск ; заявл. 26.12.2007 ; опубл. 10.03.10, Бюл. № 7. ■

Получено 20.06.18

© И. И. Лапаев, В. В. Сорокин,
С. Е. Головкин, А. В. Орлов, 2019 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

	Thermoprocess 2019 — международная выставка и симпозиум по оборудованию и технологиям термической обработки 25–29 июня 2019 г. Messe Düsseldorf, г. Дюссельдорф, Германия
	Тематика • термическая обработка (обжиг, кальцинация, прокаливание, спекание, агломерация) • плавка, литье (обработка в жидкой фазе) • нагрев, термическая и поверхностная обработка • покрытие, присоединение, соединение • технологии термической переработки и обезвреживания отходов • термические процессы под защитным и реакционным газом • выработка тепла • термическое оборудование для регенерации ценных веществ и термическое дожигание www.thermoprocess.de

Д. т. н. С. Я. Давыдов (✉), д. т. н. Н. Г. Валиев, к. т. н. В. М. Таугер

ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет»,
г. Екатеринбург, Россия

УДК 621.867.21.004.69

ВЛИЯНИЕ ПОТОКА ТРАНСПОРТИРУЕМОГО СЫПУЧЕГО МАТЕРИАЛА НА КОНСТРУКТИВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЛЕНТОЧНОГО КОНВЕЙЕРА

В зависимости от потока транспортируемого сыпучего материала предложена новая конструкция ленточного конвейера с возможностью изменения поперечного сечения конвейерной ленты. Представлена методика определения нагрузки на механизм поворота прижимных рычагов. Дано вычисление значения эквивалентной нагрузки на стяжку с учетом обжима, что позволяет определить внутренний диаметр и выбрать параметры трапецидальной резьбы стяжки, рассчитать моменты сопротивления в винтовых парах и принять подходящий типоразмер мотор-редуктора.

Ключевые слова: сыпучий материал, ленточный конвейер, конвейерная лента, прижимные рычаги, стяжка, конструктивные особенности.

В публикациях [1–3] перечислены причины повреждения конвейерных лент трубчатых ленточных конвейеров в процессе перемещения сыпучего материала и технические решения, которые осуществляет в рамках импортозамещения коллектив компании ООО Торговый Дом «Транстехмаш-Восток» с участием Уральского государственного горного университета. К указанным причинам нужно добавить также уменьшение потока транспортируемого материала, которое приводит к недогрузке поперечного сечения грузовой ветви трубчатого конвейера, способной привести к аварийной ситуации вследствие складывания ленты (например, при перемещении золы) на Рефтинской ГРЭС. Задача настоящей разработки — изменение поперечного сечения грузовой ветви ленты в соответствии с уменьшением или увеличением подачи материала на участке загрузки и повышение, таким образом, надежности конструкции при одновременном снижении энергопотребления привода конвейера.

Предлагаемый трубчатый ленточный конвейер [4] включает С-образную конвейерную ленту 1 с зазором 2 между ее кромками 3 (рис. 1). Кромки 3 грузовой конвейерной ленты 1 расположены вверх. Закольцованные опоры 4 снабжены обжимными роликами 5 и выполнены в виде прижимных рычагов 6, установленных на шарнире 7. Нижний ролик в каждой опо-

ре установлен на своем основании, не связанном с прижимными рычагами. Направляющие ролики 8 установлены вертикально в зазоре 2 между кромками 3 ленты. Верхние части прижимных рычагов 7 снабжены проушинами 9 с гайками (гайки на рис. 1 не показаны), имеющими противоположно направленную трапецидальную резьбу. Гайки имеют возможность углового смещения относительно проушин 9 и образуют кинематические пары винт – гайка с винтовой стяжкой 10, соединенной с валом мотор-редуктора 11. Направляющие ролики 8 установлены после обжимных роликов 5 по всей длине рабочей ветви ленты 1, что гарантирует

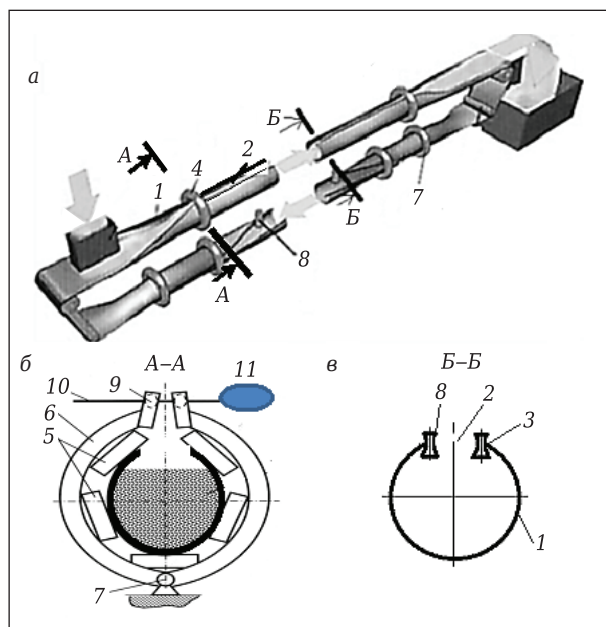


Рис. 1. Схема предлагаемого конвейера: а — общий вид; б — сечение А-А; в — сечение Б-Б



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

сохранение заданной ширины зазора 2 и прямолинейность движения кромок 3 ленты.

Грузовая ветвь ленты 1 из плоского на барабане расположения под действием обжимных роликов 5 закольцованных опор 4 постепенно переходит в желобчатое, а затем в свернутое С-образное состояние с зазором 2 между ее кромками 3. Загружаемый материал поступает на желобчатую часть ленты со скоростью, приближенной к скорости ленты, что уменьшает пылеобразование. Материал в процессе движения постепенно обжимается движущейся лентой и уплотняется, что позволяет увеличить угол подъема трассы и осуществлять ее повороты в горизонтальной плоскости. На участке разгрузки грузовая ветвь ленты 1 раскрывается и на головном барабане освобождается от транспортируемого материала.

При уменьшении грузового потока по сравнению с расчетным потоком мотор-редуктор 11 включается по сигналу системы управления конвейера (на рис. 1 не показана) и вращает стяжку 10 в сторону, соответствующую сближению или расхождению гаек вместе с проушинами 9. Прижимные рычаги 6 поворачиваются на шарнире 7 навстречу друг другу и занимают положение, показанное на рис. 2; при этом нижний ролик своего положения не изменяет. Смонтированные на прижимных рычагах ролики 5 формируют уменьшенное сечение С-образной ленты. Угол поворота прижимных рычагов зависит от потока загружаемого материала таким образом, чтобы обеспечить неизменный коэффициент заполнения С-образной ленты материалом.

По эксплуатационным качествам предлагаемый полузамкнутый трубчатый ленточный конвейер представляется более надежным, долговечным и ремонтпригодным по сравнению с известными аналогами [5]. В первую очередь следует отметить исключение нахлестки кромок ленты. Кроме того, кромки не подвергаются преждевременному истиранию благодаря наличию направляющих роликов. Имеется возможность увеличивать или уменьшать сечение С-образной трубы в зависимости от требуемой производительности конвейера в каждый конкретный период времени.

При разработке методов расчета основных компонентов полузамкнутого трубчатого ленточного конвейера в первую очередь интерес представляет определение нагрузки на механизм поворота прижимных рычагов, которая зависит от продольной силы $F_{ст}$ на стяжке 10. На рис. 2 показан один из прижимных рычагов 6 с элементами, влияние которых на усилие в резьбовой паре учитывается. Для упрощения расчета приняты следующие допущения: материал ленты изотропный; «развал» ленты в пролете между опорами 4 (см. рис. 1) во внимание не принимается; сечение ленты представляет со-

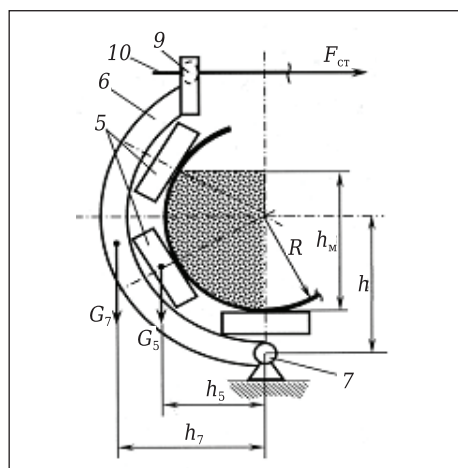


Рис. 2. Схема прижимного рычага

бой незамкнутое кольцо с внутренним радиусом $R = \text{const}$; под влиянием вибрации движущейся ленты, периодического «развала» и сжатия ленты открытая поверхность транспортируемого материала становится плоской.

По виду нагружения и способу установки прижимной рычаг представляет собой статически определимую криволинейную балку на двух опорах (см. рис. 2), одной из которых (шарнирно подвижной) является стяжка 10. Следовательно, для нахождения опорных реакций применимы уравнения статики. В частности, продольная сила на стяжке $F_{ст}$ будет определена из условия равенства нулю суммы моментов всех сил, приложенных к прижимному рычагу, относительно шарнира 7 (точки С на рис. 3). Силы тяжести G_5 роликов и G_7 прижимного рычага и их плечи h_5 и h_7 показаны на рис. 2, пояснения действия остальных нагрузок — на рис. 3.

Силы, обусловленные упругостью ленты, представлены равномерно распределенной по

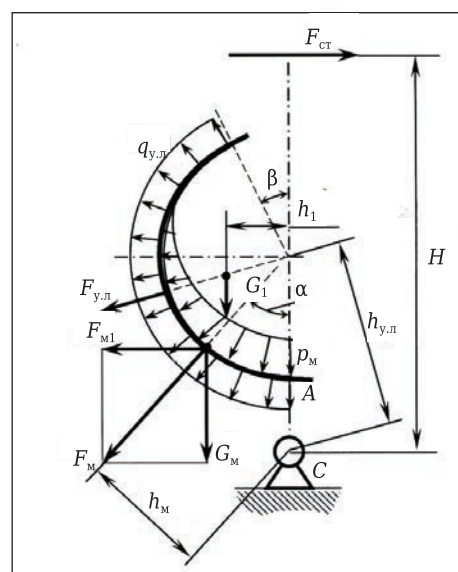


Рис. 3. Схема нагрузок на прижимной рычаг

дуге нагрузкой $q_{y.l}$. В публикации [6] рассмотрено действие сил упругости на ролик, однако с учетом сравнительно небольшой величины данной нагрузки способ такого расчета выглядит неоправданно усложненным. Принятые допущения 1 и 2 дают возможность решить задачу для ленты как балки с жесткой заделкой в сечении А (см. рис. 3) [7], деформация которой равна $(1 + \cos\beta)R$. Тогда

$$q_{y.l} = \frac{2(1 + \cos\beta)E\delta^3 l_{\pi}}{3\pi^4 R^3} \approx 0,0068 \frac{(1 + \cos\beta)E\delta^3 l_{\pi}}{R^3}, \quad (1)$$

$$\beta \approx \frac{B}{2R}, \quad (2)$$

где β — угол, показанный на рис. 3; E — модуль упругости материала ленты; δ — толщина ленты; l_{π} — пролет между опорами 4 (см. рис. 1, а); R — радиус изгиба С-образной ленты; B — ширина зазора 2 между кромками ленты.

Вместо распределенной нагрузки $q_{y.l}$ удобно использовать эквивалентную ей сосредоточенную силу $F_{y.l}$, равную

$$F_{y.l} = 2q_{y.l}R\cos\frac{\beta}{2}, \quad (3)$$

линия действия которой проходит через центр кольцевого сечения и наклонена к горизонтали под углом $\frac{\beta}{2}$.

Плечо силы $F_{y.l}$ относительно точки С

$$h_{y.l} = h\cos\frac{\beta}{2}, \quad (4)$$

где h — расстояние от центра поперечного сечения до точки С (см. рис. 3).

Давление транспортируемого материала на ленту — распределенная нагрузка p_m , которая выглядит так, как показано на рис. 3. На свободной поверхности материала давление $p_m = 0$; оно возрастает с глубиной и достигает максимума «на дне», т. е. в нижней точке сечения. Описан [8] способ определения давления грунта на стенки вмещающей емкости с помощью эквивалентной плотности:

$$\rho_{\text{эkv}} = K_a \rho, \quad (5)$$

где ρ — насыпная плотность грунта; K_a — поправочный коэффициент, зависящий от свойства грунта.

Данный способ дает возможность рассматривать транспортируемый материал в виде эквивалентной жидкости, обладающей плотностью $\rho_{\text{эkv}}$, а это, в свою очередь, позволяет подключить к решению задачи методы гидростатики [9]. Равнодействующая давления F_m есть геометрическая сумма горизонтальной составляющей F_{m1} и массы G_m материала, приходящегося на левую половину ленты, причем

$$F_{m1} = p_{\text{cp}} h_m l_{\pi}, \quad (6)$$

$$G_m = \frac{K_3}{2} \rho g \pi R^2 l_{\pi},$$

где p_{cp} — среднее давление на ленту; h_m — «глубина» заполненной эквивалентной жидкостью части сечения; K_3 — коэффициент заполнения сечения материалом; g — ускорение свободного падения.

Среднее давление в общем случае равно

$$p_{\text{cp}} = \frac{1}{2} (p_0 + p_{\text{max}}), \quad (7)$$

где p_0 — давление на уровне поверхности; p_{max} — наибольшее давление на стенку.

В рассматриваемом случае $p_0 = 0$, поэтому

$$p_{\text{cp}} = \frac{p_{\text{max}}}{2} = \frac{1}{2} \rho_{\text{эkv}} g h_m. \quad (8)$$

Значение h_m определяется по геометрическим соотношениям для заданных R и K_3 .

Сила давления материала равна

$$F_m = \sqrt{F_{m1}^2 + G_m^2}, \quad (9)$$

а ее плечо находится следующим образом:

$$h_m = h \cdot \sin\alpha, \quad (10)$$

$$\alpha = \arctg \frac{F_{m1}}{G_m}.$$

Кроме вышеуказанных нагрузок на прижимной рычаг действует также масса ленты

$$G_1 = \rho_1 (\pi - \beta) R \delta l_{\pi}, \quad (11)$$

где ρ_1 — плотность материала ленты.

Координата точки приложения силы G_1 — центра тяжести дуги окружности с углом $(\pi - \beta)$ — с учетом угла отклонения оси симметрии дуги от горизонтали дает плечо h_1 :

$$h_1 = R \frac{\sin(\pi - \beta)}{\pi - \beta} \cos\frac{\beta}{2} = R \frac{\sin\beta}{\pi - \beta} \cos\frac{\beta}{2}. \quad (12)$$

Уравнение моментов сил относительно точки С и выражение для $F_{\text{ст}}$ записываются следующим образом:

$$F_{\text{ст}} H - G_1 h_1 - 2G_5 h_5 - G_7 h_7 - F_{y.l} h_{y.l} - F_m h_m = 0, \quad (13)$$

$$F_{\text{ст}} = \frac{1}{H} (G_1 h_1 + 2G_5 h_5 + G_7 h_7 + F_{y.l} h_{y.l} + F_m h_m). \quad (14)$$

В уравнении (13) учтено, что плечи сил тяжести обоих роликов 5 равны h_5 .

При выполнении практических расчетов необходимо учитывать дополнительную составляющую нагрузки, обусловленную «развалом» ленты. В пролете между опорами ширина образованного лентой лотка увеличивается, и вхождение ленты в очередную опору сопровождается обжимом материала роликами и повышением нагрузки на них. Данную составляющую целесообразно учитывать повышающим коэффициентом $K > 1$:

$$F_{\text{ст.эkv}} = K F_{\text{ст}}, \quad (15)$$

где $F_{\text{ст.экв}}$ — эквивалентная нагрузка на стяжку с учетом обжима.

Значение коэффициента K должно быть определено экспериментальными методами применительно к конкретным видам материала. Вы-

Библиографический список

1. Подземный транспорт угольных шахт : уч. пособие ; под ред. Ю. Н. Малышева и Г. И. Козового. — М. : Академия горных наук, 2013. — 488 с.
2. **Давыдов, С. Я.** Модернизация трубчатого ленточного конвейера для решения проблем его эксплуатации / С. Я. Давыдов, В. М. Таугер, А. Н. Сёмин [и др.] // Новые огнеупоры. — 2018. — № 2. — С. 17–20.
3. **Давыдов, С. Я.** Решение проблемы эксплуатации трубчатых ленточных конвейеров : тез. докл. Междунар. конф. огнеупорщиков и металлургов, 6–7 апреля 2017 г. / С. Я. Давыдов, Н. Г. Валиев, М. С. Филатов [и др.] // Новые огнеупоры. — 2017. — № 3. — С. 28, 29.
4. Заявка на изобретение RU 2018105669 от 14.02.2018. Трубчатый ленточный конвейер / Давыдов С. Я. ; заявитель ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет».
5. **Галкин, В. И.** Особенности эксплуатации трубчатых ленточных конвейеров и ленточных конвейеров с про-

численное значение $F_{\text{ст.экв}}$ позволяет определить внутренний диаметр и выбрать параметры трапецидальной резьбы стяжки 10, рассчитать моменты сопротивления в винтовых парах и принять подходящий типоразмер мотор-редуктора 11.

странственной трассой / В. И. Галкин. — М. : КроксЭкспо, 2012. — С. 1–27. Mining world-russia.Primexpo.ru/media/47/pdf/.

6.file:///C:/Users/user/Desktop/tyagovyy-raschet-lentochnyh-trubchatyh-konveyerov.pdf.

7.file:///C:/Users/user/Downloads/[V. I. Anurev]_Spravochnik_konstruktora-mashinostr(BookSee.org).pdf. — T1.

8.http://pgs.ag/publ/priblizhennoe_opredelenie_bokovoj_nagruzki_na_fundamentnye_steny_ot_grunta/1-1-0-18.

9. **Бибенина, Т. П.** Гидромеханика : конспект лекций / Т. П. Бибенина. — 2-е изд., перераб. — Екатеринбург : Изд-во УГТУ, 2016. — 224 с. ■

Получено 23.05.18

© С. Я. Давыдов,
Н. Г. Валиев, В. М. Таугер, 2019 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



UNITECR 2019

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

Дата 13–16 октября 2019 г.

Место Pacifico Yokohama
г. Йокогама, Япония

Темы:

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

Hosted by TARJ. Technical Association of Refractories, Japan

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

УДК 66.041.3-65:691.034.9

МОДЕЛИРОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЕРМИКУЛИТ-СУНГУЛИТОВЫХ КОНГЛОМЕРАТОВ ПРИ ИХ ТЕРМОАКТИВАЦИИ В ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПЕЧАХ

Рассмотрены основы технологии и теории процесса термоактивации вермикулит-сунгулитовых конгломератов, содержащихся в отходах Ковдорского флогопит-вермикулитового месторождения. Построена аналитико-физическая модель однослойного потока вермикулит-сунгулитового конгломерата, вибротранспортируемого в тепловом поле с помощью вибрационной подовой платформы электрической печи. Определена поглощательно-отражательная способность плотного однослойного массива обрабатываемого конгломерата, находящегося на плоскости в условиях теплового излучения. На примере сунгулита, пироксена, оливина и ряда других минералов показана корреляция их поглощательной способности с относительной температуропроводностью и теплопроводностью этих минералов.

Ключевые слова: вермикулит-сунгулитовый конгломерат, пироксен-оливиновая порода, поглощательно-отражательная способность, аналитико-физическая модель.

ВВЕДЕНИЕ

Электрические печи с вибрационной подовой платформой [1] предназначены не только для обжига вермикулита, но и для термообработки других минералов, например вермикулит-сунгулитовых конгломератов, содержащихся в отходах Ковдорского флогопит-вермикулитового месторождения [2]. Такое сочетание минералов вермикулита, сунгулита (относящегося к группе серпентинов) и оливин-пироксеновой породы позволяет рассмотреть наиболее общий случай моделирования оптических свойств потенциально термоактивируемых минералов в процессе их тепловой обработки. Оптические свойства чистого вермикулита, когда он движется однослойным плотным потоком в тепловом поле, описаны в статье [2].

Цель настоящей работы — получение аналитико-физической модели, описывающей оптические свойства вермикулит-сунгулитовых конгломератов (поглощательно-отражательную способность однослойного массива) при их термоактивации в электрических печах с вибрационной подовой платформой в условиях теплового излучения.

ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ

Изучение термоактивированных серпентиновых минералов показало, что из них можно получать

магнезиально-силикатные реагенты, которые используют в природоохранных технологиях для детоксикации техногенно загрязненных почв и водных объектов путем снижения геохимической подвижности тяжелых металлов [4, 5]. Преимуществами такого реагента, получаемого из вермикулит-сунгулитовых конгломератов, являются сочетание в одном продукте положительных свойств обоих минералов и возможность существенно снизить стоимость работ за счет использования некондиционного сырья — горнопромышленных отходов [5].

В базовом сырье основными минералами являются (мас. %): сунгулит (~10 %), вермикулит (~13 %), пироксен и оливин (~50 %), остальное — антигорит и другие минералы [3]. Технология их разделения, разработанная в Горном институте Кольского научного центра, включает дробление, обогащение в гидросепараторе с отведением слива, сушку и магнитную сепарацию [6]. Получаемая немагнитная фракция является носителем целевых продуктов: вермикулита (~34 %) и сунгулита (~23 %), оливин-пироксеновых пород (~39 %). Выход немагнитной фракции составляет 13 % [6]; она и является исходным сырьем и объектом моделирования.

Насыпная плотность сунгулита около 1026 кг/м³, он на 21 % легче оливин-пироксеновой фазы (~1300 кг/м³). При термообработке сунгулит дополнительно теряет 15–18 % массы из-за выхода химически связанной (гидратной) воды, а оливин-пироксеновая фаза почти не изменяется [6]. Поэтому после термоактивации и выдержки при температуре в течение 20–25 мин с помощью аэродинамического разделения компонентов остаточный продукт (сунгулит)



А. И. Нижегородов

E-mail: nastromo_irkutsk@mail.ru

подвергается вибросегрегации для окончательного удаления оливин-пироксеновой фазы. Так, может быть получен вспученный вермикулит и сунгулитовый концентрат с содержанием сунгулита 90–95 мас. %. Эффективность активации сунгулита возрастает с увеличением скорости нагрева, поэтому оптимальным режимом его обработки будут термоудар и выдержка («томление») при 550–600 °С в течение 20–25 мин [3, 7]. Для реализации такого режима со скоростью нагрева 210–250 °С/с как раз и предназначены печи с вибрационно-подовой платформой.

Специфика процесса термоактивации сунгулита состоит в том, что одновременно с ним нагреву подвергаются оливин-пироксеновая фаза и вермикулит. Поглощаемое им тепло сразу совершает работу вспучивания, а энергия нагрева пироксена и оливина становится вторичным энергоресурсом. Нагреваясь быстрее, оливин-пироксеновая фаза начинает излучать тепловую энергию и на вермикулит, и на сунгулит. Таким образом, часть вторичного ресурса совершает полезную работу еще до выхода из печи.

ОСНОВЫ ТЕОРИИ ПРОЦЕССА

Сопоставим скорости нагрева компонентов сырьевого конгломерата по их температуропроводности [8]:

$$\chi = \lambda / \rho c, \quad (1)$$

где λ — теплопроводность, Вт/(м·К); ρ — истинная плотность минералов, кг/м³; c — удельная теплоемкость, Дж/(кг·К).

Рассчитаем температуропроводность. Для оливина она составляет $\chi_o = \lambda_o / \rho_o c_o = 5,0 / 2300 \cdot 795 = 2,7 \cdot 10^{-6}$ м²/с, для пироксена $\chi_n = \lambda_n / \rho_n c_n = 4,38 / 2300 \cdot 748 = 2,5 \cdot 10^{-6}$ м²/с, для сунгулита $\chi_c = \lambda_c / \rho_c c_c = 2,085 / 1760 \cdot 950 = 1,2 \cdot 10^{-6}$ м²/с, для вермикулита $\chi_v = \lambda_v / \rho_v c_v = 0,06 / 200 \cdot 879 = 0,3 \cdot 10^{-6}$ м²/с. Значения λ , ρ и c минералов получены из источников [9–11]. Среднее значение температуропроводности для оливина и пироксена составляет $\chi_{o,n} = 2,6 \cdot 10^{-6}$ м²/с.

Рассмотрим соотношения:

$$\chi_{o,n} / \chi_v = 2,6 \cdot 10^{-6} / 0,3 \cdot 10^{-6} = 8,8, \quad (2)$$

$$\chi_{o,n} / \chi_c = 2,6 \cdot 10^{-6} / 1,2 \cdot 10^{-6} = 2,2. \quad (3)$$

Из выражений (2) и (3) следует, что оливин-пироксеновая фаза достигнет конечной температуры почти в 9 раз быстрее, чем вермикулит, так как он не вспучивается и не изолирует себя, и примерно в 2 раза быстрее, чем сунгулит. Вибротранспортирование частиц конгломерата за счет колебаний и наклона платформы печи организовано таким образом, что материал идет сплошным потоком практически без зазоров между ними. Конструктивные (длина и ширина) и динамические (частота и амплитуда) параметры вибрационной подовой плиты платформы должны обеспечивать достаточное время для завершения теплообменных процессов. При этом зерна

сунгулита будут располагаться между пироксеновыми и оливиновыми частицами, а более легкие зерна вспучивающегося вермикулита — над ними. Это и создает максимально благоприятные условия для переноса лучистой энергии от более горячих частиц оливина и пироксена к менее горячим вермикулитовым и сунгулитовым частицам. Параллельно идет кондуктивный перенос теплоты с горячих поверхностных слоев вермикулитовых зерен в глубинные слои, сопровождающийся выравниванием их температур, дегидратацией и довспучиванием. Очевидно, что нагрев бесполезной оливин-пироксеновой породы частично компенсирует затраты энергии за счет переноса части теплоты на полезные целевые продукты — вермикулит и сунгулит.

Далее находим значения усвоенных тепловых энергий минералами, входящими в состав сырьевого вермикулит-сунгулитового конгломерата, с учетом температур их нагрева к моменту выхода из модулей печи с подвижными подами. Для оливин-пироксеновой фазы и сунгулита эти энергии соответственно равны:

$$\theta_{o,n} = 0,39 c_{o,n} \cdot 0,95 m T_{o,n}, \quad (4)$$

$$\theta_c = 0,23 c_c \cdot 0,95 \cdot 0,945 m T_c, \quad (5)$$

где 0,39 и $c_{o,n}$ — средняя удельная теплоемкость оливин-пироксеновой фазы 772 Дж/(кг·К) и их массовая доля в конгломерате; 0,23 и c_c — удельная теплоемкость 950 Дж/(кг·К) и массовая доля сунгулита; 0,95 — коэффициент, учитывающий потерю массы минерала за счет выхода физической воды (при 5 % влажности); m — масса исходного конгломерата (1 кг); 0,945 — коэффициент, учитывающий неполную потерю массы при выходе химически связанной воды (15–18 % [3]) с остаточной массовой долей 4–7 %; $T_{o,n}$ — примерная средняя температура перегрева оливин-пироксена (715 °С = 988 К); T_c — примерная средняя температура недогретого сунгулита (545 °С = 818 К).

Расчет по формулам (4) и (5) дает следующие значения: $\theta_{o,n} = 282594$ Дж = 282,6 кДж, $\theta_c = 160457$ Дж = 160,5 кДж. Энергия теплоусвоения сунгулита при 600 °С (873 К) и полном выходе химически связанной воды будет равна: $\theta_c = 0,23 c_c \cdot 0,95 \cdot 0,835 m T_c = 151313$ Дж (151,3 кДж). Тогда с учетом баланса энергий при теплоусвоении вермикулита аналитическое выражение модели теплоусвоения вермикулит-сунгулитового конгломерата $\theta_{в.с.к}$ будет иметь вид

$$\theta_{в.с.к} = 0,38 \theta_v + \theta_c + \theta_{o,n}, \quad (6)$$

где 0,38 — массовая доля вермикулита в конгломерате.

АНАЛИТИКО-ФИЗИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ВЕРМИКУЛИТ-СУНГУЛИТОВОГО КОНГЛОМЕРАТА

В отличие от трансформирующегося вермикулита сунгулит и оливин-пироксеновая порода конгло-

мерата при нагревании морфологически стабильны, поэтому в диапазоне от 100 до 500–600 °С изменения их формы, размеров и оптических свойств пренебрежимо малы.

Анизотропия торцевых и боковых поверхностей вспученных или частично вспученных зерен вермикулита очевидна, так как зерна обладают слоистой-пористой структурой. А частицы сунгулита, пироксена и оливина можно считать оптически изотропными, если не учитывать их некруглые формы. Поэтому алгоритм нахождения коэффициентов поглощения, отражения и пропускания, использованный для однослойного вермикулитового потока [2], в данном случае существенно упрощается. Но следует учесть, что компоненты вермикулит-сунгулитового конгломерата имеют разные цвета (рис. 1). Сунгулит — светлый, а оливин-пироксеновая порода Ковдорского месторождения — темная, и можно ожидать, что ее поглощательная способность будет несколько выше.

При построении аналитико-физической модели оптических свойств потока вермикулит-сунгулитового конгломерата примем в качестве допущений следующее: поглощательная α_c , отражательная ρ_c , излучательная ε_c и пропускательная τ_c способности сунгулита являются константами во всем тепловом диапазоне длин волн; поглощательная $\alpha_{o.п.}$, отражательная $\rho_{o.п.}$, излучательная $\varepsilon_{o.п.}$ и пропускательная $\tau_{o.п.}$ способности оливин-пироксеновой фазы также являются константами в указанном диапазоне. Однако, как и в случае с

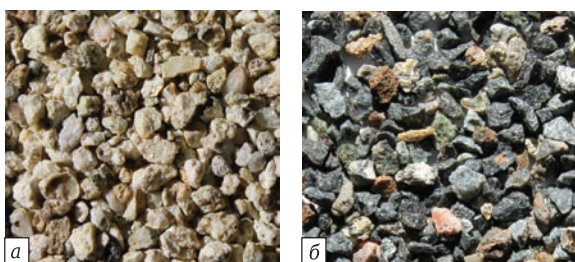


Рис. 1. Разделенные сунгулит (а) и оливин-пироксеновая порода (б)

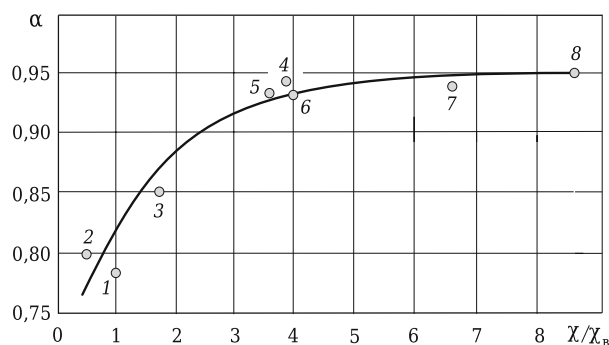


Рис. 2. К оценке корреляции коэффициентов поглощения α разных минералов с относительной температуропроводностью χ_i/χ_v : 1 — вермикулит; 2 — каменный уголь; 3 — гипс; 4 — мрамор; 5 — древесный уголь; 6 — сунгулит; 7 — кварцевое стекло; 8 — оливин-пироксен

вермикулитом [2], значения этих констант неизвестны: их просто нет в справочной литературе.

Обратимся к теплопроводности минералов. Согласно [9] теплопроводность пироксена 4,38, оливина 5,0, серпентина (сунгулита) 1,7–2,47 Вт/(м·К) при среднем значении 2,085 Вт/(м·К). Оливин-пироксеновая порода примерно в 78 раз более теплопроводна, чем вспученный вермикулит, у которого $\lambda_v = 0,06$ Вт/(м·К), и почти в 2,5 раза более теплопроводна, чем сунгулит.

Способность к высоким теплопроводности и температуропроводности [см. соотношения (2) и (3)], хотя и косвенно, указывает на существенно большую поглощательную и меньшую отражательную способность оливин-пироксеновой породы и сунгулита по сравнению со вспученным вермикулитом. Эти закономерности не позволяют аналитически строго рассчитать значения показателей $\alpha_{o.п.}$, $\rho_{o.п.}$, α_c и ρ_c , но однозначно показывают, что поглощательная способность оливин-пироксеновой породы и сунгулита должна быть существенно выше.

Аналитико-физическая модель однослойного движущегося массива вермикулита описывается формулой [2] $\alpha_m + \rho_m + \tau_m = 0,768 + 0,232 = 1$, поэтому можно ориентировочно задать значения коэффициентов $\alpha_{o.п.}$ и α_c между 0,768 и 1,0 с учетом того, что сунгулит в соответствии со значениями теплопроводности и температуропроводности должен иметь несколько меньшую поглощательную способность: для оливин-пироксеновой фазы зададим значения $\alpha_{o.п.} = 0,95$ и $\rho_{o.п.} = 0,05$, для сунгулита — $\alpha_c = 0,93$ и $\rho_c = 0,07$.

Проверим по некоторым другим минералам, есть ли корреляция их поглощательной способности с относительной температуропроводностью χ_i/χ_v , где χ_i — температуропроводность i -го минерала; χ_v — температуропроводность вспученного вермикулита (рис. 2). Значения коэффициентов поглощения и температуропроводности определяли по данным [9–14] и рассчитывали по формуле (1). Хотя нанесенных точек немного, линия, максимально удовлетворяющая им в рассмотренном участке оси абсцисс, указывает на отчетливую корреляционную зависимость параметров.

Однако следует учесть, что, например, все разновидности черных металлов, не обработанных специально, имеют степень черноты ε , эквивалентную поглощательной способности α , в пределах 0,93–0,96. При этом отношение χ_i/χ_v достигает 48–72 и находится за пределами поля значений $\alpha - \chi_i/\chi_v$, поэтому график на рис. 2, будучи продолженным в сторону больших значений χ_i/χ_v , показал бы асимптотическое сближение с $\alpha = 1$ абсолютного черного тела. Поэтому представленные данные позволяют считать обоснованной принятую аналитико-физическую модель оптических свойств потока вермикулит-сунгулитового конгломерата.

Но очевидно и то, что не все минералы и искусственные материалы дают столь явную корреля-

цию α с собственными λ и χ или с отношением χ/χ_v . Например, пористые материалы с малой λ и высоким показателем ϵ , а также плотные материалы со специальными покрытиями или отполированными поверхностями. Следовательно, обобщать полученный результат нельзя.

Учитывая массовые доли компонентов (вермикулит 0,38, сунгулит 0,23 и оливин-пироксеновая фаза 0,39), получим формулу аналитико-физической модели оптических свойств однослойного вермикулит-сунгулитового потока:

$$0,38(\alpha_v + \rho_v) + 0,23(\alpha_c + \rho_c) + 0,39(\alpha_{o.p.} + \rho_{o.p.}),$$

где α_v и ρ_v — поглощательная и отражательная способность вермикулита в потоке термообрабатываемого вермикулит-сунгулитового конгломерата.

Используя полученные ранее [2] значения поглощательной и отражательной способности аналитико-физической модели однослойного потока вермикулита, определим средневзвешенные значения главных оптических характеристик потока вермикулит-сунгулитового конгломерата на временном интервале t :

$$\alpha_{в.с.к.} = \frac{0,768 \cdot 0,38 + 0,93 \cdot 0,23 + 0,95 \cdot 0,39}{0,38 + 0,23 + 0,39} = 0,87624, \quad (7)$$

$$\rho_{в.с.к.} = \frac{0,232 \cdot 0,38 + 0,07 \cdot 0,23 + 0,05 \cdot 0,39}{0,38 + 0,23 + 0,39} = 0,12376. \quad (8)$$

Так как сумма поглощательной $\alpha_{в.с.к.}$ и отражательной $\rho_{в.с.к.}$ способности равна нулю, то пропуска-

тельная способность вермикулит-сунгулитового конгломерата равна нулю и, следовательно, согласно этой модели, тепловое излучение не будет падать на подовую плиту вибрационной платформы печи. Конечно, данная аналитико-физическая модель статична, так как в ней заданы фиксированные массовые соотношения компонентов, входящих в конгломерат. Но в каждом конкретном случае следует просто уточнить значения коэффициентов $\alpha_{в.с.к.}$ и $\rho_{в.с.к.}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Эффективность термоактивации минералов в электрической печи с вибрационной подовой платформой очевидна: из формул (7) и (8) следует, что 87,6 % падающего на вермикулит-сунгулитовый конгломерат теплового излучения будет полностью им поглощаться и только 12,4 % отразится на термодомину и стенки пространства обжига электрических модулей. Причем чем меньше вермикулита в составе конгломерата, тем выше энергоэффективность агрегата.

Это новое техническое решение оказалось куда существенно более эффективным, чем ранее использовавшиеся электрические модульно-пусковые печи. Поэтому следующий этап работ — создание большого опытно-промышленного образца печи с вибрационной подовой платформой, ее экспериментальные исследования и всесторонние испытания перед запуском в производство.

Библиографический список

1. Пат. 166544 Российская Федерация, МПК F 27 В 9/06. Электрическая печь с вибрационной подовой платформой / Нижегородов А. И.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «ИРНИТУ». — № 2015155496/02; заявл. 23.12.2015; опубл. 27.11.2016, Бюл. № 33.
2. Нижегородов, А. И. Аналитическая модель поглощательно-отражательной способности вермикулита в условиях теплового излучения / А. И. Нижегородов, А. В. Звездин, Т. Б. Брянских // Новые огнеупоры. — 2017. — № 1. — С. 15–20.
3. Гершенков, А. Ш. Выделение вермикулитового концентрата из хвостов обогащения вермикулитовых руд и его использование в жаростойком бетоне / А. Ш. Гершенков, М. С. Хошуля, О. Н. Крашенинников // Горный журнал. — 2011. — № 11. — С. 57–59.
4. Кременецкая, И. П. Амorfизация серпентиновых минералов в технологии получения магнезиально-силикатного реагента для иммобилизации тяжелых металлов / И. П. Кременецкая, А. Т. Беляевский, Т. Н. Васильева [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. — 2010. — № 18. — С. 41–49.
5. Кременецкая, И. П. Реагент для иммобилизации тяжелых металлов из серпентинсодержащих вскрышных пород / И. П. Кременецкая, О. П. Корытная, Т. Н. Васильева // Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. — 2008. — № 4. — С. 33–40.
6. Терещенко, С. В. Направления комплексного использования отходов добычи флогопита / С. В. Терещенко, И. П. Кременецкая, С. А. Алексеева [и др.] // Экологическая стратегия развития горнодобывающей отрасли

: сб. докл. Всерос. науч.-техн. конф. В 2 т. РАН, Горный ин-т Кольского научного центра, Апатиты. — СПб.: Реноме, 2014. — Т. 1. — С. 272–279.

7. Nizhegorodov, A. I. Using and assessing energy efficiency of electrical ovens with unit-type releasing intended for thermal energization of sungulite-vermiculite conglomerates / A. I. Nizhegorodov // IOP Conf. Series: materials science and engineering. — 2016. — Vol. 110. — Article 012014. DOI 10.1088/1757-899X/110/1/012014.

8. Телегин, А. С. Тепломассоперенос / А. С. Телегин, В. С. Швыдкий, Ю. Г. Ярошенко. — М.: ИКЦ «Академ-книга», 2002. — 455 с.

9. Физические свойства горных пород и полезных ископаемых (петрофизика) / справочник геофизика; под ред. Н. Б. Дортман. — М.: Недра, 1984. — 455 с.

10. Казанцев Е. И. Промышленные печи: справочное руководство для расчетов и проектирования / Е. И. Казанцев. — М.: Металлургия, 1975. — 368 с.

11. Михеев, М. А. Основы теплопередачи / М. А. Михеев, И. М. Михеева. — М.: Энергия, 1977. — 344 с.

12. Зигель, Р. Теплообмен излучением / Р. Зигель, Дж. Хауэл. — М.: Мир, 1975. — 935 с.

13. Михеев, М. А. Основы теплопередачи / М. А. Михеев, И. М. Михеева. — М.: Энергия, 1977. — 344 с.

14. Степень черноты некоторых поверхностей [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.chipinfo.pro/infos/emissivity.shtml> (22.12.2016). ■

Получено 17.01.17

© А. И. Нижегородов, 2019 г.

ОКСИД АЛЮМИНИЯ И АЛЮМООКСИДНАЯ КЕРАМИКА (Обзор). Часть 1. Свойства Al_2O_3 и промышленное производство дисперсного Al_2O_3

Рассмотрены свойства оксида алюминия, связанные с его применением, разновидности промышленных продуктов, способы производства в дисперсном состоянии, в виде поликристаллической керамики и монокристаллических изделий, а также химические аспекты технологических процессов.

Ключевые слова: оксид алюминия, алюмооксидная керамика, абразивы, композиты.

