



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

3

МАРТ 2019

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

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



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

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

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

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

Подписано в печать 22.03.19. Формат 60×84 1/8.
Бумага мелованная.
Цифровая печать. Усл. печ. л. 9,00.
Заказ

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

Турчин М. Ю., Сухарев С. В., Заболотский А. В., Шестаков А. В., Бердышев А. А., Скрипник А. В. Разработка и внедрение инновационного металлоприемника для промежуточных ковшей слабовых МНЛЗ.....3

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Руми М. Х., Ирматова Ш. К., Файзиев Ш. А., Мансурова Э. П., Уразаева Э. М., Зуфаров М. А., Арушанов Г. М. Обогащенные первичные каолины Узбекистана как сырье для шамотных легковесных огнеупоров.....8

ПРОИЗВОДСТВО И ОБОРУДОВАНИЕ

Немсадзе Г. Г., Джоджуа Р. А., Смирнов А. Н., Рябый Д. В., Шарандин К. Н. Современные огнеупоры для быстрой смены стаканов-дозаторов производства компании GIR-ENGINEERING.....12

Тимохова М. И. Некоторые особенности способа квази-изостатического прессования керамических и огнеупорных изделий.....17

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

Пивинский Ю. Е., Дякин П. В. Исследования в области композиционных ВКБС и огнеупорных материалов на их основе в системе $Al_2O_3-SiO_2-SiC$. Часть 4.....21

Бразжник Д. А., Семченко Г. Д., Шабанова Г. Н., Старолат Е. Е., Рожко И. Н., Руденко Л. В. Физико-механические характеристики и фазовый состав безобжиговых периклазоуглеродистых огнеупоров на модифицированной фенолоформальдегидной смоле.....29

Двилис Э. С., Пайгин В. Д., Степанов С. А., Хасанов О. Л., Валиев Д. Т., Полисадова Е. Ф., Ваганов В., Алишин Т. Р., Дудина Д. В. Закономерности влияния температуры электроимпульсного плазменного спекания на свойства прозрачной YSZ-керамики.....34

Акопов Ф. А. Высокотемпературные нагреватели на основе диоксида церия для воздушной среды.....40

Комоликов Ю. И., Кашеев И. Д., Пудов В. И. Свойства керамики, полученной на основе порошков механической смеси гидроксида циркония и допанта.....44

Перевислов С. Н. Оценка трещиностойкости реакционно-спеченных композиционных материалов на основе карбида бора.....49

Нургалиев Д. Ф., Сизяков В. М., Утков В. А. Сокращение содержания щелочей в нефелиновом шламе для производства из него жаропрочных теплоизоляционных материалов.....55

Кузин В. В., Григорьев С. Н., Ермолин В. Н. Импульсное лазерное воздействие на графитизированную поверхность Y-TZP-керамики.....58

INFORMATION

Травицкова А. Н. IX научно-практическая конференция «Актуальные проблемы огнеупорного производства».....64

Abstracts.....71

REFRACTORIES IN THE HEAT UNITS

Turchin M. Yu., Sukharev S. V., Zabolotsky A. V., Shestakov A. V., Berdyshev A. A., Skripnik A. V. Development and implementation of an innovative metal receiver for the intermediate ladles of caster slab.....3

RAW MATERIALS

Rumi M. Kh., Irmatova Sh. K., Fayziev Sh. A., Mansurova E. P., Urazaeva E. M., Zufarov M. A., Arushanov G. M. Enriched primary kaolins of Uzbekistan as a raw material for chamotte lightweight refractories.....8

MANUFACTURING AND EQUIPMENT

Nemsadze G. G., Jojua R. A., Smirnov A. N., Ryabyi D. V., Sharandin K. N. Modern refractories for quick change of beaker glasses produced by GIR-ENGINEERING.....12

Timokhova M. I. Some features of the method of quasi-isostatic pressing of ceramic and refractory products.....17

SCIENTIFIC RESEARCH AND DEVELOPMENT

Pivinskii Yu. E., Dyakin P. V. Researches in the field of composite HCBS and of the refractory materials on their base in $Al_2O_3-SiO_2-SiC$ system. Part 4.....21

Brazhnik D. A., Semchenko G. D., Shabanova G. N., Starolat E. E., Rozhko I. N., Rudenko L. V. Physico-mechanical characteristics and phase composition of unburned periclase-carbon refractories on modified phenol-formaldehyde resin.....29

Dvilis E. S., Paigin V. D., Stepanov S. A., Khasanov O. L., Valiev D. T., Polisadova E. F., Vaganov V., Alishin T. R., Dudina D. V. Regularities of the influence of the temperature of spark plasma sintering on the properties of transparent YSZ-ceramics.....34

Akopov F. A. Cerium dioxide-based high temperature air heaters.....40

Komolikov Yu. I., Kashcheev I. D., Pudov V. I. Properties of ceramics obtained on the basis of powders of a mechanical mixture of zirconium hydroxide and dopant.....44

Perevislov S. N. Evaluation of the crack resistance of reactive sintered composite materials based on boron carbide.....49

Nurgaliev D. F., Sizyakov V. M., Utkov V. A. Reduction of alkali content in nepheline sludge for the production of heat-resistant insulating materials from it.....55

Kuzin V. V., Grigoriev S. N., Ermolin V. N. Impulse laser effect on graphitized surface of Y-TZP-ceramics.....58

INFORMATION

Travitskova A. N. IX scientific-practical conference «Actual problems of refractory production».....64

Abstracts.....71

М. Ю. Турчин¹, С. В. Сухарев² (✉), к. т. н. А. В. Заболотский³,
А. В. Шестаков³, А. А. Бердышев³, А. В. Скрипник²

¹ ООО «Группа «Магнезит», г. Сатка Челябинской обл., Россия

² ООО «Группа «Магнезит», Москва, Россия

³ ООО «Группа «Магнезит», Санкт-Петербург, Россия

УДК 621.746.329.047.001.57

РАЗРАБОТКА И ВНЕДРЕНИЕ ИННОВАЦИОННОГО МЕТАЛЛОПРИЕМНИКА ДЛЯ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ КОВШЕЙ СЛЯБОВЫХ МНЛЗ

Рассмотрены особенности условий работы промежуточных ковшей слабовых МНЛЗ на примере 27-т агрегатов ККЦ ПАО «Северсталь». Приведены результаты математического моделирования гидродинамики в промежуточном ковше с разными гасителями турбулентности входящей струи. Разработан, защищен патентом и внедрен металлоприемник (бренд РЕЙНСТРИМ/REINSTREAM®) с волнообразной внутренней поверхностью, предназначенный для повышения качества непрерывной заготовки, а также обеспечивающий увеличение стабильности и технологичности процесса непрерывной разливки за счет специальной конструкции.

Ключевые слова: непрерывная разливка, МНЛЗ, промежуточный ковш, металлоприемник, неметаллические включения (НВ), моделирование движения потоков.

Современные требования к эксплуатации стальной продукции обуславливают достаточно жесткие требования как к металлургическим технологиям ее производства в целом, так и к огнеупорным материалам [1]. В технологическом процессе сталеплавильного передела стадия непрерывной разливки — последняя возможность коррекции стального расплава для влияния на будущие характеристики готовой продукции, в том числе за счет введения непосредственно в промежуточный ковш некоторых раскислителей, модификаторов и легирующих [2]. Известен также опыт управления температурным режимом разливки с помощью плазменного нагрева в промежуточном ковше [3].

В современных условиях промежуточный ковш становится настоящим «металлургическим реактором» [4] наравне с остальными агрегатами технологического процесса выплавки — внепечная обработка — разливка. В промежуточных ковшах МНЛЗ решают в основном задачи стабилизации характеристик разливаемой стали по температуре и химическому составу, а также завершающей стадии рафинирования металла от неметаллических включений (НВ). Комплекс огнеупоров, применяемых в промежуточном ковше для непрерывной разливки стали, призван обеспечить заданную серийность рабо-

ты МНЛЗ при минимальном загрязнении металла экзогенными НВ, одним из источников которых является разрушение самих огнеупоров. Практика показывает, что в наиболее напряженных условиях в промежуточном ковше работает футеровка приемной зоны, включая так называемую «бойную» зону (зона падения струи металла), стойкость которой зачастую является определяющим фактором серийности разливки.

За последнее десятилетие были предложены разнообразные конструкции промежуточного ковша и модификаций устройств, регулирующих потоки жидкой стали — от продувочных пробок и порожков с продувкой до полноразмерных металлоприемных колодцев и перегородок не условно, а физически разделяющих внутреннее пространство промежуточного ковша на приемную и разливочные зоны. Цель большинства инноваций в этой области — повышение производительности и снижение затрат на производство за счет предельного увеличения серийности разливки. Такой подход предназначался в первую очередь для промежуточных ковшей сортовых МНЛЗ, в которых серийность методом «плавка на плавку» неоднократно достигала трехзначных величин, как, например, на мини-заводе «НЛМК-Калуга» [5].

В отношении разливки стали на слабовых МНЛЗ применение инновационных огнеупорных конструкций для регулирования потоков в промежуточных ковшах было менее интенсивным, что обусловлено особенностями процесса и, как следствие, существенно меньшей (по сравнению с сортавыми МНЛЗ) серийностью. Серийность разливки слабовых МНЛЗ на сегодняшний день составляет, как правило, 6–15 плавов для про-



С. В. Сухарев
E-mail: ssuharev@magnezit.com

межуточных ковшей со стопорным дозированием металла и 8–25 плавок для промежуточных ковшей с шиберными затворами. При такой серийности слябовых МНЛЗ отсутствует технологическая потребность в полноразмерных металлоприемных колодцах, которые защищают футеровку стен приемной зоны промежуточного ковша по всей высоте (от дна до его обортки). Применение полноразмерных металлоприемных колодцев для слябовых МНЛЗ обычно экономически нецелесообразно вследствие повышения удельных затрат на производство 1 т литой стали.

В связи с большим сечением отливаемых заготовок огнеупоры при службе в промежуточных ковшах слябовых МНЛЗ испытывают разную удельную нагрузку: большая нагрузка приходится на функциональные элементы (стопоры-моноблоки, стаканы-дозаторы, погружаемые стаканы), меньшая — на огнеупоры, находящиеся под воздействием металла и шлака. С учетом особенностей разливки стали на слябовых МНЛЗ остаются актуальными задачи повышения стойкости приемной зоны промежуточного ковша и управление движением потоков стали в промежуточном ковше. Для решения этих задач представляется наиболее перспективным использование металлоприемного устройства с учетом конструктивных и технологических особенностей разливки на конкретном предприятии. Металлоприемное устройство должно:

- эффективно гасить в своем объеме турбулентность струи жидкой стали, истекающей из сталеразливочного ковша через защитную трубу;
- устранять образование дополнительной турбулентности в верхних слоях металла в промежуточном ковше из-за отклонения струи металла от ударной поверхности и далее движения этой струи вверх вдоль стенок изделия, создавая турбулентный поток. Это способствует затягиванию шлака промежуточного ковша в объем металла и ухудшению качества непрерывнолитой заготовки;
- обеспечивать стойкость футеровки «бойной» зоны, поскольку именно эта зона зачастую определяет серийность разливки на слябовой МНЛЗ при значительном запасе ресурса (стойкости) остальной футеровки промежуточного ковша.

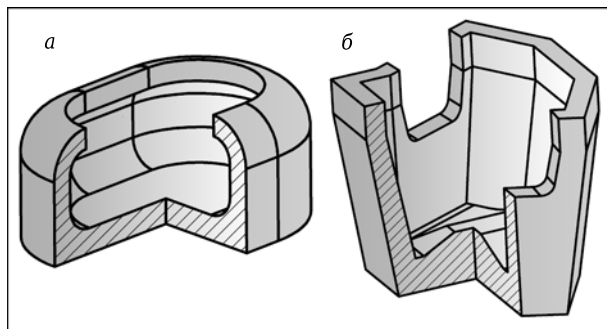


Рис. 1. Примеры металлоприемных устройств, поставляемых Группой «Магнезит»: а — металлоприемник; б — металлоприемный колодец

Группа «Магнезит» имеет многолетний опыт производства и поставок металлоприемных устройств различных конфигурации и химического состава (рис. 1). На Саткинской производственной площадке Группы «Магнезит» есть возможность производить металлоприемные устройства в широком диапазоне форм, составов (высокоглиноземистые, периклазовые, шпинельные) и модифицирующих добавок. Материалы и особенности технологии производства изделий каждой партии подбирают, исходя из задач, поставленных потребителем, и условий эксплуатации на конкретных предприятиях. Поставляемые Группой «Магнезит» металлоприемные устройства могут быть предназначены как для встраивания в футеровку промежуточного ковша, так и для установки их отдельно. В 2012–2014 гг. были получены патенты: на полезную модель 114627 «Промежуточный ковш для непрерывной разливки металла»; на полезную модель 130244 «Металлоприемный колодец»; на полезную модель 130527 «Промежуточный ковш для непрерывной разливки металла»; на изобретение 2507028 «Металлоприемник». С 2013 г. инновационная продукция в области металлоприемных устройств объединена под брендом РЕЙНСТРИМ/REINSTREAM® и защищена товарным знаком № 513914.

В 2011–2012 гг. металлургический комбинат «Северсталь» проводил оптимизацию процесса разливки стали в ККЦ. С этой целью ряд приглашенных предприятий (ЗАО «Корад», ФГУП «ЦНИИЧермет им. И. П. Бардина», Нижегородский государственный технический университет) участвовали в совместном с комбинатом моделировании дизайна 27-т промежуточного ковша для слябовых МНЛЗ. В статье [6] приведен анализ ситуации, смоделированы различные варианты компоновки наполнения внутреннего пространства промежуточного ковша приспособлениями для организации потоков, а также предложена концепция металлоприемника со стенками разной высоты, компенсирующая несимметричное расположение изделия в промежуточном ковше. В связи с этим Группа «Магнезит» предложила комбинату «Северсталь» новую конструкцию металлоприемного устройства с учетом особенностей разливки стали в ККЦ. Эта особенность заключается в несимметричном (относительно каждого из двух ручьев МНЛЗ) подводе металла из сталеразливочного ковша через защитную трубу в объем промежуточного ковша (рис. 2).

Для изучения движения потоков жидкой стали в промежуточном ковше с «бойной» плитой Группой «Магнезит» было проведено численное моделирование с помощью программного комплекса ANSYS® 15.0, результаты которого показаны на рис. 3. Для расчетов использовали тетраэдрическую адаптивную сетку, учитывающую углы и ребра реальных объектов, а также наличие пристеночных эффектов при движении

стального расплава в промежуточном ковше (путем сгущения сетки). На рис. 3 указаны основные линии тока, характеризующие движение потоков жидкой стали в объеме промежуточного ковша. Анализ результатов моделирования позволяет сделать следующие выводы:

- основной поток жидкой стали в промежуточном ковше идет вдоль дна, достигая при этом стаканов-дозаторов за разное время и, как следствие, с разной температурой (см. рис. 3, а, б);

- в приемной зоне наблюдается высокая скорость движения металла вдоль дна и стенок промежуточного ковша, что приводит к сокращению серийности разливки и повышению содержания НВ в металле за счет увеличения интенсивности износа рабочего слоя футеровки (см. рис. 3, б);

- в промежуточном ковше наблюдаются кольцевые «мертвые зоны» с замедленным массообменом (см. рис. 3, а, б).

Результаты проведенного моделирования показали, что несимметричность потоков может приводить к нарушению стабильной работы МНЛЗ, а турбулентность в приемной зоне промежуточного ковша (зоне падения струи металла) — к загрязнению стали в промежуточном ковше НВ из-за интенсивного разрушения футеровки и затягивания шлака в объем металла. Таким образом, отсутствие приспособлений для организации потоков металла в приемной зоне промежуточного ковша приводит к нарушению симметрии движения этих потоков и существенно ухудшает возможность рафинирования стали.

Следует отметить также, что компоновка двухручьевых промежуточных ковшей слабовых МНЛЗ при меньших удельных затратах основных огнеупорных материалов промежуточного ковша на 1 т разлитой стали, чем в одноручьевых (с продольным движением металла в промежуточном ковше), обеспечивает более напряженную работу как огнеупоров, так и процесса удаления НВ. Это обусловлено тем, что в двухручьевых промежуточных ковшах изначально расстояния от точки поступления металла в промежуточный ковш до стаканов-дозаторов намного короче, чем в одноручьевых. В этой ситуации крайне актуально увеличение продолжительности пребывания каждой порции металла в промежуточном ковше (разумеется, без образования застойных зон) за счет организации движения потоков с помощью металлоприемного устройства.

Цель Группы «Магнезит» — создание металлоприемника, обеспечивающего повышение качества непрерывной заготовки, а также стабильности и технологичности процесса непрерывной разливки за счет специальной конструкции. Эта конструкция должна устранять затягивание шлака промежуточного ковша в объем металла, обеспечивать стабильное распределение потоков металла в промежуточном ковше в процессе разливки и повышать серийность разливки методом

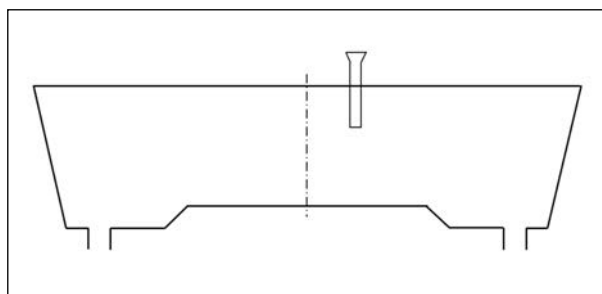


Рис. 2. Схема дизайна 27-т промежуточного ковша двухручьевой слабовой МНЛЗ ККЦ ПАО «Северсталь»

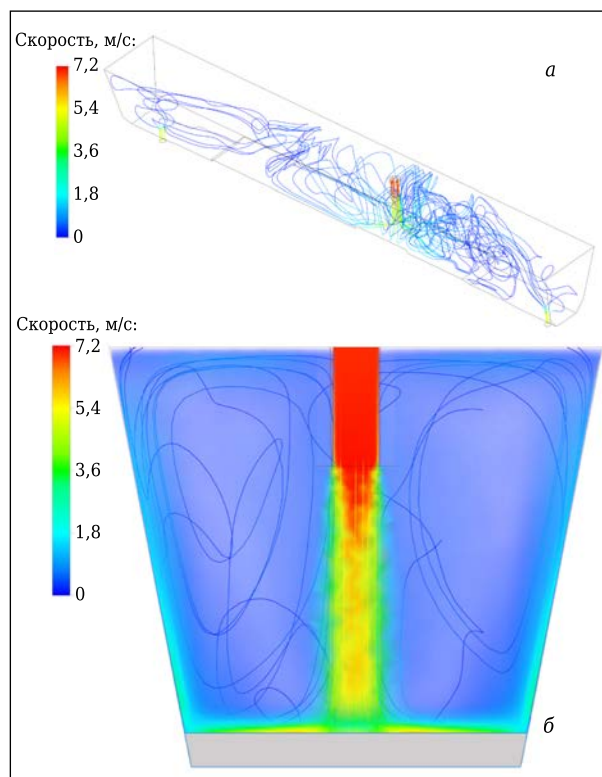


Рис. 3. Моделирование распределения потоков жидкой стали в 27-т промежуточном ковше ККЦ ПАО «Северсталь» с «бойной» плитой в приемной зоне: а — промежуточный ковш в изометрии; б — при поперечном разрезе в приемной зоне

«плавка на плавку». В результате был предложен металлоприемник, конструкция которого показана на рис. 4 (патент на изобретение 2507028).