ОКСИД АЛЮМИНИЯ И ЕГО ПРОМЫШЛЕННОЕ ПРОИЗВОДСТВО [1–5]

Оксид алюминия¹ обладает такими полезными свойствами, как высокие температура плавления, твердость и прочность, износостойчивость, химическая стойкость. Сапфир и рубин — монокристаллический корунд с примесями (Ti, Fe и Cr), которые дают окрашивание (синий, красный цвет), известны в ювелирном деле. Синтетические бесцветные лейкосапфиры применяют для производства высокопрочных оптических элементов в иллюминаторах, в качестве активных элементов в лазерах и т. п. Поликристаллический Al_2O_3 имеет относительно низкую стоимость, является одним из самых широко распространенных керамических материалов и используется как огнеупор, как изолятор в электротехнике, для износостойких деталей механизмов, как абразивный материал для механической обработки и т. п. В электронике применяют диэлектрические подложки как из поликристаллического Al_2O_3 , так и из монокристаллического. Большая часть производимого $\alpha-Al_2O_3$ идет как промежуточный продукт на получение алюминия путем электролиза в расплаве. Белый цвет спеченного Al_2O_3 (в отличие от прозрачного сапфира) обусловлен рассеянием света на порах и включениях примесных фаз. Оксид алюминия используется в некоторых композиционных мате-

риалах как наполнитель (волокна Al_2O_3) или как матрица (например, с волокнами SiC в качестве армирующих). Помимо прочего, Al_2O_3 обладает биосовместимостью и используется в медицине для имплантатов, в том числе для синтетических хрусталиков глаза. Благодаря высоким механическим показателям, малой плотности и доступности Al_2O_3 является самым распространенным материалом керамической броневой защиты.

Разнообразие применения обусловлено многообразием полезных характеристик Al_2O_3 . Некоторые его свойства приведены в табл. 1 наряду со свойствами других широко распространенных оксидов, которые могут присутствовать в алюмооксидных материалах как примеси или специально введенные добавки. Приведенные значения показателей свойств относятся как к кристаллическим (и аморфным в случае SiO_2) материалам, так и к плотной спеченной керамике; последнее справедливо в большей степени для базы данных [6]. Так, диапазон значений плотности γ подразумевает ряд технических продуктов.

Характерно, что по твердости H корунд превосходит любые другие оксиды и обладает также очень высоким пределом прочности при сжатии σ_c . По пределам прочности при изгибе σ_f и растяжении σ_t , а также трещиностойкости K_{Ic} он уступает некоторым оксидам, например ZrO_2 . По износостойкости поликристаллический Al_2O_3 (плотная корундовая керамика) превосходит монокристаллический (сапфир). Корундовая керамика, сапфир являются наилучшими изоляторами среди доступных оксидов, исключая SiO_2 , который обладает значительно более высокой пробойной напряженностью электрического поля (электрической прочностью) E_{br} и, по некоторым данным, более высоким удельным электрическим

¹ Если упоминается просто оксид алюминия Al_2O_3 , часто подразумевается корунд $\alpha-Al_2O_3$ (хотя в строгом понимании Al_2O_3 включает все, в том числе метастабильные, модификации).



А. М. Абызов
E-mail: andabyz@mail.ru

Таблица 1. Некоторые свойства оксидов алюминия, кремния, циркония, титана и магния

Свойство	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	SiO_2	ZrO_2	TiO_2	MgO	Источник
Плотность γ , г/см ³	3,99	2,20–2,65	(5,80–6,05)* ³	4,24	3,58	[1]
	3–3,98	2,20* ¹ , 2,65* ²	5–6,15	4	3,54–3,58	[6]
Температура плавления T_m , °C	2054	1710* ⁴	2710	1855	2852	[1]
Предел прочности, МПа:						
при изгибе σ_f	282	310	430–720* ³	340	441	[1]
	152–800	110–200	177–1000	140	100–200	[6]
при сжатии σ_c	2550–3100	680–1380	1850* ³	800–940	1300–1380	[1]
	690–5500	2070* ¹ , (690–1380)* ²	1200–5200	680	830–1670	[6]
Модуль упругости E , ГПа	365–393	73	200* ³	248–282	303	[1]
	215–413	66–75	100–250	230	270–330	[6]
Трещиностойкость K_{Ic} , МПа·м ^{0,5}	–	–	(7–15)* ³	–	–	[1]
	3,3–5,0	0,62–0,67	1–8	3,2	2,7–2,8	[6]
Твердость:						
по Виккерсу HV , ГПа	20,6–29,4	8	14,4, 15,7	–	7,4	[1]
	5,5–22,0	4,5–9,5	5,5–15,8	8,6	5–7	[6]
по Моосу HM	9	7	6,5* ⁵	7,0–7,5	5,5–6,0	[1]
	9	7	8	6,5	–	[7]
ТКЛР, ppm/K	7,1–8,3	0,55	10,1* ³	7,1	11,5	[1]
	4,5–10,9	0,4* ¹ , 12,3* ²	2,3–12,2	–	9–12	[6]
Теплопроводность λ , Вт/(м·К)	36–39	1,4	(1–2)* ³	7,4* ⁶ , 10,4* ⁷	50–75	[1]
	12,0–38,5	1,4* ¹ (6,2* ⁶ , 10,6* ⁷)* ²	1,7–2,7	11,7	30–60	[6]
Удельное объемное электросопротивление ρ , Ом·см	2·10 ¹⁷	10 ¹⁴	–	10 ¹³	10 ⁹	[1]
	10 ¹² –10 ¹⁸	(10 ¹² –10 ¹⁶)* ¹ , (>10 ¹⁸)* ²	10 ⁷ –10 ¹²	10 ¹²	10 ¹⁴ –10 ¹⁵	[6]
Электрическая прочность E_{br} , кВ/мм	13	(470–670)* ¹	11	–	–	[8]
	8–43	15–40	4–6	4	6–10	[6]
Относительная диэлектрическая проницаемость ϵ_r	9,3* ⁸ , 11,5* ⁹	4,4* ⁸ , 4,6* ⁹	12,5	86* ⁸ , 170* ⁹	9,6	[8]
	7,8–11,1	3,6–4,2	10–23	85	6,8–9,6	[6]

*¹ Кварцевое стекло.

*² Кварц ($\alpha\text{-SiO}_2$).

*³ Кубический, частично стабилизированный MgO (~3 мас. %).

*⁴ Кристобалит, в который переходит кварц при нагреве.

*⁵ Бадделейт.

*⁶ Перпендикулярно кристаллографической оси c ($\perp c$).

*⁷ Параллельно кристаллографической оси c ($\parallel c$).

*⁸ Компоненты тензора по главным осям кристалла ($\epsilon_{11} = \epsilon_{22}$).

*⁹ Компонента тензора по главным осям кристалла (ϵ_{33}).

сопротивлением ρ (см. табл. 1). Приводимые в разных источниках значения многих свойств могут различаться. В первую очередь это касается таких структурно-чувствительных механических свойств, как прочность и трещиностойкость и особенно E_{br} . Величина E_{br} зависит от рода электрического напряжения (переменное или постоянное) и до определенного предела от толщины слоя диэлектрика [9]. Поэтому сопоставление данных по E_{br} из разных источников часто затруднительно или некорректно.

Диэлектрическая проницаемость ϵ_r Al_2O_3 , составляющая около 10, хотя и выше, чем у большинства диэлектриков, но все же относительно невысока по сравнению с TiO_2 (~10²), титанатом бария (~10³) и т. п. По значению $\epsilon_r < 15$ Al_2O_3 попадает в группу материалов с низкой диэлектрической проницаемостью [10]². Это несколько ограничивает применение Al_2O_3 в электрических

конденсаторах, СВЧ-резонаторах. Тем не менее известны типы конденсаторов с диэлектрическим слоем Al_2O_3 (тонкопленочные, электролитические). Кроме того, Al_2O_3 представляет интерес в СВЧ-технике, поскольку сапфир обладает минимальными значениями тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ среди известных веществ [11]. Это позволяет использовать непористый мелкозернистый Al_2O_3 высокой чистоты для резонаторов высокой добротности в низкочастотных осцилляторах. Некоторые добавки (например, TiO_2 в количестве 0,25 мас. %) улучшают диэлектрические свойства Al_2O_3 — уменьшают диэлектрические потери.

Теплопроводность λ Al_2O_3 при комнатной температуре заметно выше, чем у большинства металлов. Среди оксидов Al_2O_3 уступает в теплопроводности только MgO (~60 Вт/(м·К)) и BeO (230–370 Вт/(м·К)) [12]. При повышенных требованиях к теплоотводу для диэлектрических подложек вместо Al_2O_3 используют AlN (λ от 140–200 Вт/(м·К) для поликристаллической керамики и до 320–350 Вт/(м·К) для монокристаллов). ТКЛР Al_2O_3 выше, чем у керамических материалов (спеченные карбиды, нитриды, муллит, кордиерит и др.).

² Имеется альтернативная классификация, согласно которой материалы с $\epsilon_r > 7$ (больше, чем у нитрида кремния), в том числе Al_2O_3 , попадают в группу высокой диэлектрической проницаемости.

Стабильная кристаллическая фаза $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд) имеет гексагональную структуру. В ней анионы кислорода плотно упакованы в гексагональную подрешетку, а гораздо меньшие по размеру катионы алюминия занимают 2/3 октаэдрических центров внедрения в кислородную подрешетку. Природное сырье с содержанием Al_2O_3 примерно до 98 % или чистый корунд называют также глиноземом. При кристаллизации из водных растворов или дегидратации гидроксидов алюминия образуются метастабильные кристаллические фазы (кубический $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и др.). Выше 1000 °C метастабильные фазы превращаются в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, при этом для завершения перекристаллизации может требоваться температура до 1450 °C. Метастабильные фазы Al_2O_3 имеют ограниченное применение преимущественно как сорбенты, носители катализаторов, сырье для получения $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Гидроксид алюминия имеет два стехиометрических состава: $\text{Al}(\text{OH})_3 = \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{AlO}(\text{OH}) = \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (последний называют также оксигидроксидом). Каждое из этих соединений существует в виде двух кристаллических форм — α и γ . Кроме того, известен аморфный гидроксид алюминия переменного состава $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Химическая активность убывает в ряду: аморфный гидроксид > байерит $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ > гиббсит (гидрагиллит) $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ > бёмит $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ > диаспор $\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$. Корундовая керамика обладает высокой химической стойкостью как в окислительной, так и в восстановительной атмосфере, как в кислотной, так и в щелочной среде. Инертность Al_2O_3 связана, в частности, с тем, что он имеет теплоту образования выше, чем большинство других оксидов (ZrO_2 , Cr_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , MgO и др.).

Изделия из Al_2O_3 изготавливают обычными для технической керамики методами. Тонкоизмельченный порошок Al_2O_3 с размером частиц порядка 0,2–5,0 мкм, обычно с органической связкой, прессуют в форме; прессованную заготовку сушат и отжигают при 1500–1800 °C. Временная органическая связка может вводиться во всю массу порошка Al_2O_3 либо путем формирования и сушки гранул, которые затем отпрессовывают. Температура спекания повышается с увеличением чистоты Al_2O_3 в сырье. Для корундовой керамики высокой чистоты (> 99,7 %) температура спекания может достигать 1900–2000 °C. Часто для удаления связки и следов воды и других летучих примесей применяют медленный нагрев или выдержку при промежуточной температуре (кальцинирование). Вообще, методы изготовления керамики из Al_2O_3 могут быть самыми разными: экструзия, сухое прессование, литье под давлением, шликерное литье, изостатическое прессование (сухое или влажное), горячее изостатическое прессование. Монокристаллический Al_2O_3 (сапфир) изготавливают методом выращивания кристаллов из расплава при более высокой температуре (выше точки плавления 2054 °C), используя сырье более высокой чистоты, чем для получения корундовой керамики, которая обладает поликристаллической структурой.

Ряд свойств алюмооксидной керамики очень сильно зависит от примесей в исходном порошке. Как правило, промышленно выпускаемые порошки Al_2O_3 содержат примеси оксидов кремния, кальция, магния, натрия, калия. SiO_2 , CaO , Na_2O , K_2O плавятся при более низкой температуре, чем Al_2O_3 , и при спекании образуют жидкости. Эти жидкости способствуют формированию более плотной керамики, но ухудшают ее механические свойства при высоких температурах (прочность, сопротивление ползучести). Самой распространенной примесью является SiO_2 (кремнезем). Стекла, образующиеся из оксидных примесей, как правило, сегрегируются на границах зерен спеченного материала. Такие примеси из исходного минерального сырья, как Na_2O , однозначно являются нежелательными, так как ухудшают свойства алюмооксидной керамики (механические, теплопроводность и т. п.). Чистый Al_2O_3 спекается по твердофазному механизму. Только очень ограниченное количество коммерческих продуктов может быть классифицировано как полученные в условиях твердофазного спекания. Показано, что корундовая керамика чистотой 99,98 % и ниже содержит на границах зерен тонкие аморфные пленки состава $\text{SiO}_2\text{--CaO--Al}_2\text{O}_3$.

Некоторые примеси вводят как специальные добавки к Al_2O_3 . Введение добавок приводит к снижению температуры спекания, что облегчает процесс изготовления керамики и уменьшает его стоимость. Наиболее популярным из модификаторов, вводимых в малых количествах (1–3 мас. % или менее, в количестве до сотых долей процента), является MgO , который подавляет аномальный рост зерен корунда. Аномальный рост зерна вызывают многие примеси, когда их концентрация превышает предел растворимости в корунде (~0,03 мас. % SiO_2 , ~0,003 мас. % CaO и т. п.). В отличие от MgO другие модифицирующие добавки обычно обеспечивают жидкофазное спекание. Часто это происходит за счет непосредственного введения или образования в ходе спекания относительно легкоплавких эвтектик, например эвтектики системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$. Предельное снижение температуры спекания корунда до 1300 °C при жидкофазном механизме обеспечивает добавка MnO--TiO_2 [13]. Введенные модификаторы обычно концентрируются на границах зерен спекаемого корунда, что ограничивает рост зерен изготавливаемой керамики и, таким образом, обеспечивает высокие механические показатели. Хотя, например, такая добавка, как TiO_2 , приводит не к снижению, а к увеличению размера зерен корундовой керамики.

ZrO_2 в виде частично стабилизированного (обычно примесью порядка 3 мас. % Y_2O_3) тетрагонального ZrO_2 может вводиться в Al_2O_3 в значительных количествах (10–30 мас. %), так что продукт спекания представляет собой композит $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ и обычно обозначается ZTA. Добавки ZrO_2 существенно увеличивают прочность и ударную вязкость. Вообще говоря, состав кера-

мики $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ может варьироваться в полном диапазоне от Al_2O_3 до ZrO_2 . Примером могут служить композиты с наполнителем из частиц Al_2O_3 в количестве 0–30 мол. % в матрице полностью стабилизированного ZrO_2 , содержащего 10 мол. % Y_2O_3 [14]. Керамика системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ используется для производства режущего инструмента и абразивов. В последнее время японскими исследователями получена керамика состава 75 мол. % ZrO_2 (с 1,5 мол. % Y_2O_3) – 25 мол. % Al_2O_3 с очень высокими показателями механических свойств ($\sigma_f \geq 1350$ МПа и одновременно $K_{1c} \geq 15,5$ МПа·м^{0,5}) [15]. Однако рассмотрение цирконийкорундовой керамики с доминирующей по содержанию фазой ZrO_2 выходит за рамки настоящего обзора.

Возможность получения композитов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ обусловлена тем, что Al_2O_3 не образует с ZrO_2 соединений. В отличие от этого в других имеющих практическое значение двойных системах $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--оксид}$ обычно существуют стабильные соединения. Для систем $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MgO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ — это соответственно муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (метасиликат алюминия³, $T_m = 1890$ °С), алюмомагнезиальная шпинель MgAl_2O_4 ($T_m = 2135$ °С), титанат алюминия Al_2TiO_5 ($T_m = 1860$ °С). Все эти соединения имеют самостоятельное значение, например изготавливаются в виде керамики. При введении добавок оксидов в ходе спекания Al_2O_3 эти соединения могут образовываться в виде отдельных фаз. Кроме того, важное практическое значение имеют алюминат кальция CaAl_2O_4 ($T_m = 1870$ °С, огнеупорный цемент) и алюминат иттрия $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (алюмоиттриевый гранат, $T_m = 1970$ °С). Во всех рассмотренных бинарных системах существуют эвтектики. Среди них эвтектики с наименьшей в системе температурой плавления T_m : 1390 °С ($\text{C}_{12}\text{A}_7\text{--CA}$), 1590 °С ($\text{SiO}_2\text{--муллит}$), 1725 °С ($\text{TiO}_2\text{--Al}_2\text{TiO}_5$), 1870 °С ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$, 40 мас. % ZrO_2), 1995 °С (MgO--шпинель) [4, 16, 17]. Другой тип фазовой диаграммы характерен для

системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3$, в которой имеется непрерывный ряд твердых растворов [18].

Алюмооксидная керамика выпускается в очень широком диапазоне чистоты (содержания базового Al_2O_3) в зависимости от специфики применения. Так, корундовая керамика высокой чистоты (99,5–99,8 %) может эксплуатироваться при предельных температурах $T_{\max}$ от 1750 до 1900 °С [19, 20]. Содержащая 94–97 % Al_2O_3 керамика легко металлизирована. В табл. 2 приведены свойства керамики из Al_2O_3 в зависимости от чистоты и для сравнения керамики из частично стабилизированного оксида циркония (PSZ) по немецкому стандарту «Керамические и стеклянные изолирующие материалы» («Ceramic and glass insulating materials») 1999 г. В корундовой керамике со снижением содержания примесей увеличиваются плотность и теплопроводность, улучшаются механические свойства (E , σ , K_{1c} , H). Непосредственно свойства керамики, в особенности механические, определяются микроструктурой материала, так что корреляция свойств с составом материала может носить сложный характер. Корундовая керамика превосходит циркониевую по электроизоляционным свойствам (ρ , E_{br}) и λ , а также по E и H , но уступает ей по σ_f и K_{1c} . Следует отметить, что обеспечение мелкозернистой прочной микроструктуры корундовой керамики представляет собой сложную технологическую задачу ввиду естественной тенденции роста кристаллитов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при высоких температурах. Для коммерчески доступной прочной конструкционной керамики (см. раздел «Производители алюмооксидной керамики») размер зерен (кристаллитов) составляет от одного до нескольких микрометров. У прозрачной керамики оптического назначения размер кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ обычно составляет десятки микрометров, хотя основным условием прозрачности корундовой керамики является низкая остаточная пористость (<0,1 %). Так, возможно получение прозрачных образцов Al_2O_3 с субмикронной зернистостью [5]. О достаточной отработанности технологий изготовления алюмооксидной керамики свидетельствует то, что в международных стандартах ISO 6474-1:2010 и ISO 6474-2:2012 на изделия медицинско-

³ Известны также метастабильные ортосиликаты алюминия Al_2SiO_5 (силлиманит, андалузит, кианит).

Таблица 2. Свойства алюмооксидной керамики с разным содержанием Al_2O_3 и PSZ по DIN EN 60672 [1] (открытая пористость W всех материалов равна нулю)

Свойство	<90 % Al_2O_3	92–96 % Al_2O_3	99 % Al_2O_3	>99 % Al_2O_3	PSZ
γ , г/см ³	>3,2	3,4–3,8	3,5–3,9	3,75–3,98	$\geq 5\text{--}6$
$T_{\max}^{*1}$, °С	1400–1500	1400–1500	1400–1500	1400–1700	900–1600
σ_f , МПа	>200	230–400	280–400	300–580	500–1000
E , ГПа	>200	220–340	220–350	300–380	200–210
K_{1c} , МПа·м ^{0,5}	3,5–4,5	4–4,2	4–4,2	4–5,5	5,8–10,5
HV^{*2} , ГПа	12–15	12–15	12–20	17–23	11–12,5
ТКЛР ^{*3} , ppm/К	6–8	6–8	6–8	7–8	10–12,5
λ^{*4} , Вт/(м·К)	10–16	14–25	16–28	19–30	1,5–3,0
ρ , Ом·см	$10^{12}\text{--}10^{13}$	$10^{12}\text{--}10^{14}$	$10^{12}\text{--}10^{15}$	$10^{12}\text{--}10^{15}$	$10^8\text{--}10^{13}$
E_{br} , кВ/мм	10	15–25	15	17	–
ϵ_r	9	9–10	9	9	–
$\text{tg}\delta$ (при 1 МГц)	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	–

*¹ Типичные значения.

*² При нагрузке 100 г.

*³ При 30–600 °С.

*⁴ При 30–100 °С.

го назначения нормируются показатели состава, микроструктуры и механических свойств корундовой керамики и ZTA. В табл. 3, 4 приведены данные из этих стандартов.

В литературе встречается утверждение о дешевизне алюмооксидной керамики. Для количественной оценки ее стоимости и сравнения со стоимостью других материалов автором использован ресурс [23], в котором были найдены цены на изделия одного формата и одинаковых либо сопоставимых размеров для подложек из плотной керамики и других технических материалов. Результаты такого сравнения приведены в табл. 5, в которой материалы ранжированы по уровню их

Таблица 3. Требования ИСО 6474-1 к керамике для хирургических имплантатов из корунда высокой чистоты [21]

Свойство*1	Тип А	Тип В
Состав, мас. %:		
базовый Al_2O_3	$\geq 99,7$	$\geq 99,5$
добавка MgO	$\leq 0,2$	$\leq 0,2$
примеси ($SiO_2 + CaO + Na_2O$)	$\leq 0,1$	$\leq 0,3$
γ , г/см ³	$\geq 3,94$	$\geq 3,90$
d , мкм	$\leq 2,5$	$\leq 3,5$
СКО d , %	≤ 25	≤ 25
σ_f , МПа	$\left(\begin{matrix} \geq 300 \\ \geq 500 \end{matrix} \right)^{*2}$	$\left(\begin{matrix} \geq 150 \\ \geq 250 \end{matrix} \right)^{*2}$
Модуль Вейбулла для σ_f	≥ 8	≥ 8
K_{1c}^{*3} , МПа·м ^{0,5}	$\geq 2,5$	—
HV, ГПа (при нагрузке 1 кг)	≥ 18	≥ 17

*1 d — средний размер зерен (кристаллов); СКО — среднеквадратичное отклонение.
 *2 В числителе — при испытании пластины двумя коаксиальными кольцами, в знаменателе — при четырехточечном изгибе.
 *3 При испытании методом SEVNB, или SEPB, или SCF, т. е. с предварительным нанесением на одну сторону образца надреза, трещины или углубления.

Таблица 4. Требования ИСО 6474-2 к керамике для хирургических имплантатов из ZTA [22]

Свойство	Тип X	Тип S
Состав, мас. %:		
Al_2O_3	60–90	60–90
($ZrO_2 + HfO_2$)	10–30	10–30
HfO ₂ в составе ZrO_2	≤ 5	≤ 5
заданные добавки	≤ 10	≤ 10
примеси	$\leq 0,2$	$\leq 0,2$
Относительная плотность, %	≥ 99	≥ 99
ZrO_2 :		
d , мкм	$\leq 1,5$	$\leq 1,5$
СКО d , %	≤ 25	≤ 25
Al_2O_3 :		
d , мкм	$\leq 0,6$	$\leq 0,6$
СКО d , %	≤ 40	≤ 40
σ_f , МПа	$\left(\begin{matrix} \geq 600 \\ \geq 1000 \end{matrix} \right)^{*1}$	$\left(\begin{matrix} \geq 450 \\ \geq 750 \end{matrix} \right)^{*1}$
Модуль Вейбулла для σ_f	≥ 8	≥ 8
K_{1c}^{*2} , МПа·м ^{0,5}	$\geq 4,0$	$\geq 3,5$
HV, ГПа (при нагрузке 1 кг)	$\geq 16,0$	$\geq 15,5$

*1 В числителе — при испытании пластины двумя коаксиальными кольцами, в знаменателе — при четырехточечном изгибе.
 *2 При испытании методом SEVNB, или SEPB, или SCF, т. е. с предварительным нанесением на одну сторону образца надреза, трещины или углубления.

стоимости. Действительно, в среднем стоимость обычной корундовой керамики в несколько раз ниже, чем другой керамики (AlN , Si_3N_4 , SiC) и материалов, полученных методом CVD — химическим осаждением из газовой фазы (пиролитические BN, графит). Однако стоимость корундовой керамики высокой чистоты близка или даже выше, чем у монокристаллического Al_2O_3 — сапфира (из расчета на единицу объема материала), притом что чистота сапфира и температура его получения выше, чем у любой алюмооксидной керамики.

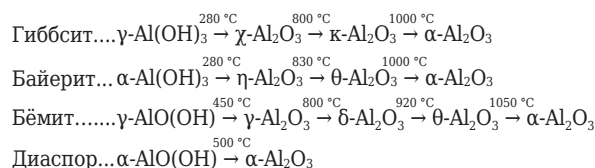
Основным сырьевым источником Al_2O_3 является боксит, который состоит главным образом из гидратированных форм Al_2O_3 (гиббсит, бёмит, диаспор). В среднем боксит содержит от 45 до 60 мас. % Al_2O_3 (в пересчете из гидроксидов), 10–30 мас. % Fe_2O_3 , остальное — SiO_2 , CaO , TiO_2 и H_2O . На сегодня порядка 90 или 95 % мирового гидроксида алюминия извлекается по процессу Байера, предложенному в 1887 г. Бокситная руда измельчается и обрабатывается щелочным раствором $Na(OH)$, $Ca(OH)_2$. На первой стадии гидроксиды алюминия превращаются в алюминат натрия $NaAlO_2$, при этом попутно растворяется только кремнезем, а CaO , Fe_2O_3 , TiO_2 остаются в нерастворимом осадке. Кремнезем удаляется последующим медленным нагревом, когда выпадает в осадок $Na_2Si(OH)_6$. Оставшийся чистый раствор $NaAl(OH)_4$ охлаждают, разбавляют водой и нейтрализуют углекислым газом. В результате из раствора избирательно осаждается $Al(OH)_3$ без остатков растворенного кремнезема. Тригидрат алюминия $Al(OH)_3$ (гиббсит) прокаливают при 250–1300 °С, получая безводный Al_2O_3 . Основная часть мирового производства гидроксида алюминия идет на выплавку металлического алюминия (из металлургического Al_2O_3). Частично $Al(OH)_3$ используется для наполнителей в композитах, огнезащитных составов, химикатов

Таблица 5. Стоимость подложек из различных неметаллических материалов (выборочные ориентировочные данные [23])

Материал	Размеры подложки, мм	Цена за 1 шт., USD
Al_2O_3	10×10×0,5	10–13
	25,4×25,4×0,5	20
Al_2O_3 (высокой чистоты 99,9 %)	50,8×50,8×0,5	300–350
Al_2O_3 (сапфир)	10×10×0,5	22–35*
	12,7×12,7×0,5	35–50*
AlN	25,4×25,4×0,5	25–40
SiO_2 (кварцевое стекло)	10×10×0,5	18
Si_3N_4	10×10×1	70
SiC	25,4×25,4×1	85
BN (пиролитический)	10×10×1	80
C (пирографит)	10×10×0,5	50
C (высокоориентированный пирографит)	10×10×1	300–600

* Варьируется в зависимости от кристаллографической ориентации пластины (в плоскости A, C, M или R).

и т. п., остальная часть $\text{Al}(\text{OH})_3$ служит сырьем для получения неметаллургического Al_2O_3 , т. е. алюмо-оксидной керамики, огнеупоров и т. п. Получение оксида из гидроксида сводится к термообработке. Характеристики прокаленного Al_2O_3 варьируются очень сильно в зависимости от условий отжига. При низких температурах отжига (300–800 °C) образуются переходные формы Al_2O_3 (метастабильные кристаллические модификации δ -, γ -, η -, κ -, χ - и θ - Al_2O_3). В результате высокотемпературного отжига при 1000–1300 °C получается корунд α - Al_2O_3 . Химические и фазовые переходы от гидроксидов алюминия к корунду [2] приведены ниже:



Главной примесью в оксиде алюминия, полученном по методу Байера, является натрий, который ограничивает ряд технических применений продукта. Для катализа кристаллизации α - Al_2O_3 используют галогенсодержащие соединения (BF_3 , BCl_3), которые называют минерализаторами. Кроме того, минерализаторы образуют летучий NaCl , который, испаряясь, выводит натрий. Размер кристаллитов образующегося α - Al_2O_3 варьируется обычно от 0,5 до 10 мкм (больше при более высокой температуре отжига). Продукты промышленного производства Al_2O_3 подразделяются на:

– **переходные оксиды алюминия** (transition aluminas), т. е. метастабильные формы Al_2O_3 (все, кроме α - Al_2O_3). Характерными свойствами их являются высокая удельная поверхность, достигающая 400 м²/г, и внутренняя пористость. При этом переходные оксиды алюминия являются неселективными адсорбентами. Трансформация переходных оксидов в α - Al_2O_3 при термообработке является необратимой;

– **обожженный (кальцинированный, прокаленный) оксид алюминия** (calcined alumina, burned alumina) для производства керамики и огнеупоров, который является конечным продуктом термического разложения гидроксидов алюминия. Процесс обжига ведут в барабанных и туннельных печах, в псевдоожиженном слое, в результате образуется хрупкий поликристаллический α - Al_2O_3 . Существует широкий набор технических сортов обожженного Al_2O_3 — от чистого до сортов, содержащих натрий в большом количестве (так называемый β -глинозем $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$). Морфология кристаллитов α - Al_2O_3 сильно зависит от природы минерализатора. Так, фтор дает плоские кристаллиты гексагональной формы, бор — округлые кристаллиты, а хлорид бора — круглые плотные кристаллы. В отличие от переходного Al_2O_3 частицы обожженного Al_2O_3 непористые, так что удельная поверхность материала совпадает с внешней поверхностью частиц. Технический обожженный Al_2O_3

классифицируют по размеру частиц, морфологии кристаллитов (угловатые, округлые, плоские), по содержанию натрия и в меньшей степени других примесей. Сорта обожженного Al_2O_3 в зависимости от содержания примесного натрия: стандартный с 0,3–0,7 мас. % Na_2O ; промежуточный с 0,1–0,3 мас. % Na_2O ; с низким содержанием натрия (0,03–0,10 мас. % Na_2O), высокой чистоты с экстранизким содержанием натрия (<0,01 мас. % Na_2O ; такой Al_2O_3 получают из гидроксида алюминия по иному, чем способ Байера, технологиям). Основная область применения обожженного Al_2O_3 — сырье для изготовления керамики, огнеупоров, стекла, эмалей, плитки, фарфора. Немолотый кальцинированный Al_2O_3 обычно имеет размер частиц 50–150 мкм, более тонкодисперсные сорта получают путем дополнительного помола. Тонкомолотый обожженный Al_2O_3 для изготовления керамики и огнеупоров, который хорошо спекается (позволяет получать плотную керамику при относительно невысокой температуре спекания ~1600 °C), называют реактивным (reactive alumina);

– **пластинчатый (табулярный) оксид алюминия, называемый также спеченным** (tabular alumina, sintered alumina), получают спеканием обожженного Al_2O_3 выше 1600 °C. В промышленном масштабе спекание проводят обычно в высоких шахтных печах с газовыми горелками в средней зоне. Первоначально заготавливают шары диаметром 20 мм путем комкования смеси измельченного обожженного Al_2O_3 , активного микропорошка Al_2O_3 и подходящей органической связки для обеспечения наивысшей плотности сырца. Обычно добавляют также трихлорид бора для удаления натрия в виде NaCl при нагреве. Перед подачей в печь шары высушивают. Спекание ведут в непрерывном режиме при рабочей температуре 1900–1950 °C (всегда ниже точки плавления α - Al_2O_3 2050 °C); процесс длится около 15 ч до выхода шаров из основания печи. Достигаются кажущаяся плотность спека 3,55 г/см³ и остаточная пористость до 5 об. %, усадка шаров 20 об. %. Спеченные шары дробят и измельчают, обогащенный железом материал удаляют магнитной сепарацией, продукт классифицируют по размеру частиц. Пластинчатый Al_2O_3 может иметь чистоту примерно до 99,8 мас. % и низкое содержание натрия ($\text{Na}_2\text{O} < 0,1$ мас. %). Продукт является поликристаллическим материалом с крупными пластинчатыми кристаллами гексагональной формы размерами 200–300 мкм, обладает малой остаточной пористостью. Промышленный продукт может содержать добавки, снижающие температуру плавления Al_2O_3 до 1700–1850 °C, а также измельчаться до мелких фракций;

– **белый плавленый оксид алюминия** (white fused alumina). Выше 2050 °C чистый Al_2O_3 плавится, образуя непроводящую жидкость, которая при охлаждении затвердевает в массивный корунд. Переплавленный α - Al_2O_3 называют белым плавленным Al_2O_3 . Он обладает мелкозернистой микроструктурой, в которой кристаллы имеют отчетливо выражен-

ные грани. В небольшом промышленном масштабе с получением одиночных кристаллов килограммового веса переплавка Al_2O_3 может осуществляться методом Вернейля (плавление порошка оксида в пламени водородно-кислородной горелки с подачей расплава на расположенный ниже вращающийся пьедестал). Но в основном в крупнотоннажном производстве используют наклонные электродуговые печи с тремя электродами переменного тока, когда нагрев осуществляется теплом электрического разряда. После расплавления и гомогенизации расплав Al_2O_3 разливают по формам и медленно остывает до отделения от стенок форм. $\beta-Al_2O_3$ ($NaAl_{11}O_{17}$) представляет собой основную примесь в белом плавленом оксиде алюминия вследствие концентрирования натрия в определенных областях. Однако при 2100 °C идет испарение натрия, и образующиеся поры являются полезными. В отечественной литературе произведенный в электропечах синтетический корунд называют электрокорундом;

– **коричневый электрокорунд** (brown fused alumina, brown corundum). Помимо термической дегидратации гидроксидов алюминия существует другой промышленный способ получения $\alpha-Al_2O_3$ — непосредственно из бокситовой руды, когда боксит в смеси с восстановителем (антрацит, нефтяной кокс) и осадителем (железные опилки) плавят при 2100 °C в электродуговых печах. Процесс включает восстановление оксидов железа, кремния и в меньшей степени титана; при этом в качестве ценного побочного продукта образуется титаносодержащий сплав железа с кремнием — ферросилиций. Основным продуктом является коричневый электрокорунд, представляющий собой корунд со значительной примесью титана. Различают такие сорта коричневого электрокорунда, как хрупкий (friable grade, 1,5 мас. % TiO_2) и стандартный (standard grade, 3 мас. % TiO_2). Трещиностойкость коричневого электрокорунда больше, чем белого, поскольку из-за присутствия титана уменьшается размер кристаллитов Al_2O_3 ; стандартный коричневый корунд превосходит по прочности хрупкий. В отечественной традиции коричневый электрокорунд называют нормальным.

Электрокорунд используется преимущественно для изготовления абразивного инструмента на

связке, в сыпучем виде для шлифования и пескоструйной обработки и в меньшей степени для изготовления огнеупоров. Соответственно, на последней стадии его производства осуществляются дробление слитков и классификация по размеру частиц. Для улучшения параметров электрокорунда (твердость, прочность, термостойкость) на стадии плавки в материал могут вводиться легирующие добавки, в качестве которых могут быть использованы Ti, Cr, Zr, Mg, Si. В табл. 6 приведены марки электрокорунда по нормативно-технической документации 1970-х годов [18]⁴, которые тем не менее продолжают использоваться российскими поставщиками абразивов. Согласно [26] содержание примесей, мас. %: в нормальном электрокорунде марок 13А и 14А $TiO_2 \geq 1,8$, $Fe_2O_3 \leq 0,3-1,3$, $CaO \leq 0,5-1,3$ (диапазоны соответствуют разным зернистостям), в белом электрокорунде марки 25А $Fe_2O_3 \leq 0,03-0,05$, $SiO_2 \leq 0,1-0,2$, $Na_2O \leq 0,2-0,3$. Для улучшения механической прочности продукта в расплав Al_2O_3 добавляют около 2 мас. % Cr_2O_3 . Трехвалентный хром замещает Al^{3+} в решетке и увеличивает трещиностойкость корунда. Аналогично процессу получения нормального электрокорунда, но с добавкой в шихту с бокситом цирконового песка выплавляют циркониевый электрокорунд, который может содержать гораздо большее количество примесного оксида — примерно до 30 мас. % ZrO_2 (см. табл. 6). Сообщается [2], что после закалки расплава прочность циркониевого электрокорунда в пять раз превышает прочность коричневого.

Оксид алюминия непосредственно в виде порошка используется как абразив. Согласно [27, 28] изготавливают абразивы (в том числе Al_2O_3) с размерами частиц примерно от 5 мкм до 2 мм (в виде достаточно узких по зерновому составу фракций). Абразивный электрокорунд мало пригоден для спекания плотной керамики, поскольку обладает недостаточной тонкодисперсностью и низкой активностью. В описании технологий производства дисперсных корундовых материалов абразивного назначения, разработанных в России (СССР) [18],

⁴ Согласно [18] состав, плотность и твердость указанных корундовых абразивов могут несколько отличаться от данных табл. 6.

Таблица 6. Отечественные марки электрокорунда абразивного применения [24, 25]

Электрокорунд	Обозначение	Содержание Al_2O_3 , мас. %	γ , г/см ³	H^* , ГПа	Цвет
Нормальный	12А, 13А, 14А, 15А, 16А	91–96	3,8–3,9	18,6–19,6	Коричневый, от светлого до темного
Белый	22А, 23А, 24А, 25А	96–99	3,9–3,95	19,6–24,5	Белый
Монокристаллический (монокорунд)	43А, 44А, 45А	98–99	3,94–4,00	22,6–23,5	»
Титанистый	37А	91–98	3,96–4,00	19,6–22,6	Серо-голубой
Хромистый	32А, 33А, 34А	91–98	3,95–4,00	19,6–22,6	От розового до рубинового
Циркониевый	38А	60–75	4,05–4,15	22,6–23,5	Серо-розовый
Хромотитанистый	91А, 92А, 93А, 94А, 95А	60–75	–	19,6–22,6	–
Магниево-кремниевый	96А	60–75	–	–	–

* Микротвердость.

рассмотрены также монокорунд (крупнокристаллический Al_2O_3 , получаемый из оксисульфидного шлака), формкорунд (с зернами преимущественно цилиндрической и призматической формы) и сферокорунд (состоящий из шарообразных частиц);

– **оксид алюминия высокой чистоты** содержит не менее 99,99 мас. % Al_2O_3 , имеет кристаллиты малого размера. Примерно половина его используется для производства сапфира и в меньшей степени для полировки (металлография, оптика). Производится следующими способами:

* процесс с квасцами. Гиббсит (продукт байерского процесса) растворяют в серной кислоте, затем раствор нейтрализуют водным аммиаком и охлаждают для осаждения алюмоаммонийных квасцов $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Высушенные кристаллы соли прокаливают выше 1000 °C, получая порошок чистого Al_2O_3 ;

Библиографический список

1. Springer handbook of condensed matter and materials data ; ed. by W. Martienssen, H. Warlimont. — Berlin : Springer, 2005. — Ch. 3.2. — P. 431–476.
2. **Cardarelli, F.** Materials handbook: a concise desktop reference ; 2nd ed. / F. Cardarelli. — London : Springer-Verlag, 2008. — P. 600–609.
3. **Doremus, R. H.** Alumina-silica system / R. H. Doremus // Handbook of ceramics and composites. Vol. 1 : Synthesis and properties ; ed. by N. P. Cheremisinoff. — New York, Basel : Marcel Dekker, 1990. — P. 23–34.
4. Ceramic and glass materials: structure, properties and processing ; ed. by J. F. Shackelford, R. H. Doremus. — New York : Springer, 2008. — 201 p.
5. **Galusek, D.** Ceramic oxides / D. Galusek, K. Ghillányová // Ceramics science and technology. Vol. 2 : Materials and properties ; ed. by R. Riedel, I.-W. Chen. — Darmstadt : Wiley-VCH, 2010. — Ch. 1. — P. 3–58.
6. AZoM // [Электронный ресурс]. Режим доступа : <https://www.azom.com>.
7. Reade. Mohs' hardness (typical) of abrasives // [Электронный ресурс]. Режим доступа : <http://www.reade.com/reade-resources/reference-educational/reade-reference-chart-particle-property-briefings/32-mohs-hardness-of-abrasives>.
8. CRC handbook of chemistry and physics ; ed. by W. M. Haynes ; 97th ed. — Boca Raton : CRC Press, 2017. — P. 12–48, 15–43.
9. **Neusel, C.** Thickness-dependence of the breakdown strength: analysis of the dielectric and mechanical failure / C. Neusel, H. Jellitto, D. Schmidt [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2015. — Vol. 35, № 1. — P. 113–123.
10. **Nanni, P.** Synthesis of dielectric ceramic materials / P. Nanni, M. Viviani, V. Buscaglia // Handbook of low and high dielectric constant materials and their applications ; ed. by H. S. Nalwa. — San Diego : Academic Press, 1999. — Vol. 1, Ch. 9. — P. 431.
11. **Penn, S.** Ceramic dielectrics for microwave applications / S. Penn, N. Alford // Handbook of low and high dielectric constant materials and their applications ; ed. by H. S. Nalwa. — San Diego : Academic Press, 1999. — Vol. 2. — Ch. 10. — P. 496.
12. High thermal conductivity materials ; ed. by S. L. Shinde, J. S. Goela. — New York : Springer, 2006. — 271 p.
13. **Лукин, Е. С.** Новые керамические материалы на основе оксида алюминия / Е. С. Лукин, Н. А. Макаров, И. В. Додонова [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2001. — № 7. — С. 2–10.
14. Handbook of ceramic composites ; ed. by N. P. Bansal. — Boston, Dordrecht, London : Kluwer Academic Publishers, 2005. — 558 p.
15. **Hirota, K.** Fabrication of dense $\text{ZrO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ composite ceramics by pulsed electric-current pressure sintering of neutralization co-precipitated powders / K. Hirota, K. Yamamoto, K. Sasai [et al.] // The

* гель-процесс. Металлический алюминий высокой чистоты растворяют в спиртовом (изопропанол) растворе КОН. Образовавшийся пропанолат алюминия очищают перегонкой и гидролизуют с образованием геля, который затем прокаливают;

* хлоридный процесс. Чистый алюминий растворяют в концентрированной соляной кислоте и осаждают гексагидрат $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, отжиг которого при 1000 °C дает чистый Al_2O_3 ;

* щелочной процесс. Чистый алюминий растворяют в водном растворе NaOH, из которого осаждают гиббсит $\text{Al}(\text{OH})_3$ путем нейтрализации или по способу Байера. Натрий удаляют гидротермальной обработкой. На последней стадии проводят отжиг гиббсита.

(Продолжение следует)

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России № 10.8003.2017/8.9.

Harris Science Review of Doshisha University. — 2017. — Vol. 58, № 2. — P. 51–62.

16. **Ilatovskaia, M.** Thermodynamic description of the Ti–Al–O system based on experimental data / M. Ilatovskaia, G. Savinykh, O. J. Fabrichnaya // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. — 2017. — Vol. 38, № 3. — P. 175–184.

17. **Jerebtsov, D. A.** Phase diagram of the system: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ / D. A. Jerebtsov, G. G. Mikhailov, S. V. Sverdina // Ceram. Int. — 2000. — Vol. 26, № 8. — P. 821–823.

18. **Гаршин, А. П.** Абразивные материалы и инструменты: технология производства / А. П. Гаршин, С. М. Федотова. — СПб. : Изд-во политехн. ун-та, 2008. — 1009 с.

19. CoorsTek. Alumina overview // [Электронный ресурс]. Режим доступа : <https://www.coorstek.com/english/solutions/materials/technical-ceramics/alumina>.

20. Accuratus. Aluminum oxide, Al_2O_3 ceramic properties // [Электронный ресурс]. Режим доступа : <http://accuratus.com/alumox.html>.

21. **ГОСТ Р ИСО 6474-1-2014.** Имплантаты для хирургии. Керамические материалы. Часть 1. Керамические материалы на основе оксида алюминия высокой чистоты. — М. : Стандартинформ, 2015. — 11 с.

22. **ГОСТ Р ИСО 6474-2-2014.** Имплантаты для хирургии. Керамические материалы. Часть 2. Композитные материалы на основе оксида алюминия высокой чистоты с усилением цирконием. — М. : Стандартинформ, 2015. — 12 с.

23. MTI // [Электронный ресурс]. Режим доступа : <http://www.mtixtl.com>.

24. Техстрой. Абразивные и пескоструйные материалы на основе оксида алюминия – электрокорунд и его разновидности // [Электронный ресурс]. Режим доступа : http://www.teh-stroy.ru/st_elektrokورونا-vidy-modifikatsii-okside-aluminiya-al2o3-abrazivnogo-korunda.php.

25. **Стратиевский, И. Х.** Абразивная обработка : справочник / И. Х. Стратиевский, В. Г. Юрьев, Ю. М. Зубарев. — М. : Машиностроение, 2010. — С. 7.

26. **ГОСТ 28818-90.** Материалы шлифовальные из электрокорунда. Технические условия. — М. : Изд-во стандартов, 1991. — 7 с.

27. **ГОСТ 3647-80.** Материалы шлифовальные. Зернистость и зерновой состав. Методы контроля. — М. : ИПК Изд-во стандартов, 2004. — 18 с.

28. **ГОСТ Р 52381-2005.** Материалы абразивные. Зернистость и зерновой состав шлифовальных порошков. Контроль зернового состава. — М. : Стандартинформ, 2005. — 11 с. ■

Получено 22.06.18
© А. М. Абызов, 2019 г.

К. т. н. **Р. Д. Капустин**¹ (✉), д. т. н. **Е. С. Мойзис**²

¹ ФГБУН «Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А. Г. Мерджанова Российской академии наук (ИСМАН)», г. Черноголовка Московской обл., Россия

² ЗАО «Научно-производственно-коммерческая фирма «МаВР», г. Жуковский Московской обл., Россия

УДК 666.762.1:546.26-494

О ВЛИЯНИИ ДОБАВОК НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВЫСОКОПРОЧНЫХ АС-МАТЕРИАЛОВ

Приведены результаты исследований воздействия высоких температур на высокоогнеупорные неформованные материалы на основе тугоплавких оксидов и силицидов, а также влияния минеральных добавок на их структуру и физико-механические характеристики. Установлено, что неформованные алюмосиликатные материалы на основе электроплавленного или табулярного корунда способны работать без потери своих свойств при температуре эксплуатации не ниже 1600 °С. Введение в материал углеродной или базальтовой микрофибры позволяет уменьшить массу и плотность корундовых огнеупоров, но одновременно увеличивает их линейную усадку под воздействием высоких температур.

Ключевые слова: алюмосиликатные СВС-материалы (АС-материалы), футеровка тепловых агрегатов, вторичный корунд, электроплавленный корунд, прочностные свойства.

Ранее [1] были опубликованы результаты экспериментальных исследований физико-механических свойств и огнеупорности новых модификаций огнеупорных материалов с улучшенными физико-химическими, механическими и эксплуатационными характеристиками. В частности, исследовали неформованные высокопрочные огнеупоры производства ЗАО НПКФ «МаВР», разработанные на основе алюмосиликатных СВС-материалов (АС-материалов), и изделия на их основе [2]. Настоящая статья посвящена исследованиям влияния разных добавок в составе АС-материалов на их физико-механические и огнеупорные свойства и выявлению наиболее перспективных добавок для изготовления футеровки тепловых агрегатов, а также изделий, подвергаемых воздействию сверхвысоких температур. Результаты исследований позволят усовершенствовать составы и технологию получения АС-огнеупоров, оценить влияние различных добавок на их физико-механические характеристики, а также получить новую серию высокопрочных огнеупоров с заданными свойствами. В частности, введением добавок решаются задачи уменьшения массы АС-огнеупора при сохранении огнеупорных и прочностных свойств, что важно при изготовлении крупногабаритной материалоемкой футеровки тепловых агрегатов, а также миними-

зации линейной усадки при воздействии сверхвысоких температур (>1600 °С).

На первом этапе исследований были изготовлены серии образцов четырех различных модификаций из алюмосиликатных бетонов, которые различались плотностью и составом. Методика экспериментов предусматривала получение методом «холодного вспучивания» из жидко-вязкой смеси (шликера) образцов АС-материалов, их обжиг до 1350 и 1600 °С с последующим исследованием физико-механических характеристик и изменений структуры. Физические характеристики образцов приведены в табл. 1. Образцы изготавливали из неформованных материалов на основе шамотно-корундовых смесей. В состав образцов № 1 и 3 входил корунд вторичной переработки (вторичный корунд), в состав образцов № 3 и 4 вводили базальтовую микрофибру в количестве 0,5 мас. %. Все образцы были подвергнуты естественной сушке при комнатной температуре не менее 72 ч, а затем термообработке по режиму, показанному на рис. 1. Максималь-

Таблица 1. Номенклатура шамотно-корундовых образцов* для испытаний

Номер образца	Марка, состав	Средняя масса, г
1	ВБФ 1700, наполнитель — шамот, вторичный корунд	1860
2	ВБФ 1700, наполнитель — шамот, корунд	1610
3	ВБФ 1700, наполнитель — шамот, вторичный корунд, базальтовая микрофибра	1650
4	ВБФ 1700, наполнитель — шамот, корунд, базальтовая микрофибра	1540

* Форма образцов — куб с ребром 100 мм.



Р. Д. Капустин
E-mail: kapustin-roman@mail.ru

ная температура термообработки составляла 1350 и 1600 °С. При 1600 °С происходило расплавление либо оплавление образцов всех составов.

Результаты влияния воздействия температуры 1350 °С на свойства материалов приведены в табл. 2, из которой видно, что образцы № 1 и 3 с вторичным корундом претерпели значительную усадку (не менее 5 %), образцы на основе шамота и электрокорунда — незначительную линейную усадку (2 %). Кроме того, образец № 4 имел меньшую массу, чем остальные. Это означает, что введение базальтовой микрофибры в количестве всего 0,5 мас. % позволяет значительно снизить плотность и массу материала без потери его огнеупорных свойств, что может быть принципиально важным при изготовлении футеровки или ее элементов крупногабаритных тепловых агрегатов.

На втором этапе экспериментов исследовали корундовые материалы (табл. 3), в том числе с применением вторичного корунда (образец № 5), электроплавленного корунда (образец № 6) и высокочистого Al_2O_3 (образец № 7). Образец № 8 был изготовлен на основе табулярного корунда (табулярный глинозем), представляющего собой крупнокристаллические гранулы, обожженные при 1950 °С. Такой корунд носит название «табулярный» (пластинчатый), так как его кристаллы имеют пластинчатую форму и размер от 50 до 150 мкм. Образцы № 9 и 10 были изготовлены на основе электроплавленного корунда с добавками базальтовой и углеродной микрофибры соответственно.

По результатам испытаний в лабораторной камерной электропечи (рис. 2) образца № 5, в составе которого использовали вторичный корунд с большим количеством металлических включений, была установлена линейная усадка более 5 % уже при воздействии температуры 1350 °С; при 1600 °С образец расплавился. Все остальные образцы при воздействии температуры 1350 °С претерпели линейную усадку

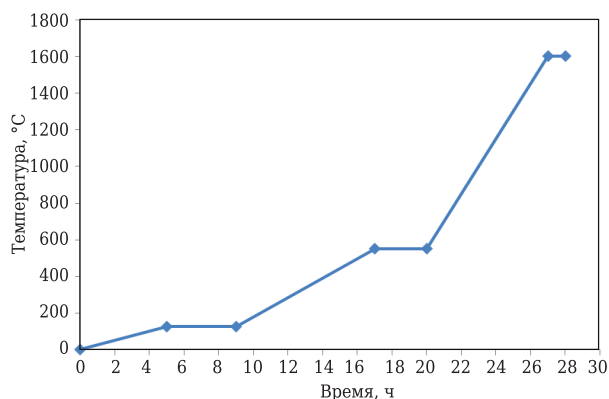


Рис. 1. Температурный режим нагрева образцов

не более 3 % (кроме образца с добавкой углеродной микрофибры). После термообработки до 1600 °С линейная усадка всех образцов составила не менее 5 % (табл. 4). Наибольшие изменения размеров (до 9 %) зафиксированы у образца № 10 с добавкой углеродной микрофибры, что связано с ее выгоранием при воздействии сверхвысоких температур. Наименьшая линейная усадка (до 6 %) зафиксирована у образцов на основе табулярного корунда.

Исследования микроструктуры (рис. 3) показали, что в образцах на основе электроплавления



Рис. 2. Образцы для термообработки в электропечи

Таблица 2. Масса и линейные размеры образцов после обжига

Номер образца	Средний размерный параметр, мм		Усадка, %	T_{max} , °С	Масса после обжига, г
	до обжига	после обжига			
1	100	95	5	1350	1600
2	100	98	2	1350	1440
3	100	94	6	1350	1400
4	100	98	2	1350	1290

Таблица 3. Номенклатура корундовых образцов* для испытаний

Номер образца	Количество, шт.	Марка, состав	Масса, г
5	1	ВБФ 1700, наполнитель — вторичный корунд	1940
6	1	ВБФ 1700К, наполнитель — электроплавленный корунд	2360
7	1	ВБФ 1700К Sintal F280, наполнитель — электроплавленный высокочистый корунд	2610
8	1	ВБФ 1700К Coral F280, наполнитель — табулярный корунд	2620
9	2	ВБФ 1700КБ, наполнитель — электроплавленный корунд, базальтовая микрофибра	2610
10	1	ВБФ 1700КУ, наполнитель — электроплавленный корунд, углеродная микрофибра	2380

* Форма образцов — куб с ребром 100 мм.

Таблица 4. Масса и линейные размеры корундовых образцов после обжига

Номер образца	Средний размерный параметр, мм		Усадка, %	$T_{\max}$, °C	Масса после обжига, г
	до обжига	после обжига			
5	100	94,7	5,3	1350	1780
6	100	91,9	8,1	1600	2030
7	100	93,3	6,7	1600	2220
8	100	94,0	6,0	1600	2240
9	100	93,0	7,0	1600	2300
10	100	91,0	9,0	1600	2050

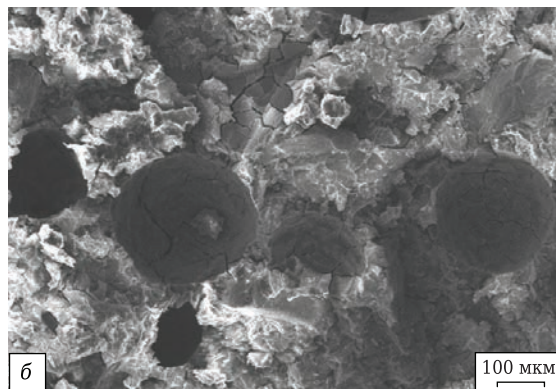
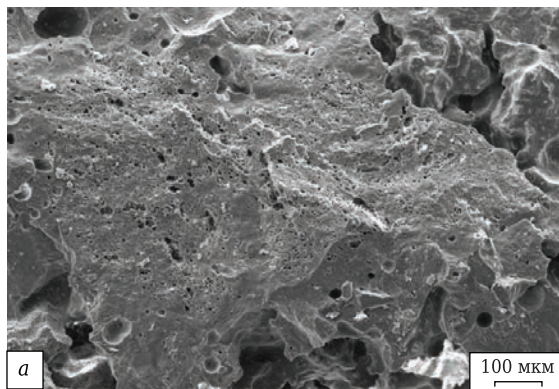


Рис. 3. Микроструктура образцов после термообработки до 1600 °C: а — образец ВБФ 1700 с вторичным корундом; б — образец ВБФ 1700К без микрофибры

ного корунда после термообработки до 1600 °C хорошо просматриваются шарообразные агрегаты корунда, в то время как в образцах на основе вторичного корунда обнаруживается оплавленная структура материала, что связано с большим количеством металлических включений.

На третьем этапе из исследуемых АС-материалов были изготовлены образцы-кубы с ребром 50 мм для проведения механических испытаний (предел прочности при сжатии), в том числе после термообработки при различных температурах. Результаты показали, что все исследуемые АС-огнеупоры на основе неформованных корундовых материалов обладают пределом прочности при сжатии 10–15 МПа. В частности, АС-материал марки ВБФ 1700К после термообработки до 1350 °C обладает пределом прочности при сжатии не менее 20 МПа, а после термообработки до 1600 °C он возрастает до 30 МПа и более.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В результате экспериментальных исследований было установлено:

- шамотно-корундовые неформованные АС-огнеупоры способны эффективно работать при воздействии температур до 1350 °C (линейная усадка не более 2 %);
- введение базальтовой микрофибры позволяет значительно уменьшить массу шамотно-корундового материала без потери его огнеупорных свойств;
- корундовые огнеупоры (независимо табулярный, электроплавный или сверхчистый

корунд) способны работать до 1600 °C. Линейная усадка при этом составляет 6–7 %;

– введение углеродной микрофибры позволяет уменьшить массу и плотность корундовых огнеупоров, но одновременно увеличивает их линейную усадку до 9 % при 1600 °C вследствие выгорания фибры.

2. Прочность корундовых огнеупоров после термообработки до 1600 °C, как правило, не снижается или возрастает до 50 %.

3. Конструкционные огнеупорные материалы производства ЗАО НПКФ «МаВР» являются неформованными и применяются по заливной технологии. Они имеют высокую рабочую температуру и не требуют ни вибро-, ни прессового оборудования, их применение высокоэффективно в таких проблемных элементах печей, как горелочные камни, дефлекторы, балки и др.

Разработанные огнеупорные бетоны могут применяться в качестве ремонтных составов при горячем ремонте работающих тепловых агрегатов (без их остановки).

Библиографический список

1. **Мойзис, Е. С.** Разработка и применение новых высокоэффективных конструкционных огнеупорных материалов / Е. С. Мойзис, Р. Д. Капустин, М. А. Илюхин // Огнеупоры и техническая керамика. — 2015. — № 11/12. — С. 34–37.
2. **Владимиров, В. С.** Новые огнеупорные и теплоизоляционные материалы и технологии их производства / В. С. Владимиров, А. П. Галаган, М. А. Илюхин [и др.] // Новые огнеупоры. — 2002. — № 1. — С. 81–88. ■

Получено 31.08.18

© Р. Д. Капустин, Е. С. Мойзис, 2019 г.

Пань Ян^{1,2}, Гоцин Сяо¹, Дунхай Дин¹ (✉), Юнь Жэнь¹,
Чжунвэй Чжан¹, Шоулэй Ян¹, Вэй Чжан¹

¹ Колледж материалов и минеральных ресурсов, Ксианский университет архитектуры и технологии, г. Ксиан, Китай

² Хуадзинский колледж, Ксианский университет архитектуры и технологии, г. Ксиан, Китай

УДК 546.271.492.2:546.623-31.492.2]:666.762.091(510)

МЕХАНИЗМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА КОМПОЗИТНЫХ $AlB_2-Al_2O_3$ -ПОРОШКОВ

Механизм самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (SHS) композитных $AlB_2-Al_2O_3$ -порошков изучали методом гашения фронта горения (CFQM). Результаты показали, что реакция горения начинается с расплавления частиц B_2O_3 и Al, а в дальнейшем происходит взаимное проникновение Al и B_2O_3 в расплаве. На рентгенограмме обнаружены отражения Al_2O_3 , что позволяет предположить обмен атомами кислорода между Al и B в ходе реакции $B_2O_3 + 2Al \rightarrow 2B + Al_2O_3$. При более высокой температуре некоторое количество B_2O_3 улетучивается и вступает в реакцию с бором с образованием газообразного B_2O_2 ; при этом на поверхности Al осаждаются Al_2O_3 и B. Затем образовавшийся бор растворяется в алюминиевом расплаве и вступает в реакцию с Al с осаждением частиц AlB_{12} . И наконец AlB_{12} превращается в AlB_2 при температуре перитектики в ходе быстрого охлаждения. Таким образом, реакцию горения можно объяснить с помощью механизма растворения-осаждения. В конечных продуктах кроме частиц AlB_2 и Al_2O_3 обнаружено также некоторое количество Al. Предложена модель механизма растворения-осаждения. Температура воспламенения реакции горения составила примерно 800 °C.

Ключевые слова: $AlB_2-Al_2O_3$ -композитные порошки, механизм растворения-осаждения, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (SHS).

ВВЕДЕНИЕ

Оксидоуглеродистые огнеупоры с низким содержанием углерода широко используют при производстве сверхнизкоуглеродистой и качественной стали благодаря их высокой стойкости к эрозии при воздействии шлака, термостойкости, низкому науглероживанию стали и пониженной теплоотдаче. Однако важная проблема заключается в том, что углерод легко подвергается окислению и обладает низкой стойкостью. Добавки Si, Al [1], Mg, Mg–Al [2], SiC [3] и B_4C [4] в виде порошков могут замедлить окисление углерода и повысить прочность огнеупора, в то же время добавки Si, Al, Mg и Mg–Al могут вступить в реакцию с углеродом и еще более снизить содержание углерода в оксидоуглеродистых огнеупорах с низким содержанием углерода, в результате чего уменьшатся их коррозионная стойкость и термостойкость. Углеродистые антиоксиданты, такие как SiC и B_4C , повышают содержание углерода в оксидоуглеродистых огнеупорах с низким содержанием

углерода, что, в свою очередь, увеличивает науглероживание стали и ведет к потерям тепла в расплавленной стали. Бориды, такие как ZrB_2 [5], CaB_6 [6] и AlB_2 [7], не изменяют содержания углерода в огнеупоре, но синтез ZrB_2 и CaB_6 требует повышенных температур и защитной среды, а высокая стоимость синтеза ограничивает их применение. Следовательно, изготовление AlB_2 по недорогой технологии и его применение в огнеупорной промышленности — важные задачи.

AlB_2 является наиболее эффективным антиоксидантом для углеродсодержащих материалов [7]. Сначала бор вступает в реакцию с O_2 или CO с образованием B_2O_3 , а затем B_2O_3 — в реакцию с оксидными материалами в огнеупоре с образованием соли борной кислоты, которая, обладая низкой температурой плавления, образует жидкость. Жидкость заполняет поры и препятствует взаимодействию углерода с O_2 . Одной из трудно разрешимых проблем, касающихся AlB_2 , является сложность синтеза порошков высокой степени чистоты. С другой стороны, Al_2O_3 может взаимодействовать с MgO с образованием магнезиальноглиноземистой шпинели, которая благоприятно влияет на повышение коррозионной стойкости огнеупоров [8–10]. Однако ее применение ограничено из-за излишней хрупкости. Для



Дунхай Дин
E-mail: dingdongxauat@163.com

сохранения плюсов и AlB_2 , и Al_2O_3 и преодоления минусов необходимо синтезировать композитные $AlB_2-Al_2O_3$ -порошки [11, 12] и на основании сочетания их свойств использовать в качестве нового типа антиоксиданта в оксидоуглеродистых огнеупорах с низким содержанием углерода.

До настоящего времени композитные порошки состава борид- Al_2O_3 получали твердофазным спеканием [13], механическим измельчением [14], алюмотермическим восстановлением (aluminothermic reduction) [15, 16], спеканием без давления (pressureless sintering) [17] и микроволновым синтезом (microwave synthesis) [18]. Однако эти технологии обладают высокой энергоемкостью, достаточно сложны и продолжительны, а конечный продукт имеет низкую степень чистоты. В последние годы большое внимание привлекает технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (SHS), или окислительного синтеза (синтеза горения — combustion synthesis). Эта технология была впервые разработана в конце 1960-х годов А. Г. Мержановым и И. П. Боровинской [19]. Технология SHS широко применяется для получения сплавов [20, 21], керамики [22], стекла [23], интерметаллических композиционных материалов [24] и цементов [25, 26] из-за низкой себестоимости, высокой эффективности использования энергии, а также быстроты синтеза.

В настоящее время проводится множество исследований по SHS композитных порошков состава борид- Al_2O_3 . Сообщается [27], что композиты $TiB_2-Al_2O_3$ были изготовлены путем внедрения термитных смесей $Al-TiO_2$ и $Al-TiO_2-B_2O_3$ в систему сгорания $Ti-B$. Авторы [27] пришли к выводу, что увеличение содержания в термитной смеси Al_2O_3 приводило к снижению температуры реакции и скорости волны сгорания. Конечные продукты состояли из TiB_2 и Al_2O_3 . Согласно данным [28, 29], композитные $B_4C-Al_2O_3$ -порошки можно получать SHS с использованием таких сырьевых материалов, как Al , B_2O_3 и C , причем конечные продукты содержат $Al_4B_2O_9$ и $Al_{18}B_4O_{33}$. Исследовано [30] влияние разбавителей (Al_2O_3) на спекаемость $Al_2O_3-ZrB_2$ -композитов, полученных SHS, и установлено, что разбавители эффективно препятствуют росту зерен. Средний размер зерен Al_2O_3 и ZrB_2 составляет соответственно 1,4 и 1,0 мкм. В конечном счете достигнута теоретическая плотность конечного продукта 97 %.

Ранее были изучены окислительный синтез композитных $AlB_2-Al_2O_3$ -порошков из Al и B_2O_3 [11, 12], а также влияние зернового состава добавок Mg и Al на фазовый состав $AlB_2-Al_2O_3$ -композитов. Установлено, что Mg способствует взаимодействию между Al и B_2O_3 при введении добавки в виде $MgAl_2O_4$. По мере уменьшения размера зерен алюминиевого порошка температура сгорания возрастает. Скорость волны

сгорания также возрастает по мере увеличения содержания AlB_2 , причем в продукте остается некоторое количество алюминия. Однако еще не исследованы последовательность реакции, изменение микроструктуры в ходе окислительного синтеза, что напрямую влияет на фазовый состав и свойства конечного продукта. Таким образом, механизм окислительного синтеза композитных $AlB_2-Al_2O_3$ -порошков еще не понят до конца. Поэтому для оптимизации параметров процесса и улучшения степени чистоты конечного продукта имеет смысл исследовать микроструктуру и механизм SHS композитных $AlB_2-Al_2O_3$ -порошков.

Метод гашения фронта горения (combustion front quenching method — CFQM) был впервые использован А. С. Рогачевым [31] для изучения микроструктуры образцов $Ti-C$ и $Ti-B$. Затем с помощью CFQM исследовали механизм SHS композитов с матрицей из Ni_3Al и Ni_3Al [32], из TiC и TiC , а также из $NiAl$ и $NiAl$ [20, 21, 25, 26]. Авторы публикаций [33–35] изучали механизм SHS композитных $ZrB_2-Al_2O_3$ -порошков методом CFQM и предложили модель растворения-осаждения. Они пришли к выводу, что реакция сгорания начинается с расплавления частиц B_2O_3 и Al , а затем следует образование $ZrO_2-B_2O_3-Al$ -раствора. Далее из раствора осаждаются B и Al_2O_3 . По мере продолжения реакции сгорания при взаимодействии между частицами Al и ZrO_2 образуются Zr и Al_2O_3 , которые выпадают в осадок. И, наконец, при прямой реакции между Zr и B образуется ZrB_2 .

В настоящей работе исследовали механизм окислительного синтеза композитных $AlB_2-Al_2O_3$ -порошков из Al и B_2O_3 с применением метода CFQM. Поскольку температура горения и высокая скорость горения очень затрудняют наблюдения, волны горения, самораспространяющиеся в образце, гасили. Таким образом, исходные, промежуточные и конечные продукты реакции были заморожены в охлажденном образце. Изменение микроструктуры закаленного при быстром охлаждении образца исследовали с применением автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа (FESEM), оборудованного рентгеноспектральным анализатором, методом энергетической дисперсии (EDS). Термические характеристики стехиометрических порошков при термообработке получены с применением сканирующего калориметра (DSC) и термогравиметрического анализа (TG). На основании результатов эксперимента был определен механизм SHS композитных порошков в ходе процесса горения и была разработана модель этого механизма.

ХОД ЭКСПЕРИМЕНТА

Алюминиевый порошок (<25 мкм, чистота 99,0 %, из Исследовательского института Пекина, Ки-

тай) и порошок оксида бора (<80 мкм, чистота 99,5 %, производства компании Май Кун Хемикал Индастри Ко. Лтд, Китай) были взяты в качестве сырьевых материалов для проведения эксперимента. В ходе эксперимента порошки Al и B_2O_3 тщательно перемешивали в стехиометрическом соотношении в соответствии с уравнением $3Al + B_2O_3 = AlB_2 + Al_2O_3$. Полученные смеси использовали в ходе испытаний.

Замеры термограммы и скорости волны горения в ходе SHS

Смесь порошков была спрессована в виде цилиндра диаметром 20 и высотой 15 мм при относительной плотности примерно 70 %. В центре нижней части цилиндра 1 (рис. 1, а) было просверлено углубление, в которое была вставлена вольфрам-рениевая термопара (BP3/BP25) 2. Термопара 2 была присоединена к регистрирующему X-Y-устройству, с помощью которого можно осуществлять запись термограммы. Сигнал с термопары можно записывать и обрабатывать с помощью системы сбора данных. Цилиндр был помещен внутри реактора 3, заполненного аргоном под давлением 0,1 МПа, и зажжен при исходной температуре 298 К с помощью вольфрамовой проволоки 4. Затем была проведена реакция SHS.

Из смеси порошков был также отпрессован образец большего размера — диаметром 20 и высотой 30 мм при относительной плотности примерно 70 %. Две термопары были установлены снаружи образца на расстоянии друг от друга 20 мм по оси образца. Отпрессованный образец был подожжен в реакционной камере, два сигнала температурно-временного профиля записывались на регистрирующее X-Y-устройство. Была задана скорость волны 20 мм / Δt , где Δt — промежуток времени между двумя профилями.

Рентгенограмма продукта, синтезированного в ходе горения

Фазовый состав синтезированных продуктов был определен на рентгеновском дифрактометре (XRD, D/MAX 2400, Япония) с использованием излучения $Cu K_\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) при скорости сканирования 5 град/мин.

Тест на гашение фронта горения

Смесь порошков Al и B_2O_3 была засыпана в стальную пресс-форму и отпрессована в виде цилиндра диаметром 20 и высотой 20 мм при относительной плотности 70 %. Одна часть отпрессованного цилиндра 1 была извлечена из стальной формы, а другая осталась в реакторе 3 по описанному выше методу, как показано на рис. 1, b. Волна горения самораспространилась в отпрессованном цилиндре и была погашена до того,

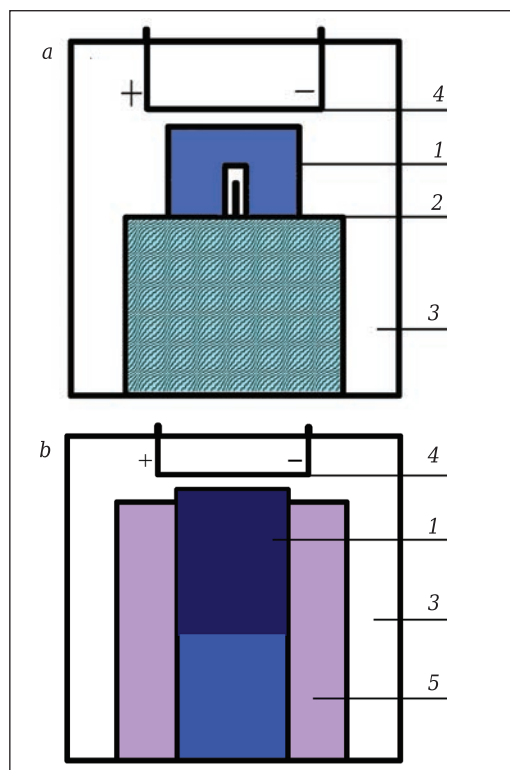


Рис. 1. Схемы замеров термограммы в ходе процесса SHS (а) и испытания на гашение фронта горения (b)

как достигла его дна, благодаря охлаждающему воздействию стальной формы 5. Кусочки, отрезанные от охлажденного образца вдоль оси, послужили образцами для SEM-исследования. Схема разных зон охлажденного образца показана на рис. 2. Исследовали микроструктуру отдельных участков образца, обозначенных буквами (см. рис. 2).

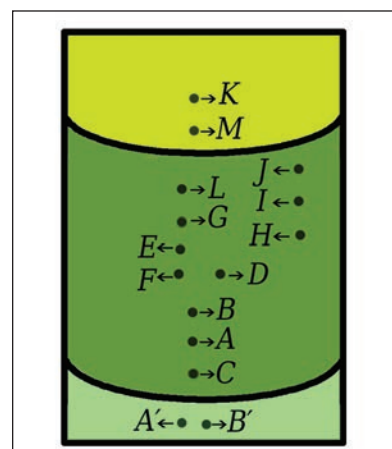


Рис. 2. Схема различных зон охлажденного образца при проведении теста на гашение фронта горения

Анализ стехиометрических составов

Результаты теплового воздействия на порошки Al- B_2O_3 , смешанные в стехиометрическом соотношении, были исследованы с помощью DSC и

TG (прибор DSC-TG, Q600, США). Исследование проводили путем нагрева порошков от уровня комнатной температуры до 1000 °C при скорости нагрева 20 °C/мин в потоке аргона.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Термограмма смеси порошка Al–B₂O₃ при SHS показана на рис. 3. Видно, что температура горения Al–B₂O₃-порошка составляла 1911 °C, что выше точки плавления Al (660 °C) и B₂O₃ (450 °C). Была зарегистрирована скорость волны на уровне 4,2 мм/с. Фазовый состав продукта, синтезированного в ходе горения, показан на рис. 4. Видно, что AlB₂, Al₂O₃ и остаточный Al являются основными фазами синтезированного продукта. Для идентификации Al, Al₂O₃ и AlB₂ использовали картотеку JCPDS соответственно 1180, 48-0366 и 08-0216.

Изменение микроструктуры исходных реагентов смеси в процессе SHS

SEM-микрофотография исходных реагентов в той зоне охлажденного образца, которая не участвовала в реакции, показана на рис. 5, а. Самые

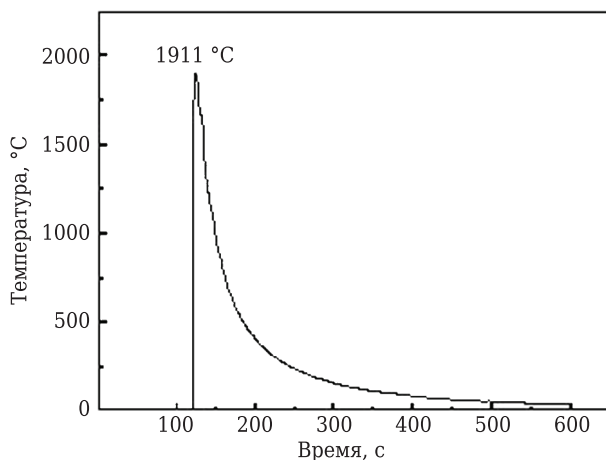


Рис. 3. Термограмма смеси порошка Al–B₂O₃ в ходе SHS

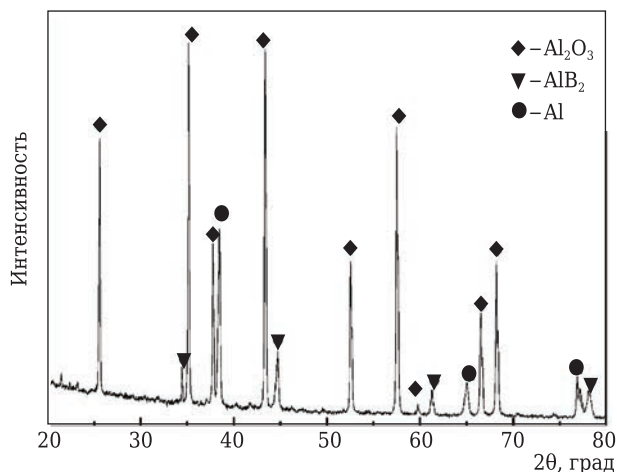


Рис. 4. Рентгенограмма синтезированного продукта

яркие и крупные пятна на участке А' — это B₂O₃, серые частицы на участке В' — это Al. Из рис. 5, б видно, что частицы Al имеют сферическую форму. Следовательно, на микроструктуре можно легко различить частицы Al и B₂O₃.

Образование расплавов Al и B₂O₃. Изменения, которые первыми были замечены в зоне реакции охлажденного образца, — расплавление B₂O₃ и последующее расплавление частиц Al (рис. 6). Следует отметить, что температура плавления B₂O₃ 450 °C, Al 660 °C. Более крупные частицы B₂O₃ сначала расплавились на участках А, В и С (см. рис. 6, а). Серые частицы на участке А — это B₂O₃ (37,8 ат. % В и 62,3 ат. % О), а сферические частицы — это Al. Кольцеобразная область, образовавшаяся при плавлении частиц B₂O₃, появилась в другой зоне погашенного образца (см. рис. 6, б). На рис. 6, с показан увеличенный участок D (см. рис. 6, б). Появление такой структуры можно объяснить кристаллизацией охлажденного расплава B₂O₃.

По мере роста температуры состав расплава обогащался расплавленными частицами B₂O₃, а затем частицы Al окружались большим количеством расплава B₂O₃ (см. рис. 6, d). Расплав B₂O₃ фиксируется на участке E, частицы Al, окруженные расплавом B₂O₃, распределяются на участке F. Частицы Al начинают плавиться (см. рис. 6, e), Al и B₂O₃ полностью расплавляются с образова-

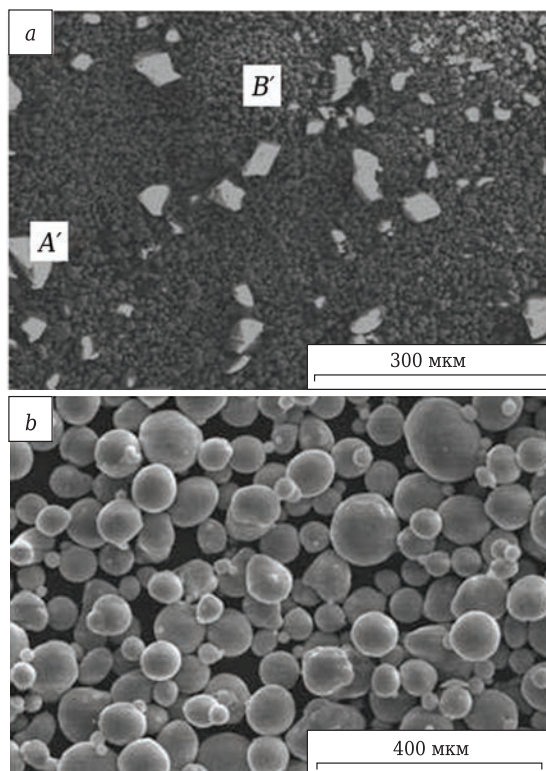


Рис. 5. Микрофотографии в зоне образца, в которой не произошло реакции: а — исходные реагенты; б — сферические частицы Al

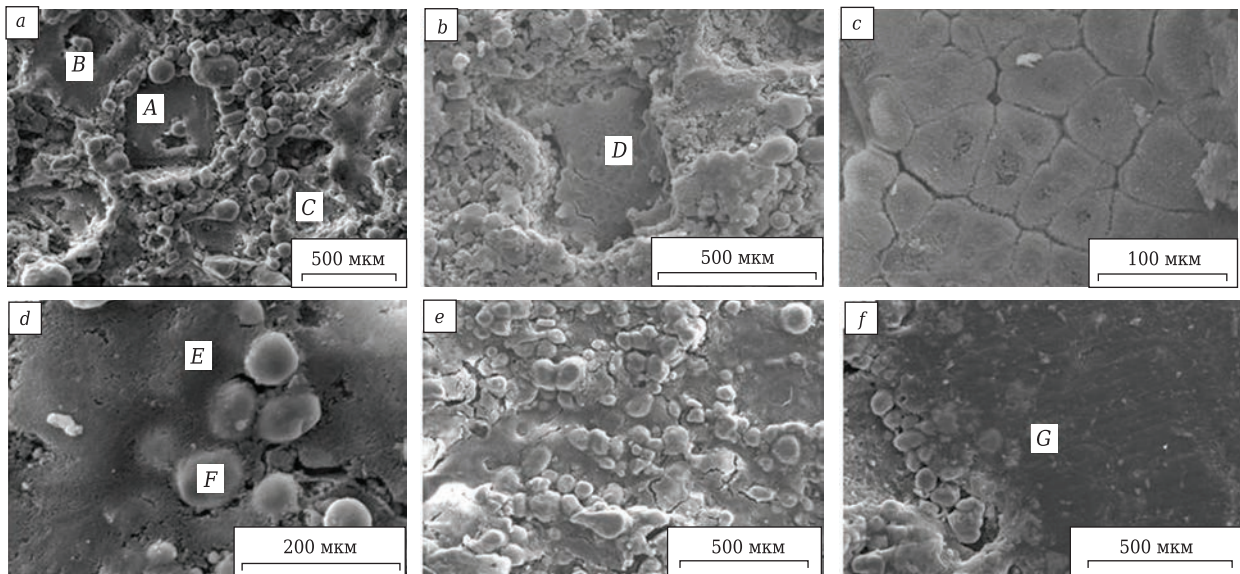


Рис. 6. Микрофотографии изменений в зоне реакции охлажденного образца: *a* — частицы B_2O_3 , которые расплавились на участках *A*, *B* и *C*; *b* — оставшиеся частицы B_2O_3 ; *c* — участок *D* (рис. 6, *b*) при большом увеличении; *d* — полностью расплавленные частицы B_2O_3 на участке *E* и оставшиеся частицы Al на участке *F*; *e* — частицы Al начинают расплавляться и образуют расплав $Al-B_2O_3$; *f* — расплав $Al-B_2O_3$ на участке *G*

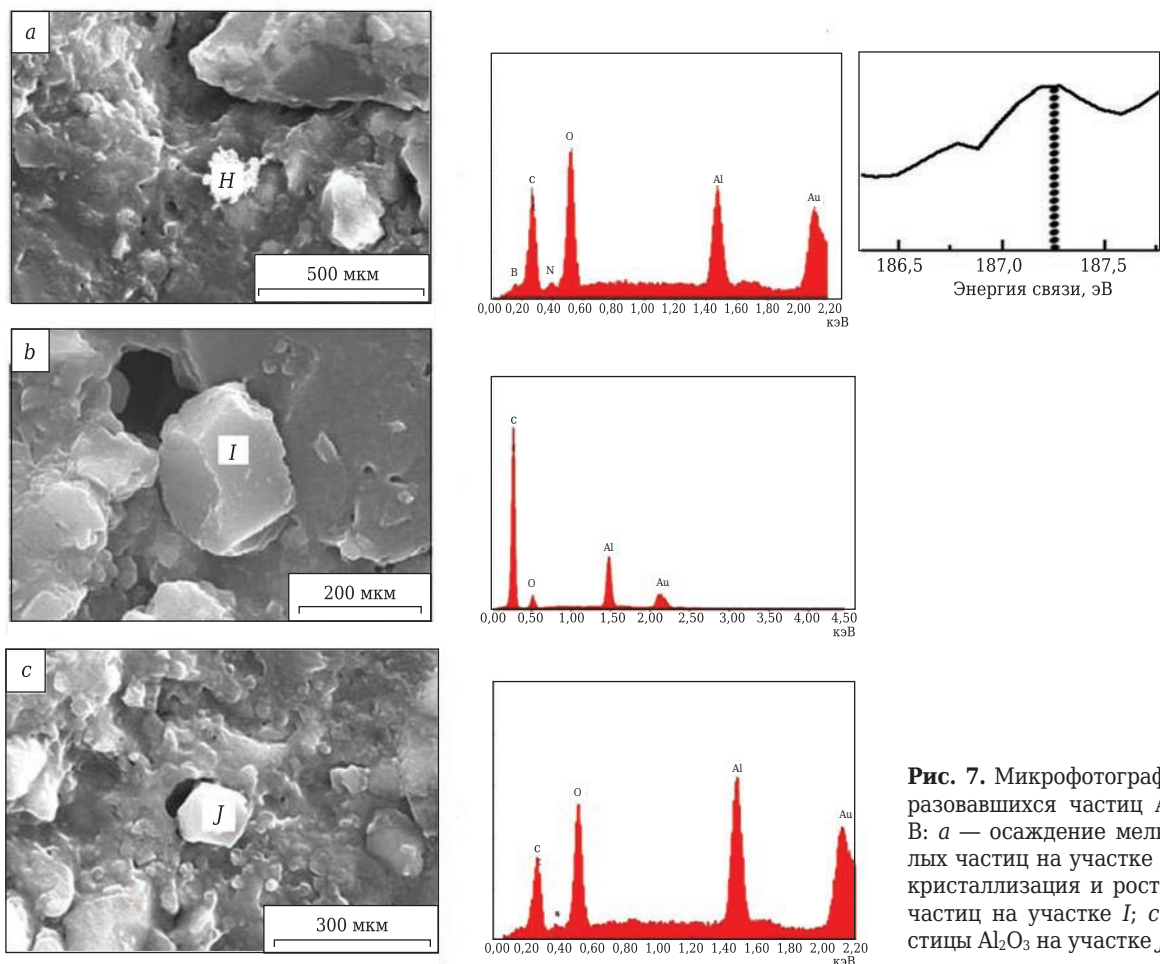


Рис. 7. Микрофотографии образовавшихся частиц Al_2O_3 и B_2O_3 : *a* — осаждение мелких белых частиц на участке *H*; *b* — кристаллизация и рост белых частиц на участке *I*; *c* — частицы Al_2O_3 на участке *J*

нием расплавов Al и B_2O_3 на участке *G*. Расплав B_2O_3 располагается выше расплава Al (см. рис. 6, *f*), поскольку плотность B_2O_3 ниже, чем у Al (1,844 и 2,69 г/см³ соответственно).