Особенностью конструкции предложенного металлоприемника является его волнообразная внутренняя поверхность. В изделии созданы условия для локализации и снижения степени турбулентности потоков металла внутри изделия за счет частичного взаимного гашения энергии потоков путем создания локальных вихрей металла внутри изделия при отклонении части струи обратно в поток поступающего металла. Кроме того, за счет конструкции внутреннего профиля металлоприемника достигается его повышенная эрозионная стойкость, что снижает скорость поступления экзогенных НВ в металл вследствие

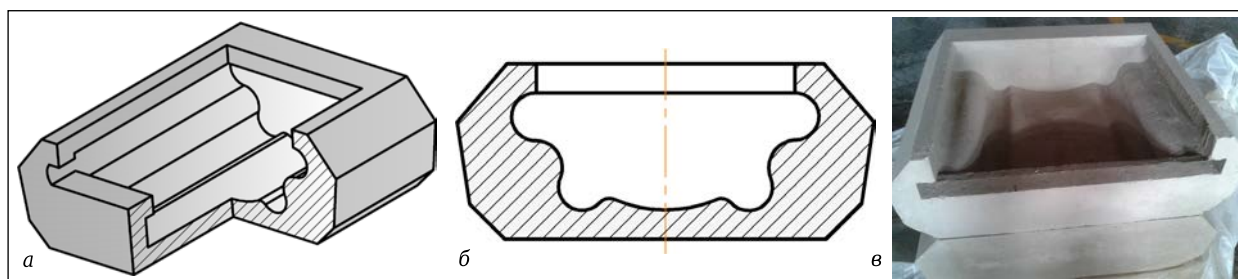


Рис. 4. Металлоприемник с волнообразной внутренней поверхностью (бренд РЕЙНСТРИМ/REINSTREAM®): а — схема; б — поперечный разрез; в — внешний вид

разрушения металлоприемника в процессе непрерывной разливки. Для компенсации последствий несимметричного введения металла в промежуточный ковш одна боковая стенка изделия имеет меньшую высоту, чем остальные.

Для сравнения движения потоков металла в металлоприемниках разной конструкции (рис. 5) и в 27-т промежуточном ковше (рис. 6) было проведено численное моделирование в программе ANSYS® 15.0. Сравнительный анализ результатов моделирования (см. рис. 5) показывает, что снижение турбулентности падающей струи наиболее

эффективно происходит в объеме металлоприемника с волнообразной внутренней поверхностью: из его полости расплав выходит без явно выраженных струй, полностью успокоенный (см. рис. 5, б) в отличие от изделия с прямыми стенками. На рис. 5, а видны струи металла, выходящие из под «крышки» изделия в объем приемной зоны промежуточного ковша (бирюзовый цвет), что, как видно, может приводить к образованию кольцевых застойных (закольцованных) областей в верхней части приемной зоны. Сравнительный анализ результатов моделирования (см. рис. 6) показывает:

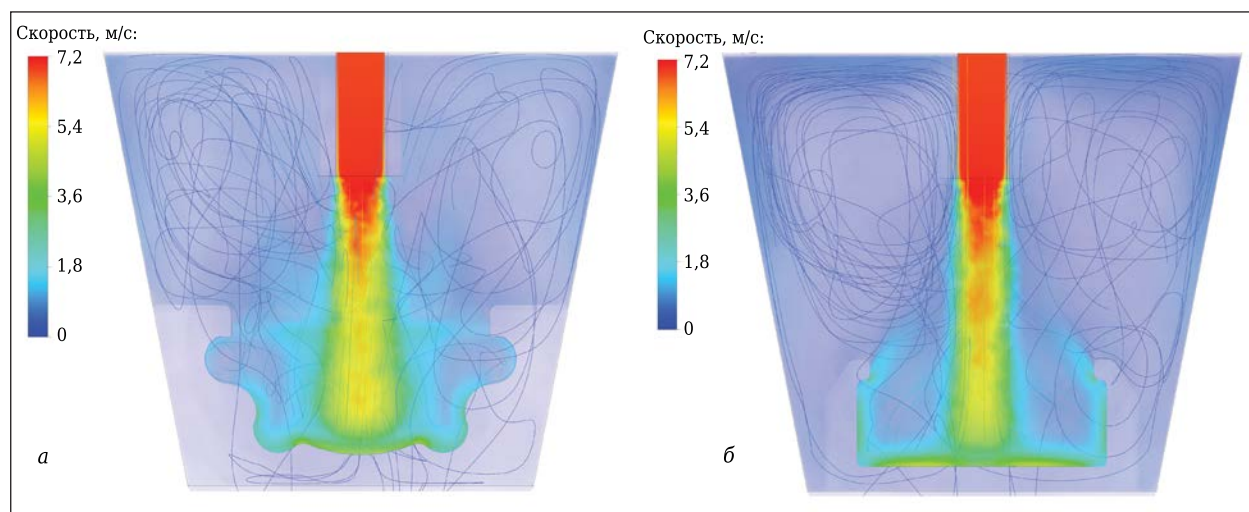


Рис. 5. Моделирование движения потоков металла в объеме металлоприемника при поперечном разрезе 27-т промежуточного ковша в приемной зоне: а — металлоприемник с прямыми стенками (форма задана на основании данных [6]); б — металлоприемник с волнообразной внутренней поверхностью (бренд РЕЙНСТРИМ/REINSTREAM®)

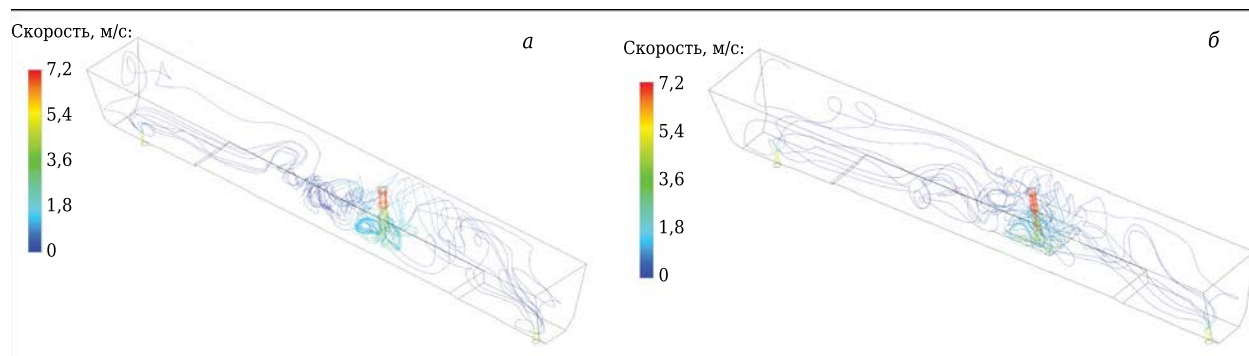


Рис. 6. Результаты моделирования распределения потоков жидкой стали в 27-т промежуточном ковше ККЦ ПАО «Северсталь» при использовании в приемной зоне металлоприемника с прямыми стенками (а) и с волнообразной внутренней поверхностью (б)

– недостаточное гашение турбулентности поступающей в промежуточный ковш струи в объеме металлоприемника с прямыми стенками (см. рис. 6, а), существенную неоднородность распределения потоков по объему промежуточного ковша, присутствие застойных (кольцевых) зон;

– практически полное гашение турбулентности струи в объеме металлоприемника с волнообразной внутренней поверхностью (см. рис. 6, б), более равномерное распределение потоков по объему промежуточного ковша, чем в предыдущем варианте, отсутствие застойных зон.

Оценка средней скорости движения металла за пределами приемной зоны в промежуточном ковше с разными металлоприемными конструкциями составляет 0,3 м/с с «бойной» плитой, 0,2 м/с с металлоприемником с прямыми стенками и 0,1 м/с с металлоприемником с волнообразной внутренней поверхностью. Лучшая организация потоков при использовании металлоприемника с волнообразной внутренней поверхностью и разница в средних скоростях движения металла указывает на большую эффективность конструкции металлоприемника Группы «Магнезит».

Конструкция металлоприемника с волнообразной внутренней поверхностью была апробирована в 2013 г. в условиях ККЦ комбината «Северсталь» в 27-х промежуточных ковшах. Результаты как по стойкости самих изделий, так и по чистоте стали получили положительный отзыв потребителя, в результате чего производятся регулярные поставки металлоприемников РЕЙНСТРИМ/REINSTREAM®. Можно утверждать, что металлоприемник этой конструкции прошел проверку временем: поставлено более 1000 изделий, получены положительные заключения от комбината «Северсталь». Следует отметить, что комбинат «Северсталь», являясь

одним из ведущих сталеплавильных предприятий Российской Федерации, постоянно повышает требования как к огнеупорам (в том числе и для разливки), так и к собственному металлу. В таких условиях металлоприемники с волнообразной внутренней поверхностью вносят свой вклад в обеспечение заданной серийности разливки и производство слывов требуемой чистоты по НВ. Со стороны металлоприемников результат достигается за счет организации движения потоков в промежуточном ковше [7], а чистота слывов по НВ — в результате строгого соблюдения технологических требований к выплавке, внепечной обработке и разливке стали в ККЦ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Группа «Магнезит» производит и поставляет металлоприемные устройства, в том числе изделия под брендом РЕЙНСТРИМ/REINSTREAM®. Результатом многочисленных инновационных исследований коллектива Группы «Магнезит» является запатентованное металлоприемное устройство с волнообразной внутренней поверхностью, способствующее гашению турбулентности падающей струи в своем объеме, организации потоков металла и удалению НВ в промежуточном ковше. Это в конечном итоге повышает технологичность разливки стали и качество разлитого металла.

С применением металлоприемников с волнообразной внутренней поверхностью только за 2016–2017 гг. в ККЦ комбината «Северсталь» разлито более 1,5 млн т стали. С 2013 г. и до настоящего времени при все более ужесточающихся требованиях к чистоте металла по НВ металлоприемник с волнообразной внутренней поверхностью продолжает соответствовать требованиям потребителя и вносить свой вклад в получение слывов требуемого качества.

Библиографический список

1. Аксельрод, Л. М. Роль огнеупоров в производстве «чистой стали» / Л. М. Аксельрод, И. В. Кушнерев // Сб. тр. XIV конгресса сталеплавильщиков (Москва – Электросталь, 17–21 октября 2016 г.). — Москва – Электросталь, 2016. — С. 36–47.
2. Носоченко, О. В. Технология ввода реагентов в промежуточный ковш при разливке стали на МНЛЗ / О. В. Носоченко, Д. А. Ливший, А. Я. Бабанин [и др.] // Сталь. — 2007. — № 6. — С. 13–16.
3. Филиппов, Г. А. Влияние стабилизации температуры стали в промежуточном ковше УНРС плазменным способом на однородность механических свойств листа после прокатки НЛЗ / Г. А. Филиппов, А. С. Тюфтяев, М. Х. Гаджиев [и др.] // Металлург. — 2016. — № 3. — С. 49–53.
4. Тассо, П. Промежуточный ковш как металлургический реактор / П. Тассо, Н. Райхерт, К. Уиллоуби [и др.] // Черные металлы. — 2012. — № 7. — С. 50–56.

5. НЛМК-Калуга установил новый рекорд производительности // [Электронный ресурс]. Сайт ПАО «НЛМК». URL: <https://nlmk.com/ru/media-center/news-companies/nlmc-kaluga-ustanovil-novyy-rekord-proizvoditelnosti/> (дата обращения: 16.02.2018).

6. Лонгинов, А. М. Моделирование дизайна 27-х промежуточного ковша МНЛЗ сталеплавильного производства / А. М. Лонгинов, В. В. Тиняков, С. В. Никонов [и др.] // Сталь. — 2012. — № 6. — С. 17, 18.

7. Аксельрод, Л. М. Производство чистой стали и современные огнеупорные технологии / Л. М. Аксельрод, И. В. Кушнерев, С. В. Сухарев [и др.] // Новые огнеупоры. — 2017. — № 7. — С. 3–11. ■

Получено 10.04.18

© М. Ю. Турчин, С. В. Сухарев,
А. В. Заболотский, А. В. Шестаков,
А. А. Бердышев, А. В. Скрипник, 2019 г.

К. х. н. **М. Х. Руми** (✉), **Ш. К. Ирматова**, к. т. н. **Ш. А. Файзиев**,
Э. П. Мансурова, **Э. М. Уразаева**, **М. А. Зуфаров**, **Г. М. Арушанов**

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

УДК 666.321:666.762.16].001.5(575.1)

ОБОГАЩЕННЫЕ ПЕРВИЧНЫЕ КАОЛИНЫ УЗБЕКИСТАНА КАК СЫРЬЕ ДЛЯ ШАМОТНЫХ ЛЕГКОВЕСНЫХ ОГНЕУПОРОВ

Приведены результаты исследований процесса фазообразования при обжиге в диапазоне 1250–1400 °С обогащенных первичных каолинов Ангренского и Самаркандского месторождений. Показано, что стабильность фазового состава, оптимальное соотношение кристаллических фаз, показатели усадки и водопоглощения позволяют считать обогащенный каолин Самаркандского месторождения перспективным материалом для изготовления шамотных легковесных огнеупоров.

Ключевые слова: каолин, шамотные легковесные изделия, степень кристалличности, индекс Хинкли.

В Узбекистане различные виды керамической продукции производятся в основном с использованием каолинов Ангренского месторождения — вторичного необогащенного и первичного обогащенного [1]. Месторождение разрабатывается на протяжении многих десятилетий. Однако с расширением географии и номенклатуры промышленного производства возникла потребность в использовании новых видов огнеупорного глинистого сырья.

В настоящее время несмотря на наличие ряда месторождений с большими запасами каолинов и достаточно стабильным химико-минеральным составом помимо Ангренского, промышленным способом добывается и обогащается только каолин месторождения Альянс Самаркандской обл. [2–4]. В этой связи авторы настоящей статьи исследовали возможность использования обогащенного первичного каолина марки АКС этого месторождения при разработке составов масс для шамотных легковесных огнеупоров марки ШТ-1,3 в сравнении с обогащенным каолином марки АКС-30 Ангренского месторождения.

Для исследования материалов были использованы методы рентгенофазового анализа (дифрактометр ДРОН-УМ-1). Анализ элементного состава и микроструктуры проводили на сканирующем электронном микроскопе (SEM) EVOMA 10 с устройством для локального рентгеновского микроанализа Inca Energy (Oxford Instruments). Определение усадки и водопоглощения проводили в соответствии с требованиями ГОСТ 2409–2014 и ГОСТ 5402–91. Химический состав определяли стандартными методами аналитической химии. В табл. 1 приведен химический состав. В исходном состоянии обогащенные каолины содержат каолинит и кварц. Кроме того, в самаркандском каолине присутствует незначительное количество мусковита.

Для определения характера фазообразования в процессе термообработки каолина был проведен обжиг при 1250–1400 °С. Анализ дифрактограмм показал (рис. 1), что самаркандский каолин АКС обладает более стабильным фазовым составом и оптимальным соотношением муллита, α -кварца и кристобалита при повыше-

Таблица 1. Химический состав обогащенных первичных каолинов, %

Каолин	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ + FeO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅ + MnO	TiO ₂	SO ₃ + CO ₂	H ₂ O ₁₀₅	$\Delta m_{\text{прк}}$
Ангренский АКС-30	56,60	28,20	0,68	1,15	<0,3	0,47	0,16	0,07	0,50	1,03	0,64	12,02
Самаркандский АКС	47,54	35,33	0,81	0,70	0,3	0,93	0,22	0,30	0,55	<0,30	1,06	13,28



М. Х. Руми

E-mail: marinarumi@yandex.ru

нии температуры обжига от 1250 до 1300 °С (при некотором увеличении содержания муллита при 1400 °С). В то же время в ангренском каолине во всем диапазоне температур содержание муллита остается стабильно невысоким при большом содержании кремнеземистых фаз. При этом с

повышением температуры содержание α -кварца уменьшается при одновременном увеличении количества кристобалита.

Известно, что характер фазообразования в глинистых материалах при обжиге определяется такими факторами, как химический и минеральный составы, а также степень структурной упорядоченности. Прежде всего, была определена степень кристалличности исследуемых каолинов путем расчета индекса Хинкли [5–7] (рис. 2) по формуле $I_n = (A + B)/At$, где A — высота пика $1\bar{1}0$ над линией, соединяющей впадину между пиками $1\bar{1}0$ и 020 и фоном за пиком $11\bar{1}$; B — высота пика $11\bar{1}$ над линией, соединяющей впадину между пиками $1\bar{1}0$ и 020 и фоном за пиком $11\bar{1}$; At — высота пика $1\bar{1}0$ над общим фоновым шумом.

Расчеты показали, что индекс Хинкли для каолинов Ангренского и Самаркандского месторождений составляет 0,9 и 0,7 соответственно. Согласно данным [7], чем более упорядочена структура основного глинистого материала, тем легче происходит образование муллита. В нашем случае более упорядоченной структурой обладает ангренский каолин, однако скорость образования муллита выше в самаркандском. Следовательно, можно полагать, что разный характер фазообразования в исследуемых каолинах в большей степени обусловлен различиями их минерального и химического составов.

Известно [8, 9], что при обжиге малощелочных каолинистых и некоторых каолинистых глин с примесью монтмориллонита и гидрослюда кристобалит кристаллизуется в основном за счет аморфного кремнезема, образовавшегося в результате процесса муллитизации. Кварц, содержащийся в этих глинах, также частично превращается в кристобалит, но при сравнительно более высоких температурах. Можно предположить, что кристобалит, выделившийся в процессе обжига при 1250 °С в обоих каолинах, образовался при кристаллизации аморфного кремнезема. При этом в самаркандском каолине его количество невелико благодаря повышенному содержанию Al_2O_3 , что и обуславливает достаточно постоянное количество кристобалита при повышении температуры обжига. Кроме того, в самаркандском каолине содержится большее количество щелочных оксидов (в виде мусковита) по сравнению с ангренским, что приводит к образованию повышенного количества щелочно-силикатного расплава. В присутствии такого расплава содержащийся в каолинитогидрослюдистых глинах кварц в кристобалит не превращается.

Результаты электронно-микроскопического анализа выявили существенные различия в характере формирования микроструктуры как исходных, так и обожженных каолинов. Ангренский каолин обладает однородной мелкодисперсной структурой (размер зерен 0,5–3,0 мкм),

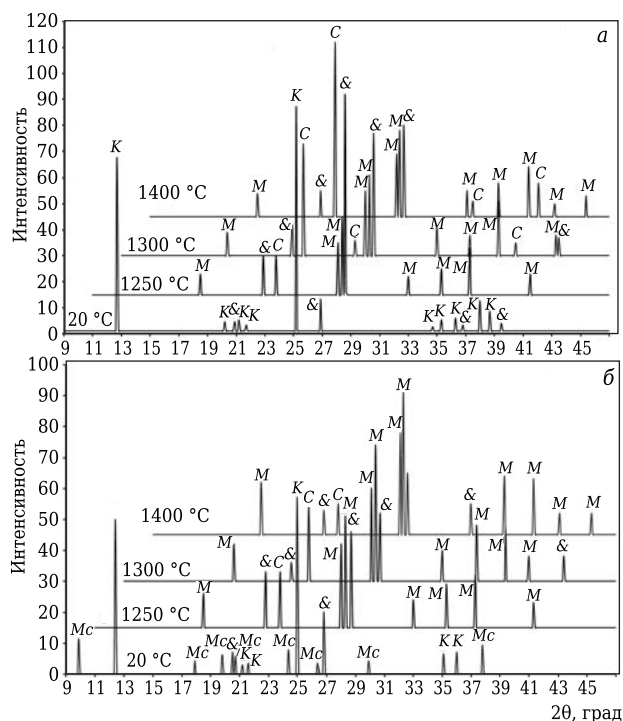


Рис. 1. Дифрактограммы исходных и обожженных при разных температурах обогащенных первичных каолинов АКС-30 Ангренского (а) и АКС Самаркандского (б) месторождений: К — каолинит; М — муллит; С — кристобалит; Мс — мусковит; & — α -кварц

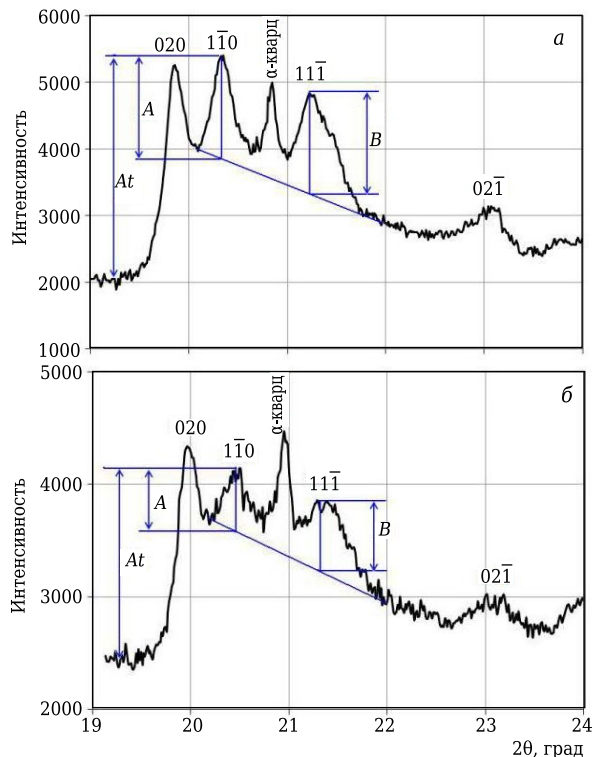


Рис. 2. Область дифрактограмм обогащенных каолинов Ангренского и Самаркандского месторождений для расчета индекса Хинкли

которая сохраняется после обжига. Самаркандский обогащенный каолин менее однородный, имеет выраженную слоистую структуру, размер

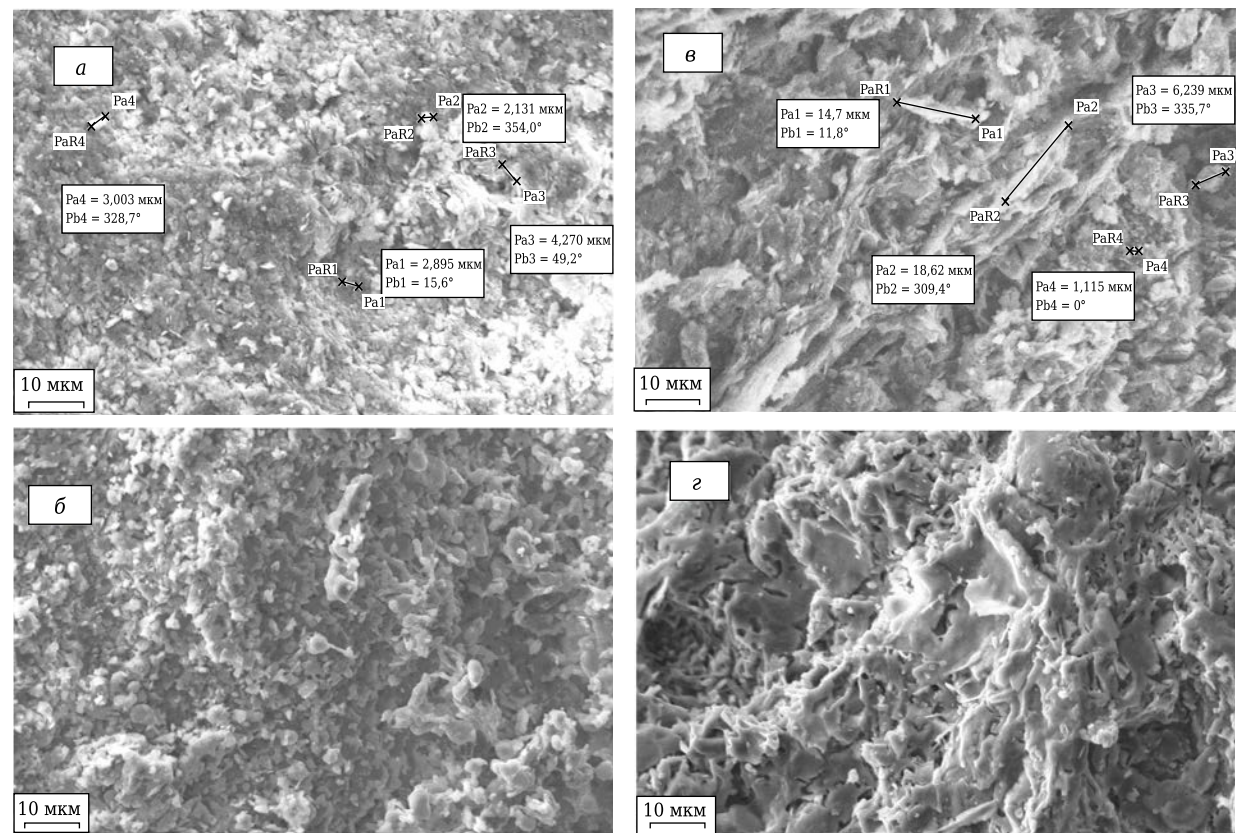


Рис. 3. Микроструктура исходных (а, б) и обожженных при 1300 °С (в, г) обогащенных первичных каолинов Ангренского и Самаркандского месторождений

зерен изменяется в широких пределах — от 1–2 до 15–18 мкм (рис. 3).

Анализ элементного состава в пересчете на оксиды показал, что отношение Al_2O_3/SiO_2 в обоих каолинах имеет близкие значения и составляет 0,79 и 0,81, сохраняясь достаточно постоянным при сканировании зерен различного размера и габитуса. При этом не выявлено при-

сутствия кристаллов, для которых соотношение фазообразующих оксидов соответствует муллит-у 3:2 ($Al_2O_3/SiO_2 = 2,55$), что свидетельствует о субмикронной кристаллизации первичного муллита [10]. При этом область зондирования в процессе анализа составляла более 5 мкм.

Сравнение некоторых свойств обожженных образцов, полученных методом пластического формования, показало, что при температуре обжига 1250 °С каолин АКС спекается лучше, чем каолин АКС-30. Вместе с тем при повышении температуры обжига (>1250 °С) спеченный самаркандский каолин обладает большим водопоглощением (табл. 2), чем ангренский, при сопоставимых значениях усадки. Это может быть обусловлено протеканием двух процессов. Ангренский каолин имеет большие кремнеземистый модуль и модуль кислотности, что обеспечивает ему лучшее спекание (табл. 3). Однако при дальнейшем повышении температуры превалирующим фактором становится более активная муллитизация в самаркандском каолине, которая приводит к изменению свойств [11]. Для легковесных огнеупоров это может стать положительным фактором, так как полученный из каолина шамот позволит уменьшить плотность готовых изделий.

Таким образом, проведенные исследования показали, что благодаря особенностям минерального и химического составов, а также ми-

Таблица 2. Свойства каолиновых образцов, обожженных при разных температурах

Каолин	Водопоглощение, %	Усадка, %
<i>Температура обжига 1250 °С</i>		
АКС-30	21,8	12,9
АКС	16,5	16,7
<i>Температура обжига 1300 °С</i>		
АКС-30	5,7	21,0
АКС	7,2	19,3
<i>Температура обжига 1400 °С</i>		
АКС-30	1,5	23,0
АКС	3,5	21,0

Таблица 3. Соотношение фазообразующих оксидов в обогащенных каолинах

Модуль	Ангренский каолин АКС-30	Самаркандский каолин АКС
Кремнеземистый:		
SiO_2/Al_2O_3	2,01	1,34
$SiO_2/(Al_2O_3 + Fe_2O_3)$	1,96	1,32
Кислотности	1,83	1,24
Мк = $SiO_2/(R_2O_3 + RO + R_2O)$		

коструктуры обогащенный первичный каолин АКС Самаркандского месторождения является перспективным материалом для изготовления шамотных легковесных огнеупоров.

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

Библиографический список

1. **Масленникова, Г. Н.** Керамическое сырье Центральной Азии / Г. Н. Масленникова, С. Ж. Жекишева, Н. И. Кудряшов ; под ред. проф. Г. Н. Масленниковой. — Бишкек : Технология, 2002. — 231 с.
2. Минерально-сырьевые ресурсы Узбекистана ; под ред. В. И. Попова, Х. Т. Туляганова. — Ташкент : Фан, 1977. — Ч. 2. — 271 с.
3. **Эминов, А. М.** Каолины Султан-Увайского месторождения для производства керамики / А. М. Эминов, З. Р. Кадырова, И. Р. Бойжанов, Г. Н. Масленникова // Стекло и керамика. — 2001. — № 9. — С. 21, 22.
4. **Эминов, А. А.** Изучение химико-минералогического состава каолинов месторождения «Альянс» и их керамико-технологические свойства / А. А. Эминов ; науч. рук. М. И. Искандарова // Проблемы геологии и освоения недр : тр. XXI Междунар. симп. им. акад. М. А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 130-летию со дня рождения проф. М. И. Кучина. Томск, 3–7 апреля 2017 г. В 2 т. — Томск : Изд-во ТПУ, 2017. — С. 445–447. http://earchive.tpu.ru/bitstream/11683/45100/1/conference_tpu-2017-C11_V2_p445-447.
5. **Hinckley, David N.** Variability in «Crystallinity» values among the kaolin deposits of the coastal plain of Georgia and South Carolina / David N. Hinckley // Clays and Clay Minerals. — 1962. — Vol. 11, № 1. — P. 229–235.
6. **Алексеев, Е. В.** Ангобирование — эффективный способ декорирования керамических изделий строительного назначения / Е. В. Алексеев, В. В. Коледа, Е. С. Михайлюта, Ю. А. Янцевич // Строительство. Материаловедение. Машиностроение. Сер. Стародубовские

чтения. — 2010. — Вып. 55. — С. 85–89. http://nbuv.gov.ua/UJRN/smmssc_2010_55_18.

7. **Погребенкова, В. В.** Получение муллита из каолина просяновского месторождения / В. В. Погребенкова, В. В. Горбатенко // Проблемы геологии и освоения недр : сб. науч. тр. XIII Междунар. симп. им. акад. М. А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 110-летию со дня рождения проф., лауреата Государственной премии СССР К. В. Радугина. Томск, 2008. — 993 с. portal.tpu.ru:7777/science/konf/usovma/trud-13/sec16-09.pdf.
8. **Павлов, В. Ф.** Физико-химические основы обжига изделий строительной керамики / В. Ф. Павлов. — М. : Стройиздат, 1977. — 240 с.
9. **Никифорова, Э. М.** Фазовые превращения в системах полиминеральное глинистое сырье – примеси – минерализатор / Э. М. Никифорова, Р. Г. Еромасов, М. Н. Васильева [и др.] // Современные проблемы науки и образования. — 2012. — № 3. — С. 119–127. <http://www.science-education.ru/103-6206>.
10. **Мороз, И. И.** Технология фарфоро-фаянсовых изделий / И. И. Мороз. — М. : Стройиздат, 1984. — 334 с.
11. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 4. Влияние добавок огнеупорной глины на свойства ВКВС композиционного состава, отливок и материалов на их основе / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2016. — № 2. — С. 25–33.

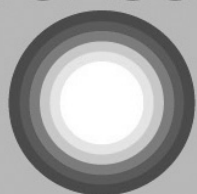
Pivinskii, Yu. E. Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 4. Effect of refractory clay additions on properties of compound composition HCBS, castings, and materials based on them / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // Refract. Ind. Ceram. — 2016. — Vol. 57, № 1. — P. 70–76. ■

Получено 23.10.18

© М. Х. Руми, Ш. К. Ирматова, Ш. А. Файзиев, Э. П. Мансурова, Э. М. Уразаева, М. А. Зуфаров, Г. М. Арушанов, 2019 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

**THERM
PROCESS**



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

Г. Г. Немсадзе¹, Р. А. Джоджуа¹, д. т. н. А. Н. Смирнов²,
Д. В. Рябый^{2,3} (✉), К. Н. Шарандин³

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

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

³ Компания GIR-ENGINEERING Ltd, г. Днепр, Украина

УДК 666.76:621.746.047

СОВРЕМЕННЫЕ ОГНЕУПОРЫ ДЛЯ БЫСТРОЙ СМЕНЫ СТАКАНОВ-ДОЗАТОРОВ ПРОИЗВОДСТВА КОМПАНИИ GIR-ENGINEERING

Рассмотрены закономерности развития дефекта струи металла типа «веер» по ходу разливки серии на МНЛЗ. Приведены результаты исследований природы неметаллических включений, которые отлагаются на внутренней полости калибровочной вставки стакана-дозатора. С учетом выявленных закономерностей и ключевых факторов развития нарушения компактности струи металла испытана опытная партия стаканов-дозаторов систем CNC и MNC, позволяющих добиться стабильного процесса разливки.

Ключевые слова: стакан-дозатор, калибровочная вставка, МНЛЗ, дефект струи типа «веер», «стартовый веер», промежуточный ковш, компактность струи.

Компания «General Investment Resources» (GIR), включающая группу огнеупорных заводов, активно осваивает новые виды продукции для комплексных поставок огнеупорных материалов. В компании GIR-ENGINEERING, которая входит в структуру компании GIR, успешно освоена технология производства стаканов-дозаторов для непрерывной разливки стали, в которой применяются механизмы быстрой смены стаканов-дозаторов систем CNC и MNC. Известно, что все современные сортовые МНЛЗ оборудованы устройствами быстрой смены стаканов-дозаторов (рис. 1). Это позволяет обеспечить гибкое управление процессом разливки стали [1] и осуществлять разливку в течение нескольких десятков часов за счет быстрой замены стакана-дозатора. На практике калибровочные отверстия стаканов-дозаторов изготавливают горячим прессованием или по технологии шликерного литья из диоксида циркония (содержание $ZrO_2 \geq 85\%$), обладающего высокой эрозионной и термической стойкостью, что обеспечивает стаканам-дозаторам высокую эксплуатационную стойкость [2, 3]. Стойкость современных стаканов-дозаторов колеблется в значительных пределах и составляет для верхнего (постоянного) стакана-дозатора 40–80 ч непрерывной разливки в зависимости от условий эксплуатации, для нижнего (сменного)

стакана-дозатора 6–18 ч непрерывной разливки в зависимости от условий эксплуатации и марки разливаемых сталей.

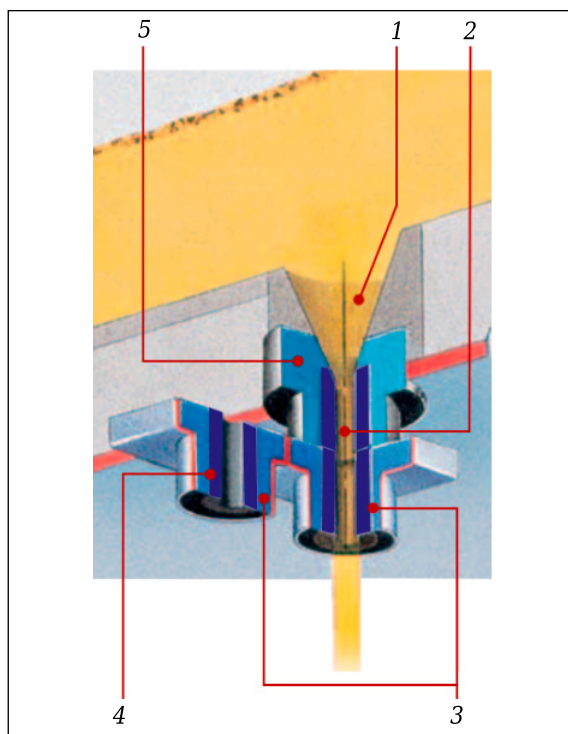


Рис. 1. Принципиальная схема быстрой смены стаканов-дозаторов промежуточного ковша сортовой МНЛЗ: 1 — воронка из набивной массы или формованный гнездовой блок; 2 — калиброванная струя металла; 3 — нижний (сменный) стакан-дозатор; 4 — ZrO_2 -вставка стакана-дозатора; 5 — верхний стакан-дозатор типовой конструкции



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

С учетом проведенного теоретического и практического анализа вопросов, связанных с проблемой разливки стали, было установлено, что одной из ключевых проблем разливки металла открытой струей является зарастание сменных стаканов-дозаторов системы [4]. Это, в свою очередь, приводит к снижению скорости истечения металла через разливаемый дозатор ввиду уменьшения «калибровочного» диаметра вследствие его зарастания, к нарушению геометрии (компактности) струи металла (дефект типа «веер») ввиду трансформации калибровочного отверстия стакана-дозатора, а также травмирования внутренней полости стакана-дозатора вследствие прожигания его канала кислородом.

На практике установлено, что с момента запуска сортовой МНЛЗ начало цикла литья открытой струей, в особенности среднеуглеродистого сортамента, характеризуется неудовлетворительной разливкой металла ввиду спонтанного образования настелей на стенках калибровочных каналов стаканов-дозаторов и снижения скорости разливки [5]. Операция замены стакана-дозатора на новый не всегда приводит к стабилизации скорости разливки. Установлено, что достаточно часто для нового стакана-дозатора характерно также наличие дефекта типа «веер», или зарастаний, что следует связывать со спецификой развития гидродинамических явлений в области верхнего стакана. В крайнем случае такое развитие процесса разливки приводит к вынужденной остановке соответствующего ручья.

На рис. 2 показаны примеры зарастания внутренней полости нижних стаканов-дозаторов. Доминирующими причинами такого затягивания внутренней полости являются, по-видимому, снижение жидкотекучести стали и образование отложений неметаллических включений в каналах стаканов-дозаторов (см. рис. 2, Б). Химический анализ отложений показал, что в них содержится 12–15 % MgO (методика определения согласно ГОСТ 30511.5, весы лабораторные электронные АН-50). Для условий сталеплавильного передела это следует связывать с восстановлением Mg из футеровки промежуточного ковша и шлака с получением стали, содержащей Mg на уровне тысячных долей процента. При таких концентрациях восстановленный Mg способен участвовать в образовании неметаллических включений типа алюминатов ($MgO-Al_2O_3$, $FeO-Al_2O_3$, $CaO-Al_2O_3-MgO$), силикатов ($2FeO-SiO_2$, $2MgO-SiO_2$) и др.