Осаждение и рост частиц Al_2O_3 из расплава. Из рис. 7, *a* видно, что большое количество мелких белых частиц на участке *H* выпадают в осадок из расплавов. Мелкие частицы (8,78

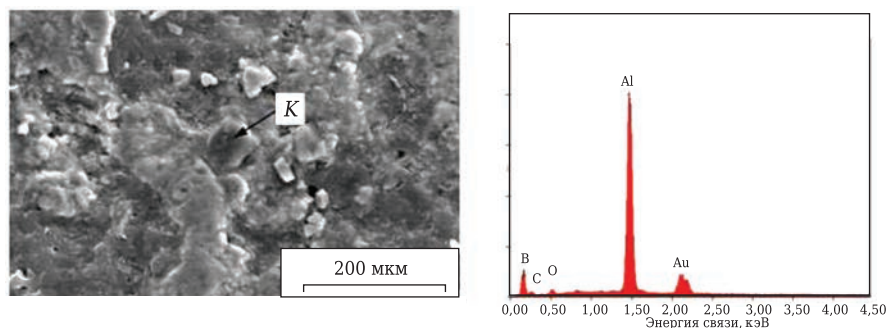


Рис. 8. Микрофотография зоны образца, в которой произошла реакция: частицы Al_2O_3 на участке К

ат. % В, 53,05 ат. % О и 38,17 ат. % Al) — это Al_2O_3 , они обволакивают частицы В (пик В при 187,25 эВ, что хорошо согласуется с показателем энергии связи В 187,3 эВ [36]). Частицы на участке I кристаллизуются и выпадают в осадок (рис. 7, b). Частицы на участке I — это Al_2O_3 (57,45 ат. % О и 42,56 ат. % Al). По мере продолжения реакции эти мелкие частицы на участке J начинают кристаллизоваться и расти (см. рис. 7, c).

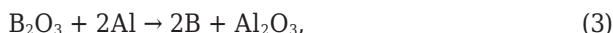
Образование AlB_2 и морфология продукта. Частицы Al_2O_3 и В кристаллизуются из расплавов. По мере хода реакции кристаллизуются шестиугольные [37] серые частицы на участке К (рис. 8). Серые частицы — это AlB_2 (74,22 ат. % В и 25,78 ат. % Al). Результаты EDS-анализа полностью совпадают с XRD-данными.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Характеристики теплового воздействия

Характеристики теплового воздействия на систему Al– B_2O_3 показаны на рис. 9. На DSC-кривой наблюдаются 4 пика в диапазоне 25–1000 °C. Два первых эндотермических эффекта (126 и 161 °C) в диапазоне 100–200 °C связаны с десорбцией воды, абсорбированной B_2O_3 . Это совпадает со значительной потерей массы в том же диапазоне температур, как показано на TG-кривой. Поскольку B_2O_3 , использованный в ходе эксперимента, аморфен, при 450 °C не наблюдается явного эндотермического эффекта, связанного с расплавлением B_2O_3 . Третий эндотер-

мический эффект примерно при 664 °C связан с плавлением Al, что совпадает с вышеприведенным результатом. Кроме того, получен экзотермический эффект начиная с 766 °C, примерно при 858 °C. Таким образом, температура воспламенения при реакции SHS составила примерно 800 °C. Пик приходится примерно на 858 °C. Это указывает на то, что произошла термитная реакция $2\text{Al} + \text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{B}$; это согласуется с результатами предыдущих экспериментов [38]: термитная реакция и реакция синтеза $3\text{Al} + \text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{AlB}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ произошли примерно одновременно. TG-кривая почти плоская, что указывает на постоянство массы в ходе реакции. Таким образом, уравнение реакции в системе Al– B_2O_3 можно изобразить следующим образом:



Поскольку эвтектическая точка в системе B_2O_3 – Al_2O_3 снижается по мере увеличения массы B_2O_3 [39], Al_2O_3 может быть в жидком состоянии при температуре горения 1911 °C в уравнении (3). Изменение свободной энергии в реакции (3) при 1911 °C и в реакции (4) при 850 °C при вступлении в реакцию 1 моля Al составляет соответственно –102,84 и –85,74 кДж/моль.

Механизм SHS

Реакция горения при изготовлении композитных AlB_2 – Al_2O_3 -порошков начинается с расплавления частиц B_2O_3 и Al и продолжается согласно механизму растворения-осаждения. Al-расплав в расплаве B_2O_3 образуется при плавлении Al и B_2O_3 . Расплавленный B_2O_3 всплывает на поверхности Al-расплава (см. рис. 6, f). Свободная энергия Гиббса у Al_2O_3 ниже, чем у B_2O_3 , поэтому химические реакции, произошедшие на поверхности раздела фаз расплавленных Al и B_2O_3 при 800 °C, можно описать уравнением (3). Происходит обмен атомами кислорода между Al и B_2O_3 . Затем частицы Al_2O_3 и В выпадают в осадок из расплава Al– B_2O_3 (см. рис. 7, a).

По мере повышения температуры происходит трансформация B_2O_3 , не вступившего в реакцию, из жидкой фазы в газообразную согласно

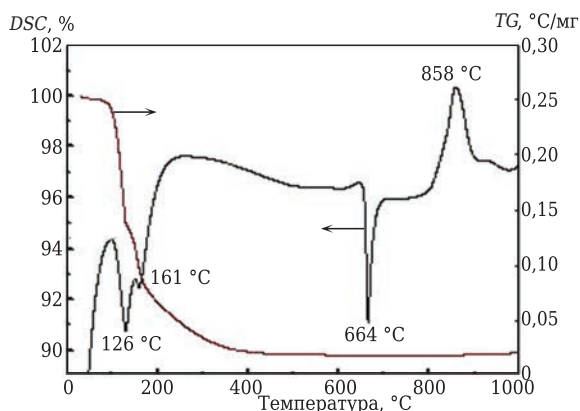


Рис. 9. DSC- и TG-кривые системы Al– B_2O_3 при скорости нагрева 20 °C/мин

реакции: $B_2O_3 \rightarrow B_2O_2$ [40], поскольку температура превращения аморфного B_2O_3 в газ (1860°C) ниже температуры горения (1911°C). Затем улетучивающийся B_2O_2 вступает в реакцию с В с образованием газообразного B_2O_2 и отлагается на поверхности частиц Al (рис. 10, а). Улетучившийся B_2O_2 откладывается на поверхности частиц Al и затем вступает с ними в реакцию (рис. 10, б, с). Известно [40, 41], что часть газообразного оксида бора может существовать в виде B_2O_2 , который является продуктом реакции восстановления между B_2O_3 и В при высокой температуре, но экспериментально подтвердить это сложно. Результаты EDS- и XRD-анализов указывают на то, что мелкие частицы на участке L — это Al_2O_3 и В (6,47 ат. % В, 51,10 ат. % О, 42,42 ат. % Al). Термодинамический анализ показал, что расплавы Al и B_2O_3 вступают в реакцию, а затем Al_2O_3 и В выпадают в осадок из расплава Al– B_2O_3 по реакции (3). Результаты SEM- и EDS-исследований подтвердили, что частицы, выпавшие в осадок из расплава Al– B_2O_3 , — это Al_2O_3 и В (см. рис. 10, с). Кроме того, на рентгенограмме конечного продукта обнаружен Al_2O_3 .

По мере продолжения реакции в ходе окисления В концентрируется на границах зерен Al_2O_3 и растворяется в Al-расплаве. Оба компонента вступают в реакцию друг с другом с образованием AlB_{12} . Затем при высокой скорости охлаждения зерна AlB_{12} выпадают в осадок на границе раздела фаз Al и Al_2O_3 . Это совпадает с информацией, приведенной в публикациях [42–46]. Система Al–В [42] показана на рис. 11. Согласно диаграмме состояния системы Al–В [43] перитектическая реакция $Al + AlB_{12} \rightarrow AlB_2$ происходит при 980°C . Боридная структура AlB_{12} [44, 45] является первой фазой, которая образуется в расплавленном Al. Затем AlB_{12} превращается в AlB_2 при перитектической температуре и вы-

сокой скорости охлаждения. Следовательно, в конечной Al-матрице можно получить стабильные кристаллы борида в ходе охлаждения Al–В-жидкости. Сообщается [46] также, что борид очень зависит от скорости охлаждения, а AlB_2 образуется при высокой скорости охлаждения. Это совпадает с результатами, полученными при сканировании зерен AlB_2 на EDS (рис. 12). В интервале 5–10 мкм содержание Al и О дает такие же результаты, а содержание В стремится к нулю, поэтому основной частицей в этом интервале можно считать Al_2O_3 . В интервале 10–15 мкм наблюдается высокое содержание Al, а содержание В и О стремится к нулю, поэтому эта зона получила название зоны Al. В диапазоне 15–22 мкм содержание О приближается к нулю, но содержание В и Al высокое. Частица на участке М — это AlB_2 . В интервалах 26–28 и 30–34

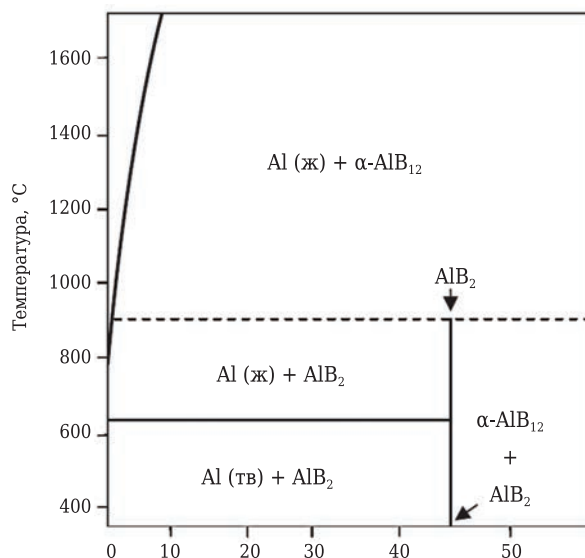


Рис. 11. Диаграмма состояния системы Al–В

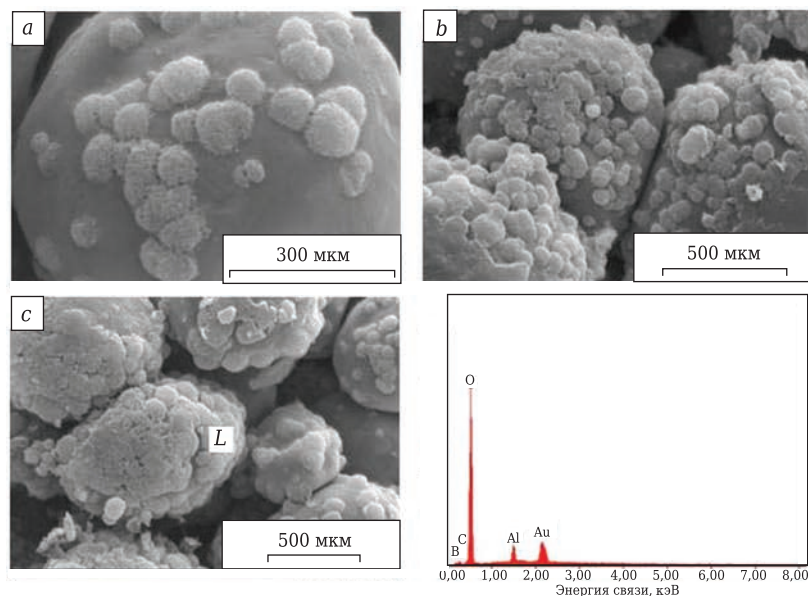
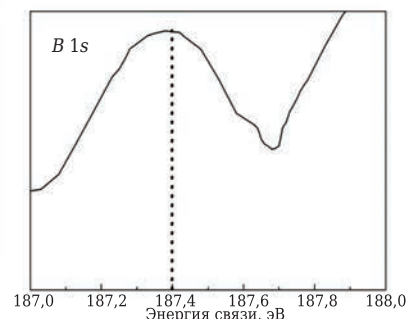


Рис. 10. Микрофотографии образовавшихся частиц Al_2O_3 и выпавших в осадок частиц В: а — испарившийся B_2O_2 отложился на поверхности частиц Al; б — испарившийся B_2O_2 вступил в реакцию с Al на поверхности частиц Al; с — частицы Al_2O_3 и выпавшего в осадок В на участке L



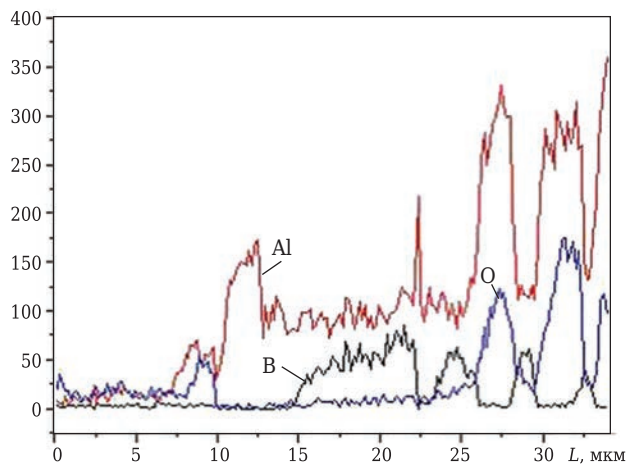
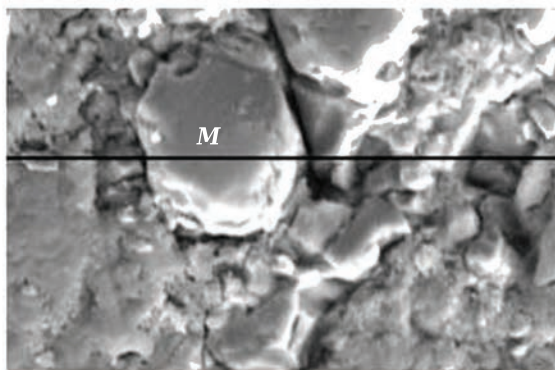


Рис. 12. Микроструктура зерен AlB_2 в зоне реакции вдоль линейного спектра элементов

мкм содержание Al и O высокое, а содержание B очень низкое, поэтому, предположительно, частицы на этом участке — это Al_2O_3 . На осно-

вании вышеприведенных результатов можно утверждать, что зерна AlB_2 «обернуты» в Al_2O_3 и Al в продукте, полученном в ходе SHS. Следовательно, зерна AlB_2 образуются на границе зерен Al_2O_3 , при этом площадь контакта между Al и B уменьшается и, как следствие, синтез AlB_2 происходит труднее. С другой стороны, содержание B, растворенного в расплаве Al, ограничено [47], что также приводит к снижению содержания AlB_2 в полученном продукте синтеза.

Модель механизма растворения-осаждения

На основании вышеприведенных анализов можно составить схему модели механизма растворения-осаждения (рис. 13). Сначала частицы Al и B_2O_3 перемешиваются (см. рис. 13, a); по мере повышения температуры последовательно расплавляются (см. рис. 13, b, c) и образуются расплавы Al и B_2O_3 (см. рис. 13, c). Затем Al_2O_3 и B выпадают в осадок из расплавов Al и B_2O_3 . Одновременно по мере повышения температуры некоторое количество B_2O_3 улетучивается и вступает в реакцию с B с образованием газообразного B_2O_2 , который отлагается на поверхности Al; Al_2O_3 и B выпадают в осадок (см. рис. 13, d). Затем B растворяется в Al-расплаве и вступает в реакцию с Al с образованием AlB_{12} (см. рис. 13, e). И, наконец, AlB_{12} превращается в AlB_2 при перитектической температуре при высокой скорости охлаждения. Конечный продукт состоит из AlB_2 , Al_2O_3 и остаточного Al (см. рис. 13, f). Модель может варьироваться в зависимости от содержания компонентов в исходной

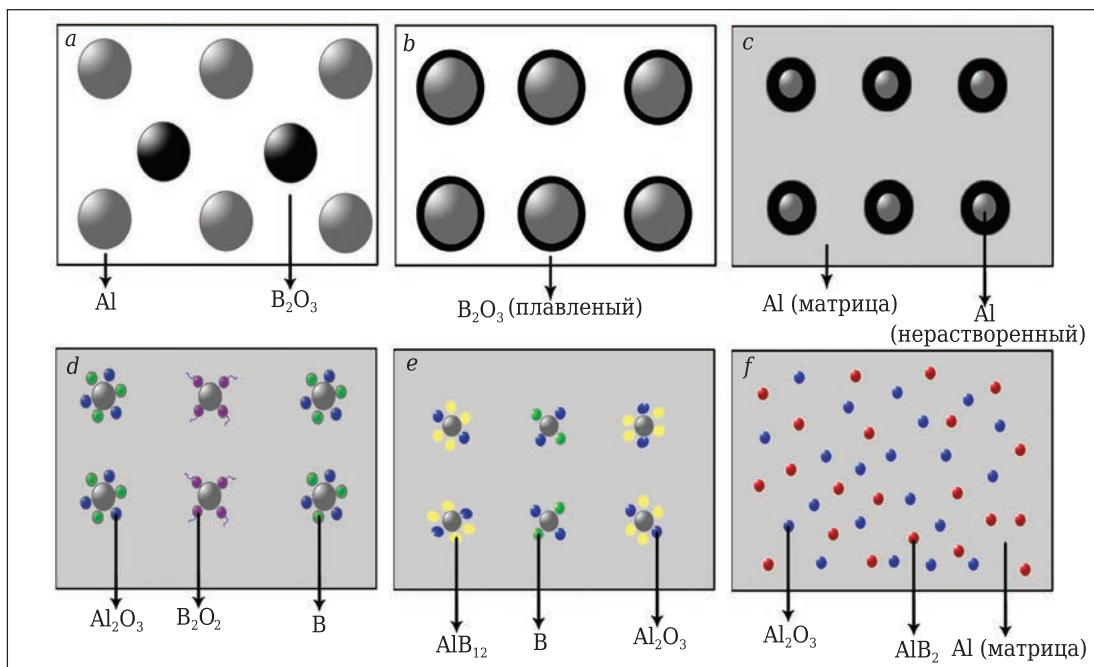


Рис. 13. Модель механизма растворения-осаждения: a — исходные реагенты; b — расплавленный B_2O_3 ; c — образование расплава Al-B $_2$ O $_3$; d — испарение B_2O_2 и выпадение в осадок B и Al_2O_3 ; e — образование AlB_{12} и выпадение в осадок B и Al_2O_3 ; f — конечные продукты: частицы AlB_2 , Al_2O_3 и B

смеси и зернового состава веществ, вступающих в реакцию.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью SHS были изготовлены композитные $\text{AlB}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ -порошки. В качестве сырьевых материалов использовали порошки Al и B_2O_3 . Температура возгорания и температура горения реакции SHS находилась соответственно на уровне примерно 800 и 1911 °C. Изменение микрострук-

туры в ходе SHS можно описать механизмом растворения-осаждения. Конечный продукт состоит из AlB_2 , Al_2O_3 и некоторого количества остаточного Al. В будущем необходимо решить задачу удаления остаточного Al путем оптимизации соотношения сырьевых компонентов.

Работа была проведена при поддержке Национального естественного научного фонда Китая (грант № 51272203 и № 51572212).

Библиографический список

1. **Zhu, T. B.** Formation of nanocarbon structures in MgO–C refractories matrix: Influence of Al and Si additives / T. B. Zhu, Y. W. Li, S. B. Sang, Z. P. Xie // *Ceram. Int.* — 2016. — Vol. 42. — P. 18833–18843.
2. **Luz, A. P.** In situ hot elastic modulus evolution of MgO–C refractories containing Al, Si or Al–Mg antioxidants / A. P. Luz, T. M. Souza, C. Pagliosa, M. A. M. Brito, V. C. Pandolfelli // *Ceram. Int.* — 2016. — Vol. 42. — P. 9836–9843.
3. **Lian, J. W.** Effect of in situ synthesized SiC whiskers and mullite phases on the thermo-mechanical properties of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiC--C}$ refractories / J. W. Lian, B. Q. Zhu, X. C. Li [et al.] // *Ceram. Int.* — 2016. — Vol. 42. — P. 16266–16273.
4. **Wu, J.** Effect of B_4C on the properties and microstructure of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiC--C}$ based tough castable refractories / J. Wu, N. J. Bu, H. B. Li, Q. Zhen // *Ceram. Int.* — 2017. — Vol. 43. — P. 1402–1409.
5. **Guo, W. M.** Synthesis of fine ZrB_2 powders by solid solution of TaB_2 and their densification and mechanical properties / W. M. Guo, D. W. Tan, L. Y. Zeng [et al.] // *Ceram. Int.* — 2017.
6. **Balci, Ö.** Synthesis of CaB_6 powders via mechanochemical reaction of $\text{Ca/B}_2\text{O}_3$ blends / Ö. Balci, D. Ağaoğulları, İ. Duman, M. Lütfi Öveçoğlu // *Powder Technol.* — 2012. — Vol. 225. — P. 136–142.
7. **Sunayama, H.** Effects of AlB_2 addition on the resistance of oxidation of MgO–C refractories / H. Sunayama, M. Kawahara, T. Mitsuo // *The PacRim 2nd Refractories Conference, Cairns, Australia, 1996.*
8. **Chen, J.** Effect of Al_2O_3 addition on properties of non-sintered SiC– Si_3N_4 composite refractory materials / J. Chen, K. Chen, Y. G. Liu [et al.] // *Int. J. Refract. Met. H.* — 2014. — Vol. 46. — P. 6–11.
9. **Muñoz, V.** Thermal evolution of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MgO--C}$ refractories / V. Muñoz, A. G. Tomba Martinez // *Pro. Mater. Sci.* — 2012. — Vol. 1. — P. 410–417.
10. **Tripathi, H. S.** Spinelisation and properties of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MgAl}_2\text{O}_4\text{--C}$ refractory: Effect of MgO and Al_2O_3 reactants / H. S. Tripathi, A. Ghosh // *Ceram. Int.* — 2010. — Vol. 36. — P. 1189–1192.
11. **Zhang, L.** The effect of Al particle on $\text{AlB}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ composite powders synthesized by self-propagating high temperature synthesis method / L. Zhang, G. Q. Xiao, D. H. Ding [et al.] // *J. Synthetic Cryst. China.* — 2016. — Vol. 45. — P. 295–299.
12. **Yin, H. Q.** The effect of Mg on the phase composition of $\text{AlB}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ composite powders synthesized by combustion synthesis / H. Q. Yin, G. Q. Xiao, D. H. Ding [et al.] // *J. Synthetic Cryst. China.* — 2016. — Vol. 45. — P. 497–502.
13. **Sirtl, E.** Preparation and properties of aluminum diboride single crystals / E. Sirtl, L. M. Woerner // *J. Cryst. Growth.* — 1972. — Vol. 16. — P. 215–218.
14. **Ağaoğulları, D.** Aluminum diboride synthesis from elemental powders by mechanical alloying and annealing / D. Ağaoğulları, H. Gökçe, İ. Duman, M. Lütfi Öveçoğlu // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2011. — Vol. 32. — P. 1457–1462.
15. **Hall, A. C.** Preparing high- and low- aspect ratio AlB_2 flakes from borax or boron oxide / A. C. Hall, J. Economy // *Aluminum Reduction.* — 2000.
16. **Deppisch, C.** Processing and mechanical properties of AlB_2 flake reinforced Al-alloy composite / C. Deppisch [et al.] // *Mater. Sci. Eng. A.* — 1997. — Vol. 225. — P. 153–161.
17. **Postrach, S.** Pressureless sintering of Al_2O_3 containing up to 20 vol. % zirconium diboride (ZrB_2) / S. Postrach, J. Pötschke // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2000. — Vol. 20. — P. 1459–1468.
18. **Li, L.** Formation of ZrB_2 in MgO–C-composite materials using in-situ synthesis method / L. Li, Y. R. Hong, J. L. Sun, Z. Y. He, X. Y. Peng // *J. Iron Steel Res. Int.* — 2006. — Vol. 13, № 1. — P. 70–74.
19. **Merzhanov, G.** A new class of combustion processes / G. Merzhanov, I. P. Borovinskaya // *Combust. Sci. Technol.* — 1975. — Vol. 10. — P. 195–201.
20. **Che, H. Q.** Investigation of the mechanism of self-propagating high-temperature synthesis of TiNi / H. Q. Che, Y. Ma, Q. C. Fan // *J. Mater. Sci.* — 2011. — Vol. 46, № 8. — P. 2437–2444.
21. **Fan, Q. C.** Dissolution-precipitation mechanism of self-propagating high-temperature synthesis of mononickel aluminide / Q. C. Fan, H. F. Chai, Z. H. Jin // *Intermetallics.* — 2001. — Vol. 9, № 7. — P. 609–619.
22. **Levashova, E. A.** Self-propagating high-temperature synthesis of advanced ceramics in the Mo–Si–B system: Kinetics and mechanism of combustion and structure formation / E. A. Levashova, Yu. S. Pogozev, A. Yu. Potanin [et al.] // *Ceram. Int.* — 2014. — Vol. 40. — P. 6541–6552.
23. **Mukasyan, A.** Combustion synthesis in glasses systems under microgravity conditions / A. Mukasyan, A. Pelekh, A. Varma // *J. Mater. Syn. Proc.* — 1997. — Vol. 5, № 5. — P. 391–400.
24. **Bertolion, N.** Combustion synthesis of Zr–Si intermetallic compounds / N. Bertolion, U. Anselmi-Tamburini, F. Maglia, G. Spinolo, Z. A. Munir // *J. Alloys Compd.* — 1999. — Vol. 288, № 1/2. — P. 238–248.
25. **Xiao, G. Q.** Microstructural evolution during the combustion synthesis of TiC–Al cermet with larger metallic particles / G. Q. Xiao, Q. C. Fan, M. Z. Gu, Z. H. Jin // *Mater. Sci. Eng. A.* — 2006. — Vol. 425, № 1/2. — P. 318–325.

26. **Xiao, G. Q.** Dissolution-precipitation mechanism of self-propagating high-temperature synthesis of TiC–Ni cermet / G. Q. Xiao, Q. C. Fan, M. Z. Gu, Z. H. Wang, Z. H. Jin // *Mater. Sci. Eng. A.* — 2004. — Vol. 382, № 1/2. — P. 132–140.
27. **Yeh, C. L.** Formation of TiB_2 – Al_2O_3 and NbB_2 – Al_2O_3 composites by combustion synthesis involving thermite reactions / C. L. Yeh, R. F. Li // *J. Chem. Eng.* — 2009. — Vol. 147, № 1. — P. 405–411.
28. **Wang, L.** Synthesis of Al_2O_3 – B_4C composites via a thermite-based combustion reaction / L. Wang, Z. A. Munir, J. B. Holt // *J. Mater. Syn. Proc.* — 1994. — Vol. 2, № 4.
29. **Yi, H. C.** Characteristics of porous B_4C – Al_2O_3 composites fabricated by the combustion synthesis technique / H. C. Yi, J. Y. Guigné, L. A. Robinson, A. R. Manerbino, J. J. Moore // *J. Porous Mater.* — 2004. — Vol. 11, № 1. — P. 5–14.
30. **Mishra, S. K.** Fabrication of Al_2O_3 – ZrB_2 in situ composite by SHS dynamic compaction: A novel approach / S. K. Mishra, S. K. Das, V. Sherbacov // *Comp. Sci. Technol.* — 2007. — Vol. 67. — P. 2447–2453.
31. **Rogachev, A. S.** Structural transitions during gasless combustion of titanium-boron mixtures / A. S. Rogachev, A. S. Mukasyan, A. G. Merzhanov // *Dokl. Akad. nauk SSSR.* — 1987. — Vol. 297, № 6. — P. 1425–1428 [Engl. transl. *Dokl. Phys. Chem.* — 1987. — Vol. 297, № 6. — P. 1240–1243].
32. **Lebrat, J. P.** Mechanistic studies in combustion synthesis of Ni_3Al and Ni_3Al -matrix composites / J. P. Lebrat, A. Varma, P. J. McGinn // *J. Mater. Res.* — 1994. — Vol. 9, № 5. — P. 1184–1190.
33. **Xiao, G. Q.** Mechanism and microstructural evolution of combustion synthesis of ZrB_2 – Al_2O_3 composite powders / G. Q. Xiao, Y. L. Fu, Z. W. Zhang, A. D. Hou // *Ceram. Int.* — 2015. — Vol. 41. — P. 5790–5797.
34. **Yu, Z. Q.** ZrB_2/Al_2O_3 composite powders prepared by self-propagating high-temperature synthesis / Z. Q. Yu, Z. G. Yang // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* — 2005. — Vol. 15, № 4. — P. 851–854.
35. **Mishra, S. K.** Self-propagating high-temperature synthesis of a zirconium diboride-alumina composite: a dynamic X-ray diffraction study / S. K. Mishra, S. K. Das, P. Ramachandrarao // *Philos. Mag. Lett.* — 2004. — Vol. 84, № 1. — P. 1–46.
36. **Hendrickson, D. N.** Core-electron binding energies for compounds of boron, carbon, and chromium / D. N. Hendrickson, J. M. Hollander, W. L. Jolly // *Inorg. Chem.* — 1970. — Vol. 9, № 3. — P. 612–615. DOI: 10.1021/ic50085a035.
37. **Liu, K.** Structural and elastic properties of AlB_2 compound via first-principles calculations / K. Liu, X. L. Zhou, X. R. Chen, W. J. Zhu // *Physica B.* — 2007. — Vol. 388, № 5. — P. 213–218.
38. **Biol, Y.** Aluminothermic reduction of boron oxide for the manufacture of Al–B alloys / Y. Biol // *Mater. Chem. Phys.* — 2012. — Vol. 136, № 8. — P. 963–966.
39. **Nagai, T.** Thermodynamic measurement of ($Al_2O_3 + B_2O_3$) system by double Knudsen cell mass spectrometry / T. Nagai, Ya. Ogasawara, M. Maeda // *J. Chem. Thermodynamics.* — 2009. — Vol. 41, № 11. — P. 1292–1296.
40. **Pogozhev, Yu. S.** The features of combustion and structure formation of ceramic materials in the Cr–Al–Si–B system / Yu. S. Pogozhev, A. Yu. Potanin, E. A. Levashov, D. Yu. Kovalev // *Ceram. Int.* — 2014. — Vol. 40, № 7. — P. 16299–16308.
41. **Liu, Y. H.** Effects of combustion conditions on the characteristics of Al_2O_3/AlB_{12} composite powders produced by self-propagation high-temperature synthesis / Y. H. Liu, S. Yin, H. Y. Lai // *J. Inorg. Mater.* — 2000. — Vol. 15, № 3. — P. 473–479.
42. **Carlson, O. N.** Bull / O. N. Carlson // *Alloy Phase Diagrams.* — 1990. — Vol. 11, № 6. — P. 560–566.
43. **Duschanek, H.** The Al–B (Aluminum–Boron) system / H. Duschanek, P. Rogl // *J. Phase Equilib.* — 1994. — Vol. 15. — P. 543.
44. **Hall, A. C.** Pathways to a family of low cast, high performance, metal matrix composites based on AlB_2 in aluminum / A. C. Hall. — The University of Tulsa, 1999.
45. **Hall, A. C.** The Al (l) + AlB_{12} → AlB_2 peritectic transformation and its role in the formation of high aspect ratio AlB_2 flakes / A. C. Hall, J. Economy // *J. Phase Equilib.* — 2000. — Vol. 21. — P. 63–69.
46. **Deppish, C.** The crystallization and growth of AlB_2 single crystal flakes in aluminium / C. Deppish, G. Liu, A. Hall [et al.] // *J. Mater. Res.* — 1998. — Vol. 13, № 12. — P. 3485–3497.
47. **Savas, Ö.** A taguchi optimization for production of Al–B master alloys using boron oxide / Ö. Savas, R. Kayikci // *J. Alloys Compd.* — 2013. — Vol. 580. — P. 232–238. ■

Получено 05.12.17

© Пань Ян, Гоцин Сяо, Дунхай Дин,
Юнь Жэнь, Чжунвэй Чжан,
Шоулэй Ян, Вэй Чжан, 2019 г.
Пер. — С. Н. Клявлини
(ОАО «Комбинат «Магnezит»)

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

К. т. н. **Н. В. Бучилин** (✉), **Г. Ю. Люлюкина**, **Н. М. Варрик**

ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» (ФГУП ВИАМ), Москва, Россия

УДК 666.3-127:549.731.18]:66.046.44

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА ОБЖИГА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ВЫСОКОПОРИСТЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМОМАГНЕЗИАЛЬНОЙ ШПИНЕЛИ

Представлены результаты исследований спекания шпинельной пористой керамики с использованием оксидов алюминия и магния в качестве исходных компонентов без спекающих добавок. Показано, что оптимальный диапазон температур обжига для получения материалов с открыто-ячеистой поровой структурой составляет 1700–1730 °С. Установлено, что на механические характеристики материалов существенно влияет режим предварительной термообработки оксидов. Получены материалы с сообщающейся пористостью до 85 % и пределом прочности при сжатии до 1,0 МПа.

Ключевые слова: алюмомагнезиальная шпинель, керамические фильтры, пенокерамические материалы, высокопористые ячеистые материалы.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время во многих производственных отраслях, в частности в металлургических литейных областях промышленности, востребована высокопористая керамика — керамический материал с пористой структурой, изготавливаемый из высокодисперсных минеральных порошков или жидких пен. При обработке расплавленных металлов необходимо удалять неметаллические включения, такие как шлак, дросс, оксиды исходных материалов, образующиеся на поверхности ванны расплава, а также фрагменты огнеупорных материалов, использующихся для облицовки камеры или резервуара, в которых образуется расплав металла. Пенокерамический материал благодаря низкой теплопроводности и высокой жаростойкости весьма привлекателен для использования в качестве пенокерамических фильтров, используемых как в металлургии для фильтрации и очистки расплавов металлов, так и в химической промышленности для очистки высокотемпературных потоков газов.

Пенокерамические фильтры широко применяют для отделения механических примесей от расплава металла. Однородная керамическая структура с минимумом блокированных зон

на обеих рабочих поверхностях создает оптимальные условия для эффективной работы всех механизмов фильтрации. Удаление включений фильтрацией создает однородный расплав и, таким образом, повышает качество выпускаемой продукции, в особенности при выпуске стали, чугуна и алюминия [1–3]. Ячеистая структура пенокерамического фильтра обеспечивает глубокую фильтрацию, которая тщательно удаляет большое количество примесей, без посторонних включений. Фильтр способен выдерживать значительное статическое давление металла, сохраняя при этом эффективную фильтрацию. Пенокерамические фильтры легко пропитываются расплавленным металлом, при этом поры выступают в качестве «ловушек» для различных примесей.

Керамические фильтры получают из разных видов керамики — корундовой, алюмосиликатной, муллитовой, карбидной [4–6]. Так, фильтры из SiC на силикатной связке используют для фильтрации чугуна. Такие фильтры обладают высокой прочностью благодаря тому, что во время обжига зерна SiC в керамической массе частично окисляются до кварцевого стекла, обеспечивающего хорошую связь SiC с матрицей из силикатного связующего, создавая прочную пену. Однако при разливке чугуна образуется жидкий шлак с высоким содержанием FeO, который не смачивает фильтры из SiC из-за карботермической реакции между углеродной составляющей зерен SiC и примесями графита, из-за чего происходит прилипание шлака к фильтру [6].



Н. В. Бучилин
E-mail: isk11@yandex.ru

Фильтры на основе оксидной керамики обеспечивают эффективное удаление нежелательных примесей, особенно включений аналогичного состава — оксидных пленок и шлаков. Благодаря высокой стабильности даже при длительном воздействии высоких температур такие фильтры можно успешно применять в фильтрационных боксах или в подогревательных печах для фильтрации больших объемов жидкого металла. Керамические ячеистые пеноматериалы на основе Al_2O_3 , сочетающие высокую термостойкость, химическую стойкость к расплавам металлов и шлакам, а также низкую стоимость сырьевых компонентов, находят применение в качестве носителей катализаторов и керамических фильтров для расплавов металлов.

Наиболее распространенным способом получения пенокерамики является технология снятия реплики пены: высокопористый пенополиуретан (ППУ) пропитывают керамическим шликером, после чего сушат и обжигают [4–11]. При обжиге ППУ, находящийся внутри керамического покрытия, испаряется, и остается керамическая структура с большим количеством пор. Получение оксидной пенокерамики основано на пропитке высокопористых ППУ-каркасов шликерными суспензиями на основе порошка Al_2O_3 со спекающими добавками с последующим обжигом пропитанных каркасов при температурах порядка 1700–1850 °С. Основными требованиями к керамическим фильтрам помимо высокой термостойкости и химической стойкости к расплавам металлов являются наличие открытой пористости на уровне 80–90 % с преобладанием сообщающихся ячеистых пор и пределом прочности при сжатии не менее 0,5 МПа.

Очевидно, что подбор оптимального режима обжига имеет существенное значение в процессе производства керамических материалов, так как именно на этом этапе происходит набор прочности готового изделия. Среди явлений, протекающих при обжиге, важнейшим является процесс спекания, обуславливающий превращение пористых заготовок из конгломерата слабосвязанных частиц, объединяемых преимущественно силами трения и адгезии, в прочное тело с заданными структурой и свойствами [12–15]. В ходе спекания наблюдаются образование и рост контактов между частицами твердой фазы, уменьшение размеров пор и их числа вплоть до полного исчезновения, рекристаллизационное смещение границ между кристаллами. При этом в процессе производства высокопористых открыто-ячеистых керамических изделий очень важно добиться, с одной стороны, сохранения в готовом материале поровой структуры исходных ППУ-каркасов, а с другой — набора прочности за счет спекания частиц, находящихся в межячеистых перегородках [16–19].

При рассмотрении процессов спекания необходимо в первую очередь учитывать состояние

фаз, участвующих в спекании. Если спекание протекает в системе твердая фаза – жидкость – газ, то основная роль в механизмах переноса вещества в межзеренные поры и затягивания пор принадлежит жидкой фазе. Эту группу процессов называют «жидкофазным спеканием». Процессы спекания без участия жидкой фазы называют «твердофазным спеканием» [13, 20]. При жидкофазном спекании перенос вещества и набор прочности изделия происходят за счет вязкого течения жидкости и ее взаимодействия с твердой фазой (растворение, кристаллизация). При твердофазном спекании перенос вещества происходит за счет диффузии ионов, пластической деформации твердых частиц, процессов испарения-конденсации. Твердофазный механизм спекания требует более жестких условий обжига — повышенной температуры, давления, плотного соприкосновения спекаемых частиц, поэтому всегда является более дорогостоящим. Однако техническая керамика, получаемая по механизму твердофазного спекания, обладает высокой температурой эксплуатации и стабильностью свойств.

Настоящая работа посвящена исследованию процессов спекания и оптимизации режимов обжига керамических материалов с ячеистой поровой структурой на основе тонкодисперсных порошков Al_2O_3 и MgO с использованием спекающих добавок с целью получения керамических пенофильтров шпинельного состава, обладающих соотвечающей ячеистой пористостью выше 80 % и пределом прочности при сжатии выше 0,5 МПа.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для приготовления шликерных суспензий в качестве исходных порошков использовали порошок электрокорунда марки М10 (ГОСТ 3647) со средним размером частиц 10 мкм, а также порошок оксида магния (периклаз, ГОСТ 13236) со средним размером частиц 0,1 мкм (рис. 1, 2). Шликерные суспензии готовили с использованием растворов оксихлорида алюминия, хлорида магния и воды, которые выступали в роли технологических связок при формировании заготовок и спекающих добавок при обжиге. Сырые образцы получали путем пропитки шликерной суспензией ППУ-блоков с открыто-ячеистой поровой структурой размерами 7×4×2 см с последующим отжигом избытка шликера. Образцы обжигали в электрической печи Nabertherm HT 16/18 в интервале 1500–1750 °С в неизотермических условиях: нагрев образцов в печи, выдержка при заданной температуре, инерционное охлаждение с печью.

Фазовый состав материалов определяли на рентгеновском дифрактометре ДРОН-ЗМ, съемку образцов проводили при $\text{Cu K}\alpha$ -излучении в интервале углов $2\theta = 20\div 80$ град по точкам с шагом 0,05 град и экспозицией в каждой точке 2 с. Для идентификации фаз полученные диф-

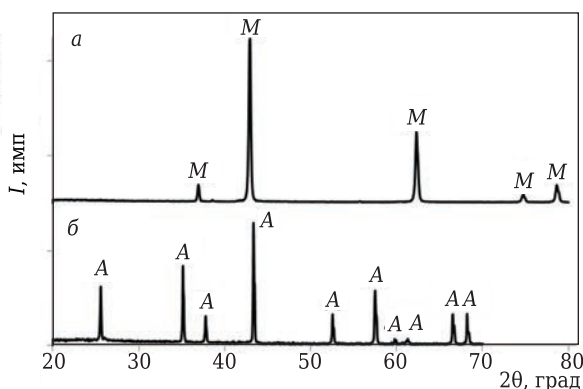


Рис. 1. Дифрактограммы исходных сырьевых материалов: а — оксид магния (М); б — корунд (А)

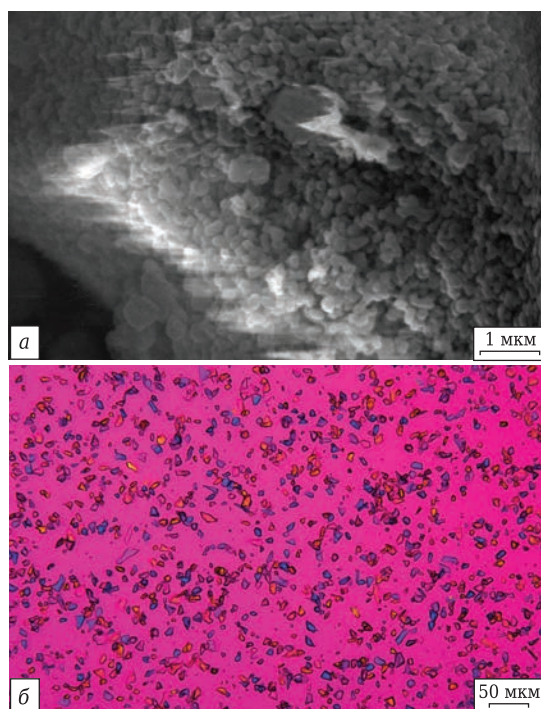


Рис. 2. Исходные порошки оксидов магния и алюминия: а — оксид магния, СЭМ; б — корунд, оптическая микроскопия, проходящий свет, поляризатор + анализатор

рактограммы сопоставляли с данными таблиц PDF2. Оптическую микроскопию в проходящем и отраженном свете проводили на микроскопе Olympus BX-51, сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) — на микроскопе Hitachi S-405A при ускоряющем напряжении 25 кВ. Предел прочности при сжатии материалов измеряли на установке Instron 5965.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

По данным рентгенофазового анализа порошки представляют собой корунд ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) и кубический оксид магния без заметных примесей (см. рис. 2). Отсутствие в порошках посторонних включений подтверждается также данными оптической и электронной микроскопии (см. рис. 2, а).

Как правило, спекание грубозернистой керамики из чистых порошков оксидов магния и алюминия происходит по твердофазному механизму при температурах порядка 1500–1950 °С в течение нескольких часов, и для снижения температуры обжига изделий в состав массы вводят спекающие добавки. Результаты исследований показали, что при введении в состав керамических шликеров только воды интенсивного набора прочности керамических материалов при обжиге не происходит. Приемлемые значения прочности материалов в пределах 0,5–1,0 МПа при сохранении пористости на уровне 85 % и отсутствии деформации достигаются при введении в состав шликеров водных растворов оксихлорида алюминия и хлорида магния концентрацией 20 мас. %, взятых в шпинельном соотношении. Поэтому при дальнейшем синтезе материалов использовали только водные растворы оксихлорида алюминия и хлорида магния.

В результате варьирования температурно-временного режима обжига образцов было выявлено, что при температурах не выше 1400 °С и продолжительности обжига менее 1 ч в материалах присутствуют только исходные $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и MgO , т. е. сохраняется матричная структура исходных компонентов, а при 1500 °С происходит интенсивное образование шпинели с сохранением следов оксидов алюминия и магния (рис. 3). Варьирование температурно-временного режима обжига материалов показало, что выше 1400 °С происходит интенсивное спекание с залечиванием микропор в межъячеистых перегородках, в результате чего микропористость в межъячеистом пространстве керамики уменьшается до менее 75 %. Ниже 1300 °С спекания частиц не происходит и, как следствие, в материале отсутствует набор прочности (рис. 4, а). Установлено, что оптимальными значениями прочности на уровне 0,7–1,0 МПа и общей пористости 85 % обладают материалы, полученные при температуре обжига 1700 °С и продолжительности обжига 2 ч.

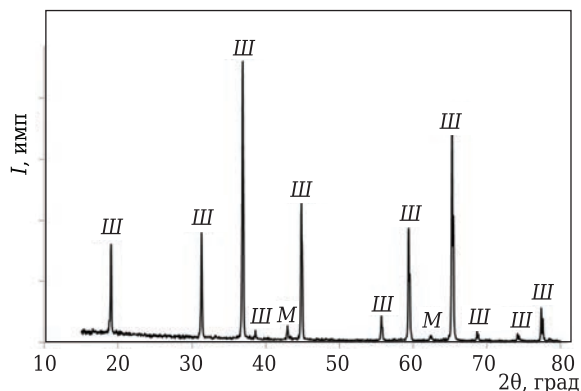


Рис. 3. Дифрактограмма керамических материалов (температура обжига 1700 °С, продолжительность 2 ч): М — MgO ; Ш — алюмомагнезиальная шпинель ($\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$)

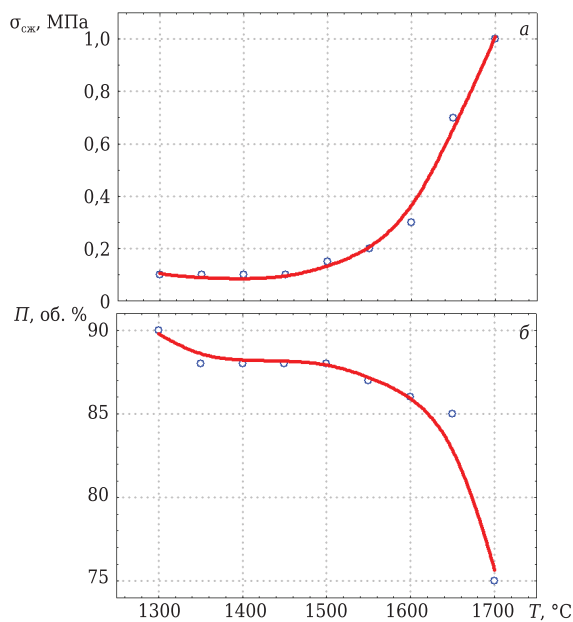


Рис. 4. Влияние температуры обжига T на технологические характеристики материалов: a — прочность при сжатии $\sigma_{сж}$; b — пористость

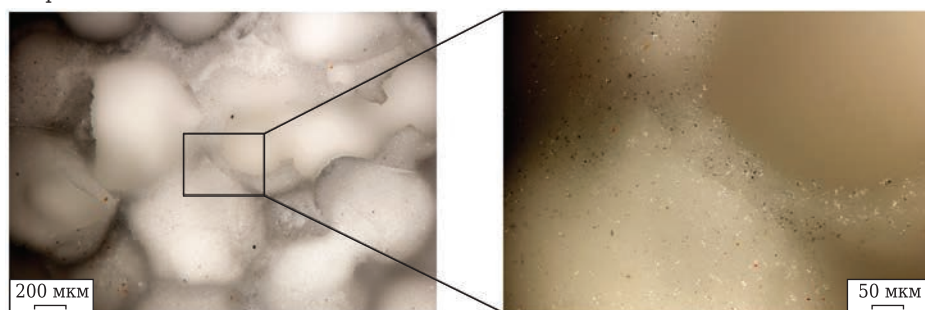


Рис. 5. Поровая структура керамических пеноматериалов (оптическая микроскопия, отраженный свет, темное поле, температура обжига 1700 °C, продолжительность 2 ч)

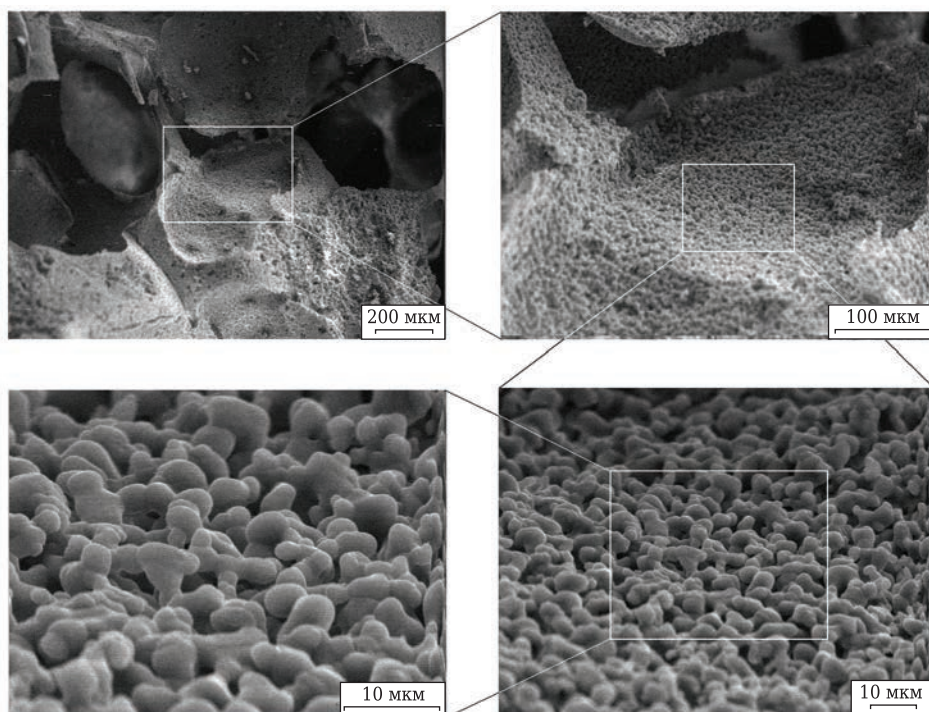


Рис. 6. СЭМ-микрофотографии образца пенокерамики (температура обжига 1700 °C, продолжительность 2 ч)

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Задача настоящей работы — получение керамических материалов шпинельного состава ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), обладающих открыто-ячеистой поровой структурой с объемной долей сообщающихся пор 85–90 % и пределом прочности при сжатии 0,5–1,0 МПа. При этом желательно проведение обжига при температурах ниже 1750 °С. Для решения этой задачи предложен способ получения материалов путем спекания высокодисперсных порошков оксидов магния и алюминия, взятых в шпинельном соотношении, что должно обеспечить ускоренное протекание спекания по твердофазному механизму. Для синтеза керамики с заданной поровой структурой использовали метод пропитки шликером ППУ-каркасов, а для достижения указанных температур обжига в состав материалов вводили спекающие добавки. В ряде работ [9, 17, 21, 22] показана высокая эффективность использования добавок, ускоряющих процесс твердофазного спекания корундовой и диоксидциркониевой керамики при достижении температур обжига порядка 1550–1600 °С.

Полученные в настоящей работе результаты показали эффективность использования добавок на основе оксихлорида алюминия и хлорида магния, механизм действия которых основан на ускорении диффузионных процессов на поверхности частиц корунда и магнезии. Эффективная работа таких добавок при обжиге связана с тем, что они действуют как склеивающие компоненты и создают между спекаемыми частицами плотные контакты с большой площадью соприкосновения [9, 10]. Использование хлорида магния и оксихлорида алюминия обеспечивает также ускорение спекания за счет дополнительного образования оксидов алюминия и магния, а также шпинели на границах зерен спекаемых порошков за счет химических реакций между хлоридами и кислородом воздуха. Как следствие, в процессе спекания улучшается начальное припекание частиц, в результате чего происходит набор прочности готового керамического изделия [16].

При отсутствии в шликерах спекающих добавок в процессе обжига в выбранном температурном диапазоне (1600–1700 °С) материалы не набирали прочность, так как затруднена диффузия ионов между спекаемыми частицами из-за наличия в их кристаллических решетках направленных химических связей и, как следствие, затруднения ориентации движения отдельных элементов решетки. По данным [13], при отсутствии в составе керамической массы спекающих добавок условия твердофазного спекания реализуются только при обжиге плотной керамики, получаемой прессованием сухих либо увлажненных порошков. Поэтому при использовании воды в качестве технологической связки между спекаемыми

частицами отсутствовали контакты, что препятствовало набору прочности керамических изделий в процессе обжига.

При температурах обжига порядка 1700–1730 °С и увеличении его продолжительности до 3 ч происходит образование шпинели за счет химического взаимодействия между частицами корунда и оксида магния. Таким образом, межпоровые перегородки, образующие керамический каркас, представляют собой спекшиеся зерна шпинели размерами 1–10 мкм, что соответствует размерам зерен исходного корунда в сырой заготовке. При термообработке материалов происходит диффузия субмикронных зерен магнезии в более крупные зерна корунда с образованием зерен шпинели, сохраняющих размеры зерен корунда. При этом взаимная диффузия двух оксидов способствует спеканию частиц и образованию керамического каркаса. Межпоровые перегородки материалов обладают микропористостью, так как они образованы за счет пустот между спекаемыми частицами оксида алюминия, оксида магния и шпинели. При этом в обожженном материале остаются не только замкнутые микропоры, но и открытые, так как в выбранном температурном интервале получения материалов недостаточно сил диффузии для полного спекания частиц.

Возможность использовать в качестве источника шпинели тонкодисперсных порошков оксидов алюминия и магния позволяет снизить стоимость пенокерамических изделий. Кроме того, используя такое сырье, можно не проводить его механоактивацию путем предварительного помола, а использовать измельченные порошки, взятые в шпинельном соотношении, что обеспечит в готовых пенофильтрах развитую пористость в перегородках между макропорами за счет пустот между спеченными частицами, а также отсутствие в составе материала фаз исходных компонентов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследований показали возможность получения на основе оксидов алюминия и магния керамических пенофильтров шпинельного состава, обладающих ячеистой поровой структурой, открытой пористостью до 85 % с пределом прочности при сжатии до 0,6–1,0 МПа. Оптимальным режимом получения таких материалов является обжиг при 1700–1730 °С в течение 2 ч при содержании до 20 мас. % хлорида магния и оксихлорида алюминия в составе исходных шликеров. Для достижения в материалах наибольших значений прочности и снижения температуры обжига требуются дальнейшая оптимизация состава керамической массы подбором спекающих добавок и варьированием фракционного состава спекаемых порошков, а также оптимизация состава шликерных суспензий подбором электролитов, позволяющих увеличить в шликере объемную долю

твердой фазы и соответственно число контактов между спекаемыми частицами при обжиге.

Библиографический список

1. **Каблов, Е. Н.** Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» / Е. Н. Каблов // *Авиационные материалы и технологии*. — 2015. — № 1 (34). — С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. **Бунтушкин, В. П.** Сплавы на основе алюминидов никеля / В. П. Бунтушкин, Е. Н. Каблов, О. А. Базылева, Г. И. Морозова // *МиТОМ*. — 1999. — № 1. — С. 32–34.
3. **Каблов, Е. Н.** Никелевые литейные жаропрочные сплавы нового поколения / Е. Н. Каблов, Н. В. Петрушин, И. Л. Светлов, И. М. Демонис // *Авиационные материалы и технологии*. — 2012. — № 5. — С. 36–51.
4. **Пат. 2084428 Российская Федерация.** Шликер для изготовления пенокерамических фильтров / Опалейчук Л. С., Озерова И. В., Веричев Е. Н., Корышев А. Е.; патентообладатель АО «Строймашкерамика». — № 93008852/03; заявл. 18.02.93; опубл. 20.07.97.
5. **Пат. 2380138 Российская Федерация.** Усовершенствованный пенокерамический фильтр для улучшения фильтрования расплавленного чугуна / Обри Л. С., Ольсон Р. А., Плэнтэк К. Дж., Редден М. К., Хоак Д. П., Чи Ф.; патентообладатель — Порвэйк Пи Эл Си. — № 2008108220/15; заявл. 04.08.06; опубл. 27.01.10, Бюл. № 3.
6. **Пат. 6663776 США.** Высокопрочный SiC-фильтр и способ его изготовления / Ольсон Р. А., Обри Л. С., Чи Ф., Плэнтэк К. Дж., Редден М. К., Хоак Д. П.; патентообладатель — Порвэйк Пи Эл Си. — № 10/256844; заявл. 27.09.2002; опубл. 16.12.2003.
7. **Пат. 2456056 Российская Федерация.** Керамический фильтр, содержащий углеродное покрытие, и способ его изготовления / Лю Ц., Чжу Ц., Шэнь Ш.; патентообладатель — Цзинань Шэнцунань групп Шеахолдинг Со., Ltd. — № 2010118514/03; заявл. 28.01.08; опубл. 20.07.12, Бюл. № 20.
8. **Анциферов, В. Н.** Проблемы порошкового материаловедения. Часть II / В. Н. Анциферов. — Екатеринбург: УрО РАН, 2002. — 263 с.
9. **Sandoval, M. L.** Foaming performance of aqueous albumin and mullite-aluminum systems used in cellular ceramic processing / M. L. Sandoval, M. A. Camerucci // *Ceram. Int.* — 2014. — № 40. — P. 1675–1686.
10. **Magnani, G.** Pressureless sintered silicon carbide with enhanced mechanical properties obtained by the two-step sintering method / G. Magnani, A. Brentari, E. Buresi, G. Raiteri // *Ceram. Int.* — 2014. — № 40. — P. 1759–1763.
11. **Yang, W.** Effect of negatively charged ions on the formation of microarc oxidation coating on 2024 aluminum alloy / W. Yang, B. Jiang, A. Wang, H. Shi // *J. Mater. Sci. Technol.* — 2012. — № 28 (8). — P. 707–712.
12. **Aminzare, M.** Sintering behavior of nano alumina powder shaped by pressure filtration / M. Aminzare, M. Mazaheri, F. Golestanifard [et al.] // *Ceram. Int.* — 2011. — № 37. — P. 9–14.
13. *Химическая технология керамики: уч. пособие для вузов; под ред. И. Я. Гузмана.* — М.: РИФ Стройматериалы, 2003. — 496 с.
14. **Каблов, Е. Н.** Перспективные армирующие высокотемпературные волокна для металлических и ке-

- рамических композиционных материалов / Е. Н. Каблов, Б. В. Щетанов, Ю. А. Ивахненко, Ю. А. Балинова // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн.* — 2013. — № 2. — Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 07.12.2017).
15. **Щетанов, Б. В.** Структура и свойства непрерывных поликристаллических волокон $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ / Б. В. Щетанов, Ю. А. Балинова, Г. Ю. Люлюкина, Е. П. Соловьева // *Авиационные материалы и технологии*. — 2012. — № 1. — С. 13–18.
16. **Уварова, Н. Е.** Высокотемпературные радиопрозрачные материалы: сегодня и завтра / Н. Е. Уварова, Д. В. Гращенков, Н. В. Исеева [и др.] // *Авиационные материалы и технологии*. — 2010. — № 1. — С. 16–21.
17. **Балинова, Ю. А.** Физико-химические свойства многокомпонентных растворов для керамических материалов, содержащих поливиниловый спирт / Ю. А. Балинова, Т. А. Кириенко // *Авиационные материалы и технологии*. — 2014. — № 1. — С. 34–38. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-1-34-38.
18. **Никитина, В. Ю.** Способы определения площади сечения монокристаллических волокон Al_2O_3 для расчета прочности при растяжении / В. Ю. Никитина, С. Г. Колышев, Р. С. Купцов // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн.* — 2014. — № 2. — Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 07.12.2017). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-2-3-3.
19. **Балинова, Ю. А.** Особенности формирования $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в поликристаллических волокнах с содержанием оксида алюминия 99 % в присутствии добавок Fe_2O_3 , MgO , SiO_2 / Ю. А. Балинова, Т. М. Щеглова, Г. Ю. Люлюкина, А. С. Тимошин // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн.* — 2014. — № 3. — Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 07.12.2017). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-3-3-3.
20. **Евтеев, А. А.** Керамика в системе $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ с добавками эвтектических составов / А. А. Евтеев, Н. А. Макаров, Д. О. Лемешев, С. В. Житнюк // *Стекло и керамика*. — 2011. — № 8. — С. 23–27.
21. *Технология стекла; под ред. И. И. Китайгородского.* — 3-е изд. — М.: Гос. изд-во лит-ры по стр-ву, архитектуре и строительным материалам, 1961. — 517 с.
22. **Бучилин, Н. В.** Реологические характеристики шликерных суспензий на основе оксида алюминия / Н. В. Бучилин, Е. П. Прагер // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн.* — 2015. — № 5. — Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 07.12.2017). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-5-6-6.
23. **Vogt, U. F.** Improving the properties of ceramic foams by a vacuum infiltration process / U. F. Vogt, M. Gorbar, P. Dimopoulos-Eggenschwiler [et al.] // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2010. — № 30. — P. 3005–3011.
24. **Евтеев, А. А.** Расчет оптимальных режимов обжига керамики на основе оксидов циркония и алюминия / А. А. Евтеев, Д. О. Лемешев, С. В. Житнюк, Н. А. Макаров // *Стекло и керамика*. — 2014. — № 8. — С. 15–21.
25. **Бакунов, В. С.** Особенности спекания оксидной керамики / В. С. Бакунов, Е. С. Лукин // *Стекло и керамика*. — 2011. — № 7. — С. 9–13. ■

Получено 13.04.18

© Н. В. Бучилин, Г. Ю. Люлюкина,
Н. М. Варрик, 2019 г.

Д. т. н. А. Л. Юрков (✉), к. х. н. А. П. Малахо, д. х. н. В. В. Авдеев

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет
имени М. В. Ломоносова», Москва, Россия

УДК 666.762.85.043.1.017:620.193]:621.357.13

КОРРОЗИЯ И ОКИСЛЕНИЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ НА НИТРИДНОЙ СВЯЗКЕ В БОРТОВОЙ ФУТЕРОВКЕ АЛЮМИНИЕВЫХ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ

Основной вопрос для понимания коррозии бортовой футеровки из карбида кремния на нитридкремневой связке — предшествует ли коррозия материала Si_3N_4 – SiC газами (и, в частности, окисление) коррозии расплавом электролита или коррозия расплавом электролита играет собственную роль в деградации материала при службе. Более вероятно, что реакции SiC и Si_3N_4 с расплавом криолита проходят через стадию предокисления. Расчеты показывают, что большинство возможных реакций SiC и Si_3N_4 с кислородом и моно- и диоксидом углерода имеют положительный объемный эффект, что уменьшает пористость материала, но может вызвать в нем появление трещин. Образующийся при этом оксид кремния растворяется в расплаве электролита, а также может реагировать с компонентами электролита в газовой фазе.

Ключевые слова: карбид кремния, нитридкремневая связка, коррозия бортовой футеровки, алюминиевый электролизер.

Коррозия — очень сложное явление, при анализе которого следует принимать во внимание различные процессы и механизмы деградации материала. В общем коррозию SiC в алюминиевых электролизерах можно разделить на коррозию газами и коррозию расплавами [1, 2]. Бортовая футеровка электролизера из SiC на связке из Si_3N_4 (рис. 1) должна выдерживать:

- химическое взаимодействие с расплавом электролита (состоящего в основном из криолита (рис. 2));
- окисление верхней части бортовой футеровки (выше расплава) в сложной окислительно-восстановительной среде, обогащенной моно- и диоксидом углерода, в присутствии паров фтористых солей и соединений натрия;
- эрозию циркулирующим металлом и электролитом с частицами глинозема.

Вероятно, основным в понимании процесса коррозии SiC -футеровки на нитридкремневой связке является вопрос — предшествует ли коррозия газами (и окисление, в частности) процессу коррозии расплавами или коррозия расплавами играет собственную роль в деградации материала при службе.

Обычно карбидкремневая бортовая футеровка в электролизерах покрыта слоем гарни-

сажа — замерзшего электролита с частицами глинозема (см. рис. 1, б), но при пуске электролизера или при перегреве бортовая футеровка находится в прямом контакте с расплавленным

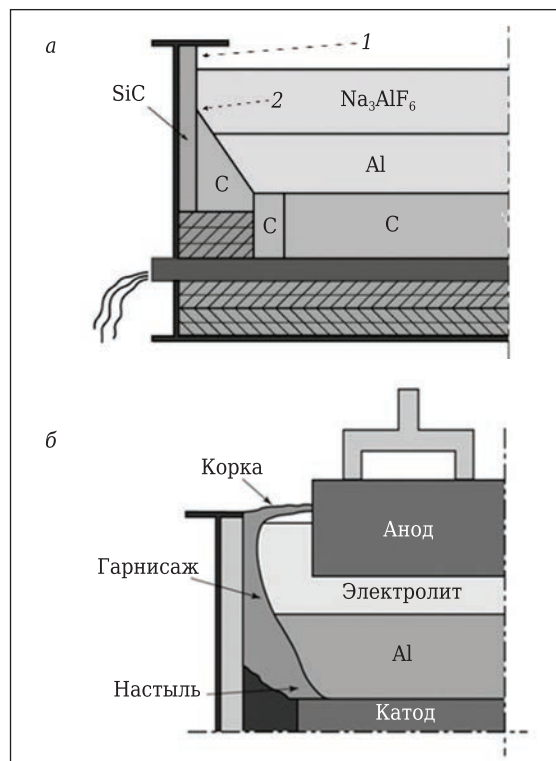


Рис. 1. Конструкция бортовой футеровки электролизера: а — ванна без гарнисажа (1 — участок бортовой футеровки выше расплава электролита; 2 — граница между расплавами электролита и алюминия); б — ванна с нормальным гарнисажем



А. Л. Юрков
E-mail: and-yur@mail.ru

электролитом (см. рис. 1, а). Гарнисаж проникает для газов. Взаимодействие SiC и Si₃N₄ с кислородом, моно- и диоксидом углерода в присутствии летучих соединений натрия и фтористых солей начинается с начала работы электролизера и продолжается в течение всего срока его службы. Наиболее интенсивная коррозия SiC и Si₃N₄ происходит на границе раздела электролит

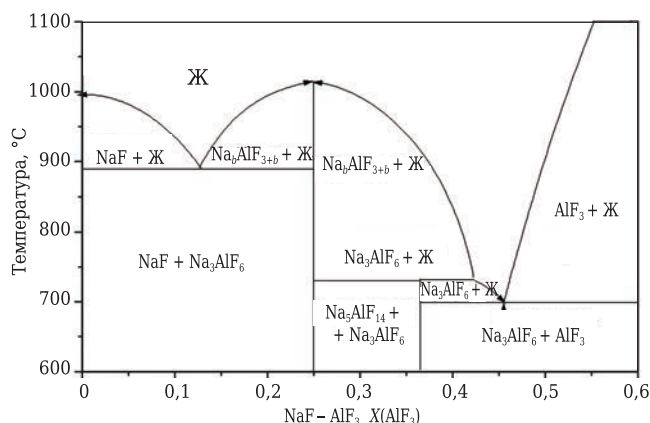


Рис. 2. Диаграмма состояния системы NaF–AlF₃ [3–5]

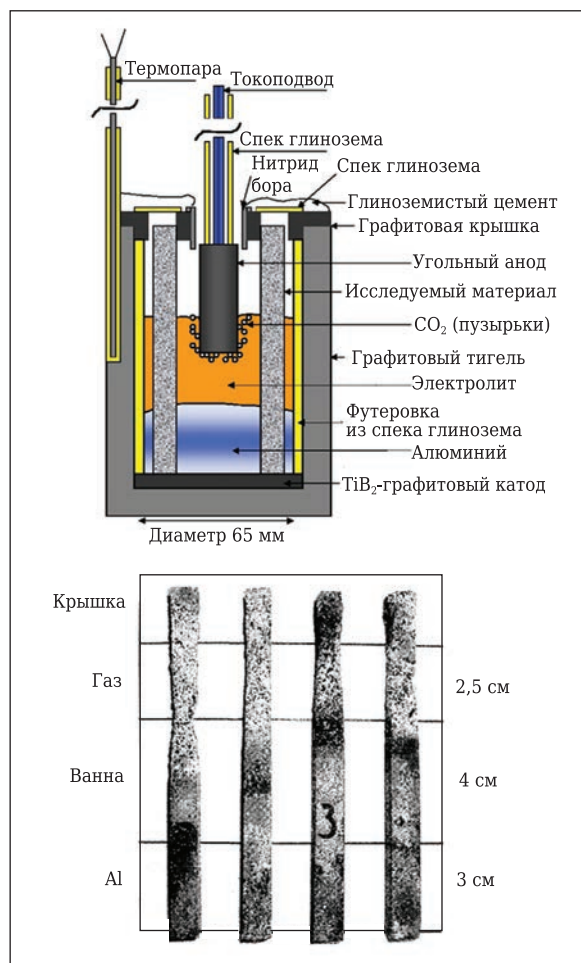


Рис. 3. Схема лабораторного электролизера для испытаний образцов SiC на связке из Si₃N₄ в институте SINTEF [6, 7] (а) и стержни из материала Si₃N₄–SiC после испытаний на коррозионную стойкость [13, 14] (б)

– алюминий (см. рис. 1). Качество материала футеровки весьма критично для срока ее службы. В алюминиевой промышленности в качестве лабораторного испытания принят стержневой тест на коррозионную стойкость [6–12]. Цель настоящего исследования — обобщение результатов по коррозионной и окислительной стойкости SiC на связке из Si₃N₄, полученных А. Л. Юрковым [13–16] ранее, а также результатов лабораторных и промышленных испытаний [6–12, 17–24].

Материалы для исследования были изготовлены из коммерчески доступного порошка α-SiC (SiC > 98 %, Fe < 0,3 %, C < 0,4 %) и порошка кремния (Si > 98 %, Fe < 0,5 %, Al < 0,4 %, Ca < 0,4 %). Пористость и плотность материалов определяли по ISO 5017:2013–01, пределы прочности при сжатии и изгибе — по ISO 10059-2:2003 и ISO 5014–97. Пористость материалов составляла 16–17 %, предел прочности при сжатии 150–160 МПа, при изгибе 30–35 МПа. Структуру образцов после лабораторных и промышленных испытаний анализировали на микроскопе X-max MIRA3 (Tescan) с энергодисперсионным микроанализатором Oxford Instruments. Состав определяли методами химического титрования и рентгенофазовым анализом на приборе Thermo ARLX-TRA (Cu K_α-излучение, λ = 1,5418 Å, скорость съемки 0,2 град/мин). Лабораторные тесты на коррозионную стойкость [13–16] проведены в институте SINTEF, Норвегия (рис. 3, а), коррозионную стойкость определяли по изменению объема образцов в виде стержней (рис. 3, б).

Средний срок службы электролизеров составляет 60–72 мес, при службе в бортовой футеровке из SiC на связке из Si₃N₄ происходят изменения на микро- и макроуровне (табл. 1, рис. 4). Бортовая футеровка может частично растворяться на границе электролит – воздух (рис. 4, а), может становиться более тонкой (рис. 4, б) и растрескиваться (рис. 4, в). Уменьшение толщины и растрескивание футеровки происходят на участках выше уровня электролита.

В серии статей группы авторов [17–19], положивших начало изучению физико-химических превращений в SiC-футеровке на связке из Si₃N₄ при службе в алюминиевых электролизерах, описана обобщенная картина роста содержания SiO₂ в материале Si₃N₄–SiC в течение времени; зависимость приводится без деталей и концентраций. В соответствии с этими данными после относительно короткого периода времени кон-

Таблица 1. Изменение пористости и плотности* бортовой футеровки Si₃N₄–SiC при службе [13]

№ п/п	Кажущаяся плотность, г/см ³	Открытая пористость, %
1	2,68/2,75	15,8/10,4
2	2,68/2,77	15,6/7,5

* В числителе — исходная, в знаменателе — после 180 сут службы.

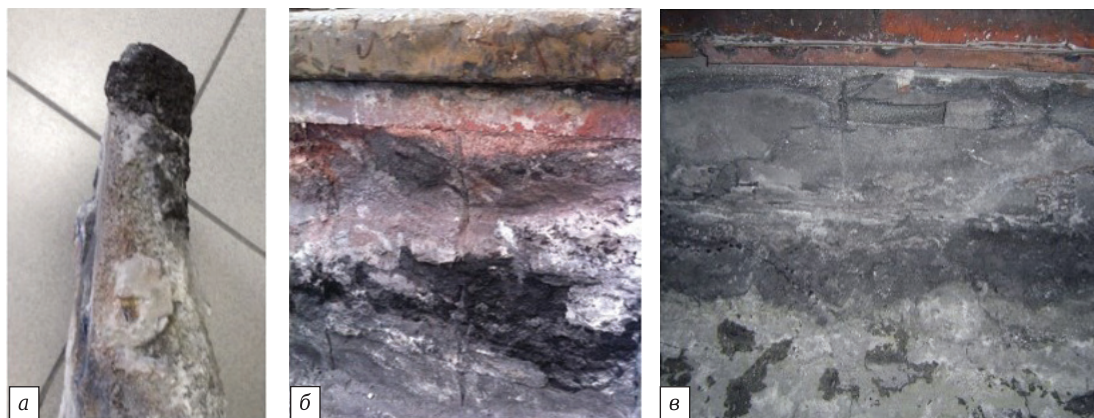


Рис. 4. Бортовая футеровка $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ после службы в электролизере: а — после службы 60 мес; б — уменьшение толщины в верхней части бортовой футеровки после службы 45 мес; в — растрескивание и скалывание в верхней части футеровки после службы 24 мес

центрация SiO_2 в материале достигает 7–8 %, после чего становится примерно постоянной (рис. 5) в течение некоторого времени, и далее рост содержания SiO_2 тормозится. По данным лабораторных испытаний (см. рис. 3, а), стержни из $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ теряют часть своего объема выше уровня электролита, на границе раздела воздух – электролит и ниже уровня электролита. В соответствии с данными [13–16] потери объема могут составлять от 2 до 20 %.

Сведения по содержанию SiO_2 в карбидкремневой бортовой футеровке весьма ограничены. На рис. 5 помимо обобщенной зависимости концентрации SiO_2 от времени [17–19] указаны данные А. В. Прошкина [20], а также другие данные о концентрации SiO_2 в реальных условиях [17–19]. Содержание SiO_2 может колебаться от 1,65 до 7–11 % (табл. 2). В материале $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ крупные зерна SiC окружены мелкими зернами Si_3N_4 (рис. 6). В огнеупорах до службы кристаллы имеют четко выраженные грани, что особенно четко видно на крупных зернах $\alpha\text{-SiC}$ (см. рис. 6, б). Считается, что $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ кристаллизуется преимущественно в форме нитевидных кристаллов (см. рис. 6, а), кристаллы $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ более изометричны (см. рис. 6, б). При окислении (см. рис. 6, в) кристаллы SiO_2 становятся более округлыми, кристаллы SiC теряют четкость граней, и оксид кремния появляется на закругленных поверхностях кристаллов SiC (см. рис. 6, г). При взаимодействии с криолитом кристаллы Si_3N_4 растворяются; остаются заметными округлые зерна кристаллов SiC (см. рис. 6, д).

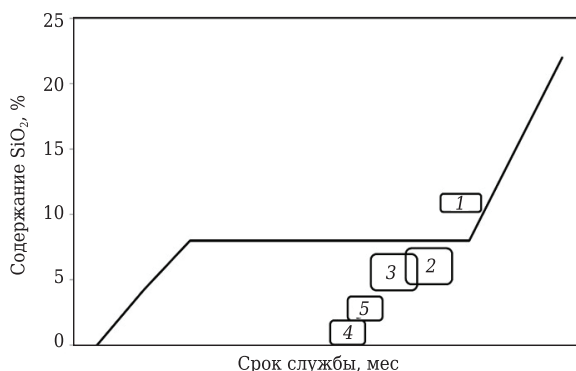


Рис. 5. Зависимость содержания SiO_2 в бортовой футеровке $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ по данным [17–19] и экспериментальным данным: 1 — по данным А. В. Прошкина [20], гарнисаж слабый, бортовая футеровка перегрета; 2 — гарнисаж слабый, срок службы 39 мес, верхняя часть футеровки; 3 — гарнисаж слабый, срок службы 39 мес, нижняя часть футеровки; 4 — гарнисаж хороший, срок службы 36 мес, нижняя часть футеровки; 5 — гарнисаж хороший, срок службы 36 мес, верхняя часть футеровки

В бортовой футеровке $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ электролизера выше уровня электролита SiC и Si_3N_4 взаимодействуют с газами по реакциям (1)–(8):

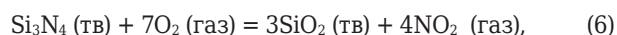
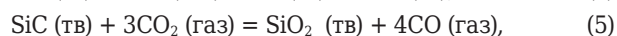
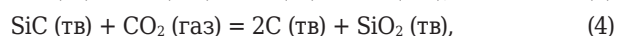
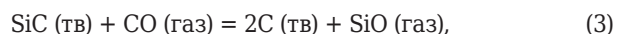
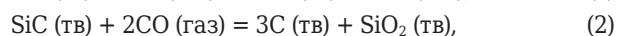
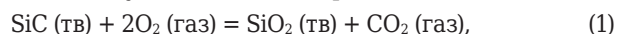


Таблица 2. Химический состав бортовой футеровки $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ после службы в реальных условиях

Условия службы (см. рис. 5)	Содержание, мас. %					Срок службы, мес	Часть бортовой футеровки*
	SiC	Si_3N_4	SiO_2	Si	оксиды, включая Na_2SiO_3		
1 [20]	50,7	16,62	11,10	—	21,58	46	—
2	73,1	15,40	7,30	—	2,20	39	Верхняя
3	68,1	18,20	7,20	—	6,50	39	Нижняя
4	73,7	23,30	1,65	0,34	0,98	36	Нижняя
5	71,0	25,30	2,30	0,30	1,10	36	Верхняя

* Верхняя часть бортовой футеровки — над слоем электролита, нижняя — ниже границы раздела электролит – воздух.