По нашему мнению, наиболее вероятной причиной затягивания стакана-дозатора является проявление совокупности нескольких неблагоприятных технологических факторов. Например, характерное для начала серии уменьшение отверстия стакана-дозатора (затягива-

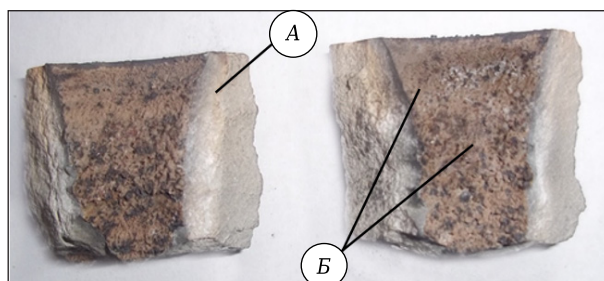


Рис. 2. Фрагменты калибровочной вставки стакана-дозатора с отложениями неметаллических включений: А — тело калибровочной вставки; Б — отложения неметаллических включений

ние), обусловленное «приработкой» (износом) высокоосновного торкрет-покрытия промежуточного ковша с изменением химического состава поверхностного слоя и снижением равновесного с ним содержания кислорода в стали на первых плавках (обычно от 1 до 6). В сочетании с нарушением режима продувки или попаданием ковшевого шлака в жидкую ванну металла, в которой в качестве раскислителей применяли кальцийсодержащие материалы, это может значительно увеличить интенсивность затягивания стакана-дозатора.

Отложения, показанные на рис. 2, вызывают гидродинамические возмущения в струе металла, приводят к нарушению ее компактности, что выражается в отклонении ее от вертикали, деформации продольного и поперечного профиля струи вплоть до образования дефекта литья типа «веер» (рис. 3) в виде поверхностных дефектов заготовки типа «заливина», «заворот корки», брызги и т. п., являющихся причиной аварийных прорывов металла под кристаллиза-



Рис. 3. Дефект типа «веер» струи металла вследствие наличия отложений на внутренней поверхности калибровочной вставки стакана-дозатора

тором [6]. Установлено, что максимальное число нарушений компактного характера истечения струи приходится на начало разливки первой плавки в серии, что обусловлено фактором развития так называемых «стартовых вееров». В ходе разливки серии металла наблюдается монотонное снижение возникающих «вееров», что, предположительно, обусловлено уменьшением эрозии футеровки промежуточного ковша по мере увеличения толщины спеченного слоя футеровки [7].

Между тем для «стартовых вееров» экзогенные неметаллические включения, обна-



Рис. 4. Фрагменты (1) рабочего слоя футеровки промежуточного ковша, отложившейся на калибровочной вставке нижнего стакана-дозатора, и металлические включения (2)



Рис. 5. Циркониевая вставка с неравномерным размытием калибровочного канала



Рис. 6. Нижние (сменные) стаканы-дозаторы системы CNC производства компании GIR-ENGINEERING

руживаемые в каналах стаканов-дозаторов, имеют вид относительно рыхлых, отслоившихся фрагментов футеровки промежуточного ковша (рис. 4). Обычно это частицы рабочего торкрет-покрытия или набивной массы, используемой для формирования воронки над верхним стаканом-дозатором в разливочном узле промежуточного ковша. Нередко эти фрагменты представляют собой мелкие капли стали сфероидальной формы. По результатам химического анализа экзогенных включений установлено, что в них преобладают частицы MgO (~50 %) и SiO_2 (20–25 %), а также капли стали. Это примерно соответствует соотношению этих фаз в используемых торкрет-массах [5].

Кроме того, одной из значимых проблем высокоскоростной разливки металла является неравномерный износ калибровочного отверстия циркониевой вставки (рис. 5), что приводит к изменению геометрии струи истекающего металла из стакана-дозатора с образованием возмущений на мениске металла в кристаллизаторе. В результате этого возрастает вероятность получения заготовок с повышенными кривизной и ромбичностью, что также приводит к росту скорости износа гильз и дополнительным потерям металла в виде брака заготовок.

Для увеличения компактности истечения струи металла в процессе разливки компания производит стаканы-дозаторы систем CNC и MNC (рис. 6) с применением высококачественных циркониевых вставок (содержание ZrO_2 не менее 93 %), что, в свою очередь, позволяет снизить взаимодействие калибровочной вставки с продуктами плавки (металл, шлак). Типичные физико-химические показатели нижних стаканов-дозаторов марок GIR-LP-MNC и GIR-LP-CNC производства компании GIR-ENGINEERING приведены ниже:

Содержание, %:	
($ZrO_2 + HfO_2$), не менее.....	93
Al_2O_3 , не менее.....	85
CaO.....	0,8–1,5
Открытая пористость, %, не более:	
для блока.....	15,0
для вставки.....	5,0
Кажущаяся плотность, г/см ³ , не менее:	
для блока.....	2,90
для вставки.....	4,90

Стаканы-дозаторы системы CNC марки GIR-LP-CNC испытывали на металлургическом предприятии с конвертерным производством, в составе которого имеется высокоскоростная многоручьевая сортовая МНЛЗ. По результатам испытаний было отмечено повышение стойкости экспериментальных стаканов-дозаторов по сравнению со стойкостью используемых стаканов-дозаторов базового поставщика. Максимально достигнутая стойкость стаканов-дозаторов в период испытаний составила 10 ч 15 мин.

Основной причиной замены опытных стаканов-дозаторов являлась корректировка скоростного режима разливки. Кроме того, на одном из предприятий, включающем дуговую сталеплавильную печь и сортовую МНЛЗ, были произведены опытные испытания стаканов-дозаторов системы MNC марки GIR-LP-MNC. За весь период испытаний наблюдалась стабильная разливка металла с обеспечением необходимого скоростного режима. Стойкость изделий марки GIR-LP-MNC составила 6,5–9,0 ч непрерывной разливки металла. Испытания показали, что применение стаканов-дозаторов производства компании GIR позволяет достичь стабильного процесса разливки в течение длительного периода (9–10 ч) и снизить вероятность нарушения компактности истечения металла, что можно объяснить снижением взаимодействия калибровочной вставки стакана-дозатора с продуктами плавки (металл, шлак).

Еще одной достаточно частой причиной дефекта струи типа «веер» после длительной разливки является попадание в канал нижнего стакана-дозатора фрагментов от разрушения калибровочной ZrO_2 -вставки верхнего стакана-дозатора. Разрушение начинается в части, выступающей из массива формованного огнеупора, и, как правило, связано с использованием кислорода для открытия ручьев в начале разливки или при перезапусках ручьев по ходу разливки. При контакте с реакционной зоной взаимодействия струи кислорода с металлом, имеющей температуру 2200–2800 °С, огнеупоры подвергаются интенсивному термическому и физико-химическому воздействию. Возникающие в них значительные градиенты температур приводят к возникновению термических напряжений, которые могут превышать предел прочности материала [4, 5]. Поэтому для устранения дефекта струи типа «веер» из-за разрушения верхнего стакана-дозатора рекомендуется усиление его конструкции.

На основании вышеизложенного компания GIR изготовила и поставила на одно из предприятий отрасли опытную партию верхних стаканов-дозаторов усиленной конструкции для проведения испытаний. Следует отметить, что приоритетной задачей нашей компании является обеспечение комплексных поставок огнеупорной продукции с высокими эксплуатационными характеристиками. Витринные образцы верхнего и нижнего стакана-дозатора системы CNC показаны на рис. 7.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Известно, что все современные сортовые МНЛЗ оборудованы устройствами быстрой смены стаканов-дозаторов. Это позволяет обеспечить гибкое управление процессом разливки



Рис. 7. Витринные образцы верхнего и нижнего стаканов-дозаторов системы CNC производства компании GIR-ENGINEERING

стали и осуществлять разливку в течение нескольких десятков часов за счет быстрой замены стакана-дозатора.

2. Установлено, что максимальное количество нарушений компактного характера истечения струи приходится преимущественно на начало разливки первой плавки в серии, что обусловлено фактором развития «стартовых вееров». Распределение количества возникающих «вееров» по серии имеет монотонно убывающий характер, что, предположительно, обусловлено увеличением толщины спеченного слоя футеровки, снижающим вероятность ее эрозии.

3. Для так называемых «стартовых вееров», наблюдаемых в начале разливки серии плавов, экзогенные неметаллические включения, обнаруживаемые в каналах стаканов-дозаторов, имеют вид относительно рыхлых, отслоившихся фрагментов рабочего слоя футеровки промежуточного ковша. Обычно это частицы рабочего торкрет-покрытия или набивной массы, используемой для формирования воронки над верхним стаканом-дозатором в разливочном узле промежуточного ковша. По результатам химического анализа экзогенных включений установлено, что в них преобладают частицы MgO (~50 %) и SiO_2 (20–25 %), что примерно соответствует соотношению этих фаз в используемых торкрет-массах разных производителей.

4. Для предотвращения вероятности развития нарушения компактности истечения струи металла в процессе разливки серии металла на МНЛЗ компания GIR ENGINEERING внедрила производство сменных стаканов-дозаторов систем CNC и MNC с применением высококачественных циркониевых вставок (содержание ZrO_2 не менее 93 %), что позволяет снизить взаимодействие калибровочной вставки с продуктами плавки (металл, шлак).

5. Результаты испытаний показали, что применение нижних (сменных) стаканов-дозаторов позволяет достичь стабильного процесса разлива в течение продолжительного периода (9–10 ч)

Библиографический список

1. **Смирнов, А. Н.** Непрерывная разливка сортовой заготовки / А. Н. Смирнов, С. В. Куберский, А. Л. Подкорытов [и др.]. — Донецк : Цифровая типография, 2012. — 417 с.
2. **Смирнов, А. Н.** Технологическое развитие параметров высокоскоростной разливки стали на сортовых МНЛЗ / А. Н. Смирнов, Е. В. Штепан, Г. И. Касьян, А. Я. Минц // *Металлургическая и горнорудная промышленность*. — 2004. — № 8. — С. 140–143.
3. **Jain, Neha.** RHI zirconia nozzles in tundish application / Neha Jain, Florian Barthmann, Ghufan Ansari // *RHI Bulletin*. — 2016. — № 1. — Р. 45–50.
4. **Писарский, С. Н.** Оценка технологических возможностей стабилизации скорости разливки открытой струей на современной сортовой МНЛЗ. Сообщение 1 / С. Н. Писарский, А. Н. Смирнов, Д. А. Лавренко, Д. В. Рябый // *Металл и литье Украины*. — 2018. — № 3/4 (298/299). — С. 28–33.

и уменьшить вероятность нарушения компактности истечения металла. Это можно объяснить снижением взаимодействия калибровочной вставки стакана-дозатора с продуктами плавки.

5. **Писарский, С. Н.** Оценка технологических возможностей стабилизации скорости разливки открытой струей на современной сортовой МНЛЗ. Сообщение 2 / С. Н. Писарский, А. Н. Смирнов, Д. А. Лавренко, Д. В. Рябый // *Металл и литье Украины*. — 2018. — № 4/5 (298/299).
6. **Ерньоко, С. П.** Совершенствование конструкции устройства для быстрой смены стаканов-дозаторов промковша МНЛЗ / С. П. Ерньоко, А. Н. Смирнов, Д. А. Яковлев [и др.] // *Металлургическая и горнорудная промышленность*. — 2006. — № 8. — С. 107–109.
7. **Писарский, С. Н.** Оценка гидродинамических факторов повышения эффективности разливки стали на многоручьевых сортовых МНЛЗ / С. Н. Писарский, А. Н. Смирнов, Д. В. Рябый // *Процессы литья*. — 2018. — № 4/5 (298/299). ■

Получено 16.01.19

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

К. т. н. М. И. Тимохова (✉)

Москва, Россия

УДК 666.3.032.65

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ СПОСОБА КВАЗИИЗОСТАТИЧЕСКОГО ПРЕССОВАНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ И ОГНЕУПОРНЫХ ИЗДЕЛИЙ

Описаны некоторые особенности способа квазиизостатического прессования керамических и огнеупорных изделий. Указаны отличительные особенности пресс-форм изостатического прессования, приведена схема одностадийного прессования мелющих тел.

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

Квазиизостатическое прессование является усовершенствованным способом изостатического прессования, обеспечивающим объемное обжатие прессуемого материала в отличие от известных способов изостатического прессования, которые характеризуются радиальным обжатием прессуемого материала [1]. При этом давление на прессуемый материал снижается на 30–50 %. Кроме того, массивность изостатов для изостатического прессования не позволяет применять процесс вибрации засыпанного в изостат прессуемого порошка. В технологии квазиизостатического прессования для производства ответственных керамических изделий электронной техники была предусмотрена вибрация прессуемого порошка, которая осуществлялась двумя вибраторами, установленными на матрице пресс-формы (рис. 1).

Этот способ был внедрен на 14 предприятиях СССР, в том числе на четырех серийных заводах; пять предприятий освоили технологию, пользуясь опубликованными сведениями и консультацией автора. Изготовление пресс-форм каждое предприятие осуществляло самостоятельно; создавать специализированные участки для изготовления пресс-форм не потребовалось. Технология квазиизостатического прессования керамических колец для электронной промышленности первоначально была освоена на Донском заводе радиодеталей взамен технологии гидростатического прессования. Первые партии изделий, сформованных квазиизостатическим прессованием, показали их высокое качество в работе электронных приборов. В связи с возрос-

шей потребностью в этих изделиях Донской завод радиодеталей был вынужден собственными силами срочно создавать высокопроизводительную технологию приготовления пресс-порошка в распылительной сушилке. Правильно подобранные параметры прессуемого порошка и оптимально разработанные режимы распылительной сушилки позволили заводу обеспечивать нужды электронной техники. Однако дальнейшее развитие электронной промышленности вновь потребовало увеличения производства керамических изделий. Так как другие существовавшие в то время способы оформления керамических изделий не обеспечивали требуемого качества керамики, технологию



Рис. 1. Пресс-форма квазиизостатического прессования со встроенными вибраторами



М. И. Тимохова
E-mail: mdv.ono@yandex.ru

квазиизостатического прессования освоили на заводе «Электроконденсатор» (г. Белая Церковь, Украина). Два серийных завода: Донской завод радиодеталей и завод «Электроконденсатор» (г. Белая Церковь, Украина) полностью обеспечивали высококачественной керамикой нужды электронной и космической техники.

Ассортимент прессуемых изделий был разнообразен: втулки, кольца диаметром от 80 до 250 мм, высотой от 70 до 250 мм, диски, шайбы, плиты, мелющие шары, трубки, несколько типов и размеров огнеупорных капсулей и обечаек: круглых, прямоугольных, квадратных. Из-за широкого ассортимента прессуемых изделий разнообразны и способы обжатия прессуемого порошка эластичными прессующими элементами — пресс-буферами: внутреннее обжатие, наружное и двухстороннее. Схемы обжатия прессуемых материалов и формулы расчета эластичных элементов приведены в статье [2]. До сих пор сохранились чертежи пресс-форм, надежно работавших в течение многих лет на предприятиях страны. Изделия, отпрессованные этим способом, характеризовались улучшенными физико-механическими, электрическими и эксплуатационными свойствами в сравнении с изделиями, отпрессованными другими известными способами [1, 2].

Процесс квазиизостатического прессования не требует дорогостоящего специального оборудования, осуществляется на гидравлических прессах статического прессования, которыми оснащены керамические и огнеупорные заводы, в пресс-формах, аналогичных пресс-формам статического прессования. Прессующей сре-

дой является синтетический полиуретан марки СКУ-7Л (литейный), который совместно с пуансонами обеспечивает внутреннее, наружное и двухстороннее изостатическое прессование. Многолетний опыт эксплуатации пресс-форм квазиизостатического прессования показал, что износ эластичных прессуемых элементов из полиуретана этой марки практически не наблюдается так же, как и изменения их размеров и ухудшения прессующих свойств.

Отличительной особенностью пресс-форм квазиизостатического прессования является уменьшенная высота благодаря объемному прессованию. Так, высота пресс-формы для кольца высотой 70 и диаметром 250 мм при квазиизостатическом прессовании равна трем высотам изделия, при статическом прессовании — восьми высотам прессуемого изделия. Высота матрицы меньше в 2 раза, пуансона в 4 раза, выталкивателя в 2 раза, что позволяет в 2–3 раза сократить количество потребляемого металла для изготовления пресс-форм (рис. 2). Кроме того, конструкция пресс-форм квазиизостатического прессования позволяет осуществлять прессование разновысотных колец, капсулей и обечаек в одной пресс-форме. При прессовании колец прессующей средой является эластичный сердечник пресс-формы; в пресс-формах статического прессования он стальной. Соответственно в несколько раз снижаются затраты на изготовление пресс-форм. Уменьшение высоты пресс-форм вследствие объемного процесса прессования и наличие эластичных прессующих элементов как при внутреннем, так и при наружном обжатии прессуемого материала и тем более двухстороннем обжатии значительно улучшают эксплуатационные качества пресс-форм.

При статическом прессовании воздух из более плотных слоев прессуемого изделия перемещается в менее плотные слои, создавая расслоение и растрескивание в прессуемой заготовке [3]. Плотность отпрессованных изделий при квазиизостатическом прессовании равномерна по всему изделию, давление прессования снижается по сравнению со статическим прессованием вследствие объемности прессования. Благодаря объемному обжатию при квазиизостатическом прессовании из пресс-порошка удаляется весь воздух, что обеспечивает безотходность в процессе отжига изделий и значительно улучшает их качество. Улучшить качество изделий, прессуемых статическим прессованием, удавалось путем их допрессовки в пресс-формах квазиизостатического прессования. Объемные изменения эластичных пресс-буферов позволяют при снятии прессовочного давления снимать трение прессуемого изделия на металл, что также способствует увеличению эксплуатационной стойкости пресс-формы [4]. Производительность пресс-форм квазиизостатического пресс-

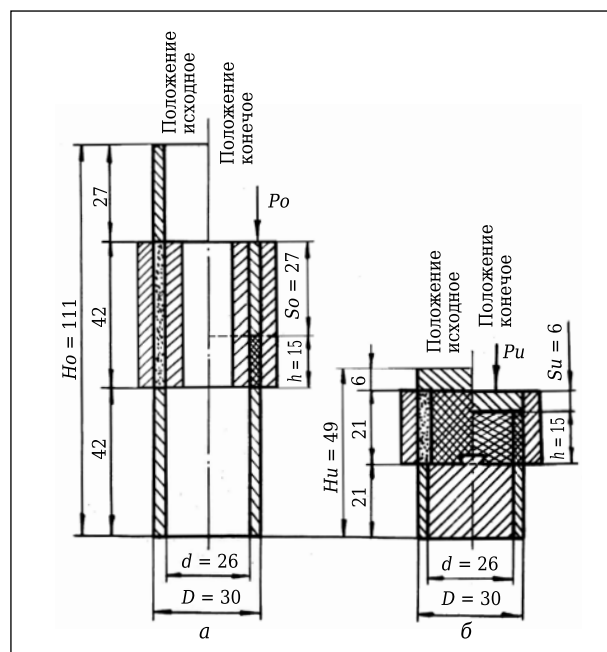


Рис. 2. Соотношение размеров пресс-форм статического прессования (а) и квазиизостатического (б)

сования больше, чем у пресс-форм статического прессования. Они более просты и надежны в эксплуатации.