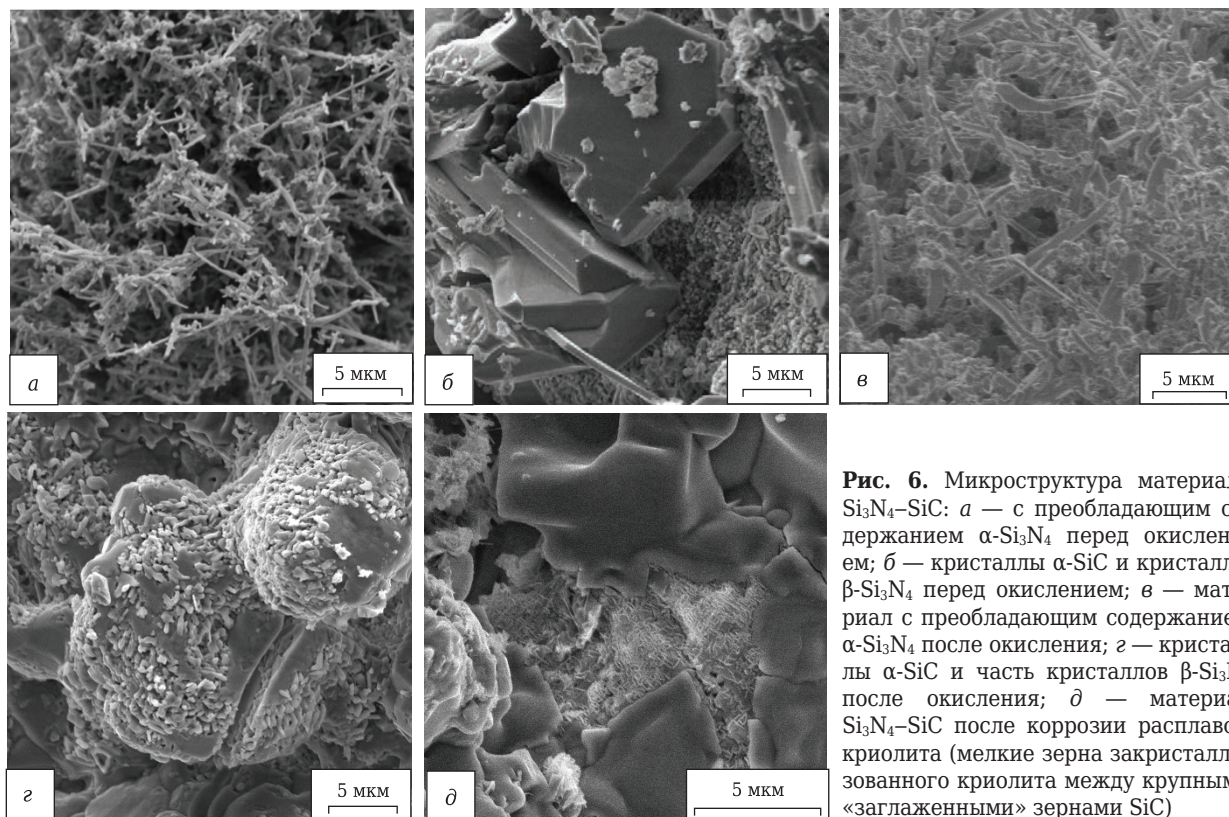
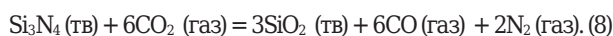
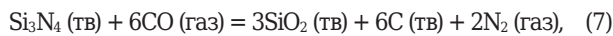


Рис. 6. Микроструктура материала $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$: а — с преобладающим содержанием $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ перед окислением; б — кристаллы $\alpha\text{-SiC}$ и кристаллы $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ перед окислением; в — материал с преобладающим содержанием $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ после окисления; г — кристаллы $\alpha\text{-SiC}$ и часть кристаллов $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ после окисления; д — материал $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ после коррозии расплавом криолита (мелкие зерна закристаллизованного криолита между крупными «заглаженными» зернами SiC)



SiC превращается в SiO_2 , Si_3N_4 тоже превращается в SiO_2 (хоть возможно появление промежуточного продукта — оксинитрида кремния [7]). Окисление может происходить при взаимодействии с кислородом, а также с монооксидом углерода и диоксидом углерода. Большая часть реакций окисления (1), (2), (4)–(6) и (8) проходит с положительным объемным эффектом. Продукты реакции занимают больше места, чем исходные соединения. Объемный эффект реакций (1) и (5) составляет $\Delta V/V = +112\%$, реакций (6) и (8) $\Delta V/V = 80\%$, реакции (2) может варьироваться от +308 до +344 %. Неопределенность в расчете точного значения объемного эффекта возникает из-за недостатка знаний, в какой модификации появляются в процессе реакции оксид кремния (кварцевое стекло, кварц, кристобалит, тридимит) и углерод (графит, кокс). Объемный эффект реакции (4) может колебаться от +103 до +124 %. Объемный эффект реакций (3) и (7) отрицательный (–15 и –27,9 %). Положительный объемный эффект реакций может играть важную роль для увеличения срока службы, поскольку появляющийся SiO_2 может заполнять поры и уменьшать пористость материала (см. табл. 1). Уменьшение пористости препятствует проникновению газов и расплава внутрь огнеупора. Однако положительный объемный эффект означает, что появляющийся в порах SiO_2 может вызывать

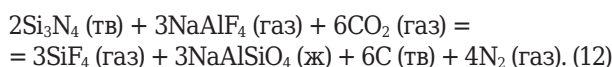
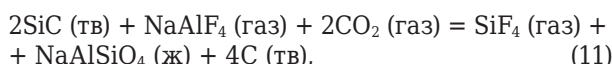
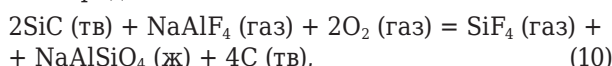
механические напряжения и, соответственно, образование трещин и сколов (см. рис. 4, в) [13].

Обычно температура 800–900 °С (выше этого интервала температура бортовой футеровки не поднимается) не считается критической для окисления SiC и Si_3N_4 . Однако в присутствии фтористых солей и соединений натрия может изменяться механизм окисления футеровки — от пассивного окисления с образованием защитной пленки SiO_2 на поверхности зерен к активному окислению, когда газообразные продукты реакции удаляются с поверхности футеровки. Окисление — не единственный путь к деградации бортовой футеровки из SiC на связке из Si_3N_4 . Согласно расчетам [24], прямые реакции SiC и Si_3N_4 с криолитом термодинамически мало вероятны. Однако возможны прямые реакции SiC и Si_3N_4 с соединениями фтора и натрия в газовой фазе в присутствии кислорода [20].

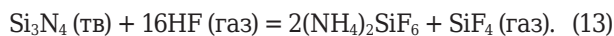
Газообразный NaAlF_4 (газ) появляется по реакции



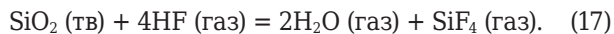
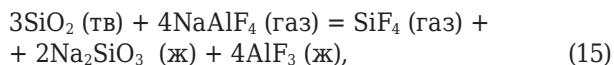
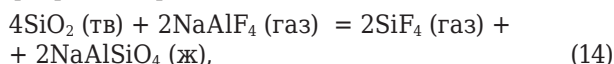
и взаимодействует с Si_3N_4 и SiC в присутствии кислорода:



Газообразный HF также может взаимодействовать с Si_3N_4 [24, 25] по реакции



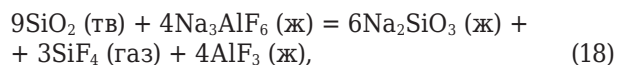
Образующийся как по реакциям (1)–(8), так и по другим реакциям SiO_2 тоже может взаимодействовать с газообразными соединениями фтора и натрия:



Реакции (10)–(17) дают, по крайней мере, один газообразный продукт, который испаряется, и плиты из Si_3N_4 –SiC в верхней части бортовой футеровки электролизера становятся тоньше. Уменьшение толщины плиты (рис. 4, б) может составлять 20–25 мм. По данным А. В. Прошкина [20], изменение толщины верхней части бортовой футеровки составляет примерно такие же величины. Схожая картина наблюдается и при лабораторных испытаниях на коррозионную стойкость (см. рис. 3, б). Стержни Si_3N_4 –SiC теряют объем в основном в районе границы раздела электролит – воздух и выше, хотя некоторое уменьшение объема наблюдается и на участках, погруженных в электролит. Можно предположить, что этот процесс происходит вследствие реакций с участием газовой фазы.

При пуске электролизера карбидкремневая бортовая футеровка находится в прямом контакте с расплавом электролита. Гарнисаж на бортовой футеровке образуется в течение примерно 1,0–1,5 мес. Обычно заметных следов взаимодействия электролита и последствий взаимодействия электролита, SiC и Si_3N_4 нет. Изобарно-изотермический потенциал реакций SiC и Si_3N_4 при 900 °C положителен ($\Delta G = 500$ кДж/моль) [24], т. е. термодинамически реакций быть не должно. Однако, по данным лабораторного теста SINTEF [24], при прямом контакте криолита, SiC и Si_3N_4 уменьшение объема стержней составляет от 2 до 20 % [6, 7, 23, 24]; при этом, по крайней мере, часть материала, в котором произошло растворение, находится в расплаве электролита (см. рис. 3, б). Можно предположить, что SiC и Si_3N_4 не могут взаимодействовать с криолитом, но могут окисляться анодными газами CO и CO_2 , присутствующими

в расплаве криолита при электролизе по реакциям (2), (4)–(8). Образующийся SiO_2 взаимодействует с компонентами криолита в жидкой фазе по реакциям [1, 2]:



Таким образом, наиболее вероятным механизмом деградации SiC на связке из Si_3N_4 является предокисление с появлением SiO_2 и последующим взаимодействием SiO_2 в газовой или жидкой фазе с последующим испарением или растворением.

Имеются сведения [21–23], что Si_3N_4 менее стоек к коррозии расплавом электролита, чем SiC. Существуют также предположения [21, 22], что β -модификация Si_3N_4 менее стойка к коррозии криолитом, чем α -модификация. Эти предположения сделаны на основании анализа материала Si_3N_4 –SiC после контакта с расплавом криолита. С другой стороны, в соответствии с исследованиями авторов публикации [24], α - Si_3N_4 менее подвержен коррозии, чем β - Si_3N_4 . Вероятно, в данном случае играет роль кинетика реакций. Зерна SiC в материале Si_3N_4 –SiC имеют размеры до 2–3 мм, в то время как размеры зерен Si_3N_4 составляют 10 мкм и менее (см. рис. 6). Удельная поверхность мелких зерен Si_3N_4 существенно выше, чем у зерен SiC. Мелкие зерна Si_3N_4 растворяются, а крупные зерна SiC из-за коррозии становятся более округлыми. Из анализа структуры не удалось оценить разницу в сопротивлении коррозии расплавом криолита α - и β - Si_3N_4 (см. рис. 6, д). Разница в коррозионной стойкости крупных зерен SiC по сравнению с мелкими зернами Si_3N_4 очевидна.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Коррозия SiC-футеровки на связке из Si_3N_4 в алюминиевых электролизерах может происходить из-за реакций с участием газовой и жидкой фазы. Большинство реакций идут с положительным объемным эффектом.

2. Большая коррозионная стойкость SiC по отношению к расплаву криолита, чем у Si_3N_4 , связана с тем, что зерна SiC в материале Si_3N_4 –SiC намного крупнее и имеют меньшую удельную поверхность.

3. Более вероятно, что реакции SiC и Si_3N_4 с криолитом идут через стадию предокисления.

Библиографический список

1. *Sørli, M.* Cathodes in aluminium electrolysis ; 3rd ed. / M. Sørli, H. Øye. — Aluminium-Verlag, 2010. — 662 p.
2. *Yurkov, A.* Refractories for aluminium: electrolysis and the cast house / A. Yurkov. — Springer International Publishing AG, 2015. — 254 p.

3. *Thonstad, J.* Aluminium electrolysis. Fundamentals of the hall-heroult process / J. Thonstad, P. Fellner, G. Haarberg [et al.] — Aluminium-Verlag, 2001. — 359 p.
4. *Grjothheim, K.* Aluminium smelter technology ; 2nd ed. / K. Grjothheim, B. W. Welch. — Düsseldorf : Aluminium-Verlag, 1988. — 328 p.

5. **Борисоглебский, Ю. В.** Металлургия алюминия / Ю. В. Борисоглебский, Г. В. Галевский, Н. М. Кулагин. — Новосибирск : Наука, 1999. — 437 с.
6. **Skybakmoen, E.** Chemical resistance of sideling materials based on SiC and carbon in cryolitic melts — a laboratory study / E. Skybakmoen, H. Gudbransen, L. T. Stoen // *Light Metals*. — 1999. — Vol. 128. — P. 215–222.
7. **Skybakmoen, E.** Quality evaluation in nitride bonded silicon carbide sideling materials / E. Skybakmoen, L. Stoen, J. H. Kvello, O. Darrel // *Light Metals*. — 2005. — Vol. 134. — P. 773–778.
8. **Laucournet, R.** Chemical resistance of sideling refractory based on Si₃N₄ bonded SiC / R. Laucournet, V. Laurent, D. Lombard // *Light Metals*. — 2008. — Vol. 137. — P. 961–966.
9. **Zhao, J.** Test method for resistance of SiC material to cryolite / J. Zhao, Z. Zhang, W. Wang, G. Liu // *Light Metals*. — 2006. — Vol. 135. — P. 663–666.
10. **Gao, B. L.** Corrosion tests and electrical resistivity measurement of SiC–Si₃N₄ refractory materials / B. L. Gao, Z. W. Wang, Z. X. Qiu // *Light Metals*. — 2004. — Vol. 133. — P. 419–424.
11. **Cao, C.** A new test method for evaluating Si₃N₄–SiC bricks corrosion resistance to aluminium electrolyte and oxygen / C. Cao, B. Gao, Z. Wang, X. Hu, Z. Qui // *Light Metals*. — 2006. — Vol. 135. — P. 659–661.
12. **Прошкин, А. В.** Анализ состояния и динамики износа бортовой футеровки в катодах алюминиевых электролизеров / А. В. Прошкин, В. В. Пунгин, П. П. Поляков [и др.] // *Журнал Сибирского федерального университета. Техника и технологии*. — 2013. — Т. 2, № 6. — С. 276–284.
13. **Yurkov, A.** Nitride bonded silicon carbide refractories: structure variations and corrosion resistance / A. Yurkov, O. Danilova, A. Dovgal // 13th Biennial worldwide congress on refractories UNITECR 2013, the Unified international conference on refractories, Sept. 10–13, 2013, Victoria, B. C., Canada. — P. 991–996.
14. **Yurkov, A.** N–SiC side lining — variations of materials structure / A. Yurkov, O. Danilova, A. Dovgal // *Light Metals*. — 2014, TMS (Minerals, Metals and Materials Society). — Vol. 143. — P. 1245–1249.
15. **Yurkov, A.** SiC side lining of reduction cells — aspects of physical chemistry in processing and degradation / A. Yurkov, O. Danilova, A. Dovgal // *Proceedings of 11th Australasian Aluminium Smelting Technology Conference, Dubai, UAE, 6–11 December 2014*.
16. **Yurkov, A.** Oxidation resistance and corrosion resistance of silicon carbide side lining / A. Yurkov // 33rd International Conference of ICSOBA «Global and Gulf Region Developments in Bauxite, Alumina and Aluminium Production», Travaux ICSOBA. — 2015. — Vol. 40, № 44. — AL 19.
17. **Schoenhahl, J.** Optimization of Si₃N₄ bonded SiC refractories for aluminium reduction cells / J. Schoenhahl, E. Jorge, O. Marguin, S. Kubiak, P. Temme // *Light Metals*. — 2001. — Vol. 130. — P. 251–255.
18. **Jorge, E.** Si₃N₄ bonded SiC refractories for higher aluminium cell performance / E. Jorge, O. Marguin // *Aluminium Times*. — September 2004. — P. 47–50.
19. **Jorge, E.** The usage of N–SiC refractories for the increasing of productivity of aluminium reduction cells / E. Jorge, O. Marguin P. Temme // *Aluminium of Siberia*. — 2003. — Vol. 9. — P. 203–208.
20. **Etzion, R.** Factors affecting corrosion resistance of silicon nitride bonded silicon carbide refractory blocks / R. Etzion, J. B. Metson // *J. Am. Ceram. Soc.* — 2012. — Vol. 95. — P. 410–415.
21. **Metson, J.** Materials science constraints on the development of aluminium reduction cells. Advanced materials development and performance (AMDP2011) / J. Metson, G. McIntoch, R. Etzion // *Int. J. of Modern physics: Conference Series*. — 2012. — Vol. 6. — P. 25–30.
22. **Paulek, R.** SiC in electrolysis pots: an update / R. Paulek // *Light Metals*. — 2006. — Vol. 135. — P. 655–658.
23. **Wang, Zh.** Spent Si₃N₄ bonded sideling materials in aluminium electrolysis cells / Zh. Wang, E. Skybakmoen, T. Grande // *Light Metals*. — 2009. — Vol. 138. — P. 353–358.
24. **Skybakmoen, E.** The influence of microstructure of Si₃N₄–SiC side-lining materials on chemical/oxidation resistance behavior tasted in laboratory scale / E. Skybakmoen, T. Grande, Zh. Wang // *Proceedings of 11th Australasian Aluminium Smelting Technology Conference, Dubai, UAE, 6–11 December 2014*. ■

Получено 18.09.18
© А. Л. Юрков, А. П. Малахо,
В. В. Авдеев, 2019 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

	UzMetalMashExpo — 11-я Международная металлургическая выставка 27–29 марта 2019 г.	г. Ташкент, Республика Узбекистан
	Тематика ▸ Оборудование ▸ Металлургия и металлообработка - черная и цветная металлургия - порошковая металлургия - сырье для металлургической промышленности - оборудование, машины и технологии для металлургической промышленности - ковка, штамповка и литейное производство - сбор и переработка лома черных и цветных металлов - обработка листового металла и длинномерных изделий ▸ Сварочные материалы, оборудование и технологии ▸ Продукты с высокой конверсией ▸ Транспорт и логистика, IT, лизинг, страхование	
www.ieg.uz		

К. т. н. А. С. Завёрткин (✉)

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

УДК 549.514.51:66.046.4]:621.365.5.036.53:621.365.5.036.53

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ КВАРЦИТА НА МЕХАНИЗМ РАЗРУШЕНИЯ ФУТЕРОВКИ ИНДУКЦИОННЫХ ПЕЧЕЙ

Представлен механизм износа кварцевой футеровки индукционных тигельных печей при плавке чугуна и стали. Установлено, что основной причиной износа футеровки является снижение ее прочности, вызванное переходом тридимитового сростка в кристобалит, который значительно легче смывается со стенок тигля движущимся металлом и шлаком. Второй немаловажный фактор износа — выбор кварцевого сырья, его вещественного и гранулометрического составов, режима обжига и технологии ведения плавки в процессе эксплуатации печи. Восстановление кремния из кремнезема футеровки углеродом карбюризатора и входящего в состав чугуна — второстепенный фактор износа футеровки тигля.

Ключевые слова: кварцит, футеровка, индукционные печи, тигель, тридимит, кристобалитовый сросток, связующие добавки, пригар кремния.

Стойкость футеровки тигля индукционной печи остается все еще недостаточной, что иногда не согласуется с экономической целесообразностью ее применения, поэтому исследование механизма износа тигля имеет научное и практическое значение. Кислые огнеупорные материалы, используемые для производства динасы и набивных футеровочных масс, изучали отечественные и зарубежные исследователи [1–4]. Отмечено, что не все кварцевые породы подходят в качестве сырья для изготовления футеровочных масс; предложены методы оценки технических свойств кварцитов по вещественному и зерновому составам с учетом выбора спекающих добавок, повышающих продолжительность эксплуатации печей [1, 5].

Цель настоящей работы — выяснение механизма износа кислой футеровки тигельных индукционных печей при выплавке чугуна и стали. Исследовали влияние состава материала тигля из кварцевых порошков на износостойкость футеровки, процесс износа кислой футеровки индукционных печей при плавке чугуна и стали, разрушение футеровки тигля примесями, входящими в состав металлической шихты.

Образцы для исследования готовили методом полусухого прессования из полифракционных порошков зернистостью менее 3 мм. Фазовые и структурные соотношения изучали на

микроскопе МИН-8. Рентгенограммы снимали на дифрактометре ДРОН-3 при Cu K_α -излучении; в качестве внутреннего эталона использовали алюминий. Компоненты огнеупорной массы перемешивали в бегунах лабораторного типа модели 018, образцы прессовали на прессе ПГ-100 с последующей сушкой в печах МП-2У и термообработывали в печах КО-14 с силитовыми нагревателями в атмосфере воздуха при 1000, 1200 и 1400 °С в течение 1 и 2 ч. Фазовые и структурные соотношения изучали на образцах футеровочных масс после обжига и эксплуатации футеровки в промышленных печах. Сравнение и расчет содержания отдельных фаз проводили в сопоставлении с эталонными образцами муллита, кварца, кристобалита и тридимита.

Установлено, что чем выше содержание SiO_2 в кварцевом сырье, тем лучше оно противостоит воздействию расплавленного металла и шлака. Быстрее всего растворяется аморфная кремниевая кислота, наиболее трудно — кристаллический кварц. Взаимодействие кварцевых масс с металлом и шлаком определяли в тиглях лабораторного типа при температуре расплава металла и шлака 1400 °С с выдержкой 1, 2 и 4 ч. Результаты исследований позволили установить оптимальное количество спекающей добавки к карельскому и первоуральскому кварциту при выплавке чугуна и стали (рис. 1).

В промышленных условиях определяли пригар кремния при повышении температуры расплава жидкого металла и шлака от 1450 до 1550 °С и выдержке его в тигле при 1500 и 1550 °С в течение 1, 2 и 3 ч. При выдержке чугуна в 8-т печи в течение 1, 2 и 3 ч пригар кремния при 1500 °С составлял соответственно 1,0, 2,4 и 4,65 мас. %. При



А. С. Завёрткин
E-mail: talanova@krc.karelia.ru

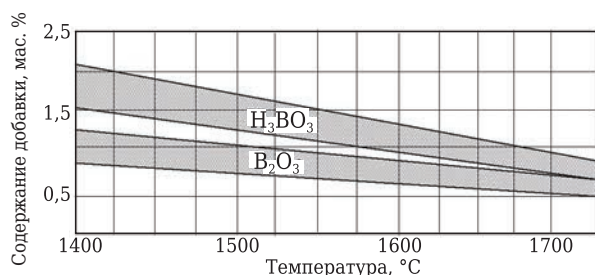


Рис. 1. Содержание спекающей добавки борной кислоты или борного ангидрида в кислой футеровочной массе в зависимости от рабочей температуры печи

1550 °C по сравнению с 1500 °C пригар кремния значительно возростал. Анализ шлака из индукционной печи при перегреве чугуна до 1500 °C с последующей выдержкой металла 10 и 20 мин показал увеличение содержания кремнезема в шлаке на 10–15 % соответственно. Таким образом, повышение температуры и длительности обработки металла в индукционных печах при плавке чугуна приводит к увеличению содержания кремния в металле, кремнезема в шлаке и способствует износу футеровки тигля, ухудшая качество металла по неметаллическим включениям.

Установлено, что свинец и цинк, попадающие в печь при выплавке чугуна с шихтой или при выплавке бронзы, содержащей эти элементы (выплавка бронзы Бр.ОЦС-5-5-5 на литейном заводе АО «Петрозаводскмаш»), создают пемзообразное разрушение футеровки. Алюминий, попадающий в печь при раскислении металла, и глинозем с возвратом бракованных отливок способствуют образованию корунда и восстановлению кремния из футеровки. Кремний переходит в расплав металла, а глинозем способствует образованию муллита. Корунд и муллит вызывают зарастание футеровки тигля, что часто приводит к сокращению кампании печи.

Продукт взаимодействия закиси железа с кремнеземом имеет ионную структуру и при вы-



Рис. 2. Трещины в переходной зоне футеровки, заполненные расплавом металла и шлака

соких температурах является электролитом, который погружен в расплавленный металл. При этом шлак за счет поверхностного разрушения футеровки контактирующим металлом заполняет неровности и поры рабочей зоны футеровки тигля. Химический состав шлака указывает на то, что продукты шлакообразования взаимодействуют с расплавленным металлом и футеровкой.

Установлено, что пористость образцов футеровки изменяется наиболее заметно в рабочей зоне футеровки тигля — от 19–20 % в начале кампании до 10–5 % в процессе службы футеровки. Снижение пористости в контактном слое футеровки зависит не только от механического проникновения расплава металла и шлака, но и от других факторов. Сера, уменьшая поверхностное натяжение металла, увеличивает его смачивающую способность. При 1193 °C образуется легкоплавкая эвтектика FeS–FeO, которая активно взаимодействует с кремнеземом в присутствии кислорода в сплаве по реакции $2FeS + SiO_2 + 3O_2 = Fe_2SiO_4 + 2SO_2$. Сера вносится в ванну с металлической шихтой и карбюризатором, в котором она представлена сульфидом кальция, железа и в незначительном количестве сульфатами. Для удаления серы в печах с кислой футеровкой чаще всего используют карбид кальция, но он повышает расход футеровки от 4,8 до 6,1 кг/т выплавленного чугуна [1]. Некоторое снижение износа тигля достигается быстрым скачиванием шлака.

Установлено, что рабочая зона футеровки тигля представляет собой не просто механическую смесь оксидов железа, марганца, алюминия с кремнеземом, а смесь некоторых химических соединений: фаялита, тейфрита, магнетита, муллита, а также стеклофазы. В процессе испытаний во всех случаях футеровка имеет зональное строение. Зоны разграничены достаточно четко: контактная (рабочая) зона, переходная и наименее измененная. Образцы отработанной футеровки покрыты сетью трещин; отмечаются глубокие трещины (рис. 2) на границе переходной и наименее измененной зон.

Проведены химические, рентгеноструктурные и петрографические исследования образцов футеровки по зонам (см. таблицу). Результаты исследований химического состава зон футеровки показали, что ее рабочая зона насыщается расплавом металла и его оксидами (рис. 3). Металл и шлак по трещинам проникают в холодный край рабочей зоны до границы с переходной зоной. Результаты микроскопических исследований показали, что основные фазовые изменения, происходящие в кварцитовой футеровке в процессе службы, заключаются в следующем:

– идет перерождение кварца до тридимита при плавке чугуна (1480 °C), до метакристо-

Изменение фазового состава футеровки по высоте и толщине тигля после 306 плавов чугуна (футеровка выполнена из карельского кварцита месторождения Метчангярви)

Зона отбора пробы	Зона футеровки	Огнеупорность, °С	Плотность, кг/м³	Фазовый состав, мас. % (дополнен до 100 % рентгеноаморфной фазой)		
				тридимит	кристобалит	кварц
Верх тигля (200 мм ниже сливного носка печи)	Рабочая	1520	–	16,0	13,6	26
	Переходная	1750	2634	–	2,0	95
Середина тигля (500 мм ниже сливного носка)	Рабочая	1550	2523	25,5	21,0	45
	Переходная	1770	2602	–	1,5	94,5
	Буферный слой (у индуктора)	1770	2654	–	–	100
Под печи (800 мм ниже сливного носка печи)	Рабочая	1610	2477	34,0	9,0	7
	Переходная	1770	2559	–	12,0	73
	Буферный слой (у индуктора)	1760	2622	–	3,0	80

балита и тридимита при выплавке сплавов на основе меди (до 1350 °С) и до кристобалита и тридимита при выплавке стали (1730 °С), когда кислая футеровка работает на пределе потерь своих огнеупорных свойств;

– нагрев (иногда охлаждение) футеровки тигля сопровождается необратимыми объемными изменениями, вызванными физико-химическими процессами: окислением органических примесей, разложением солей, реакциями между компонентами в твердых фазах, модификационными превращениями, спеканием, упрочнением и некоторыми другими. С объемными изменениями связано образование микротрещин в футеровке тигля.

Можно представить, что износ футеровки индукционной печи включает несколько взаимосвязанных процессов:

- изменение в процессе эксплуатации тигля пористости и микротрещиноватости;
- проникновение в футеровку жидкого металла;
- окисление проникшего металла до оксида;
- образование жидкого шлака, проникшего по трещинам в стенку тигля;
- частичное восстановление оксида железа до закисы и продвижение его расплава вглубь с одновременным растворением кремнезема футеровки;
- полиморфные превращения кварцевого материала футеровки через метакристобалит в тридимит;
- накопление закисы марганца в средних участках рабочей зоны тигля, противодействующей выделению сажистого углерода там же;
- частичный переход тридимита в кристобалит под влиянием температуры расплава металла и шлака (по режиму плавки);
- частичное расплавление кристобалита и его смывание перемешиваемым металлом;

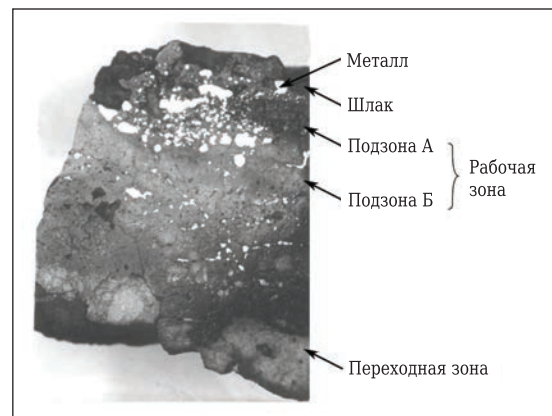


Рис. 3. Рабочая зона футеровки тигля после 306 плавов чугуна: темное — шлак; светлое — металлические включения

– расширение объема пор и трещин под влиянием повышения температуры, способствующее проникновению стекла закисного железа вглубь футеровки, и повторение этой схемы процесса износа.

Отличие этой схемы процесса износа от других существующих схем заключается в учете ослабления прочности футеровки за счет перехода тридимитового сростка в кристобалит в зоне контакта футеровки с жидким металлом. Именно это явление, по нашему мнению, выступает решающим и главным в механизме износа тигля. Доказательством этого служит факт весьма быстрого износа футеровки при плавке стали, тогда как при плавке серого чугуна футеровка изнашивается по количеству плавов на целый порядок меньше. Иными словами, углерод не выступает активным реагентом, содействующим износу тигля. Другим равнозначным фактором, влияющим на износ футеровки, выступает выбор кварцита. Для футеровки индукционной печи следует подбирать такой

кварцит, который наряду с высоким содержанием кремнезема (98 % SiO_2 и выше) содержал бы равномерно распределенные минерализующие соединения, в наибольшей мере содействующие тридимитизации без существенного снижения огнеупорности. Например, оксид калия, закись железа, марганца при минимальном (до 0,5 %) содержании глинозема, тормозящем при большом количестве тридимитизацию.

На рис. 4 показан разрез футеровки тигля из карельского кварцита после службы в течение 306 плавов чугуна. В процессе испытаний футеровки в 8- и 20-т печах на литейном заводе АО «Петрозаводскмаш» в разогретый тигель заливали чугун при 1200–1300 °С. Залитый металл нагревали до необходимой температуры с последующей выдержкой в течение запланированного времени. В процессе испытаний обнаружено следующее:

- кислая футеровка чувствительна к резким перепадам температуры (<600 °С), что является одним из основных ее недостатков;

- по минеральному составу футеровка рабочей зоны и горячего края переходной зоны тигля при выплавке стали была представлена кристобалитом, т. е. по огнеупорности обладала лучшим качеством. Но кристобалитовая модификация кварца имеет меньшие плотность и прочность, чем тридимитовый сросток. Кристобалит легче смывается расплавленным металлом со стенок тигля в отличие от сростка тридимита. Футеровка, содержащая сросток

тридимита, в большей мере противостоит кислым шлакам и в меньшей степени разъедается ими;

- к одному из недостатков кварцитовой футеровки следует отнести ее взаимодействие с углеродом при выплавке чугуна и углеродистой стали с восстановлением кремния из кремнезема футеровки;

- перегрев металла в индукционных печах промышленной частоты сопровождается интенсивным электромагнитным перемешиванием расплава и активацией взаимодействия металла с атмосферой и футеровкой тигля. При этом возможно обогащение расплава шлаковыми частицами. Выбор материалов для футеровки прежде всего определяется видом выплавляемого сплава.

В чугунолитейном производстве АО «Петрозаводскмаш» для футеровки канальной индукционной 20-т печи применяли глиноземистую массу МК-90 производства ТОО «Завод Казогнеупор», показавшую высокую износостойкость. Более дорогим и обладающим высокими огнеупорными свойствами по сравнению с кремнеземом следует считать корунд, состоящий из 93–98 % глинозема. Общее содержание примесей в нем не превышает 7 %. Однако практика применения корунда и кварца (плавленого), используемых для футеровки подового камня индукционной канальной печи, выплавляющей томпак, показала, что корундовая футеровка оказалась менее стойкой, чем кварцевая [3].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Наилучшими свойствами обладают футеровочные массы, изготовленные из чистых (с высоким содержанием SiO_2) отечественных и зарубежных кварцитов и жильного кварца с незначительным количеством примесей (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO и т. д.) с добавкой связующего компонента (1–3 % H_3BO_3 или 0,7–2,0 % B_2O_3).

2. Результаты исследований показали, что скорость и глубина проникновения расплавленного металла и шлака, растворяющего по ходу пропитки кремнезем футеровки, зависят от пористости и состава огнеупора, температуры нагрева (чугун, сталь, цветные сплавы), выдержки жидкого металла и шлака и числа теплосмен.

3. Смачивание кварцевой футеровки чугуном возможно при наличии закиси железа, реагирующей с кремнеземом футеровки с образованием фаялита.

4. Увеличение степени пропитки металлом пода и откосов печи вместимостью 8 и 25 т связано с повышением статического давления столба расплава по сравнению с капиллярным давлением сил поверхностного натяжения, чем и объясняется больший износ в процессе службы нижней части тигля.

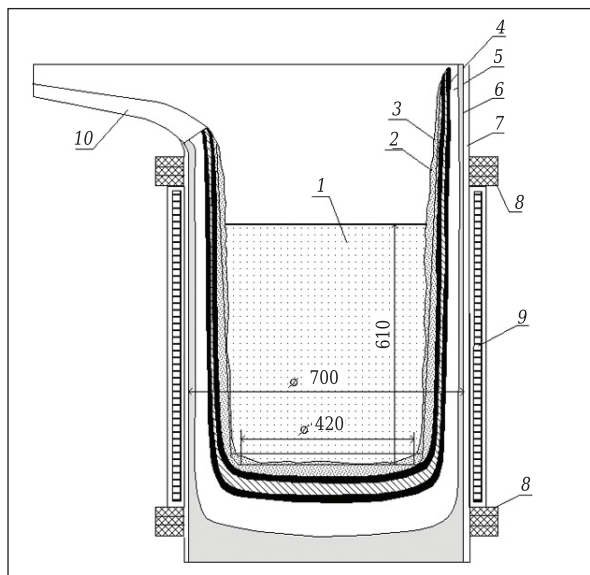


Рис. 4. Износ футеровки тигля печи ОКБ-281 вместимостью 1 т, выполненной из карельского кварцита месторождения Метчангъярви, после 306 плавов чугуна: 1 — расплавленный металл; 2 — исходная футеровка; 3 — шлак; 4 — рабочая (тридимитовая) зона; 5 — переходная зона; 6 — наименее измененная зона; 7 — асбестовая изоляция; 8 — асбоцементные кольца; 9 — индуктор; 10 — сливной носок печи, футерованный шамотной массой с шунгитовой добавкой

5. Отличие предлагаемой схемы процесса износа кислой футеровки от других существующих схем (взаимодействие SiO_2 футеровки с углеродом) заключается в учете ослабления прочности футеровки за счет перехода тридимитового сростка в кристобалит в зоне контакта футеровки с жидким металлом. Именно этот процесс, по нашему мнению, является решающим в механизме износа. Доказательством служит факт весьма быстрого износа футеровки

при плавке малоуглеродистой стали, тогда как при плавке серого чугуна футеровка изнашивается по количеству плавок на целый порядок меньше. Иными словами, углерод не выступает активным реагентом, содействующим износу тигля.

Работа выполнена в рамках темы № 210 при финансовой поддержке программы НИР ПФНИ ГАН на период 2013–2020 гг.

Библиографический список

1. **Шумихин, В. С.** Синтетический чугун / В. С. Шумихин, П. П. Лузан, М. В. Жельнис. — Киев : Наукова думка, 1971. — 156 с.
2. Плавка синтетического чугуна в индукционных печах и ее технология на каунасском литейном заводе «Центролит» ; под ред. Н. Г. Гиршовича. — Вильнюс : Минтис, 1974. — 296 с.
3. **Фарбман, С. А.** Индукционные печи для плавки металлов и сплавов / С. А. Фарбман, И. Ф. Колобнев. — М. : Металлургия, 1968. — 494 с.

4. **Кононов, М. Е.** Огнеупоры из минерального сырья Карело-Кольского региона / М. Е. Кононов ; под ред. В. А. Маслобоева. — Апатиты [б. и.], 1994. — 175 с.

5. **Завёрткин, А. С.** Разработка огнеупорной футеровки для теплоаккумуляторов и промышленных печей / А. С. Завёрткин, В. И. Тяганова // Геология и полезные ископаемые Карелии. Вып. 13. — Петрозаводск : Карельский научный центр РАН, 2010. — С. 161–166. ■

Получено 23.05.18

© А. С. Завёрткин, 2019 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)





Д. Т. Н. И. Д. Кашцев¹, К. Т. Н. К. Г. Земляной¹ (✉),
Д. Г.-М. Н. В. А. Перепелицын², Р. В. Дзержинский³

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

² ОАО «Динур», г. Первоуральск Свердловской обл., Россия

³ ЗАО «Электрокерамика», дер. Трошково
Раменского района Московской обл., Россия

УДК 666.76.017:536.496

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕГРАДАЦИИ ОГНЕУПОРОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЦИКЛИЧЕСКИХ ТЕРМИЧЕСКИХ НАГРУЗОК

Приведены результаты термоциклических испытаний ряда изделий высшей огнеупорности. Показано, что наиболее устойчивыми к циклическим переменным термическим нагрузкам являются периклазовые изделия из плавящихся порошков с покрытием из ZrO_2 . Структура корундовых изделий в процессе термоциклических испытаний существенно деградирует за счет перекристаллизации и образования новых фаз. Для организации футеровки и теплообменных насадок испытательных стендов, эксплуатирующихся в условиях переменных термических нагрузок в импульсных поршневых установках, рекомендуются изделия из плавящихся периклазовых порошков, модифицированных ZrO_2 .

Ключевые слова: деградация огнеупоров, термостойкость, термоциклические испытания, покрытия из ZrO_2 .

В предыдущей статье* приведены сравнительные испытания ряда изделий высшей огнеупорности (корундовые марки КСП-96 и КС-95 производства Богдановичского ОАО «Огнеупоры»; марки КГ-98 производства ОАО «Поликор»; периклазовые марки ППЛУ-98 и ППЛУ-98 с покрытием из ZrO_2 производства ПАО «Магнезит»; циркониевые бетонные марки ЦГБ производства ФГБУН «Объединенный институт

высоких температур» РАН) на термостойкость, определены их физико-химические и теплофизические свойства (табл. 1). Показано, что для эксплуатации в условиях высоких температур и резкопеременных термических нагрузок могут использоваться как изделия на основе диоксида циркония, так и изделия на основе плавящего периклаза. Показано также, что форма изделий влияет на их термостойкость.

Для оценки / сравнения возможного срока эксплуатации исследуемых огнеупоров в условиях переменных термических нагрузок проведены усталостные испытания в условиях работы высокотемпературных туннельных пе-

* **Кашцев, И. Д.** Исследование термостойкости огнеупоров для высокотемпературных установок / И. Д. Кашцев, К. Г. Земляной, Р. В. Дзержинский, А. В. Федотов // Новые огнеупоры. — 2016. — № 7. — С. 43–47.

Таблица 1. Характеристика исследуемых изделий

Изделие	Содержание, мас. %				Открытая пористость $P_{отк}$, %	Кажущаяся плотность $\rho_{каж}$, г/см ³	Предел прочности при сжатии $\sigma_{сж}$, МПа
	Al_2O_3	MgO	Fe_2O_3	ZrO_2			
КГ-98	98,0	—	0,25	—	20	3,00	50
КСП-96	97,1	—	0,44	—	24	2,94	42
КС-95	95,6	—	0,46	—	21	3,01	44
ППЛУ-98	—	98,0	0,80	—	17	2,60	50
ППЛУ-98 с покрытием из ZrO_2	—	98,0	0,80	—	17	2,60	50
ЦГБ	2,6	2,5*	—	94,4	13	4,16	38

* Указано содержание BaO, мас. %.



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

чей. Образцы в виде кубов с ребром 50 мм испытывали по режиму работы печи при максимальной температуре 1650–1700 °С. Один цикл испытаний соответствовал одному проталкиванию вагонетки через печь. Через каждые 5 циклов отбирали по 5 образцов для определения физико-химических свойств и анализа микро-

структуры. Результаты определения физико-керамических свойств изделий приведены в табл. 2 и показаны на рис. 1, из которых видно, что $\sigma_{сж}$ корундовых и циркониевых изделий в процессе испытаний уменьшается в 3–5 раз. При этом $P_{отк}$ изделий после первых 5 и 10 циклов существенно увеличивается (на 3–5 %), а потом начинает уменьшаться. У периклазовых изделий характер поведения свойств в процессе усталостных испытаний резко различается. $P_{отк}$ изделий снижается, но несущественно — от 17 до 15–16 %, $\sigma_{сж}$ изделий ППЛУ-98 без покрытия уменьшается от 50 до 34 МПа, в то время как у изделий марки ППЛУ-98 с покрытием из ZrO_2 возрастает до 60 МПа (см. рис. 1, з).

Для объяснения причин такого поведения и формирования прогноза о возможности использования исследуемых изделий в импульсных поршневых установках изучена микроструктура изделий после термоциклических испытаний. Исследования проводили с использованием оптических микроскопов МИМ-8 и Полар-213 в отраженном свете. Результаты исследований приведены в табл. 3, 4 и показаны на рис. 2.