Способом квазиизостатического прессования разработана технология прессования огнеупорных плит размерами 420×400 мм односторонним и двухсторонним обжатием. При одностороннем обжатии эластичный элемент встраивается в пуансон или выталкиватель пресс-формы, при двухстороннем — монтируется в обе детали пресс-формы. Прессуемые таким способом плиты отличались высокими плотностью и однородностью. Разработанная технология была успешно освоена в 1990 г. в УкрНИИО (г. Харьков). К этому периоду была разработана также технология прессования ребристых изоляторов и внедрена на заводе «Электроконденсатор». В пресс-форме для этого конденсатора пресс-буфер был разъемным.

Был опробован также процесс допрессовки заготовок, сформированных пластическим способом. Предполагалось создать технологию квазиизостатического прессования, позволяющую осуществлять допрессовку заготовок для ребристых изоляторов, прессуемых в вакуумных прессах для протяжки керамических пластичных масс.

Для формирования мелющих шаров была создана двухстадийная технология: сначала штамповали заготовку, которую затем прессовали в квазиизостатической форме. После нескольких лет работы на Кинешемском керамическом заводе был смонтирован пресс-автомат, обеспечивший высокие производительность и качество мелющих шаров. Наладка оптимальных режимов прессования на пресс-автоматах с корректировкой параметров и свойств пресс-порошка, получаемого в распылительных сушилках с соблюдением оптимальных режимов обжига, помогли создать мелющие шары с высокой устойчивостью к истиранию. Устойчивость к истиранию мелющих шаров, отпрессованных способом квазиизостатического прессования, в 3 раза выше, чем у мелющих тел, изготовленных другими способами. Эксплуатационные свойства мелющих шаров связаны с созданием мелкокристаллической структуры в процессе их обжига. Намол материала от мелющих шаров в процессе помола алюмооксидных материалов в шаровых мельницах после пяти помолов полностью отсутствовал [5]. Последним этапом в повышении устойчивости мелющих шаров к истиранию было создание усовершенствованного одностайного процесса их прессования (рис. 3). Разработанные чертежи одностайного прессования хранятся у автора.

Технология квазиизостатического прессования легко механизмуется и автоматизируется [2, 5], дает большой экономический эффект, является перспективной технологией в производстве керамических и огнеупорных изделий. Разработчик технологии квазиизостатического прессо-

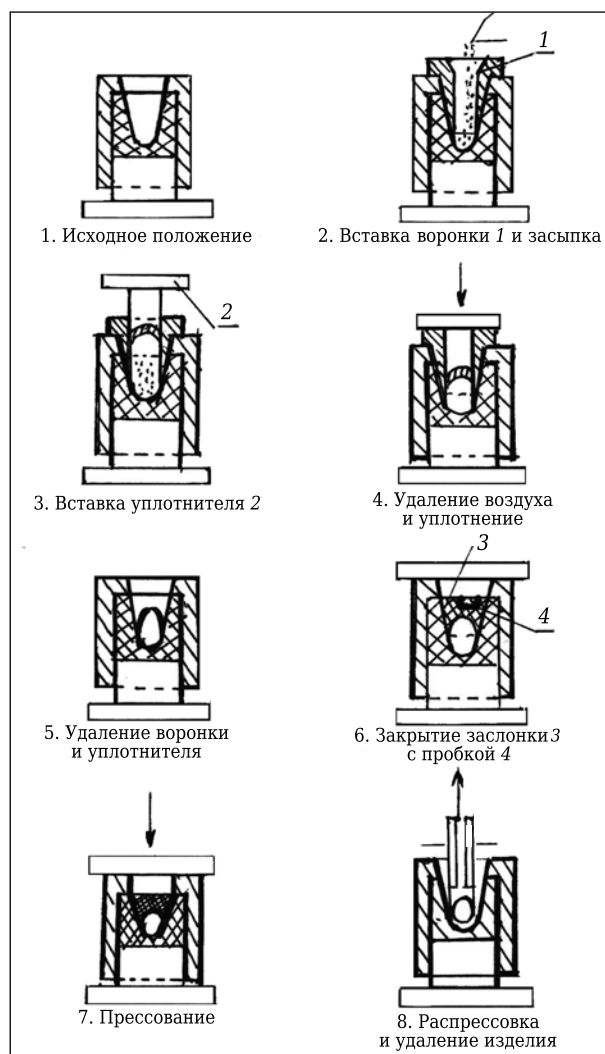


Рис. 3. Схема одностайного прессования мелющих шаров

вания — к. т. н. М. И. Тимохова награждена медалью «Изобретатель СССР», а также медалью ВДНХ за неоднократное демонстрирование на ВДНХ пресс-форм квазиизостатического прессования. Получены авторские свидетельства СССР на целый ряд пресс-форм, а также патенты ряда зарубежных стран; написана докторская диссертация. Российская технология квазиизостатического прессования была принята в производство рядом зарубежных стран. В Великобритании 53 статьи, опубликованные автором в России, продаются по 100 долларов за статью. Способ квазиизостатического прессования был представлен на Международной конференции огнеупорщиков и металлургов, состоявшейся 19–20 апреля 2018 г. в Москве [4, 6]. Для специалистов были предоставлены брошюры о квазиизостатической технологии [1, 2]. В брошюре [1] изложена теория способа квазиизостатического прессования, даны схемы процесса прессования массового производства, схемы работы пресс-форм для ряда прессуемых изделий. Приведены расчетные

формулы прессующих полиуретановых пресс-буферов, описаны их свойства, особенности и преимущества в сравнении с другими основными способами прессования керамических изделий, в том числе гидростатическим. Для ознакомления с ассортиментом изделий, спрессованных

этим способом, был предоставлен альбом с фотографиями изделий, схемами пресс-форм, в том числе пресс-формы для одностадийного прессования мелющих шаров. Библиография опубликованных материалов по квазиизостатическому прессованию приведена в статье [2].

Библиографический список

1. **Тимохова, М. И.** Квазиизостатическое прессование керамических изделий : аналитический обзор / М. И. Тимохова. — М. : ВНИИЭСМ, 1990. — Сер. 5. Керамическая промышленность : обзор. информ. ; вып. 1. — 68 с.
2. **Тимохова, М. И.** Некоторые виды брака в технологии прессования керамических изделий : обзор. информ. / М. И. Тимохова. — М. : ВНИИЭСМ, 1989. — Сер. 5. Керамическая промышленность : обзор. информ. ; вып. 1. — 71 с.
3. **Тимохова М. И.** Способ квазиизостатического прессования керамических и огнеупорных изделий / М. И. Тимохова // Новые огнеупоры. — 2018. — № 11. — С. 18–22.
4. **Тимохова, М. И.** Квазиизостатическое прессование керамических и огнеупорных изделий : тез. докл. Междунар. конф. огнеупорщиков и металлургов

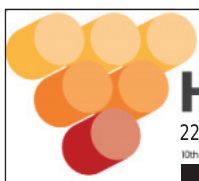
(19–20 апреля 2018 г., Москва) / М. И. Тимохова // Новые огнеупоры. — 2018. — № 4. — С. 21.

5. **Тимохова, М. И.** Промышленная технология механизированного производства мелющих шаров способом квазиизостатического прессования / М. И. Тимохова // Новые огнеупоры. — 2011. — № 12. — С. 7–10.

6. **Тимохова, М. И.** Способ квазиизостатического прессования керамических и огнеупорных изделий / М. И. Тимохова // Новые огнеупоры. — 2018. — № 11. — С. 18–22. ■

Получено 11.02.19
© М. И. Тимохова, 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. Ю. Е. Пивинский (✉), П. В. Дякин

ООО НВФ «Керамбет-Огнеупор», Санкт-Петербург, Россия

УДК 666.762.11.022.66+666.762.8.022.66].001.5

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ КОМПОЗИЦИОННЫХ ВКВС И ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ В СИСТЕМЕ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--SiC}$. Часть 4*

Изучено влияние длительной термообработки (одно- и двукратного обжига в туннельной печи) образцов на основе ВКВС в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--SiC}$ на их показатели. Образцы, содержащие 15 % SiC, а также 1 и 2 % Si, после длительной термообработки (120 ч в интервале 1300–1400 °С) характеризуются существенным ростом (до 9 %), увеличением пористости и уменьшением прочности по сравнению с исходными образцами (без SiC). Значительный рост объема образцов обусловлен не только окислением SiC или Si, но и дополнительным муллитомобразованием. Предполагается, что последовательно за процессом окисления SiC на определенном этапе термообработки протекает процесс муллитизации за счет взаимодействия новообразованного SiO_2 в форме кристобалита с Al_2O_3 боксита.

Ключевые слова: ВКВС, боксит, карбид кремния, муллитизация, степень окисления $K_{\text{ок}}$, гистограмма.

В предыдущей статье [1] описаны дилатометрические исследования и результаты изучения влияния температур обжига в интервале 1000–1400 °С (с изотермической выдержкой 5 ч) на спекание, муллитизацию, а также окисление SiC образцов в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--SiC}$. Основные исследования были проведены на образцах, полученных на основе ВКВС боксита с содержанием 10 % ВДКС (состав 1) и с дополнительным содержанием 15 % полидисперсного SiC с $d_m = 27,4$ мкм (состав 2). Образцы составов 3 и 4 кроме 15 % SiC дополнительно содержали 1 и 2 % кремния.

В настоящей работе на образцах этих же составов изучали влияние длительной термообработки на их линейные изменения (усадку или рост), пористость, плотность, предел прочности при изгибе и сжатии, а также на окисление в образцах SiC и Si. Однократный и двукратный обжиг образцов осуществляли в печи для обжига динасовых изделий в ОАО «Динур» [2]. Актуальность таких исследований обусловлена

тем, что в процессе продолжительной службы SiC-содержащих огнеупоров неизбежно протекает процесс окисления SiC [3–9], который может существенно влиять как на структуру и свойства материалов [9–11], так и на их стойкость в службе [12–16].

Влияние продолжительной термообработки образцов на их рост, пористость и плотность

Как показано на рис. 1 в статье [2], продолжительность пребывания образцов в интервале интенсивной муллитизации, а также окисления SiC (1300–1400 °С) в печи составляла около 60 ч. Таким образом, продолжительность пребывания образцов в этом интервале температур составляла 60 и 120 ч после их однократного и двукратного обжига в печи по отмеченному режиму. На рис. 1 показано влияние однократного и двукратного обжига на изменения линейных размеров, открытой пористости и кажущейся плотности образцов.

Как следует из рис. 1, а, исходные образцы (состав 1) характеризуются заметной усадкой — 0,85 % после первого и 1,45 % после второго обжига. Образцы с 15 % SiC (состав 2) и с дополнительным содержанием Si (составы 3, 4) характеризуются значительным ростом. Так, у образцов состава 2 он составляет 7,8 и 9,5 % для первичного и вторичного обжига. Характерно, что образцы состава 3 (1 % Si) по сравнению с образцами состава 2 отличаются несколько меньшим ростом (7,6 и 8,6 % после первичного и вторичного обжига). У образцов состава 4 после

* Продолжение. Части 1, 2 и 3 статьи опубликованы в журнале «Новые огнеупоры» № 3, 5 и 9 за 2018 г. соответственно.



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

вторичного обжига рост составляет 8,9 %, т. е. несколько ниже, чем у аналогичного образца состава 2.

Следует отметить, что рассмотренные в настоящей статье показатели роста образцов, а также степени окисления SiC $K_{ок}$ после их про-

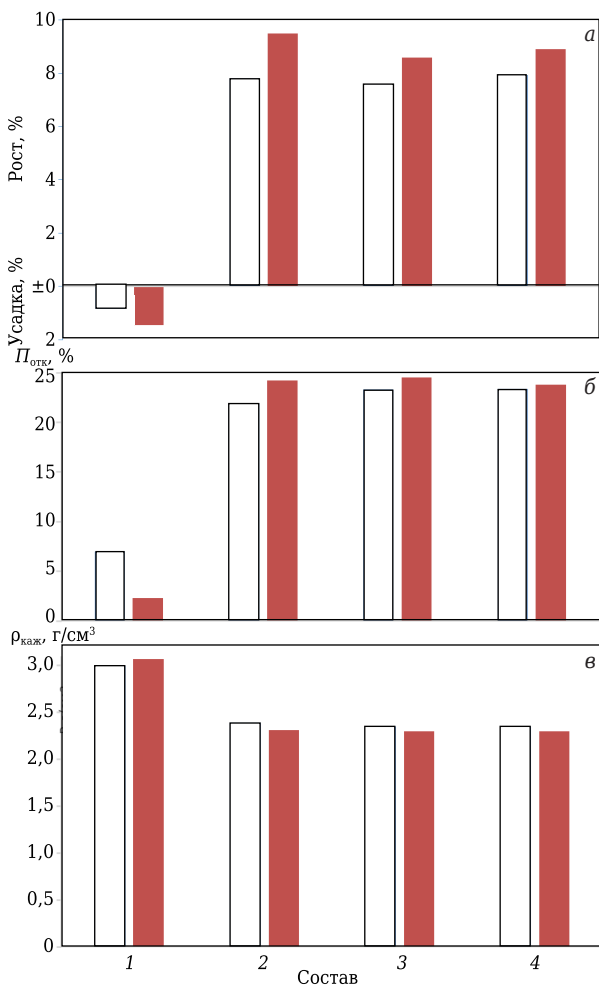


Рис. 1. Гистограммы изменения линейных размеров (а), открытой пористости $P_{отк}$ (б) и кажущейся плотности $\rho_{каж}$ (в) образцов после их одно- (□) и двукратного (■) обжига в туннельной печи: 1 — образцы исходные; 2 — образцы с 15 % SiC; 3, 4 — образцы с дополнительным содержанием 1 и 2 % Si

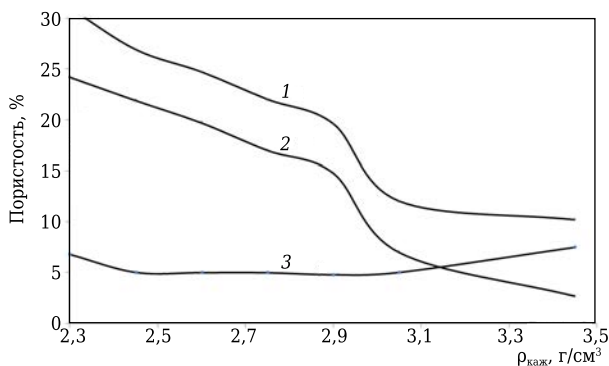


Рис. 2. Зависимости общей (1), открытой $P_{отк}$ (2) и закрытой P_z (3) пористости от $\rho_{каж}$ образцов изученных составов после их обжига в туннельной печи

должительной термообработки значительно отличаются от аналогичных данных, полученных для керамобетонов композиционного состава в системе $Al_2O_3-SiO_2-SiC-C$ и применяемых при изготовлении монолитной футеровки желобов доменных печей [11]. В этих бетонах суммарное содержание SiC составляло 18 %. При этом его меньшая часть (5 %) характеризовалась размерами частиц 3–100 мкм, а большая (13 %) — в пределах 0,2–2,0 мм. После однократного обжига в туннельной печи рост бетонных образцов составил 1,9–2,1 %, что почти в 4 раза меньше, чем следует из рис. 1, а. После повторного обжига рост образцов уменьшился до 0,5–0,7 %, что свидетельствует о спекании материала. Между тем, как следует из рис. 1, а, у изучаемых в настоящей статье образцов при повторном обжиге отмечается заметный рост. Столь существенная разница в показателях роста обусловлена тем, что в керамобетонах объемное содержание заполнителя с $D_{max} = 6$ мм составляет около 60 %, а средний размер частиц SiC намного больше, чем у образцов, рассматриваемых в настоящей работе. Как показано в статьях [1–3], дисперсность SiC преимущественно влияет на его окисляемость.

Из рис 1, б следует существенная разница $P_{отк}$ между образцами исходного состава 1 и содержащими SiC и Si (составов 2–4). Так, если в первом случае значения $P_{отк}$ составляют 7,0 и 2,3 % (после однократного и двукратного обжига), то во втором случае они существенно выше и находятся в относительно узком интервале (22–24,5 %). При этом основной рост пористости проявляется после первичного обжига, а увеличение $P_{отк}$ при повторном обжиге весьма незначительно (0,5–2,0 %). Из рис. 1, в следует закономерная зависимость $\rho_{каж}$ образцов от аналогичных значений их $P_{отк}$. Если у образцов состава 1 с низкой пористостью $\rho_{каж}$ составляет 3,0 и 3,07 г/см³, то у остальных составов она находится в интервале 2,30–2,39 г/см³. При этом следует отметить, что взаимосвязь $\rho_{каж}$ и $P_{отк}$ определяется не только открытой пористостью, но и прежде всего общей. Последняя определяется в значительной степени закрытой пористостью P_z . Как показано в статье [1], образцы составов 2–4 после обжига при 1400 °С с выдержкой 5 ч характеризовались значительной P_z (15–18 %), причем P_z была значительно выше, чем $P_{отк}$.

На рис. 2 показаны обобщающие данные, характеризующие взаимосвязь $\rho_{каж}$ всех изученных материалов с их общей (кривая 1), открытой $P_{отк}$ (2) и закрытой P_z (3) пористостью после обжига в туннельной печи. Показатели P_z образцов всех составов находятся в интервале 5–7 %. В соответствии с этим общая пористость образцов (кривая 1) заметно выше значений $P_{отк}$ (кривая 2). Так, у образцов составов 2–4, характеризующихся $\rho_{каж}$ 2,30–2,40 г/см³, показатели

общей пористости находятся в интервале 27–31 %. Максимальная разница в показателях общей и открытой пористости отмечается у образцов исходного состава. Так, если значения $P_{отк}$ образцов после первичного и вторичного обжига составляют 7,0 и 2,3 % (см. рис. 1, б), то их общая пористость увеличивается до 12 и 10 % соответственно (см. рис. 2, кривая 1).

Влияние термообработки на увеличение массы образцов и степень окисления в них SiC и Si

Как отмечено в предыдущих статьях [1–3], процесс окисления SiC сопровождается существенным приростом массы $m_{пр}$ образцов. Из рис. 3, а следует, что у образцов всех составов основная доля $m_{пр}$ за счет окисления SiC и Si отмечается уже после первичного обжига. При повторном обжиге дополнительный $m_{пр}$ образцов состава 1 увеличивается до 7,3 %, а образцов составов 2 и 3 до 8,3 и 9,0 % соответственно. Показатели $m_{пр}$ образцов составов 2 и 3 по сравнению с составом 1 заметно выше за счет вклада, определяемого окислением содержащегося в них кремния.