КОРУНДОВЫЕ ИЗДЕЛИЯ

Микроструктура корундовых изделий до и после термоциклических испытаний показана на рис. 2, минеральный состав приведен в табл. 3. Исходные образцы (см. рис. 2, а) состоят из корунда (>90 мас. %) и небольшого количества примесей, представленных в основном β -глиноземом $R_2O \cdot 11Al_2O_3$ и стеклофазой алюмосиликатного состава $R_2O \cdot RO \cdot Al_2O_3 \cdot nSiO_2$ [$R_2O - (Na_2O + K_2O)$; $RO - (CaO + MgO)$; $n > 2$]. После 5 термоциклов в структуре образцов происходят изменения, которые обуславливают появление новых минералов: алюминатов натрия (предположительно, $Na\beta$ -глиноземов состава $NaAl_{11}O_{17}$ или

Таблица 2. Свойства изделий после усталостных испытаний

Изделие	Водопоглощение W , %	$P_{отк}$, %	$\rho_{каж}$, г/см ³	$\sigma_{сж}$, МПа
После 5 термоциклов				
КГ-98	5,8	22	3,00	20
КСП-96	6,5	24	2,82	10
КС-95	5,8	22	2,82	17
ППЛУ-98	4,7	18	2,93	50
ППЛУ-98 с покрытием из ZrO_2	4,4	16	2,95	60
ЦГБ	3,6	15	4,15	34
После 10 термоциклов				
КГ-98	11,1	27	2,31	9,5
КСП-96	8,5	26	2,38	11
КС-95	7,3	24	2,82	9
ППЛУ-98	5,4	17	2,98	40
ППЛУ-98 с покрытием из ZrO_2	4,8	15	3,01	60
ЦГБ	5,1	21	4,10	22
После 15 термоциклов				
КГ-98	9,0	24	2,68	5
КСП-96	9,0	24	2,64	6
КС-95	8,8	23	2,70	6
ППЛУ-98	5,9	16	2,97	34
ППЛУ-98 с покрытием из ZrO_2	5,8	17	2,95	50
ЦГБ	6,2	26	4,08	12

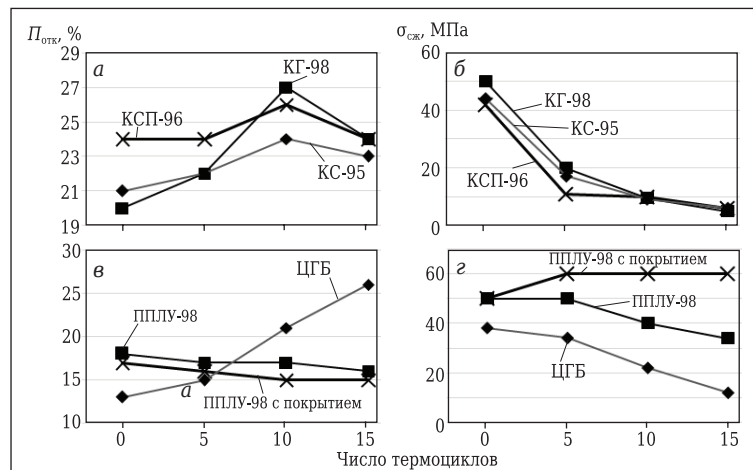


Рис. 1. Зависимости $P_{отк}$ (а, в) и $\sigma_{сж}$ (б, з) корундовых (а, б), периклазовых и циркониевых (в, з) образцов от числа термоциклов испытаний

$Na\beta$ -глиноземов состава $NaAl_5O_8$) и шпинели $MgAl_2O_4$. Синтез этих соединений происходит на поверхности зерен корунда и по трещинам в зернах крупного заполнителя в виде тонких реакционных слоев толщиной 5–20 мкм (см. рис. 2, б). Из рис. 2 видно, что после испытаний

Таблица 3. Минеральный состав корундовых изделий после усталостных испытаний*

Фаза	Содержание фазы, мас. %, в изделиях											
	КСП-96				КС-95				КГ-98			
	0	5	10	15	0	5	10	15	0	5	10	15
$\alpha-Al_2O_3$	91–93	65–70	55–60	45–50	90–92	65–70	60–65	55–60	94–96	65–70	40–45	30–35
$\beta-Al_2O_3$	5–6	6–8	8–10	10–12	5–6	5–6	6–8	6–8	3–4	6–8	10–15	35–40
$MgAl_2O_4$	–	20–25	30–35	35–40	–	20–25	25–30	30–65	–	8–10	10–15	15–20
Стекло	2–3	2–3	3–4	3–4	3–4	4–5	4–6	5–7	1–2	15–20	30–35	12–15

* До (0) и после 5, 10 и 15 термоциклов.

Таблица 4. Физические свойства корундовых изделий после усталостных испытаний

Число термоциклов	W, %	П _{отк} , %	ρ _{каж} , г/см ³	σ _{сж} , МПа
КГ-98				
0	6,7	20	3,00	50,0
5	5,8	22	3,00	20,0
10	11,1	27	2,31	9,5
15	9,0	24	2,68	5,0
КСП-96				
0	8,2	24	2,94	42
5	6,5	24	2,82	10
10	8,5	26	2,38	11
15	9,0	24	2,64	6
КС-95				
0	7,0	21	3,01	44
5	5,8	22	2,82	17
10	7,3	24	2,82	9
15	8,8	23	2,70	6

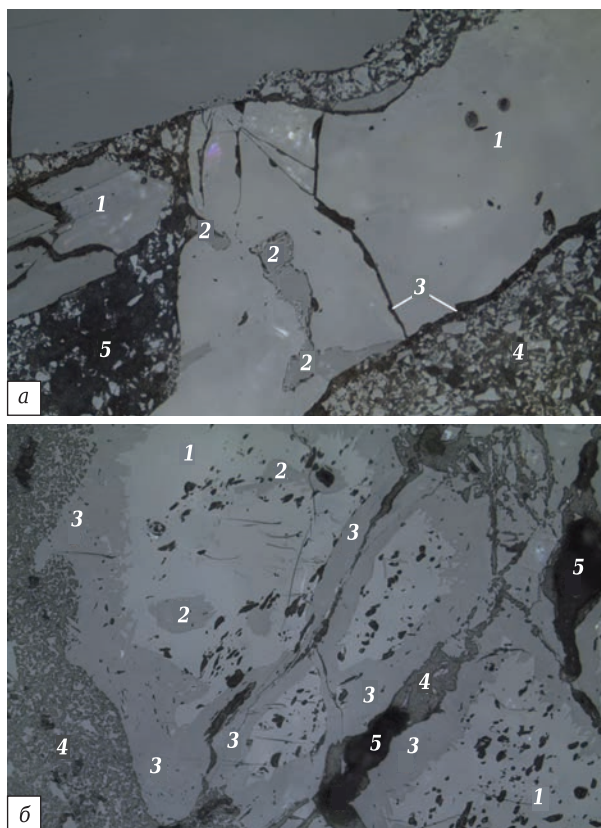
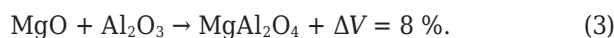
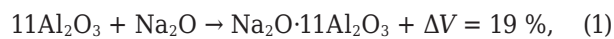


Рис. 2. Изделия марки КСП-96 до (а) и после 15 термоциклов (б) испытаний: 1 — корунд (α - Al_2O_3); 2 — первичный β - Al_2O_3 ; 3 — вторичный β - Al_2O_3 ; 4 — стеклофаза; 5 — поры. $\times 180$

структура корундовых изделий менее плотная как за счет увеличения количества и размера межзеренных пор и пор в матрице изделия, так и за счет перерождения кристаллической фазы, сопровождающегося увеличением внутризеренной пористости. Тонкомолотый корунд (матрица изделий) фракции мельче 50 мкм в значительной степени превратился в новые фазы. Наблюдается увеличение пористости зерен корунда,

по-видимому, вследствие их диффузионного растворения. Таким образом, в процессе термоциклических испытаний в корундовых изделиях происходят физические процессы перекристаллизации и химические реакции взаимодействия кристаллических фаз (α - Al_2O_3 и β - Al_2O_3) с компонентами связующей части шихты и парогазовой атмосферы печи (учитывая специфику печи — Na_2O , MgO и др.):



Все три реакции идут со значительным увеличением объема, что, по теоретическим расчетам, должно вызывать снижение $P_{\text{отк}}$ и увеличение $\rho_{\text{каж}}$ изделий в процессе испытаний. Однако $P_{\text{отк}}$ всех образцов или находится на исходном уровне, или даже увеличивается (например, у образцов КГ-98), а $\rho_{\text{каж}}$ всех образцов уменьшается (см. табл. 4).

С увеличением числа термоциклов от 5 до 15 при практически одинаковых значениях открытой пористости $\rho_{\text{каж}}$ образцов резко различается, а $\sigma_{\text{сж}}$ уменьшается в 8–10 раз, что обусловлено фазоструктурными превращениями по реакциям (1)–(3) и процессами перекристаллизации (увеличением количества стеклофазы, ростом кристаллов, коалесценцией пор). При этом в крупных зернах заполнителя — электрокорунда ($>0,8$ мм) при механических воздействиях в процессе его получения (дробления) и в процессе прессования изделий появляется сетка микротрещин, в которые в ходе испытаний (как и при эксплуатации изделий) проникают жидкие и парообразные реагенты из стеклофазы изделий и печной атмосферы. На поверхности микротрещин развиваются реакции между оксидом алюминия и активными реагентами, протекающие с увеличением объема новообразующихся фаз и, соответственно, с резким уменьшением прочности зерен заполнителя. В матрице (фракции $<0,5$ мм) уже после 10 термоциклов перерождается весь тонкомолотый корунд (см. рис. 2, б).

Учитывая, что истинная плотность шпинели $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 3,58, α - Al_2O_3 3,99, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ 3,24 и $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ 3,33 г/см³, в процессе испытаний (службы корундовых огнеупоров) вполне закономерно снижается их кажущаяся и истинная плотность (см. табл. 2) и, соответственно, прочность. Истинная плотность корундовых изделий до и после усталостных испытаний приведена ниже:

Число термоциклов.....	0	5	10	15
Истинная плотность, г/см ^{3*} , изделий:				
КГ-98.....	3,75	3,85	3,16	3,52
КСП-96.....	3,87	3,71	3,22	3,47
КС-95.....	3,90	3,62	3,71	3,50

* Рассчитана по формуле $\rho_{\text{ист}} = (100 \cdot \rho_{\text{каж}}) / (100 - P_{\text{отк}})$.

ПЕРИКЛАЗОВЫЕ ИЗДЕЛИЯ

Микроструктура периклазовых изделий до и после усталостных испытаний показана на рис. 3 и 4, их показатели структуры приведены ниже:

Число термоциклов.....	0	5	10	15
Преобладающий размер, мкм:				
кристаллов периклаза	40–60	50–80	60–90	100–130
закрытых пор.....	30–50	60–90	70–100	90–150

Из рис. 3, 4 видно, что:

– в ходе усталостных термоциклических испытаний структура периклазовых изделий

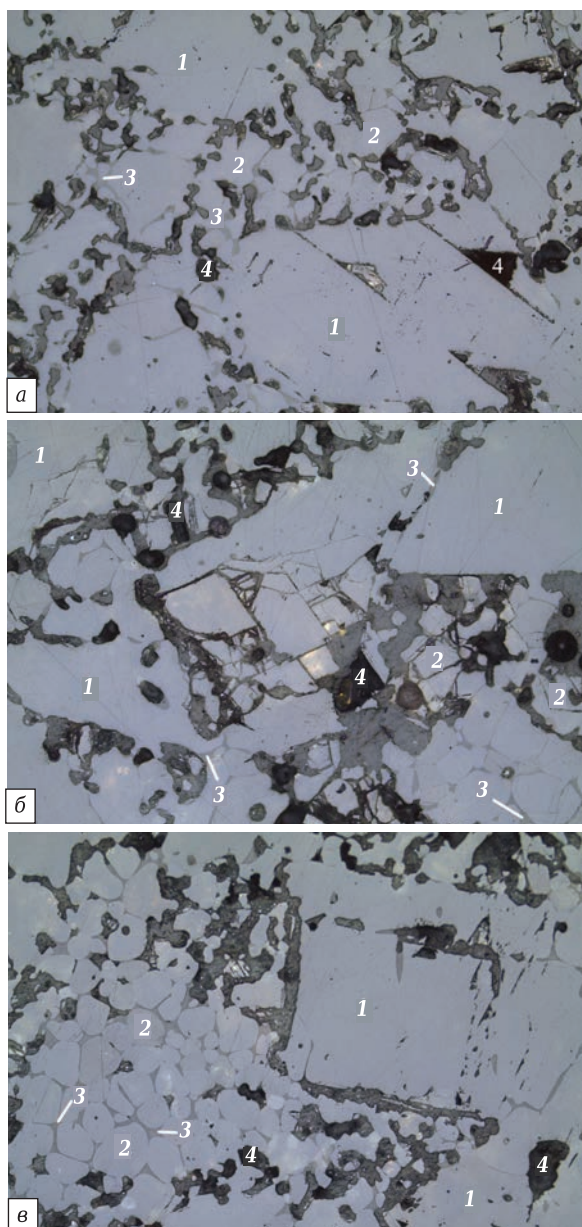


Рис. 3. Микроструктура изделия ППЛУ-98 до (а) и после 5 (б) и 10 (в) термоциклов испытаний: 1 — крупные зерна плавного периклаза (заполнитель); 2 — тонкие зерна периклаза в матрице; 3 — силикаты; 4 — поры. $\times 180$

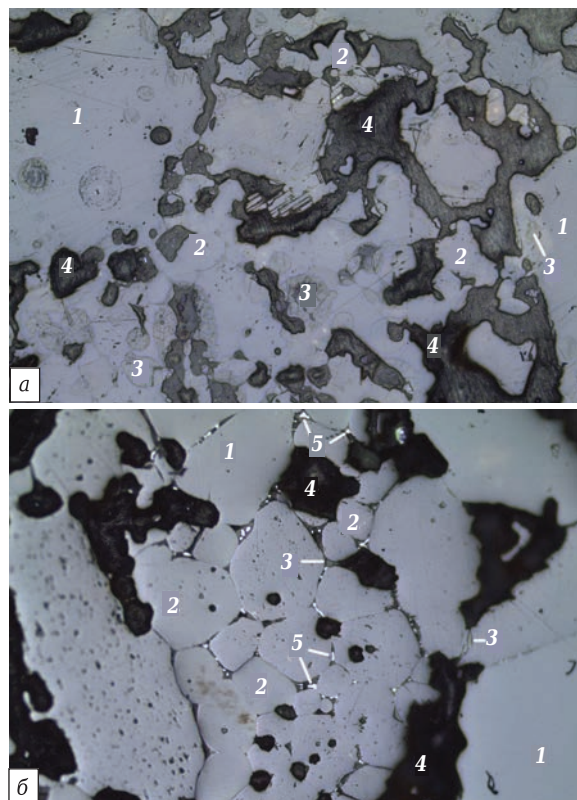


Рис. 4. Микроструктура изделия ППЛУ-98 с покрытием из ZrO_2 до (а) и после 10 (б) термоциклов испытаний: 1 — крупные зерна плавного периклаза (заполнитель); 2 — тонкие зерна периклаза в матрице; 3 — силикаты; 4 — поры; 5 — кубический ZrO_2 (белый блестящий). $\times 180$

изменяется в очень незначительной степени, в основном за счет процессов собирательной рекристаллизации мелких кристаллов периклаза и коалесценции пор в матрице;

– в процессе перекристаллизации силикатные фазы концентрируются по границам зерен периклаза и в порах;

– диоксид циркония (см. рис. 4) из покрытия мигрирует в объем изделия с образованием самостоятельной фазы в межзеренном пространстве и, по-видимому, твердых растворов с силикатами и, возможно, периклаза. Количество самостоятельной фазы кубического ZrO_2 в изделии после 10 термоциклов оценивается 0,3–0,5 мас. %. Растворением ZrO_2 в структуре периклаза, по-видимому, и объясняется улучшение физико-химических и теплотехнических свойств периклазовых изделий с покрытием из ZrO_2 .

ЦИРКОНИЕВЫЕ ИЗДЕЛИЯ

Микроструктура циркониевых изделий после усталостных испытаний (рис. 5) заметно изменяется. Если исходная структура (см. рис. 5, а) представлена крупными и мелкими кристаллами бадделеита и матрицей из гидратированного моноалюмината бария $BaO \cdot Al_2O_3 \cdot nH_2O$ в количе-

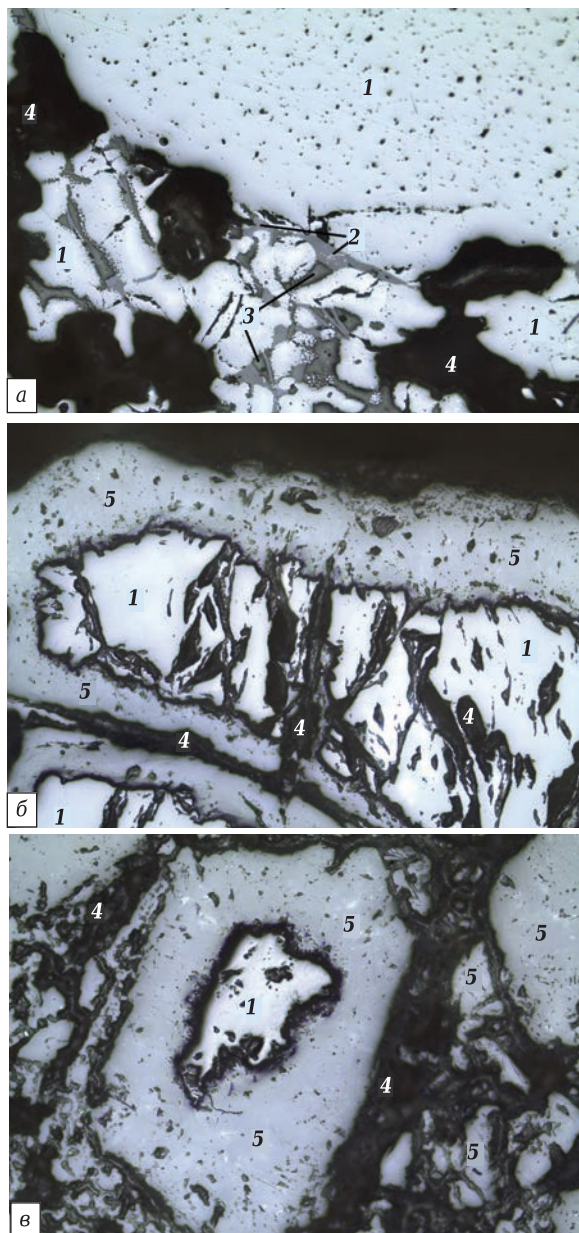


Рис. 5. Микроструктура изделия ЦГБ до (а) и после 5 (б) и 15 (в) термоциклов испытаний: 1 — крупные зерна плавленного бадделеита; 2 — $\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$; 3 — $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; 4 — поры; 5 — $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{ZrO}_2$. $\times 180$

стве 10–12 %, то в процессе испытаний (эксплуатации) происходят дегидратация цементных фаз (гидроалюминатов бария) до появления

безводных алюминатов типа $\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ и реакционное перерождение бадделеита с поверхности как тонких, так и крупных зерен по возможным реакциям: $\text{BaO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{R}_2\text{O} + \text{ZrO}_2 \rightarrow (\text{R}_2\text{O})_m \cdot (\text{ZrO}_2)_n \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{BaO} \cdot \text{ZrO}_2$. В результате такого перерождения после 10 термоциклов в системе остается не более 20 % исходного бадделеита.

После 15 термоциклов (см. рис. 5, в) в системе остается не более 5 % бадделеита. Заполнитель перерождается в щелочные (или щелочноземельные) цирконаты $\text{R}_2\text{O}(\text{RO}) \cdot \text{ZrO}_2$, а матрица — в твердые растворы типа $(\text{R}_2\text{O})_m \cdot (\text{BaO})_n \cdot \text{ZrO}_2$. В результате процессов перерождения структура изделий существенно разрыхляется, что и обуславливает повышение $P_{\text{отк}}$ изделий от 13 до 26 % и снижение $\sigma_{\text{сж}}$ от 38 до 12 МПа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных термоциклических испытаний установлено следующее.

1. Наиболее устойчивыми к циклическим переменным термическим нагрузкам являются периклазовые изделия из плавленных порошков с покрытием из ZrO_2 . Такие изделия практически не разупрочняются и не разрыхляются даже после 15 термоциклов.

2. В процессе термоциклических испытаний структура корундовых изделий существенно деградирует за счет процессов перекристаллизации и образования новых фаз, а структура циркониевых бетонных изделий — за счет процессов реакционного перерождения бадделеита.

3. Для организации футеровки и теплообменных насадок испытательных стендов, эксплуатирующихся в условиях переменных термических нагрузок в импульсных поршневых установках, рекомендуются изделия из плавленных периклазовых порошков, модифицированных ZrO_2 . ■

Получено 13.09.18

© И. Д. Кашеев, К. Г. Земляной,

В. А. Перепелицын, Р. В. Держинский, 2019 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.
Стокгольм, Швеция

FEMS
FEDERATION OF EUROPEAN
MATERIALS SOCIETIES

30
1987–2017
www.fems.org

Д. т. н. **Т. М. Худякова**, к. т. н. **А. С. Колесников** (✉), д. т. н. **Б. Е. Жакипбаев**,
к. т. н. **Г. С. Кенжибаева**, к. т. н. **А. Н. Кутжанова**, к. т. н. **Г. М. Изтлеуов**,
Н. Н. Жаникулов, **О. Г. Колесникова**, **Е. Мынбаева**

Южно-Казахстанский государственный университет
имени М. О. Ауэзова, г. Шымкент, Республика Казахстан

УДК 666.9.031.004.42

ОПТИМИЗАЦИЯ СЫРЬЕВЫХ СМЕСЕЙ С ИССЛЕДОВАНИЕМ ПОЛУЧЕНИЯ СМЕШАННЫХ ЦЕМЕНТОВ И ИХ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК

Приведены результаты исследований оптимизации трехкомпонентной сырьевой смеси для получения смешанного цемента. Оптимизацию проводили с применением программного комплекса ROCS, разработанного учеными из БГТУ им. В. Г. Шухова и предназначенного для расчета и оптимизации многокомпонентных сырьевых смесей цементного производства. В результате получены оптимальные составы сырьевых смесей. Полученный цемент при смешении 57 % рядового, 40 % низкоосновного клинкера и 3 % гипса обладает повышенной прочностью на 7,4 и 27,7 % по отношению к рядовому и низкоосновному цементу соответственно.

Ключевые слова: оптимизация сырьевых смесей, цементный клинкер, смешанный цемент, белит, расход топлива ($G_{\text{топл}}$), тепловой эффект клинкерообразования ($TЭК$).

Начальной и определяющей стадией производства таких важнейших строительных материалов, как цемент, бетон, стекло, керамика, является приготовление смесей с заданными свойствами из разнородных по физико-химическим характеристикам исходных компонентов [1–6]. Изучив химический состав минерального и техногенного сырья, в частности известняка Казыкуртского месторождения, лёсса Текесуйского месторождения и техногенных отходов сернокислотной промышленности — пиритных огарков (табл. 1), авторы настоящей статьи для подбора оптимального состава сырьевой смеси цементного клинкера проводили оптимизацию трехкомпонентной сырьевой смеси с применением программного комплекса ROCS [7].

Программа ROCS предназначена для расчета и оптимизации многокомпонентных сырьевых смесей при получении обычных и специ-

альных цементов с учетом введения в сырьевую смесь или в печь техногенных и нетрадиционных материалов. Программа ROCS по сравнению со всеми существующими отечественными и зарубежными программами и методами обладает рядом новых возможностей и позволяет:

- рассчитывать смеси с любым числом компонентов;
- учитывать введение в сырьевую смесь или непосредственно в печь неограниченного числа добавок (компонентов с заданным расходом);
- рассчитывать составы специальных цементов по различным методикам (например, применяемым в Великобритании или США);
- оптимизировать состав сырьевой смеси и клинкера по различным характеристикам, в том числе по энергоемкости получаемых смесей;
- выдавать рекомендации по составлению смесей на основе сырьевой базы конкретного предприятия;

Таблица 1. Химический состав сырьевых компонентов для получения цементного клинкера заданного минерального состава, %

Компонент	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	SO ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	$\Delta m_{\text{прк}}$	Прочее
Известняк	1,29	0,15	0,44	54,88	0,61	0,16	0,07	–	42,36	0,04
Лёсс	51,40	11,28	4,48	13,20	2,35	0,96	1,01	1,78	13,54	–
Пиритные огарки	8,20	3,45	82,53	1,25	–	–	–	–	3,61	0,96

✉
А. С. Колесников
E-mail: kas164@yandex.ru

– проводить графический анализ характеристик смесей и клинкера, в том числе в зависимости от расхода добавок;

– расширять и настраивать программу для учета сырьевой базы предприятия, выпускаемой продукции, расчета новых видов клинкеров и применения новых методик расчета.

В основе программы лежит фундаментальная научная работа — методы расчета и оптимизации многокомпонентных силикатосодержащих систем и сырьевых смесей [7]. Кроме расчета, когда задаются характеристики с числом на единицу меньше числа сырьевых компонентов, а рассчитанные сырьевая смесь и клинкер в точности соответствуют заданным требованиям, в программе имеется возможность оптимизировать сырьевую смесь. При оптимизации требования к клинкеру или сырьевой смеси задаются следующими способами:

- точное значение, приблизительное значение (программа подбирает состав смеси так,

чтобы значение характеристики было как можно ближе к заданной);

- ограничение (диапазон изменения, за пределы которого значение выйти не может); минимальное или максимальное значение.

Эти способы могут быть заданы в любой комбинации, например для оптимизации трехкомпонентной смеси возможны следующие варианты, которые показаны на интерфейсе программного комплекса (рис. 1).

При помощи программного комплекса ROCS для оптимизации сырьевой смеси и минерального состава клинкера авторами настоящей статьи был проведен ряд расчетов с различным коэф-

фициентом насыщения (КН) при постоянном силикатном модуле n , который был принят во всех расчетах равным 2,8. Из всех проведенных расчетов были выбраны три расчета при КН = 0,92 (табл. 2, 3), КН = 0,80 (табл. 4, 5) и КН = 0,70 (табл. 6, 7). Оптимизация осуществлялась по следующим параметрам: по минеральному составу клинкера (в частности, по содержанию белита C_2S); по $G_{топл}$ и ТЭК. Минеральный состав клинкера при КН = 0,92, мас. %: C_3S (алит) 64,01, C_2S (белит) 15,30, C_3A 7,17, C_4AF 9,69, $CaSO_4$ 0,96, MgO 1,62. Минеральный состав клинкера при КН = 80, мас. %: C_3S 36,42, C_2S 41,30, C_3A 7,84, C_4AF 10,42, $CaSO_4$ 1,00, MgO 1,67.

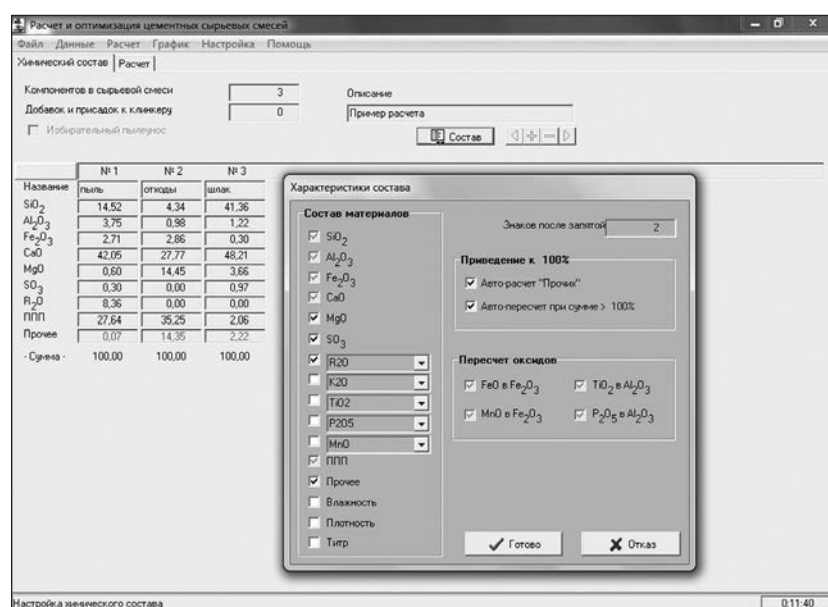


Рис. 1. Интерфейс программы ROCS при оптимизации трехкомпонентной смеси

Таблица 2. Результаты расчета покомпонентного химического состава сырьевой смеси и клинкера при КН = 0,92*, %

Компонент	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	SO ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	$\Delta t_{прк}$	Прочее
<i>Сырьевая смесь</i>										
Известняк	0,941	0,109	0,321	40,047	0,445	0,117	0,051	–	30,911	0,029
Пиритные огарки	0,058	0,024	0,585	0,009	–	–	–	–	0,026	0,007
Лёсс	13,528	2,969	1,179	3,474	0,618	0,253	0,266	0,468	3,564	–
Сырьевая смесь	14,53	3,10	2,09	43,53	1,06	0,37	0,32	0,47	34,50	0,04
<i>Клинкер</i>										
Известняк	1,437	0,167	0,490	61,141	0,680	0,178	0,078	–	0,045	1,437
Пиритные огарки	0,089	0,037	0,894	0,014	–	–	–	–	0,010	0,089
Лёсс	20,653	4,532	1,800	5,304	0,944	0,386	0,406	0,715	–	20,653
Клинкер	22,18	4,74	3,18	66,46	1,62	0,56	0,48	0,72	0,05	22,18

* p (глиноземный модуль) = 1,488, ТЭК (тепловой эффект клинкерообразования) = 394 ккал/кг, $G_{топл}$ (расход топлива на обжиг) = 203,9 кг усл.топлива / т клинкера.

Таблица 3. Составы сырьевой смеси и клинкера при КН = 0,92

Компонент	Содержание компонента				
	в сырьевой смеси (1 % уноса)*		в сырьевой смеси		в клинкере, %
	кг/кг клинкера	%	кг/кг клинкера	%	
Известняк	1,1253	72,97	1,1141	72,97	64,22
Пиритные огарки	0,0109	0,71	0,0108	0,71	1,04
Лёсс	0,4059	26,32	0,4018	26,32	34,74
Сумма	1,5421	100,00	1,5267	100,00	100,00

* Параметр уноса сырьевой смеси при обжиге с отходящими газами системой улавливания.

Таблица 4. Результаты расчета покомпонентного химического состава сырьевой смеси и клинкера при КН = 0,80*, %

Компонент	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	SO ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	$\Delta t_{\text{прк}}$	Прочее
<i>Сырьевая смесь</i>										
Известняк	0,905	0,105	0,309	38,490	0,428	0,112	0,049	–	29,709	0,028
Пиритные огарки	0,066	0,028	0,660	0,010	–	–	–	–	0,029	0,008
Лёсс	14,940	3,279	1,302	3,837	0,683	0,279	0,294	0,517	3,936	–
Сырьевая смесь	15,91	3,41	2,27	42,34	1,11	0,39	0,34	0,52	33,67	0,04
<i>Клинкер</i>										
Известняк	1,364	0,159	0,465	58,030	0,645	0,169	0,074	–	0,042	1,364
Пиритные огарки	0,099	0,042	0,995	0,015	–	–	–	–	0,012	0,099
Лёсс	22,525	4,943	1,963	5,785	1,030	0,421	0,443	0,780	–	22,525
Клинкер	23,99	5,14	3,42	63,83	1,67	0,59	0,52	0,78	0,05	23,99

* $p = 1,502$, ТЭК = 365,4 ккал/кг, $G_{\text{топл}} = 197,7$ кг усл. топлива / т клинкера.

Таблица 5. Составы сырьевой смеси и клинкера при КН = 0,80

Компонент	Содержание компонента				
	в сырьевой смеси (1 % уноса)*		в сырьевой смеси		в клинкере, %
	кг/кг клинкера	%	кг/кг клинкера	%	
Известняк	1,0681	70,13	1,0574	70,13	60,95
Пиритные огарки	0,0122	0,80	0,0121	0,80	1,16
Лёсс	0,4427	29,07	0,4382	29,07	37,89
Сумма	1,5229	100,00	1,5077	100,00	100,00

* См. сноску к табл. 3.

Таблица 6. Результаты расчета покомпонентного химического состава сырьевой смеси и клинкера при КН = 0,70*, %

Компонент	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	SO ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	$\Delta t_{\text{прк}}$	Прочее
<i>Сырьевая смесь</i>										
Известняк	0,868	0,101	0,296	36,946	0,411	0,108	0,047	–	28,517	0,027
Пиритные огарки	0,073	0,031	0,734	0,011	–	–	–	–	0,032	0,009
Лёсс	16,340	3,586	1,424	4,196	0,747	0,305	0,321	0,566	4,304	–
Сырьевая смесь	17,28	3,72	2,45	41,15	1,16	0,41	0,37	0,57	32,85	0,04
<i>Клинкер</i>										
Известняк	1,293	0,150	0,441	55,023	0,612	0,160	0,070	–	0,040	1,293
Пиритные огарки	0,109	0,046	1,093	0,017	–	–	–	–	0,013	0,109
Лёсс	24,335	5,340	2,121	6,249	1,113	0,454	0,478	0,843	–	24,335
Клинкер	25,74	5,54	3,66	61,29	1,72	0,61	0,55	0,84	0,05	25,74

* $p = 1,515$, ТЭК = 337,8 ккал/кг, $G_{\text{топл}} = 191,7$ кг усл. топлива / т клинкера.

Таблица 7. Составы сырьевой смеси и клинкера при КН = 0,70

Компонент	Содержание компонента				
	в сырьевой смеси (1 % уноса)*		в сырьевой смеси		в клинкере, %
	кг/кг клинкера	%	кг/кг клинкера	%	
Известняк	1,0127	67,32	1,0026	67,32	57,79
Пиритные огарки	0,0134	0,89	0,0132	0,89	1,28
Лёсс	0,4782	31,79	0,4734	31,79	40,93
Сумма	1,5043	100,00	1,4893	100,00	100,00

* См. сноску к табл. 3.

Установлено, что самые оптимальные параметры состава сырьевой смеси, минерального состава клинкера и расхода условного топлива получены при КН = 0,70 и $n = 2,8$ (табл. 6). Видно, что при данных условиях минеральный состав представлен, %: C_3S 9,73, C_2S 66,44, C_3A 8,49, C_4AF 11,12, $CaSO_4$ 1,05, MgO 1,72. При этом $G_{\text{топл}}$ составил 191,7 кг усл. топлива / т клинкера. На основании полученных данных построены графики зависимости $G_{\text{топл}}$ и ТЭК от КН (рис. 2). Как видно из рис. 2, а, с понижением КН от 0,92 до 0,70 $G_{\text{топл}}$ уменьшается от 203,9 до 191,7 кг/т клинкера, что приводит к экономии энергии и ресурсосбережению. Зависимость описывается линейной функ-

цией с достаточно высоким коэффициентом аппроксимации 0,99. Снижение КН от 0,92 до 0,70 приводит к уменьшению ТЭК от 1649,6 до 1414,3 кДж соответственно, что также подтверждает процесс ресурсосбережения. Зависимость ТЭК от КН описывается линейной функцией с коэффициентом аппроксимации 0,998.

Производство цемента относится к материало- и энергоемким отраслям. Одним из важнейших направлений развития цементной промышленности является снижение энергозатрат. Уменьшение энергоемкости цементного производства может быть обеспечено при сокращении доли энергоемкого клинкера в составе портландцемента, т. е. при

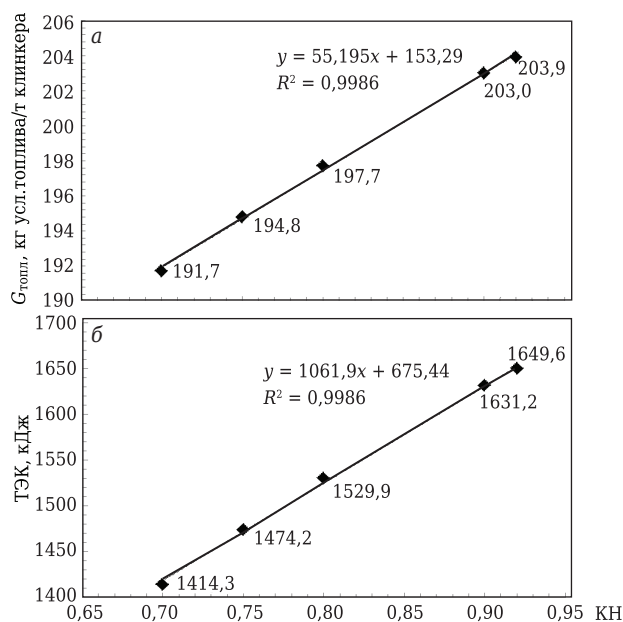


Рис. 2. Зависимости $G_{\text{топл}}$ (а) и $T_{\text{ЭК}}$ (б) от КН

выпуске многокомпонентного цемента, а также при снижении температуры клинкерообразования за счет перехода к белитовым клинкерам, применения минерализаторов, использования нетрадиционных источников сырья и отходов.

Эффективным направлением экономии энергоресурсов при производстве портландцемента является снижение КН клинкера, так как при этом уменьшается также содержание карбоната кальция в сырьевой смеси. Как известно, низкоосновный клинкер обжигается при 1350 °С, но обладает невысокой гидратационной активностью в ранние

сроки твердения. В странах СНГ и за рубежом разработано несколько способов, активизирующих процесс гидратации белита [8–11]. В основном все они предусматривают или воздействие добавок в процессе обжига, или обеспечение чрезвычайно высокой скорости охлаждения клинкера с тем, чтобы стабилизировать наиболее высокоактивные модификации белита. Это требует дополнительных затрат или даже реконструкции оборудования.

Другим направлением повышения прочности цемента из низкоосновного клинкера является получение высокопрочного смешанного цемента путем совместного измельчения высокоосновного и низкоосновного клинкера. В лабораторных условиях на кафедре «Технологии цемента, керамики и стекла» ЮКГУ им. М. О. Ауэзова из сырьевых материалов цементного завода АО «Шымкентцемент», согласно расчетным данным (см. табл. 2, 3, 6, 7), были приготовлены сырьевые смеси, из которых формовали таблетки диаметром 30 и высотой 20 мм под давлением 20 МПа, которые затем обжигали в силитовой печи при 1450 °С для получения высокоосновного клинкера с КН = 0,92 и при 1380 °С с выдержкой 30 мин для получения низкоосновного клинкера. В полученных спеках определяли содержание свободного СаО этилово-глицератным методом в соответствии с требованиями ГОСТ 5382. Содержание свободного СаО в клинкере составляло соответственно 1,2 % для рядового клинкера с КН = 0,92, 0,8 % для низкоосновного с КН = 0,7.

Микрофотографии со сколов спеков синтезированного цементного клинкера, в частности высокоосновного и низкоосновного, показаны на рис. 3. Микрофотографии получены на растро-

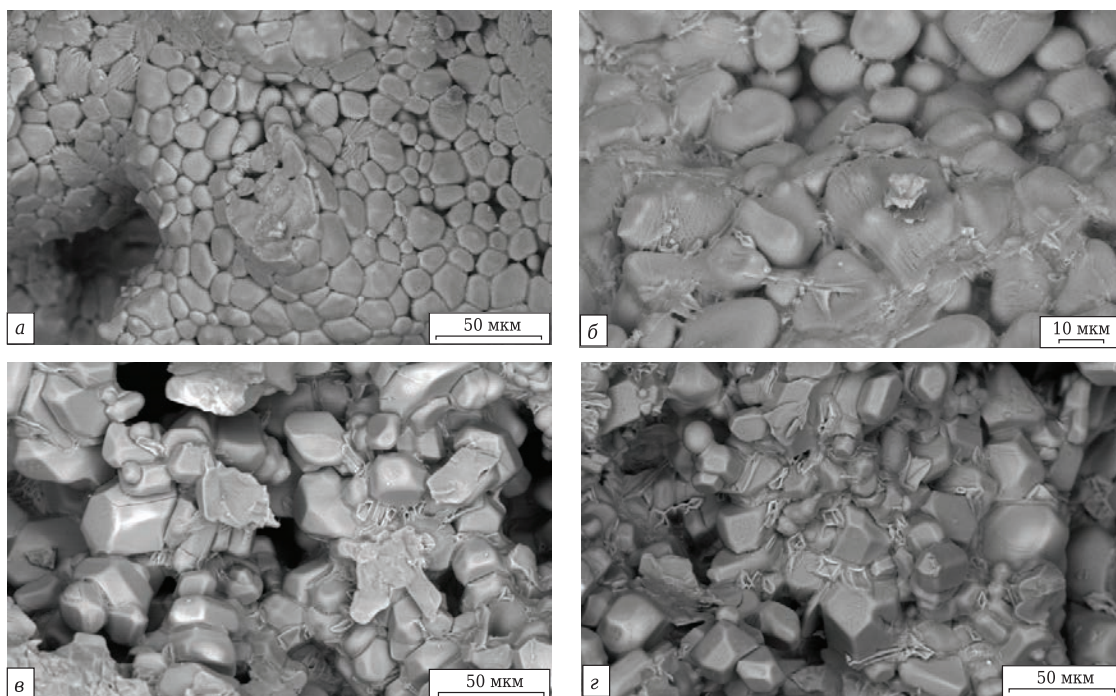


Рис. 3. РЭМ-микрофотографии, полученные со скола белитового (а, б) и алитового клинкера (в, г)

вом электронном микроскопе (РЭМ) JSM-6490 LV фирмы JEOL, для которого исследуемый образец не требует предварительной подготовки, но должен быть тщательно очищен. Размеры исследуемого образца определялись габаритами камеры микроскопа. Анализ микрофотографий позволяет сделать вывод, что кристаллизация минералов в клинкере с $КН = 0,92$ сравнительно четкая, распределение их равномерное. Наряду с участками сравнительно хорошо сформировавшихся кристаллов алита C_3S белит C_2S представлен кристаллами круглой и овальной форм; на поверхности гранул алита и белита и между ними отчетливо просматриваются алюминатная фаза (темное промежуточное вещество) и алюмоферритная (светлое промежуточное вещество). На микрофотографиях белитового клинкера с $КН = 0,70$ белит представлен мелкими зернами овальной и круглой форм, находящимися в непосредственном контакте друг с другом. Отчетливо просматривается незначительное содержание алюминатной и алюмоферритной фаз.

Смешанный цемент с удельной поверхностью частиц $3200 \text{ см}^2/\text{г}$ в лабораторных условиях был получен путем помола рядового клинкера с $КН = 0,92$ и мелкокристаллического клинкера с $КН = 0,70$ при добавлении к рядовому клинкеру при помоле 40 % низкоосновного клинкера и 3 % гипса. Затем из смешанного цемента изготавливали образцы-кубы с ребром 2 см, а также образцы из рядового и низкоосновного цемента. Затвердевшие образцы испытывали на предел прочности при сжатии в возрасте 28 сут: у образцов из рядового цемента он составил 50 МПа, из низкоосновного 39 МПа, из смешанного 54 МПа; прочность смешанного цемента превысила прочность рядового и низкоосновного на 7,4 и 27,7 % соответственно, что согласуется с результатами ряда исследователей [5, 12–15].

Библиографический список

1. **Suárez Silgado, S.** Multi-criteria decision analysis to assess the environmental and economic performance of using recycled gypsum cement and recycled aggregate to produce concrete: the case of Catalonia (Spain) / S. Suárez Silgado, L. Calderón Valdiviezo, S. Gassó Domingo, X. Roca // *Resources, Conservation and Recycling*. — 2018. — Vol. 133. — P. 120–131.
2. **Souza, M. T.** Electrolytes' influence on foamability and foam stability of cement suspensions / M. T. Souza, C. K. Maykot, A. C. Z. Araújo [et al.] // *Construction and Building Materials*. — 2017. — Vol. 157. — P. 363–371. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.09.043.
3. **Onutai, S.** Aluminium hydroxide waste based geopolymer composed of fly ash for sustainable cement materials / S. Onutai, S. Jiemsirilers, P. Thavorniti, T. Kobayashi // *Construction and Building Materials*. — 2015. — Part 1 (101). — P. 298–308. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2015.10.097.
4. **Brykov, A. S.** Hydration of Portland cement in the presence of high activity aluminum hydroxides / A. S. Brykov, A. S.

Повышение прочности цемента Л. Я. Гольдштейн [5, 16] объясняет изменением его гранулометрического состава. При совместном измельчении рядового и низкоосновного клинкера в цементе значительно увеличивается содержание фракции мельче 6 мкм. По данным З. Б. Энтина [17], именно незначительное увеличение содержания фракции мельче 5 мкм обеспечивает более высокое качество цемента.

Таким образом, на основании проведенных исследований по оптимизации сырьевой смеси, обжигу и получению цементного клинкера определенного минерального состава можно сделать следующие выводы:

- наиболее оптимальные данные по химическому составу сырьевой смеси, минеральному составу цементного клинкера, по данным $G_{\text{топл}}$ и ТЭК дает расчет с $КН = 0,70$ и $n = 2,8$;
- при $КН = 0,70$ и $n = 2,8$ возможно получение цементного клинкера следующего минерального состава, %: C_3S 9,73, C_2S 66,44, C_3A 8,49 и C_4AF 11,12;
- с понижением $КН$ от 0,92 до 0,70 уменьшается расход $G_{\text{топл}}$ от 203,9 до 191,7 кг/т клинкера, что приводит к экономии энергии и ресурсосбережению;
- зависимости $G_{\text{топл}}$ и ТЭК от $КН$ описываются линейной функцией с высокими коэффициентами аппроксимации ($> 0,9$);
- снижение $КН$ от 0,92 до 0,70 приводит к уменьшению ТЭК от 1649,6 до 1414,3 кДж соответственно, что подтверждает процесс ресурсосбережения. Вместе с тем известны и проблемы белитового клинкера — в целом пониженная гидравлическая активность белита. Решить эту проблему можно получением смешанного цемента (рядового и низкоосновного), прочность которого в возрасте 28 сут превышает прочность рядового цемента на 7,4 %.

5. **Vasil'ev, M. V. Mokeev** // *Rus. J. Appl. Chem.* — 2012. — Vol. 85, № 12. — P. 1793–1799. DOI: 10.1134/S1070427212120014.
6. **Шапвалов, Н. А.** Исследование возможности использования отходов флотации железных руд для получения смешанных цементов / Н. А. Шапвалов, Л. Х. Загороднюк, И. В. Тикунова [и др.] // *Фундаментальные исследования*. — 2013. — № 10 (часть 8). — С. 1718–1723. URL: <http://fundamental-research.ru/ru/article/view?id=32650> (дата обращения: 31.08.2018).
7. **Taimasov, B. T.** Development and testing of low-energy-intensive technology of receiving sulphate-resistant and road portlandcement / B. T. Taimasov, B. K. Sarsenbayev, T. M. Khudyakova [et al.] // *Eurasian Chemico-Technological Journal*. — 2017. — Vol. 19, № 4. — P. 347–355. DOI: 10.18321/ectj683.
8. **Трубаев, П. А.** Программа расчета и оптимизации цементных сырьевых смесей «ROCS» / П. А. Трубаев. — Белгород : БГТУ им В. Г. Шухова, 2006. — 60 с.
9. **Liu, Y.** Active belite cement clinker produced with mineral waste / Y. Liu, Y. Zheng // *Adv. Mater. Res.* — 2013. — Vol. 610–613. — P. 2378–2385.

9. **Bouzidi, M. A.** Synthesis and characterization of belite cement with high hydraulic reactivity and low environmental impact / *M. A. Bouzidi, A. Tahakourt, N. Bouzidi, D. Merabet* // *Arabian Journal for Science and Engineering*. — 2014. — Vol. 39, № 12. — P. 8659–8668. <https://doi.org/10.1007/s13369-014-1471-2>.

10. **Xiuji, Feng.** Study on the structure and characteristic of dicalcium silicate with quantum chemistry calculations / *Feng Xiuji, Min Xinmin, Tao Congxi* // *Cem. Concr. Res.* — 1994. — Vol. 24, № 7. — P. 1311–1316. DOI: 10.1016/0008-8846(94)90116-3.

11. **Худякова, Т. М.** Один из путей повышения гидравлической активности низкоосновных цементов / *Т. М. Худякова, О. Г. Колесникова, И. И. Полякова, А. С. Колесников* // *European Student Scientific Journal*. — 2017. — № 2. URL: <http://sjes.esrae.ru/ru/article/view?id=414> (дата обращения: 31.08.2018).

12. **Гольдштейн, Л. Я.** Энергосбережение и повышение качества цементов при совместном размоле клинкеров различного состава / *Л. Я. Гольдштейн* // *Цемент*. — 1999. — № 5/6. — С. 27–30.

13. **Jeyalakshmi, R.** Geopolymer: Portlandcement free binder system from industrial wastesans / *R. Jeyalakshmi, M. Dhinesh, B. S. Raj, N. P. Rajamane* // *Int. J. ChemTech Res.* — 2015. — Vol. 7, № 7. — P. 2846–2854. URL: [http://](http://sphinxesai.com/2015/ch_vol7_no7_ICEWEST/1/(2846-2854)%20V7N7.pdf)

[sphinxesai.com/2015/ch_vol7_no7_ICEWEST/1/\(2846-2854\)%20V7N7.pdf](http://sphinxesai.com/2015/ch_vol7_no7_ICEWEST/1/(2846-2854)%20V7N7.pdf) (дата обращения: 31.08.2018).

14. **Shi, C.** New cements for the 21st century: the pursuit of an alternative to Portland cement / *C. Shi, A. F. Jiménez, A. Palomo* // *Cem. Concr. Res.* — 2011. — Vol. 41, № 7. — P. 750–763. DOI: 10.1016/j.cemconres.2011.03.016.

15. **McLellan, B. C.** Costs and carbon emissions for geopolymer pastes in comparison to ordinary portland cement / *B. C. McLellan, R. P. Williams, J. Lay* [et al.] // *Journal of Cleaner Production*. — 2011. — Vol. 19, № 9/10. — P. 1080–1090. DOI: 10.1016/j.jclepro.2011.02.010.

16. **Goldstein, L. Ya.** Energy-saving technology of cement production by means of combined grinding of clinkers of variable compositions / *L. Ya. Goldstein* // 10th International Congress on the Chemistry of Cement, Gothenburg, Sweden, June 2–6, 1997 : proceedings ; ed by H. Justnes. — Gothenburg : Amarkai, 1997. — Vol. 1. — li013.

17. **Энтин, З. Б.** Многокомпонентные цементы / *З. Б. Энтин* // *Международное совещание по химии и технологии цемента*. — 2000. — Т. 1. — С. 94–109. ■

Получено 31.08.18

© Т. М. Худякова, А. С. Колесников, Б. Е. Жакипбаев, Г. С. Кенжибаева, А. Н. Кутжанова, Г. М. Изтлеуов, Н. Н. Жаникулов, О. Г. Колесникова, Е. Мынбаева, 2019 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

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

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

УДК 666.3:546.623-31

ВЗАИМОСВЯЗЬ СТРУКТУРЫ Al_2O_3 -КЕРАМИКИ С МЕХАНИЗМОМ ФОРМИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ЗАГОТОВОК ПРИ АЛМАЗНОМ ШЛИФОВАНИИ

Установлена взаимосвязь структуры Al_2O_3 -керамики с шероховатостью и морфологией шлифованной поверхности образцов. На этой основе вскрыта физическая природа формирования поверхностного слоя при алмазном шлифовании мелкозернистой и крупнозернистой керамики.

Ключевые слова: шлифование, Al_2O_3 -керамика, структура, морфология, шероховатость, поверхностный слой.

ВВЕДЕНИЕ

Вывявление физической природы процессов, протекающих в поверхностном слое керамических заготовок при алмазной обработке, традиционно является актуальным направлением прикладных исследований [1–3]. Это объясняется необходимостью создания высокопроизводительной технологии изготовления прецизионных керамических изделий для перспективных областей применения [4–6]. Результаты многочисленных публикаций по этому научному направлению доказывают, что процесс формирования их поверхностного слоя определяется состоянием подсистемы «контакт шлифовального круга с поверхностью керамической заготовки» в технологической системе [7–11]. При этом свойства и структура керамики, занимая особую позицию в этой подсистеме, определяют эффективность функционирования всей технологической системы [12, 13].

Взаимосвязь свойств керамики с точностью изготовленных изделий и качеством их поверхностного слоя в настоящее время достаточно изучена [14–18]. На этой основе созданы технологические рекомендации по выбору оптимальных характеристик алмазных кругов и назначению рациональных режимов шлифования заготовок из разных керамических материалов [19–21]. Однако влияние структуры керамики на качество изготовленных изделий исследовано не столь детально, что не позволяет учитывать эту важнейшую характеристику обрабатываемого ма-

териала при проектировании технологических процессов алмазной обработки.

Цель настоящей работы — изучение влияния структуры Al_2O_3 -керамики на механизм формирования поверхностного слоя заготовок при алмазном шлифовании для уточнения технологических рекомендаций по проектированию процесса алмазной обработки прецизионных керамических изделий.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

В исследовании использовали две партии образцов (по 6 шт. в каждой), изготовленных по технологии искрового плазменного спекания из высокочистого порошка $\alpha-Al_2O_3$ с размером частиц до 10 мкм (80 об. %, остальное — частицы размерами до 5 мкм) без использования активаторов спекания. Для получения образцов с разной структурой использовали рекомендации, указанные в статье [22]. Первоначально на трех спеченных образцах из каждой партии изучили структуру керамики на изломах, полученных методом однократного ударного воздействия. Затем три других образца из каждой партии шлифовали на плоскошлифовальном станке ОПШ-440 в многоместном приспособлении при следующем режиме: скорость круга $v_{кр} = 30$ м/с, продольная подача $S_{пр} = 10$ м/мин, поперечная подача $S_{поп} = 1$ мм/ход, глубина шлифования $t = 0,03$ мм. Использовали алмазный круг 1A1B2-01 100% AC6 160/125 и смазочно-охлаждающую жидкость. После шлифования образцы подвергали ультразвуковой мойке в установке Elmasonic S70. На последнем этапе изучали шероховатость и морфологию шлифованных поверхностей.

В исследовании использовали профилограф Hommel Tester T8000, сканирующий электронный микроскоп VEGA3 LMN и установку катод-



В. В. Кузин
E-mail: kuzena@post.ru

ного распыления Quorum Q150R ES, на которой наносили токопроводящую пленку углерода на поверхность керамики. Шероховатость Ra измеряли в продольном (вдоль продольной подачи при шлифовании) и поперечном (вдоль поперечной подачи при шлифовании) направлениях.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате исследования изломов образцов, спеченных на разных режимах, выделены две специфические структуры Al_2O_3 -керамики, различающиеся размером зерен и пористостью. Микрофотографии мелкозернистой и крупнозернистой структуры керамики показаны на рис. 1. Видно, что мелкозернистую структуру Al_2O_3 -керамики образуют зерна сглаженной формы средним размером 3 мкм (до 90 % объема). Эти зерна хаотично контактируют между собой с образованием перемычек, средняя длина которых не превышает 1 мкм (см. рис. 1, а). В этой структуре имеются также зерна вытянутой формы с заостренными гранями и размерами 5–6 мкм, число которых не превышает 10 % объема. Пористость мелкозернистой керамики 12–15 %; многочисленные поры размерами до 0,5 мкм располагаются на стыках зерен.

Крупнозернистая структура Al_2O_3 -керамики сформирована плотноупакованными многогранными зернами размерами 10–25 мкм и отдель-

ными аномально крупными зернами вытянутой формы размерами до 60 мкм (см. рис. 1, б). Структура керамики имеет упорядоченный вид — крупные зерна окружены зернами меньшего размера, причем их границы являются практически бездефектными (за исключением немногочисленных граничных пор диаметром до 0,5 мкм). Во внутреннем объеме крупных зерен имеются единичные округлые поры диаметром до 3 мкм. Пористость крупнозернистой керамики 2–3 %.

В результате измерения шероховатости шлифованных поверхностей керамических образцов выявлена обратная зависимость между параметром Ra и зернистостью исходной керамики. Наименьшее значение Ra зафиксировано на образцах с крупнозернистой структурой; значения Ra составляли 0,9 и 1,1 мкм в продольном и поперечном направлениях соответственно. Значения Ra для образцов с мелкозернистой структурой составляли 1,8 мкм в продольном и поперечном направлениях.

Микрофотографии поверхностей образцов Al_2O_3 -керамики с мелкозернистой и крупнозернистой структурой после шлифования показаны на рис. 2. Видно, что в результате контактного взаимодействия алмазного шлифовального круга с поверхностью керамики происходит снятие припуска с заготовки с образованием поверхностей, имеющих оригинальный морфологический рисунок. Каждый морфологический рисунок характеризуется специфическими особенностями, определяемыми исходной структурой Al_2O_3 -керамики. Проанализируем характерные особенности морфологии шлифованной поверхности керамики с разной структурой.

Морфология шлифованной поверхности образцов Al_2O_3 -керамики с мелкозернистой структурой практически повторяет ее исходную структуру при наличии двух отличительных признаков. Первый признак заключается в присутствии многочисленных плоских площадок 1 (см. рис. 2, а), хаотично распределенных на шлифованной поверхности образцов. Эти изолированные друг от друга плоские площадки размерами до 5 мкм образовались на наиболее выступающих вершинах зерен Al_2O_3 в результате их контакта с алмазным кругом при шлифовании. На наиболее крупных площадках заметны риски от единичных алмазных зерен, на мелких площадках эти риски отсутствуют. Второй отличительный признак заключается в увеличенном числе (до 5 раз) многогранных

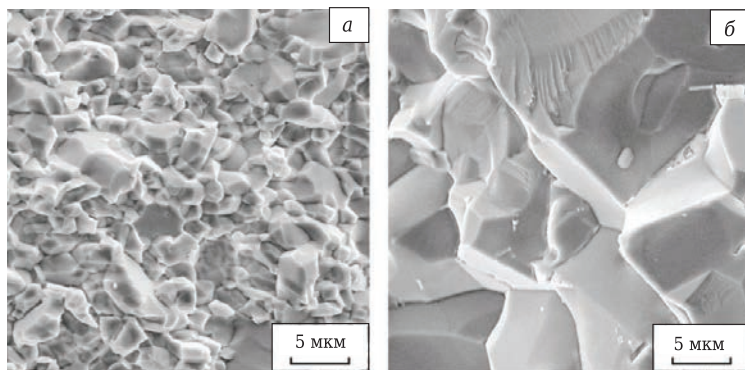


Рис. 1. Мелкозернистая (а) и крупнозернистая (б) структура Al_2O_3 -керамики

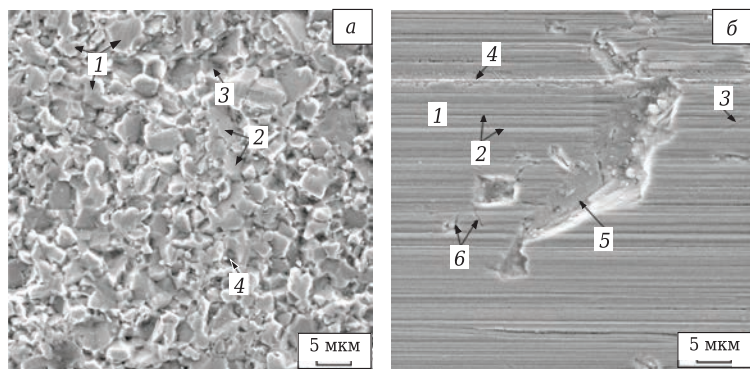


Рис. 2. Морфология шлифованной поверхности образцов Al_2O_3 -керамики с мелкозернистой (а) и крупнозернистой структурой (б)

углублений 2 между плоскими площадками. Эти углубления разных размеров образованы гранями соседних зерен Al_2O_3 , причем многие грани имеют характерные признаки сколов, произошедших при шлифовании. Кроме того, на поверхности имеются совокупности 3 углублений, связанных между собой и имеющих общую длину более 15 мкм, что свидетельствует о вырывах конгломератов мелких зерен из керамического каркаса при шлифовании. Увеличивают шероховатость шлифованной поверхности многочисленные округлые поры 4 диаметром до 1 мкм, число которых увеличилось в 2 раза по сравнению с исходной структурой из-за «вскрытия» подповерхностных пустот в керамике, образовавшихся при спекании. На основании анализа морфологии шлифованной поверхности образцов Al_2O_3 -керамики с мелкозернистой структурой можно заключить, что снятие припуска и формирование поверхностного слоя происходят в результате межкристаллитного разрушения поверхностного слоя керамики. Пластическая деформация в этом процессе играет минимальную роль.

Морфология шлифованной поверхности образцов Al_2O_3 -керамики с крупнозернистой структурой принципиально отличается от исходной структуры керамики (см. рис. 2, б). Шлифованная поверхность имеет четко выраженный направленный рисунок, связанный с направлением подачи при шлифовании. Сглаженный морфологический рисунок этой поверхности создает слой 1 пластически деформированной керамики толщиной до 0,5 мкм. Этот слой характеризуется высокой дефектностью, которую формируют многочисленные риски 2 шириной до 1,5 мкм (ориентированные по направлению продольной подачи), трещины 3, области локального разрушения 4 и углубления 5 неправильной формы. Размеры этих углублений изменяются в широком диапазоне и достигают длины 40 мкм. Природа их происхождения связана с остроугольными поверхностными порами, образованными гранями крупных поверхностных зерен. На отдельных участках шлифованной поверхности присутствуют видимые следы 6 межзеренных границ. На основании проведенного анализа морфологии шлифованной поверхности образцов Al_2O_3 -керамики с крупнозернистой структурой установлено, что в этом случае снятие припуска с заготовки идет по механизму

транскристаллитного разрушения, а формирование поверхностного слоя происходит за счет интенсивной пластической деформации в слое толщиной не более 0,5 мкм.

Выявленная физическая природа формирования поверхностного слоя при шлифовании образцов, имеющих мелкозернистую (пористость 12–15 %) и крупнозернистую (пористость 2–3 %) структуру, позволила объяснить физику обратной зависимости между параметром Ra шлифованной поверхности и зернистостью исходной Al_2O_3 -керамики. Этот эффект связан с тем, что на шероховатость шлифованной поверхности большее влияние оказывает пластическая деформация в тонком поверхностном слое керамики, чем ее зернистость.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследований, выполненных с использованием оригинальной методики, выявлена взаимосвязь структуры Al_2O_3 -керамики с шероховатостью и морфологией шлифованной поверхности образцов. Установлено, что значения Ra для крупнозернистой керамики составляли 0,9 и 1,1 мкм в продольном и поперечном направлениях соответственно, а для мелкозернистой керамики — 1,8 мкм в обоих направлениях. На основании анализа морфологии шлифованной поверхности образцов Al_2O_3 -керамики с разной структурой вскрыта физическая природа формирования их поверхностного слоя. Для мелкозернистой керамики приоритетным механизмом является межкристаллитное разрушение поверхностного слоя керамики, а пластическая деформация в этом процессе играет минимальную роль. Для крупнозернистой керамики снятие припуска с заготовки происходит по механизму транскристаллитного разрушения, а поверхностный слой формируется за счет интенсивной пластической деформации в слое толщиной до 0,5 мкм. На основе выявленных взаимосвязей внесены уточнения в технологические рекомендации по проектированию процесса алмазного шлифования прецизионных керамических изделий.

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

Библиографический список

1. **Kitajima, K.** Study on mechanism of ceramics grinding / K. Kitajima, G. O. Cai, N. Kurnagai [et al.] // *An. of the CIRP*. — 1992. — Vol. 14. — P. 367–371.
2. **Шкарупа, И. Л.** Механическая обработка керамических материалов на основе оксида алюминия, нитрида и карбида кремния / И. Л. Шкарупа, Д. А. Климов // *Стекло и керамика*. — 2004. — № 6. — С. 16–18.
3. **Tanovic, L.** Mechanisms in oxide-carbide ceramic BOK60 grinding / L. Tanovic, P. Bojanic, M. Popovic // *Int. J. Adv. Manufacturing Technol.* — 2011. — Vol. 58. — P. 9–12.
4. **Ling, Y.** High speed versus conventional grinding in high removal rate machining of alumina and alumina-titania / Y. Ling, H. Huang, K. Ramesh, T. Huang // *Int. J. Machine Tools and Manufacture*. — 2005. — Vol. 45. — P. 897–907.

5. Кузин, В. В. Технология механической обработки деталей из высокоогнеупорной керамики на основе нитрида кремния / В. В. Кузин // Новые огнеупоры. — 2006. — № 8. — С. 19–24.

Kuzin, V. V. Technology for machining high-refractory ceramic parts based on silicon nitride / V. V. Kuzin // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2006. — Vol. 47, № 4. — P. 204–208.

6. Huang, H. Experimental investigations of machining characteristics and removal mechanisms of advanced ceramics in high speed deep grinding / H. Huang, Y. C. Liu // *Machine Tools & Manufacture*. — 2003. — Vol. 43. — P. 811–823.

7. Кузин, В. В. Влияние режимов алмазного шлифования на триботехнические характеристики керамики на основе оксида алюминия / В. В. Кузин, С. Ю. Фёдоров, А. Е. Селезнев // Трение и износ. — 2016. — Т. 37, № 4. — С. 475–481.

Kuzin, V. V. Effect of conditions of diamond grinding on tribological behavior of alumina-based ceramics / V. V. Kuzin, S. Yu. Fedorov, A. E. Seleznev // *Journal of Friction and Wear*. — 2016. — Vol. 37, № 4. — P. 371–376.

8. Jianyi, C. Grinding characteristics in high speed grinding of engineering ceramics with brazed diamond wheels / C. Jianyi, S. Jianyun, H. Hui, X. Xipeng // *J. Mater. Process. Technol.* — 2010. — Vol. 210. — P. 899–906.

9. 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.

Kuzin, V. V. Increasing the operational stability of nitride-ceramic cutters by optimizing their grinding conditions / V. V. Kuzin // *Russian Engineering Research*. — 2003. — Vol. 23, № 12. — P. 32–36.

10. Matsuo, T. High-precision surface grinding of ceramics with superfine grain diamond cup wheels / T. Matsuo, M. Touge, H. Yamada // *CIRP Annals — Manufacturing Technology*. — 1997. — Vol. 46. — P. 249–252.

11. Kuzin, V. A model of forming the surface layer of ceramic parts based on silicon nitride in the grinding process / V. Kuzin // *Key Eng. Mater. Precision Machining*. — 2012. — Vol. 496. — P. 127–131.

12. Xie, Zong-Han. Role of microstructure in the grinding and polishing of α -sialon ceramics / Zong-Han Xie, Robert J. Moon, Mark Hoffman [et al.] // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2003. — Vol. 23. — P. 2351–2360.

13. Liu, Wei. Effects of grinding parameters on surface quality in silicon nitride grinding / Wei Liu, Zhaohui Deng, Yuanyuan Shang [et al.] // *Ceram. Int.* — 2017. — Vol. 43, Part B. — P. 1571–1577.

14. Кузин, В. В. Взаимосвязь режимов алмазного шлифования с состоянием поверхности Al_2O_3 -керамики / В. В. Кузин, С. Ю. Фёдоров // Новые огнеупоры. — 2016. — № 7. — С. 65–70.

Kuzin, V. V. Roughness of high hardness ceramic correlation of diamond grinding regimes with Al_2O_3 -ceramic surface condition / V. V. Kuzin, S. Yu. Fedorov // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2016. — Vol. 57, № 4. — P. 388–393.

15. Кузин, В. В. Взаимосвязь режимов алмазного шлифования с состоянием поверхности Al_2O_3 -TiC-керамики / В. В. Кузин, С. Ю. Фёдоров // Новые огнеупоры. — 2016. — № 9. — С. 63–68.

Kuzin, V. V. Correlation of diamond grinding regimes with Al_2O_3 -TiC-ceramic surface condition / V. V. Kuzin,

S. Yu. Fedorov // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2017. — Vol. 57, № 5. — P. 520–525.

16. Кузин, В. В. Взаимосвязь режимов алмазного шлифования с состоянием поверхности керамики на основе диоксида циркония / В. В. Кузин, С. Ю. Фёдоров, С. Н. Григорьев // Новые огнеупоры. — 2016. — № 11. — С. 60–65.

Kuzin, V. V. Correlation of diamond grinding regime with surface condition of ceramic based on zirconium dioxide / V. V. Kuzin, S. Yu. Fedorov, S. N. Grigor'ev // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2017. — Vol. 57, № 6. — P. 625–630.

17. Кузин, В. В. Взаимосвязь режимов алмазного шлифования с состоянием поверхности Si_3N_4 -керамики / В. В. Кузин, С. Ю. Фёдоров, С. Н. Григорьев // Новые огнеупоры. — 2017. — № 1. — С. 67–70.

Kuzin, V. V. Correlation of diamond grinding regimes with Si_3N_4 -ceramic surface quality / V. V. Kuzin, S. Yu. Fedorov, S. N. Grigor'ev // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2017. — Vol. 58, № 1. — P. 78–81.

18. Кузин, В. В. Взаимосвязь режимов алмазного шлифования с состоянием поверхности SiSiC-керамики / В. В. Кузин, С. Ю. Фёдоров, С. Н. Григорьев // Новые огнеупоры. — 2017. — № 3. — С. 179–185.

Kuzin, V. V. Correlation of diamond grinding regimes with SiSiC-ceramic surface condition / V. V. Kuzin, S. Yu. Fedorov, S. N. Grigor'ev // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2017. — Vol. 58, № 2. — P. 214–219.

19. Кузин, В. В. Закономерности формирования морфологии кромок образцов Al_2O_3 -TiC-керамики при алмазном шлифовании / В. В. Кузин, С. Ю. Фёдоров, С. Н. Григорьев // Новые огнеупоры. — 2017. — № 5. — С. 63–67.

Kuzin, V. V. Features of Al_2O_3 -TiC-ceramic specimen edge morphology formation during diamond grinding / V. V. Kuzin, S. Yu. Fedorov, S. N. Grigor'ev // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2017. — Vol. 58, № 3. — P. 319–323.

20. Кузин, В. В. Проектирование технологических процессов изготовления деталей из Si_3N_4 -керамики с учетом требуемой дефектности кромок / В. В. Кузин, С. Ю. Фёдоров, С. Н. Григорьев // Новые огнеупоры. — 2017. — № 9. — С. 65–68.

Kuzin, V. V. Production process planning for preparing Si_3N_4 -ceramic objects taking account of edge defectiveness / V. V. Kuzin, S. Yu. Fedorov, S. N. Grigor'ev // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2018. — Vol. 58, № 5. — P. 562–565.

21. Кузин, В. В. Технологическое обеспечение качества кромок колец пары трения из карбида кремния для торцовых уплотнений насосов / В. В. Кузин, С. Ю. Фёдоров, С. Н. Григорьев // Новые огнеупоры. — 2017. — № 11. — С. 65–69.

Kuzin, V. V. Technological provision of the quality of ring edges of silicon-carbide friction couples for the end seals of the pumps / V. V. Kuzin, S. Yu. Fedorov, S. N. Grigor'ev // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2018. — Vol. 58, № 6. — P. 647–651.

22. Кузин, В. В. Искровое плазменное спекание заготовок Al_2O_3 -керамики для мелкогабаритных концевых фрез / В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, С. Ю. Фёдоров [и др.] // Новые огнеупоры. — 2018. — № 11. — С. 64–68. ■

Получено 11.12.18

© В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, С. Ю. Фёдоров, 2019 г.

ПАМЯТКА ДЛЯ АВТОРОВ

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

- В статье следует сообщить цель проведения работы, привести фактические данные, их анализ и дать заключение (выводы). Текст статьи должен быть дополнен кратким рефератом и ключевыми словами. Для оформления рукописи используйте 12-й размер шрифта через 1,5 интервала. Рекомендованное максимальное число страниц рукописи (A4) — 15. Формулы, оформляемые отдельной строкой, должны набираться с использованием редактора формул (Equation). Библиографический список следует оформлять в соответствии с ГОСТ 7.1–2003. Использование в библиографическом списке DOI обязательно. Рисунки должны быть четкими, упрощенными и не загроможденными надписями. На графики желательнее 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 отпечаток 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>

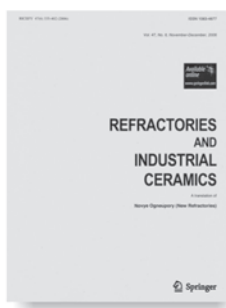
General repositories — for all types of research data — such as figshare and Dryad may also be used.

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 666.76:66.041.57.043.1]:665.777.4

About the lining of the rotary kilns for the petroleum coke calcination

Lapaev I. I., Sorokin V. V., Goloskin S. E., Orlov A. V. // *New Refractories*. — 2019. — No 1. — P. 3–7.

The brief description is given in the article for the engineering process and design of the rotary kilns for the petroleum coke KEP-1 and KEP-2 calcination, as well as the requirements to the lining of some parts of these kilns are presented. The lining bricklaying's features and principal methods used for the rotary kilns the foreign ones including are shown. The efficient possible lining option for the rotary kilns with the diameter both of 3 and 45 meters is described. The design and the modern materials are proposed to line up the calcining kiln for the KEP-2 calcined petroleum coke manufacturing. Ill. 5. Ref. 7. Tab. 1. **Key words:** the rotary calcining kilns lining, petroleum calcined coke, refractories, tertiary air supplying system.

UDC 621.867.21.004.69

Effect of the flow of transported bulk material on the design features of a belt conveyor

Davydov S. Ya., Valiyev N. G., Tauger V. M. // *New Refractories*. — 2019. — No 1. — P. 8–11.

A new design of a belt conveyor has been proposed with the possibility of changing the cross section of a conveyor belt depending on the flow of the bulk material being transported. A method for determining the load on the mechanism of rotation of the pressure levers is presented. The calculation of the value of the equivalent load on the screed, taking into account crimping are given. This allows you to determine the internal diameter and select the parameters of the trapezoidal thread of the screed, calculate the resistance moments in screw pairs and adopt the appropriate size of the gearmotor. Ill. 3. Ref. 9.

Key words: bulk material, cross-section, conveyor belt, elastic forces, clamping levers, screed, design features.

UDC 66.041.3-65:691.034.9

Modeling of the optical properties of the vermiculite-sungulitovyh conglomerates with their thermal activation in electric furnaces

Nizhegorodov A. I. // *New Refractories*. — 2019. — No 1. — P. 12–15.

The fundamentals of technology and theory of the process of thermal activation of a vermiculite-sungulite conglomerate contained in the waste of the Kovdorsky phlogopite-vermiculite deposit are considered. An analytical-physical model of a single-layer flow of vermiculite-sungulite conglomerate, vibro-transported in a thermal field using a vibration hearth platform of an electric furnace, has been built. The absorption and reflectivity of a dense single-layer array of the processed conglomerate located on a plane under thermal radiation conditions are determined. For example, Sungulite, Pyroxene, Olivine, and a number of other minerals, the correlation of their absorption capacities with the relative thermal diffusivity and thermal conductivity of these minerals is shown. Ill. 2. Ref. 14.

Key words: vermiculite, sungulite, conglomerate, pyroxene-olivine rock, absorption-reflecting ability, analytical-physical model.

UDC 546.623-31:666.3

Aluminum oxide and alumina ceramics (Review). Part 1. Properties of Al_2O_3 and industrial production of dispersed Al_2O_3

Abyzov A. M. // *New Refractories*. — 2019. — No 1. — P. 16–23.

The properties of aluminum oxide associated with its use, varieties of industrial products, production methods in a dispersed state, in the form of polycrystalline ceramics and single-crystal products, as well as chemical aspects of technological processes are considered. Ref. 28. Tab. 6.

Key words: aluminum oxide, alumina ceramics, abrasives, composites.

UDC 666.762.1:546.26-494

About the effect of additives on the physico-mechanical characteristics of high-strength AS-materials

Kapustin R. D., Moisis E. S. // *New Refractories*. — 2019. — No 1. — P. 24–26.

The results of studies of the effects of high temperatures on high-refractory unshaped materials based on refractory oxides and silicides are given. The effect of mineral additives on their characteristics and physico-mechanical characteristics is also shown. It has been established that unshaped aluminosilicate materials based on electrofusion or tabular material are able to work without loss of their properties at operating temperatures not lower than 1600 °C. The introduction of carbon or basalt microfiber into the material makes it possible to reduce the volume and diameter of coronal refractories, but at the same time increases their linear average when exposed to high temperatures. Ill. 3. Ref. 2. Tab. 4.

Key words: aluminosilicate SHS-materials (AS-materials), lining of thermal units, secondary corundum, electrofusion corundum, strength properties.

UDC 546.271.492.2:546.623-31.492.2]:666.762.091(510)

Mechanism of self-propagating high-temperature synthesis of $AlB_2-Al_2O_3$ composite powders

Pan Yang, Guoqing Xiao, Donghai Ding, Yun Ren, Zhongwei Zhang, Shoulei Yang, Wei Zhang // *New Refractories*. — 2019. — No 1. — P. 27–36.

The mechanism of self-propagating high-temperature synthesis (SHS) of $AlB_2-Al_2O_3$ composite powders was studied by means of a combustion front quenching method (CFQM). The results showed that combustion reaction started with the melting of B_2O_3 and Al particles. As the combustion reaction proceeded, the interpenetration of Al and B_2O_3 in melts happened. The XRD results of the product revealed the reflections of Al_2O_3 , suggesting there had been an exchange of oxygen atoms between Al and B, and evidencing the reaction, $B_2O_3(l) + 2Al(l) \rightarrow 2B(s) + Al_2O_3(l)$. Under higher temperature, some of B_2O_3 volatilized and reacted with B forming gaseous B_2O_2 , which deposited on the surface of Al to precipitate Al_2O_3 and B. Then B made available dissolved into Al melt, and reacted with the Al in melt to precipitate AlB_{12} particles. Finally, AlB_{12} transforms to AlB_2 at the peritectic temperature under high cooling rate. Thus, this combustion reaction can be described by the dissolution-precipitation mechanism. In

the final products, besides AlB_2 and Al_2O_3 particles, some of Al was also detected. A model corresponding to the dissolution-precipitation mechanism was proposed, and the ignition temperature of the combustion reaction was determined to be around 800 °C. Ill. 13. Ref. 47.

Key words: AlB_2 - Al_2O_3 composite powders, dissolution-precipitation mechanism, self-propagating high-temperature synthesis.

UDC 666.3-127:549.731.18]:66.046.44

Effect of firing mode on the structure and properties of highly porous ceramic materials based on alumomagnezia spinel

Buchilin N. V., Lyulyukina G. Yu., Varrik N. M. // *New Refractories*. — 2019. — No 1. — P. 37–42.

The results of studies of sintering of spinel porous ceramics using aluminum and magnesium oxides as initial components without sintering additives are presented. It is shown that the optimal burning temperature range for the production of materials with an open-cellular porous structure is 1700–1730 °C. It has been established that the preliminary heat treatment of oxides significantly affects the mechanical characteristics of materials. Materials were obtained with an interconnected porosity of up to 85 % and a compressive strength of up to 1,0 MPa. Ill. 6. Ref. 25.

Key words: alumomagnesia spinel, ceramic filters, ceramic foam materials, highly porous cellular materials.

UDC 666.762.85.043.1.017:620.193]:621.357.13

Corrosion and oxidation of silicon carbide on the nitride bond in the side lining of aluminum electrolysis cells

Yurkov A. L., Malakho A. P., Avdeev V. V. // *New Refractories*. — 2019. — No 1. — P. 43–48.

The main question for understanding the corrosion of silicon carbide on the nitride-silicon bond onboard linings is whether corrosion of Si_3N_4 -SiC material with gases (and, in particular, oxidation) is preceded by corrosion by molten electrolyte, or corrosion by molten electrolyte plays its own role in material degradation during service. It is more likely that the reactions of SiC and Si_3N_4 with cryolite melt pass through a pre-oxidation stage. Calculations show that most of the possible reactions of SiC and Si_3N_4 with oxygen and carbon monoxide and carbon dioxide have a positive volumetric effect, which reduces the porosity of the material, but may cause cracks in it. The resulting silicon oxide is dissolved in the electrolyte melt, and can also react with electrolyte components in the gas phase. Ill. 6. Ref. 24. Tab. 2.

Key words: silicon carbide, silicon nitride ligament, side lining corrosion, aluminum electrolysis cell.

UDC 549.514.51:66.046.4]:621.365.5.036.53:621.365.5.036.53

Effect of heat treatment of quartzite on the mechanism of destruction of the lining of induction furnaces

Zavertkin A. S. // *New Refractories*. — 2019. — No 1. — P. 49–53.

The mechanism of wear of quartzite lining of induction crucible furnaces during the smelting of iron and steel is presented. It has been established that the main cause of lining wear is a decrease in its strength caused by the transition of the tridymite joint into cristobalite, which is much easier to wash off the walls of the crucible with moving metal and slag. The

second important factor of wear is the choice of quartzite raw materials, its material and granulometric compositions, the firing mode and the technology of melting during operation of the furnace. Silicon recovery from silica of carbonization lining by carburizer and cast iron, which is part of, is a secondary factor of crucible lining wear. Ill. 4. Ref. 5. Tab. 1.

Key words: quartzite, lining, induction furnaces, crucible, tridymite, cristobalite intergrowth, bonding agents, silicon burner.

UDC 666.76.017:536.496

The study of the degradation of refractories under the action of cyclic thermal loads

Kashcheev I. D., Zemlyanoy K. G., Perepelitsyn V. A., Dzerzhinsky R. V. // *New Refractories*. — 2019. — No 1. — P. 54–58.

The results of thermocyclic tests of a number of products of higher refractoriness are given. It is shown that the most resistant to cyclic variable thermal loads are periclase products from fused powders coated with ZrO_2 . The structure of corundum products in the process of thermocyclic testing significantly degrades due to recrystallization and the formation of new phases. Products made of fused periclase powders modified with ZrO_2 are recommended for the organization of the lining and heat exchange tips of test benches that are operated under conditions of variable thermal loads in pulsed piston systems. Ill. 5. Tab. 4.

Key words: refractory degradation, heat resistance, thermocyclic testing of ZrO_2 coating.

UDC 666.9.031.004.42

Optimization of raw mixes with the study of the production of mixed cements and their physico-mechanical characteristics

Khudyakova T. M., Kolesnikov A. S., Zhakipbaev B. E., Kenzhibaeva G. S., Kutzhanova A. N., Iztleuov G. M., Zhanikulov N. N., Kolesnikova O. G., Mynbaeva E. // *New Refractories*. — 2019. — No 1. — P. 59–64.

The results of studies on the optimization of a three-component raw mix for the production of mixed cement are presented. The optimization was performed using the ROCS software package developed by scientists from BSTU V. G. Shukhov and designed for the calculation and optimization of multicomponent raw mixtures of cement production. As a result, the optimal composition of raw mixes was obtained. Cement obtained by mixing 57 % of ordinary, 40 % of low-base clinker and 3 % gypsum has a high strength of 7,4 and 27,7 % relative to the ordinary and low-base cement, respectively. Ill. 3. Ref. 17. Tab. 7.

Key words: optimization, raw mix, cement clinker, mixed cement, whites, fuel consumption (G_{fuel}), thermal effect of clinker formation (TECF).

UDC 666.3:546.623-31

The interrelation of the structure of Al_2O_3 -ceramics with the mechanism of formation of the surface layer of the workpieces during diamond grinding

Kuzin V. V., Grigoriev S. N., Fedorov S. Yu. // *New Refractories*. — 2019. — No 1. — P. 65–68.

The interrelation of the structure of Al_2O_3 ceramics with the roughness and morphology of the polished surface of the samples was established. On this basis, the physical nature of the formation of the surface layer during diamond grinding of fine-grained and coarse-grained ceramics has been revealed. Ill. 2. Ref. 22.

Key words: grinding, Al_2O_3 -ceramics, structure, morphology, roughness, surface layer.