Исходя из данных по $m_{пр}$ образцов различных составов, проведен расчет $K_{ок}$ как SiC (состав 1), так и Si в образцах с дополнительным содержанием Si (составы 2, 3). Если у образцов состава 1 предельная $K_{ок}$ соответствует $m_{пр}$ 7,3 %, то у образцов состава 2 8,3 %, состава 3 9,0 %. Заметное увеличение этих показателей у образцов составов 2 и 3 обусловлено тем, что, как это отмечено в предыдущей статье [1], $m_{пр}$ при окислении Si составляет 105 %, что в 2,1 раза выше, чем $m_{пр}$ при окислении SiC (на 50 %). Из рис. 3, б следует,

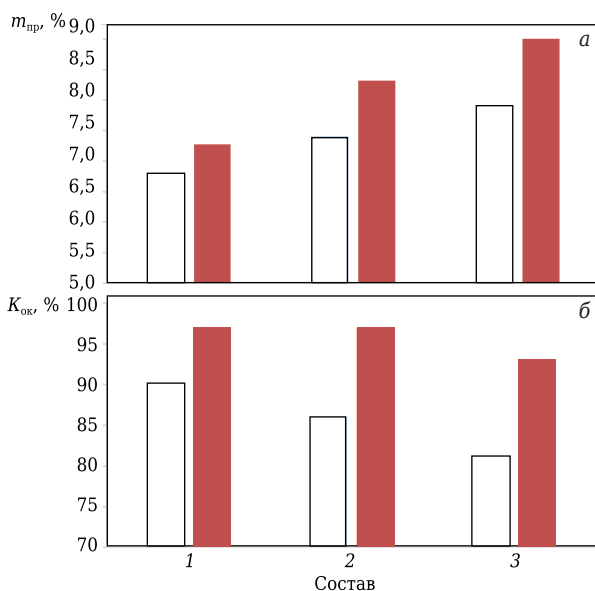


Рис. 3. Гистограммы прироста массы $m_{пр}$ (а) и $K_{ок}$ SiC и Si (б) в образцах после их одно- (□) и двукратного (■) обжига в туннельной печи: 1 — образцы с 15 % SiC; 2, 3 — образцы с дополнительным содержанием 1 и 2 % Si

что у образцов состава 1 после однократного и двукратного обжига $K_{ок}$ составляет 90 и 97 %. У образцов состава 2 в сравнении с составом 1 эти показатели близки — 86 и 97 %. В образцах с 2 % Si $K_{ок}$ заметно ниже — 81 и 93 % соответственно.

Влияние длительной термообработки образцов на их механические свойства

На рис. 4 показан предел прочности при изгибе и сжатии образцов всех изученных составов после однократного и двукратного обжига в туннельной печи. Максимальными $\sigma_{изг}$ и $\sigma_{сж}$ характеризуются образцы исходного состава. Показатели $\sigma_{изг}$ исходных материалов весьма высоки — 135 и 150 МПа после однократного и двукратного режима обжига, что вполне согласуется с пониженными показателями их как общей, так и открытой пористости (см. рис. 2). В соответствии с этим их $\sigma_{сж}$ составляет 740 и 615 МПа соответственно. Показатели $\sigma_{изг}$ и $\sigma_{сж}$ образцов, содержащих как 15 % SiC (состав 2), так и дополнительно 1 и 2 % Si (составы 3, 4), существенно уступают аналогичным показателям исходного материала (состав 1). Это объясняется как существенно большей их пористостью (общая в пределах 28–31 %), так и структурными особенностями. Значения $\sigma_{изг}$ образцов состава 2 находятся в пределах 78–81 МПа, а образцов, содержащих 1 и 2 % Si (составы 3, 4), в пределах 60–67 МПа; при этом $\sigma_{изг}$ после первого и второго обжига оказались сопоставимыми. Между тем при повторном обжиге образцов наблюдается значительное уменьшение их $\sigma_{сж}$ (в пределах 30–50 %).

Следует отметить, что в работе китайских исследователей [8] приводятся данные по значи-

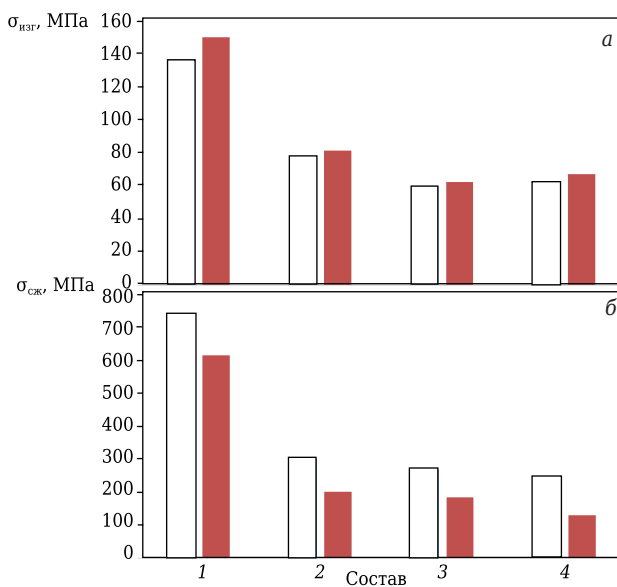


Рис. 4. Гистограммы предела прочности при изгибе $\sigma_{изг}$ (а) и сжатии $\sigma_{сж}$ (б) образцов после их одно- (□) и двукратного (■) обжига в туннельной печи: 1 — исходные образцы; 2 — образцы с 15 % SiC; 3, 4 — образцы с дополнительным содержанием 1 и 2 % Si

тельному улучшению свойств бетонов композиционного состава за счет добавок 2 и 5 % высокодисперсного Si. Кроме того, изучено влияние окисления SiC-заполнителей на микроструктуру и свойства высокоглиноземистых огнеупоров в системе Al_2O_3 (боксит)– SiO_2 –SiC. Прессованные и высушенные образцы, содержащие 78 % полифракционного боксита (0–5 мм), 10 % SiC (0–1 мм) и в ряде случаев дополнительно 5 % SiC (<88 мкм), а также высокодисперсный глинозем (4 %), 8 % огнеупорной глины, а для ряда составов 2–5 % кремния (<45 мкм), обжигали в окислительной среде при 1500 °C в течение 3 ч. При этом образцы в зависимости от состава характеризовались линейным ростом в интервале 1,4–2,0 %, $\rho_{\text{каж}}$ 2,71–2,78 г/см³, $P_{\text{отк}}$ 15,98–19,5 % и $\sigma_{\text{сж}}$ 56–149 МПа. Минимальной $P_{\text{отк}}$ и максимальным $\sigma_{\text{сж}}$ характеризовались образцы, содержащие 5 % Si, для них же характерен $m_{\text{пр}}$ 1,7 %. Поскольку в исходном составе бетонов содержание дегидратирующейся при термообработке глины [17, 18] составляло 8 %, с учетом компенсации этих потерь реальный $m_{\text{пр}}$ в процессе окисления SiC и Si был существенно выше приведенных показателей.

Влияние продолжительности высокотемпературной термообработки образцов на их основные характеристики

Обобщающие данные по влиянию продолжительности термообработки в интервале 1300–1400 °C на основные характеристики образцов материала с содержанием 15 % SiC показаны на рис. 5. Выбор именно этого интервала температур, характеризующегося максимальной скоростью как муллитизации, так и окисления SiC, сделан, исходя из данных предшествующих исследований [1–3]. На рис. 5 показаны гистограммы, характеризующие изменения $P_{\text{отк}}$, $\rho_{\text{каж}}$, роста, $m_{\text{пр}}$ вследствие окисления, а также $K_{\text{ок}}$ и $\sigma_{\text{изг}}$ при изменении продолжительности τ пребывания образцов в этом интервале температур от 1,0 до 120 ч. При этом данные по росту, $m_{\text{пр}}$ и $K_{\text{ок}}$ при минимальном значении τ (1 ч) получены на образце после его повторного нагрева в dilatометре в интервале 1300–1400 °C (скорость нагрева 300 °C/ч) и охлаждения. Как показано в публикации [4], при обжиге в заводской печи в интервале 1300–1400 °C τ составляет около 60 и 120 ч при двукратном обжиге. При обжиге в лабораторной печи при 1400 °C с

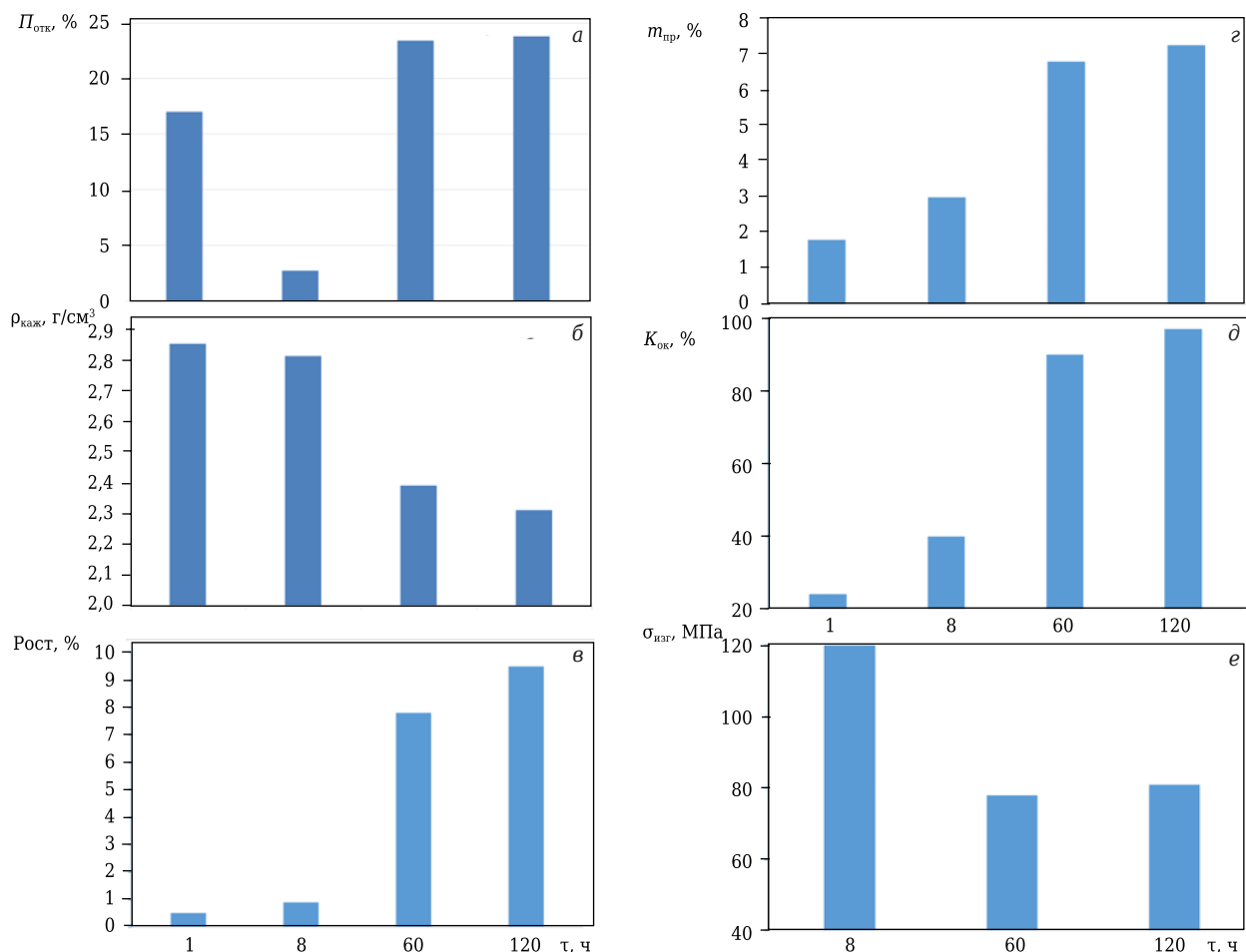


Рис. 5. Гистограммы $P_{\text{отк}}$ (а), $\rho_{\text{каж}}$ (б), роста (в), $m_{\text{пр}}$ (г), $K_{\text{ок}}$ SiC (д) и $\sigma_{\text{изг}}$ (е) образцов с 15 % SiC после их термообработки в интервале 1300–1400 °C с разной τ

выдержкой 5 ч общая t пребывания образцов в интервале 1300–1400 °C составила 8 ч.

Из рис. 5, а, б следует, что исходные образцы характеризовались $P_{отк}$ 17 % и $\rho_{каж}$ 2,85 г/см³. Минимальное значение $P_{отк}$ (2,7 %) отмечается при $t = 8$ ч. Несмотря на резкое снижение $P_{отк}$ $\rho_{каж}$ уменьшилась до 2,81 г/см³, что обусловлено не только определенной степенью муллитизации или окисления SiC, но и образованием значительного объема P_3 (см. рис. 2). В процессе роста t до 60 и 120 ч показатели $P_{отк}$ существенно увеличиваются, а $\rho_{каж}$ — снижаются; их резкое изменение отмечается в интервале t от 8 до 60 ч. При увеличении t в интервале 1300–1400 °C от 60 до 120 ч изменение этих параметров незначительно.

Между рассмотренными показателями $P_{отк}$ и $\rho_{каж}$ и аналогичными значениями роста образцов и $m_{пр}$ отмечается закономерная взаимосвязь. Так, при повышении t от 8 до 60 ч показатели $P_{отк}$ и роста увеличиваются в 8,6 и 8,1 раза, при повышении t от 60 до 120 ч намного меньше — в 1,2 и 1,1 раза. Эта особенность изменения показателей по мере увеличения t обусловлена преимущественно кинетикой окисления SiC. Как следует из рис. 5, д, на стадии увеличения t от 1 до 8 ч $K_{ок}$ существенно возрастает, достигая 40 %, а при увеличении t от 8 до 60 ч $K_{ок}$ растет более чем в 2 раза и достигает 90 %. Последующее увеличение t до 120 ч сопровождается ростом $K_{ок}$ до 97 %. Показатели $\sigma_{изг}$ образцов (см. рис. 5, е) определяются преимущественно $P_{отк}$ и $\rho_{каж}$. Резкое снижение $\sigma_{изг}$ (от 120 до 80 МПа) отмечается при увеличении t от 8 до 60–120 ч. Минимальному $\sigma_{изг}$ соответствуют максимальные значения $P_{отк}$ и минимальные значения $\rho_{каж}$. На рис. 6 показана динамика изменения $m_{пр}$, роста образцов и $K_{ок}$ SiC в них в зависимости от t пребывания образцов в интервале 1300–1400 °C. Из этого следует, что максимальная скорость увеличения этих показателей характерна для первых 10 ч термообработки, а минимальная — в интервале $t = 60$ –120 ч.

Кардинальные различия образцов исходного состава (без SiC) и с 15 % SiC в показателях $P_{отк}$, $\rho_{каж}$, $\sigma_{сж}$ и $\sigma_{изг}$ (см. рис. 1 и 4) обусловлены следующим. Как отмечено в работах [2, 3, 6], для материалов в системе Al_2O_3 – SiO_2 –SiC окисление SiC с переходом в SiO_2 сопровождается существенным приростом массы и увеличением объема. Вследствие того что молярное соотношение $SiO_2/SiC = 1,50$, масса образовавшегося SiO_2 при полном окислении SiC в 1,5 раза выше, чем у исходного SiC. Кроме того, истинная плотность образовавшегося при этом SiO_2 в виде кристобалита (2,32 г/см³) значительно ниже, чем у исходного SiC (3,21 г/см³). Таким образом, вследствие снижения истинной плотности (на 38 %) и полукторного роста объема при окислении SiC при полном переходе SiC в SiO_2 объем материала увеличивается в 2,07 раза. Согласно [6, с. 175], «переход SiC в SiO_2 при-

водит к необратимому увеличению объема в ~ 2,1 раза».

Исходя из изложенного, можно предположить, что у материала с 15 % SiC, характеризующегося $K_{ок}$ 90 и 97 % после первичного и вторичного обжига (см. рис. 3, б), рост объема образовавшегося SiO_2 в виде кристобалита вследствие окисления SiC увеличится в 1,9–2,0 раза. С учетом разности в плотности исходного SiC (3,21 г/см³) и средней плотности остальных компонентов твердой фазы ВКВС (3,55 г/см³) 15 %-ному содержанию SiC соответствует его 20 %-ное содержание по объему. Двойной или близкий к двойному рост объема SiC при окислении, исходя из всего изложенного, должен привести к росту объема материала на 9–10 %. Между тем после продолжительной термообработки в изученном интервале температур реальные показатели объемного роста материалов с 15 % SiC значительно выше. Это обусловлено тем, что вслед за процессом окисления SiC на определенном этапе термообработки протекает процесс муллитизации за счет взаимодействия новообразованного SiO_2 в форме кристобалита с Al_2O_3 боксита. С учетом показателей плотности и объемного содержания муллитобразующих SiO_2 и Al_2O_3 (2,32 и 4,0 г/см³) усредненный показатель их плотности составляет 3,50 г/см³. Плотность образуемого при этом муллита существенно (примерно на 9 %) ниже — 3,18–3,20 г/см³. Вследствие этого проявляется эффект дополнительного роста объема материалов в системе Al_2O_3 – SiO_2 –SiC.

По сравнению с содержанием SiO_2 в исходном материале (15–17 %) его количество после длительной термообработки существенно увеличивается вследствие окисления SiC. На определенных этапах термообработки как исходный, так и новообразованный SiO_2 взаимодействует с Al_2O_3 боксита с образованием муллита. Содержание последнего при этом предположительно может достигать 70–80 %, что примерно в 2 раза выше, чем в аналогичном материале без SiC [19]. За счет взаимодействия SiO_2 с примесями он частично переходит в состав силикатной стеклофазы (порядка 7–10 %).

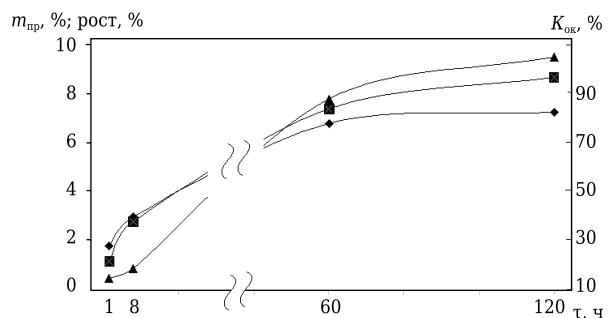


Рис. 6. Влияние t в интервале 1300–1400 °C образцов с 15 % SiC на их $m_{пр}$ (1), рост (2) и $K_{ок}$ SiC (3)

При службе огнеупорных бетонов в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--SiC}$ весьма актуальным является вопрос о влиянии $K_{\text{ок}}$ SiC на их эксплуатационную стойкость. В этой связи следует отметить, что весьма важные сведения о влиянии окисления SiC на коррозионную стойкость бетонов для футеровки главных желобов доменных печей приведены в статье японских авторов [14]. В отличие от практики, принятой в РФ, в Японии футеровку главного желоба выполняют из бетонов двух типов. При этом бетон для шлакового пояса содержит 50–80 мас. % SiC, а для ванны металла — в пределах 10–20 мас. % SiC. Это обусловлено тем, что SiC слабо взаимодействует со шлаком, но он легко растворяется в жидком чугуна и поэтому содержание SiC в бетоне для этой зоны намного ниже.

В результате коррозионных исследований было установлено, что стойкость бетонов, содержащих SiO_2 в виде микрокремнезема, снижалась. Если содержание SiO_2 в бетоне повышалось за счет окисления SiC газообразным CO, то его стойкость увеличивалась. Установленное при этом различие формы присутствия SiO_2 в бетоне обусловлено следующим. При наличии в бетоне микрокремнезема при температуре службы (~1400 °C) вблизи рабочей поверхности футеровки желоба увеличивается содержание жидкой фазы, что способствует проникновению шлака в бетон и приводит к его разъеданию. В отличие от этого новообразованный SiO_2 (за счет окисления SiC), локально распределенный в порах бетона, меньше влияет на его коррозионную стойкость. Предполагается, что

сама жидкая фаза при этом не взаимодействует с компонентами состава бетона даже в том случае, если оказывается на открытой рабочей поверхности футеровки [14]. Из данных [14] следует, что кремнезем, образовавшийся за счет окисления SiC, является более устойчивым к расплавам по сравнению с микрокремнеземом, присутствующим в исходном составе бетона. Можно предположить, что это касается и SiO_2 , вводимого в состав матричной системы бетонов в виде ВДКС. Однако предполагается, что за счет реализуемого в процессе службы бетонов эффекта вторичного муллитобразования коррозионная стойкость изученных бетонов постепенно повышается.

Таким образом, изучено влияние длительной термообработки на свойства образцов, полученных на основе ВКВС в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--SiC}$, исследованы их показатели. Образцы, содержащие 15 % SiC, а также 1 и 2 % Si, после длительной термообработки (120 ч в интервале 1300–1400 °C) характеризуются существенным ростом (до 9 %), увеличением пористости и уменьшением прочности по сравнению с исходными образцами (без SiC). Значительный рост объема образцов обусловлен не только окислением SiC или Si, но и дополнительным муллитобразованием. Предполагается, что последовательно за процессом окисления SiC на определенном этапе термообработки протекает процесс муллитизации за счет взаимодействия новообразованного SiO_2 в форме кристобалита с Al_2O_3 боксита.

(Продолжение следует)

Библиографический список

1. **Дякин, П. В.** Исследования в области композиционных ВКВС и огнеупорных материалов на их основе в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--SiC}$. Часть 3 / П. В. Дякин, Ю. Е. Пивинский, А. Ю. Колобов // Новые огнеупоры. — 2018. — № 9. — С. 14–22.
2. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области композиционных ВКВС и огнеупорных материалов на их основе в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--SiC}$. Часть 2 / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2018. — № 5. — С. 22–27.
3. **Pivinskii, Yu. E.** Research in the field of composite materials based on HCBS and refractory materials based on the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--SiC}$. Part 2 / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // Refract. Ind. Ceram. — 2018. — Vol. 59, № 3. — P. 247–251.
4. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области композиционных ВКВС и огнеупорных материалов на их основе в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--SiC}$. Часть 1 / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2018. — № 3. — С. 17–27.
5. **Pivinskii, Yu. E.** Research in the field of composite materials based on HCBS and refractory materials based on the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--SiC}$. Part 1 / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // Refract. Ind. Ceram. — 2018. — Vol. 59, № 2. — P. 124–133.
6. **Кащеев, И. Д.** Химическая технология огнеупоров / И. Д. Кащеев, К. К. Стрелов, П. С. Мамыкин. — М. : Интернет Инжиниринг, 2007. — 752 с.
7. **Гнесин, Г. Г.** Карбидокремниевые материалы / Г. Г. Гнесин. — М. : Металлургия, 1977. — 215 с.
8. **Кайнарский, И. С.** Карборундовые огнеупоры / И. С. Кайнарский, Э. В. Дегтярева. — Харьков : Металлургия, 1963. — 252 с.
9. **Luz, A. P.** Refractory castable engineering / A. P. Luz, M. A. J. Braulio, V. C. Pandolfelli. — Baden-Baden : Goller Verlag GmbH, Germany, 2015. — 734 p.
10. **Bo, Ren.** Effects of oxidation of SiC aggregates on the microstructure and properties of bauxite – SiC composite refractories / Ren Bo, Sang Shaobai, Li Yawei, Xu Yibiao // Ceram. Int. — 2015. — Vol. 41. — P. 2892–2899.
11. **Roy, J.** Oxidation behavior of silicon carbide — a review / J. Roy, S. Chandra, S. Das, S. Maitra // Rev. Adv. Mater. Sci. — 2014. — Vol. 38. — P. 29–39.
12. **Zaidan, S. A.** Effect nano-SiC additives in physical and mechanical properties of bauxite refractories used in oil units / S. A. Zaidan, H. H. Jasim // Eng. Technol. J. — 2017. — Vol. 35, Part A, № 10. — P. 992–998.
13. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 14. Состав и некоторые свойства керамобетонов композиционного состава в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--SiC--C}$ / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, Л. В. Остряков // Новые огнеупоры. — 2018. — № 2. — С. 24–31.

Pivinskii, Yu. E. Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 14. Composition and some properties of composite composition ceramic concretes in the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--SiC--C}$ / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, L. V. Ostryakov // *Refract. Ind. Ceram.* — 2018. — Vol. 59, № 1. — P. 63–70.

12. **Гришпун, Е. М.** Производство и служба высокоглиноземистых керамобетон. 1. Набивные массы на основе модифицированных ВКВС боксита / Е. М. Гришпун, Ю. Е. Пивинский, Е. В. Рожков [и др.] // *Огнеупоры и техническая керамика.* — 2000. — № 3. — С. 37–41.

Grishpun, E. M. Production and service of highalumina ceramic castables. 1. Ramming mixtures based on modified bauxite HCBS / E. M. Grishpun, Yu. E. Pivinskiy, E. V. Rozhkov [et al.] // *Refract. Ind. Ceram.* — 2000. — Vol. 41, № 5. — P. 104–108.

13. **Рожков, Е. В.** Производство и служба высокоглиноземистых керамобетон. 2. Свойства и служба виброналивных желобных масс на основе модифицированных ВКВС боксита / Е. В. Рожков, Ю. Е. Пивинский, М. З. Нагинский [и др.] // *Огнеупоры и техническая керамика.* — 2001. — № 5. — С. 37–44.

Rozhkov, E. V. Production and service of highalumina castables. 2. Properties and service of vibration-placed castables based on bauxite-modified highly concentrated ceramic binding suspensions (HCBS) for use in blast-furnace runners / E. V. Rozhkov, Yu. E. Pivinskii, M. Z. Naginskii [et al.] // *Refract. Ind. Ceram.* — 2001. — Vol. 42, № 5/6. — P. 209–215.

14. **Masakszu, Lida.** Effect of SiC oxidation on corrosion resistance of castable for metal line of blast furnace main trough / Lida Masakszu, Eizo Maeda, Tsuyoshi Okamoto // *Taikaibutsu Overseas.* — 2007. — Vol. 27, № 2. — P. 90–95.

15. **Перепелицын, В. А.** Фазовые превращения бетонов системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiC--C}$ при испытании на шлакоустойчивость / В. А. Перепелицын, Л. В. Остряков, М. Н. Дунаева, А. Ю. Колобов // *Новые огнеупоры.* — 2018. — № 7. — С. 29–37.

Perepelitsyn, V. A. Phase transformations of concrete of the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiC--C}$ system during slag resistance testing / V. A. Perepelitsyn, L. V. Ostryakov, M. N. Dunaeva, A. Yu. Kolobov // *Refract. Ind. Ceram.* — 2018. — Vol. 59, № 4. — P. 350–358.

16. **Wei, Zhang.** Research on thermal shock resistance of mullite – bauxite – silicon carbide refractory / Zhang Wei, Day Wenying, Nobuaki Chiyoda // *Chin. J. Geochem.* — 2012. — Vol. 31. — P. 204–208.

17. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 4. Влияние добавок огнеупорной глины на свойства ВКВС композиционного состава, отливок и материалов на их основе / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // *Новые огнеупоры.* — 2016. — № 2. — С. 25–33.

Pivinskii, Yu. E. Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 4. Effect of refractory clay addition on properties of compaund composition HCBS, castigs and materials based on them / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // *Refract. Ind. Ceram.* — 2016. — Vol. 57, № 1. — P. 70–76.

18. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 5. Влияние температуры обжига на свойства материалов, полученных из композиционных ВКВС с добавкой огнеупорной глины / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, Л. В. Остряков // *Новые огнеупоры.* — 2016. — № 4. — С. 24–29.

Pivinskii, Yu. E. Research in the Field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 5. Effect of firing temperature on properties of materials prepared from composite HCBS with addition of refractory clay / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, L. V. Ostryakov // *Refract. Ind. Ceram.* — 2016. — Vol. 57, № 2. — P. 180–184.

19. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 13. Влияние температуры обжига на фазовый состав, структуру и некоторые свойства материалов на основе ВКВС композиционного состава: боксит, электрокорунд, кварцевое стекло / Ю. Е. Пивинский, В. А. Перепелицын, П. В. Дякин [и др.] // *Новые огнеупоры.* — 2017. — № 12. — С. 27–35.

Pivinskii, Yu. E. Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 13. Effect of firing temperature on phase composition, structure, and some properties of materials based on composite composition HCBS (bauxite, electrocorundum, quartz glass) / Yu. E. Pivinskii, V. A. Perepelitsyn, P. V. Dyakin [et al.] // *Refract. Ind. Ceram.* — 2018. — Vol. 58, № 6. — P. 652–659. ■

Получено 30.11.18
© Ю. Е. Пивинский,
П. В. Дякин, 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

ПАМЯТКА ДЛЯ АВТОРОВ

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

- В статье следует сообщить цель проведения работы, привести фактические данные, их анализ и дать заключение (выводы). Текст статьи должен быть дополнен кратким рефератом и ключевыми словами. Для оформления рукописи используйте 12-й размер шрифта через 1,5 интервала. Рекомендованное максимальное число страниц рукописи (A4) — 15. Формулы, оформляемые отдельной строкой, должны набираться с использованием редактора формул (Equation). Библиографический список следует оформлять в соответствии с ГОСТ 7.1–2003. Использование в библиографическом списке DOI обязательно. Рисунки должны быть четкими, упрощенными и не загроможденными надписями. На графики желательно не наносить масштабную сетку (за исключением номограмм).
- В статье должны быть указаны ученая степень, адрес и телефон каждого автора. Также следует указать контактное лицо, чей E-mail будет указан при публикации. Все материалы редакция просит предоставлять в электронном виде.
- Если статья отправлена по E-mail, допускается оформление изображений в виде отдельных файлов формата TIF (цветные и тоновые — 300 dpi, штриховые — 600 dpi), JPEG, EPS. Изображения (за исключением диаграмм Excel), внедренные в файлы формата DOC, в качестве оригиналов не принимаются, как не обеспечивающие стандартного качества полиграфического исполнения.
- Представляя рукопись в редакцию, авторы передают издателю авторское право на публикацию ее в журнале. В качестве гонорара авторы могут получить отклик 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.

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.

- 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.

- 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.

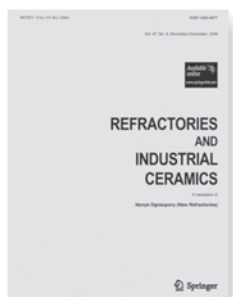
ВНИМАНИЕ!



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

К. т. н. Д. А. Бражник (✉), Д. т. н. Г. Д. Семченко, д. т. н. Г. Н. Шабанова,
Е. Е. Старолат, И. Н. Рожко, Л. В. Руденко

Национальный технический университет
«Харьковский политехнический институт», г. Харьков, Украина

УДК 666.762.32-186:621.742.487].017

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ БЕЗОБЖИГОВЫХ ПЕРИКЛАЗОУГЛЕРОДИСТЫХ ОГНЕУПОРОВ НА МОДИФИЦИРОВАННОЙ ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЕ

Описаны возможности улучшения физико-механических свойств периклазоуглеродистых материалов путем модифицирования фенолоформальдегидной смолы (ФФС) органо-неорганическими комплексами. Приведены состав модифицирующих добавок, фазовый состав материалов после твердения ФФС, установлено влияние модификаторов на формирование структуры материалов. Показано, что введение этилсиликата или гидролизованного этилсиликата в жидкую ФФС при подготовке шихты способствует формированию в фазовом составе SiC. Сделан вывод о рациональности введения этилсиликата в количестве от 0,66 до 1 мас. % и перспективности введения в жидкую ФФС оксалата никеля совместно с цитратом аммония для повышения предела прочности при сжатии периклазоуглеродистых материалов до 60 МПа.

Ключевые слова: периклазоуглеродистые (ПУ) материалы, фенолоформальдегидная смола (ФФС), модификаторы, этилсиликат, оксалат никеля.

Иntenсификация современных технологических процессов обуславливает необходимость разработки новых видов тугоплавких материалов, удовлетворяющих постоянно возрастающим требованиям эксплуатационных характеристик, что предусматривает создание новых прогрессивных материаловедческих решений по их конструированию. Рациональным путем разработки материалов является развитие методов управления состав – структура – свойства, в том числе включающих особенности разработки или усовершенствование связки материалов за счет их армирования или самоармирования.

Усовершенствование составов периклазоуглеродистых (ПУ) материалов за рубежом связано в основном с подбором фазового состава периклазового наполнителя и усовершенствованием процесса смешения компонентов шихты [1]. Установлено, что оптимальное время приготовления шихтовой смеси составляет 30 мин, что было использовано автором публикации

[2] при изготовлении ПУ-огнеупоров на модифицированной фенолоформальдегидной смоле (ФФС). Улучшить прочностные показатели ПУ-материалов можно различными способами — введением наночастиц, необходимых для армирования матрицы материала [3], синтезом в матрице карбидных фаз [4], образованием алюмомagneзиальной шпинели при введении алюминиевого антиоксиданта [5].

Цель настоящей работы — исследование физико-механических свойств безобжиговых ПУ-огнеупоров и их фазового состава при использовании различных видов модификаторов ФФС, способов модифицирования, а также установление взаимосвязи состав модификатора – пути модифицирования – фазовый состав – свойства. Исходными компонентами служили спеченный периклаз, графит, жидкая и сухая ФФС, уротропин. В качестве антиоксидантов использовали алюминиевую пудру марки ПА-4 (ГОСТ 6058), предварительно синтезированные оксалат никеля без/с одновременным введением цитратов аммония, а также сульфата никеля (ГОСТ 4465), NiCl₂ (ГОСТ 4038), лимонную кислоту (ГОСТ 908), щавелевую кислоту (ГОСТ 22180), воду техническую (ГОСТ 27332), соляную кислоту (ГОСТ 14261), ЭТС-40 (ГОСТ 26371), порошкообразную ФФС марки СФ-015, жидкую ФФС СП 1001/2-1 ТД «Украинские смолы» (ТУ



Д. А. Бражник
E-mail: dina-brazhnik@ukr.net

У 24.1-30634438.002:2003), графит ГЭ-1 (ГОСТ 7478), уротропин (содержание гексаметилен-тетрамина 97,4 %, никель хлористый по ГОСТ 4038). Синтез оксалатов никеля без/с цитратами аммония осуществляли по методике, описанной в публикации [6]. Образцы изготавливали методом, описанным в публикации [7], а минеральный и фракционный составы получаемых материалов подбирали по методике [8]. Подготовку связующего ЭТС 40/80 проводили по известной методике [9]. Материалы образцов исследовали с применением рентгенофазового анализа (РФА, ДРОН ЗМ, Fe-излучение).

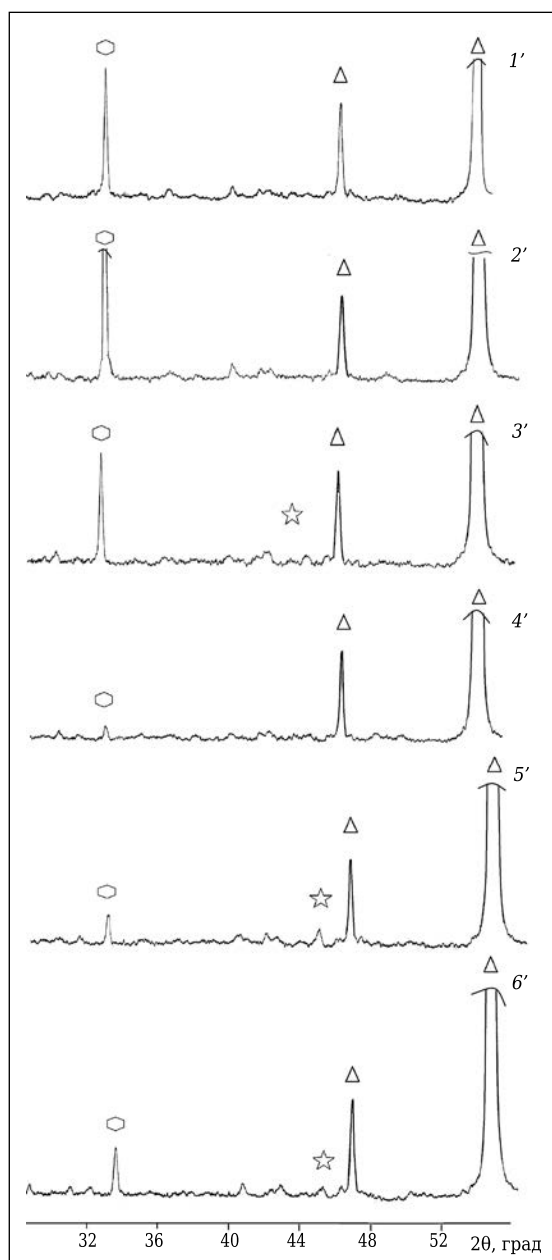


Рис. 1. Рентгенограммы образцов ПУ-композиций составов 1'–6' с разными органо-неорганическими комплексами – модификаторами ФФС: Δ — MgO; ○ — C; ☆ — β-SiC

Влияние модифицирования ФФС исследовали на образцах, в состав которых вводили органо-неорганические добавки, приведенные ниже:

Компонент...	–	ЭТС-40	ЭТС 40/80	Оксалат никеля	ЭТС 40/80 + NiCl ₂	NiSO ₄
Состав.....	1'	2'	3'	4'	5'	6'
Количество модифицирующей добавки, мас. %...	–	0,5	1	0,5	1 + 0,5	0,5

В жидкую ФФС вводили компоненты органо-неорганических комплексов, а в образцы состава 4' модифицирующие добавки вводили как в ФФС, так и в графит (в количестве 50 мас. %). Образцы прессовали под давлением 100 МПа и термообработывали при 200 °С в течение 2 ч. Оценивали влияние различных модификаторов ФФС и их количества на физико-механические свойства образцов. Результаты РФА образцов составов 1'–6' показаны на рис. 1. Для прогнозирования фазового состава в условиях эксплуатации образцы дополнительно термообработывали при 1000 °С без изотермической выдержки.

Данные РФА образцов составов (1'–6'), включающих ФФС, модифицированную различными модификаторами, показали присутствие во всех пробах характеристических пиков MgO и отсутствие характеристических пиков Al или включающих его соединений (см. рис. 1), что, вероятно, обусловлено его малым количеством во всех пробах и высокой вероятностью улетучивания. Характеристический пик, соответствующий углероду, присутствует во всех пробах образцов. Высота пика наименьшая в образце состава 4' (см. рис. 1), в котором модифицирование ФФС осуществляли путем введения оксалата никеля. Наибольшая высота пиков наблюдается в образце состава 2' (см. рис. 1). Модифицирование жидкой ФФС в образце состава 2' проводили с помощью ЭТС-40. Отмечено, что в образцах составов 3', 5' и 6' (см. рис. 1) фиксируется появление характеристических пиков, соответствующих SiC. Высота пика SiC наибольшая в образце состава 5' (см. рис. 1), в котором модифицирование ФФС осуществляли одновременным введением ЭТС 40/80 и раствора NiCl₂. Наименьшая высота пика углерода соответствует образцу состава 3'; пик имеет размытый характер (см. рис. 1). Исходя из данных РФА, следует отметить, что введение Al в сырьевые шихты способствует присутствию углерода в материалах после термообработки при 1000 °С.

Модифицирование ФФС путем введения ЭТС-40 (элементоорганического вещества) является наиболее эффективным для защиты углерода в сравнении с другими модифицирующими добавками — органо-неорганическими комплексами, в частности гидролизированным ЭТС 40/80. Но при использовании связующего фиксируется присутствие β-SiC. По нашему мнению, гидро-

лизированный ЭТС 40/80 при полимеризации образует каркас, который способствует большему стягиванию составляющих резитную структуру ФФС, которая, в свою очередь, уже защищена от окисления углерода за счет введения активного антиоксиданта Al. Таким образом повышается реакционная активность дальнейшего формирования β -SiC в процессе одновременного сближения и уплотнения полимеризационной структуры геля и поликонденсационной резитной структуры ФФС и их взаимное проникновение. Образование β -SiC в образце состава 5' (см. рис. 1), который содержит NiCl_2 вместе с гидролизованным ЭТС 40/80 и, по данным РФА, обладает более выраженными характеристическими пиками, происходит, по-видимому, за счет большой реакционной способности углерода.

Составы образцов с варьируемым количеством (мас. %) разных модификаторов (органонеорганических комплексов), а также результаты физико-механических испытаний образцов (открытой пористости $P_{\text{отк}}$ и предела прочности при сжатии $\sigma_{\text{сж}}$) показаны на рис. 2–7. Как видно из рис. 2, образцы состава 6, в который входит NiSO_4 , являются наиболее прочными ($\sigma_{\text{сж}} = 56,3$ МПа). Исключение из образца состава 5 NiSO_4 приводит к уменьшению $\sigma_{\text{сж}}$ образца до 45,2 МПа; одновременно повышается его $P_{\text{отк}}$ от 17,9 % (состав 6) до 18,5 % (состав 5). А дополнительное исключение ЭТС-40 из образца состава K еще более снижает его $\sigma_{\text{сж}}$ (до 27,6 МПа). Сравнение показателей $\sigma_{\text{сж}}$ (33,9 и 42,4 МПа) образцов составов 1 и 2 (в составе 1 отсутствует уротропин) показало необходимость введения уротропина для создания условий, способствующих формированию резитной структуры ФФС при термообработке до 200 °С; при этом значения $P_{\text{отк}}$ образцов близки — 18,8 (состав 1) и 18,9 % (состав 3). Исходя из этого, присутствие ЭТС-40 совместно с NiSO_4 наиболее существенно влияет на формирование в материале резитной структуры ФФС и каркасной структуры SiO_2 , что способствует повышению прочности материала.

Как следует в целом из результатов физико-механических испытаний образцов, в состав которых вводили одновременно NiSO_4 и лимонную кислоту, их $\sigma_{\text{сж}}$ значительно ниже (см. рис. 3), чем у образцов, содержащих только NiSO_4 (см. рис. 2). Наиболее низкое значение $\sigma_{\text{сж}}$ наблюдается у образцов состава 3 (23,2 МПа); $P_{\text{отк}}$ при этом достигает 20,0 %. Введение до 0,15 мас. % щавелевой кислоты (состав 4) или до 1 мас. % ЭТС-40 (состав 7) позволяет повысить $\sigma_{\text{сж}}$ до 38,4 и 38,9 МПа соответственно. Одновременное увеличение содержания NiSO_4 до 0,15 мас. % и лимонной кислоты до 0,2 мас. % незначительно повышает $\sigma_{\text{сж}}$ до 33,4 МПа (состав 8). Полученные данные свидетельствуют об ухудшении прочностных характеристик образцов при одновременном введении лимонной кислоты и NiSO_4 в процессе модифицирования ФФС, что, возможно, связано с вероятным влиянием

лимонной кислоты как диспергатора и ее расклинивающего действия при формировании каркаса резитной структуры ФФС.

На рис. 4 показаны результаты физико-механических испытаний образцов, в состав которых одновременно вводили NiSO_4 и щавелевую кислоту. У этих образцов наблюдается более низкое значение $\sigma_{\text{сж}}$ по сравнению с $\sigma_{\text{сж}}$ образцов, содержащих лимонную кислоту и без нее, т. е. в присутствии только NiSO_4 (см. рис. 3). Наибольшим $\sigma_{\text{сж}}$ характеризуются образцы составов K без NiSO_4 (27,6 МПа) и 12 с 0,15 мас. % NiSO_4 и 0,3 мас. % щавелевой кислоты (27,6 и 27,8 МПа соот-

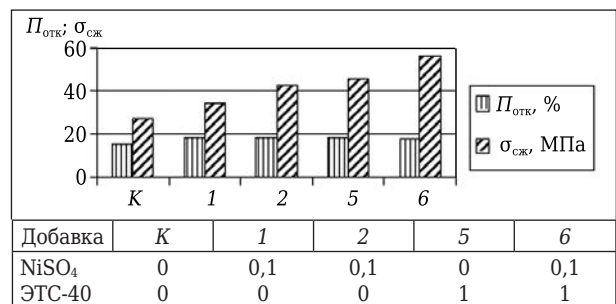


Рис. 2. Результаты физико-механических испытаний образцов составов 1, 2, 3 и 6 с модифицирующими добавками ФФС (NiSO_4 и ЭТС-40); K — контрольный образец без модификатора



Рис. 3. Результаты физико-механических испытаний образцов составов 3, 4, 7 и 8 с модифицирующими добавками ФФС (NiSO_4 , ЭТС-40, лимонная кислота и оксалат аммония)

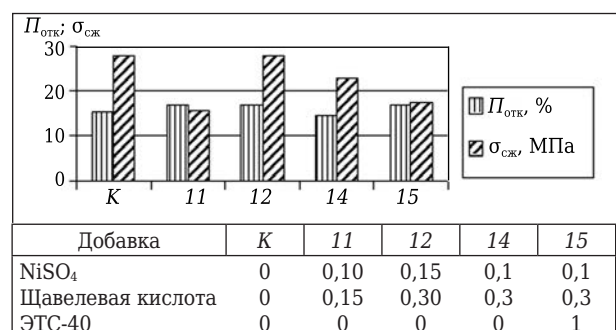


Рис. 4. Результаты физико-механических испытаний образцов составов 11, 12, 14 и 15 с модифицирующими добавками ФФС (NiSO_4 , ЭТС-40 и щавелевая кислота)



Рис. 5. Результаты физико-механических испытаний образцов составов 7, 12, 16 и 21 с модифицирующими добавками ФФС (соосажденная соль цитрата аммония и оксалата никеля и ЭТС-40); СК — контрольный образец без модификатора

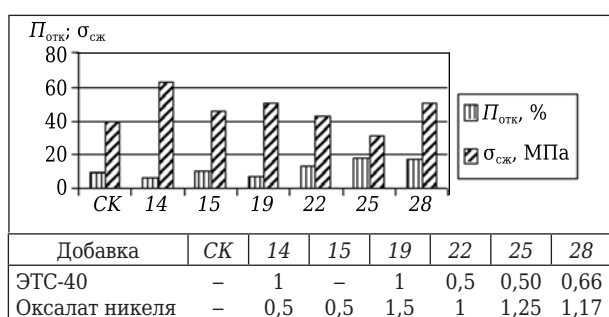


Рис. 6. Результаты физико-механических испытаний образцов составов СК, 14, 15, 19, 22, 25, 28 с модифицирующими добавками ФФС (оксалат никеля и ЭТС-40)

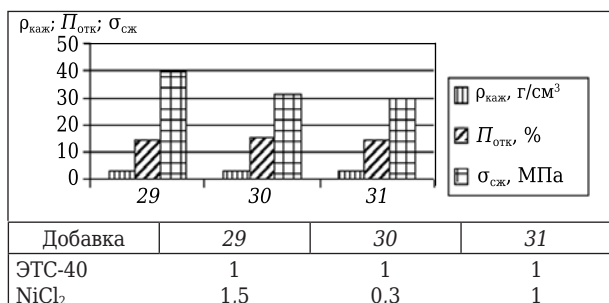


Рис. 7. Результаты физико-механических испытаний образцов составов 29–30 с модифицирующими добавками ФФС (ЭТС-40 и NiCl₂)

ответственно). Увеличение содержания вводимого NiSO₄ до 0,1 мас. % приводит к незначительному повышению σ_{CJ} до 22,8 МПа (состав 14), а уменьшение содержания щавелевой кислоты до 0,15 мас. % уменьшает σ_{CJ} до 15,7 МПа. Одновременное введение 1 мас. % ЭТС-40 и 0,3 мас. % оксалата аммония (состав 15) мало влияет на увеличение σ_{CJ} (17,5 МПа), что свидетельствует о большей эффективности влияния щавелевой кислоты как диспергатора в сравнении с модифицирующим действием ЭТС-40, способствующего уплотнению резитной структуры ФФС.

Сравнение физико-механических характеристик образцов с использованием предварительно синтезированных солей никеля — окса-

лата никеля с/без цитрата аммония (рис. 5, 6) при модифицировании ФФС прекурсорами этих солей (щавелевой, лимонной кислоты, NiSO₄ и оксалата аммония) выявило (см. рис. 2–4) улучшение сочетания показателей σ_{CJ} и P_{OTK} при использовании предварительного синтеза органо-неорганических комплексов. Результаты физико-механических испытаний образцов составов СК, 7, 12, 16 и 21 показаны на рис. 5. Как видно из рис. 5, одновременное введение цитрата аммония и оксалата никеля в количестве 0,2 мас. % (состав 16) практически не влияет на значение σ_{CJ} без их использования (состав СК, 39,57 и 39,5 МПа соответственно). Увеличение содержания цитрата аммония и оксалата никеля до 0,5 мас. % (состав 7) или введение в ФФС 1 мас. % ЭТС-40 (состав 21) позволяет достичь одинакового значения σ_{CJ} (45,2 МПа) при близких значениях P_{OTK} : 8,56 % для состава 7 и 8,32 % для состава 21. Наилучшее сочетание физико-механических свойств образцов достигается при использовании в качестве модификатора ФФС компонентов цитратов аммония и оксалата никеля (состав 12): σ_{CJ} = 58,77 МПа и P_{OTK} = 5,89 % (см. рис. 5).

Результаты физико-механических испытаний образцов составов СК, 14, 15, 19, 22, 25 и 28 показаны на рис. 6. Наилучшим сочетанием показателей σ_{CJ} и P_{OTK} характеризуются образцы состава 14: 62,2 МПа и 5,5 % соответственно (см. рис. 6). Увеличение содержания оксалата никеля от 0,5 до 1,5 мас. % при сохранении содержания 1 мас. % ЭТС-40 (состав 19) понижает σ_{CJ} образцов до 51 МПа и увеличивает их P_{OTK} до 7,5 %. Исключение из состава модификатора ФФС ЭТС-40 и снижение содержания оксалата никеля до 0,5 мас. % (состав 15) способствуют еще большему понижению σ_{CJ} образцов до 45 МПа и возрастанию их P_{OTK} до 10 %. Увеличение содержания оксалата никеля от 1 до 1,25 мас. % при одинаковом содержании ЭТС-40 (0,5 мас. %) в составах 22 и 25 показывает значительное снижение σ_{CJ} от 42,5 до 31 МПа соответственно (см. рис. 6). А незначительное увеличение содержания ЭТС-40 до 0,66 мас. % и уменьшение содержания оксалата никеля до 1,17 мас. % способствует увеличению σ_{CJ} образцов до 50,8 МПа (состав 28).

Проведенные исследования показывают целесообразность введения органических солей никеля с одновременным введением ЭТС-40 от 0,66 до 1 мас. % как модификатора ФФС. Введение ЭТС-40 в количестве 0,5 мас. % является малоэффективным. Оксалаты никеля, вводимые в количестве 0,5 мас. %, способствуют более эффективному формированию и упрочнению ПУ-материалов по сравнению с одновременным введением оксалата никеля и цитрата аммония в количестве 0,5 мас. %.

Исследовали одновременное введение ЭТС-40 и NiCl₂ в качестве модификатора ФФС. Результаты физико-механических испытаний образцов (ρ_{KAJ} —

кажущаяся плотность, рис. 7), показали, что для достижения наилучшего сочетания наибольшего значения $\sigma_{сж}$ и наименьшего значения $P_{отк}$ необходимо вводить 1,5 мас. % хлорида никеля при одинаковом количестве ЭТС — 1 мас. % (состав 29).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подтверждено положительное влияние антиоксиданта Al для защиты углерода в ПУ-материалах. Модифицирование жидкой ФФС элементоорганическим веществом с одновременным введением в шихтовую смесь антиоксиданта Al наиболее эффективно для защиты углерода в случае необходимости большей степени его коксования. Однако в случае необходимости образования β -SiC в составе ПУ-материалов наиболее эффективно использование в качестве модификатора гидролизованного ЭТС 40/80. Введение дополнительного NiCl к гидролизованному ЭТС 40/80 способствует в большей степени фазообразованию β -SiC, но одновременно снижает содержание свободного углерода вследствие его потерь, идущих на образование β -SiC.

В результате проведенных исследований физико-механических характеристик ПУ-материалов установлена целесообразность

проведения предварительного синтеза органо-неорганических комплексов, а именно оксалатов никеля с/без цитрата аммония при модифицировании жидкой ФФС для достижения оптимального сочетания прочности и пористости.

Установлено, что наиболее эффективно одновременное модифицирование жидкой ФФС путем введения модификаторов также и в графит. Фазообразование β -SiC в связке прогнозирует улучшение прочностных характеристик разрабатываемых ПУ-материалов. При этом оптимальное количество вводимого ЭТС-40 должно варьироваться в пределах от 0,66 до 1 мас. %, что подтверждено результатами физико-механических испытаний.

Одновременное введение ФФС, ЭТС-40 и органо-неорганических комплексов в шихтовую смесь способствует увеличению их прочности после термообработки до 200 °C за счет создания каркасной резитной структуры ФФС во всем объеме материала, а также лучшему распределению частиц NiO, которые образуются при разложении органо-неорганических комплексов в результате повышения температуры. Это приводит к самоармированию структуры материала наночастицами Ni (NiO) и β -SiC и способствует формированию более плотной структуры в процессе эксплуатации.

Библиографический список

1. Аксельрод, Л. М. Развитие производства огнеупоров в мире и в России, новые технологии / Л. М. Аксельрод // Новые огнеупоры. — 2011. — № 3. — С. 106–119.
2. Kashcheev, I. D. Development of refractory production in the world and in Russia, new technologies / L. M. Akseľrod // Refract. Ind. Ceram. — 2011. — Vol. 52, № 2. — P. 95–108.
3. Кашчев, И. Д. Исследование структуры и свойств графитов для производства огнеупоров. Часть 2. Свойства периклазо- и корундоуглеродистых огнеупоров при введении в их состав графитов различных производителей / И. Д. Кашчев, К. Г. Земляной, С. А. Поморцев // Новые огнеупоры. — 2016. — № 1. — С. 17–21.
4. Kashcheev, I. D. Study of the structure and properties of graphites for refractory production. Part 2. Properties of periclase and corundum-graphite refractories with introduction into their composition of graphite from different producers / I. D. Kashcheev, K. G. Zemlyanoi, S. A. Pomortsev // Refract. Ind. Ceram. — 2016. — Vol. 57, № 1. — P. 22–26.
5. Кашчев, И. Д. Армирование углеродистыми волокнами периклазоуглеродистых огнеупоров / И. Д. Кашчев, К. Г. Земляной, С. А. Поморцев [и др.] // Новые огнеупоры. — 2015. — № 12. — С. 18–20.
6. Kashcheev, I. D. Periclase-carbon refractory reinforcement with carbon fibers / I. D. Kashcheev, K. G. Zemlyanoi, S. A. Pomortsev // Refract. Ind. Ceram. — 2016. — Vol. 56, № 6. — P. 641–643.
7. Вислогужева, Э. А. Анализ влияния качества периклазоуглеродистых огнеупоров на стойкость футеровки конвертеров / Э. А. Вислогужева, И. Д. Кашчев, К. Г. Земляной // Новые огнеупоры. — 2013. — № 3. — С. 129–133.
8. Visloguzova, E. A. Analysis of the effect of periclase-carbon refractory quality on converter lining life / E. A. Visloguzova, I. D. Kashcheev, K. G. Zemlyanoi // Refract. Ind. Ceram. — 2013. — Vol. 54, № 2. — P. 83–87.

5. Кашчев, И. Д. Влияние алюмомagneзиевого антиоксиданта на свойства периклазоуглеродистых изделий / И. Д. Кашчев, С. А. Поморцев // Новые огнеупоры. — 2012. — № 8. — С. 17–20.

6. Kashcheev, I. D. Effect of aluminum-magnesium antioxidant on periclase-carbon object properties / I. D. Kashcheev, S. A. Pomortsev // Refract. Ind. Ceram. — 2012. — Vol. 53, № 4. — P. 238–241.

7. Семченко, Г. Д. Синтез и превращения при нагревании органического прекурсора никельсодержащего антиоксиданта для периклазоуглеродистых огнеупоров / Г. Д. Семченко, Д. А. Бражник, В. В. Повшук [и др.] // Новые огнеупоры. — 2016. — № 1. — С. 29–34.

8. Semchenko, G. D. Synthesis and conversion on peating of nickel-containing antioxidant organic precursor for periclase-carbon refractories / G. D. Semchenko, D. A. Brazhnik, V. V. Povshuk [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2016. — Vol. 57, № 1. — P. 33–37.

9. Патент 79197 Украина, НПК 7 С 04 В 35/035, С 04 В 35/622, С 04 В 35/04, С 03 В 35/63. Способ изготовления магнeзиально-углеродистых огнеупоров / Семченко Г. Д., Слепченко О. Н., Соловей Т. В. — № а 2005 09045 ; заявл. 26.09.05 ; опубл. 25.05.07, Бюл. № 7.

10. Семченко, Г. Д. Нанопропрочненные периклазоуглеродистые огнеупоры / Г. Д. Семченко, О. Н. Борисенко, В. В. Повшук. — Харьков : Радуга, 2012. — 128 с.

11. Семченко, Г. Д. Золь-гель композиции полифункционального назначения / Г. Д. Семченко, И. Ю. Шутеева, А. Н. Бутенко [и др.]. — Харьков : Радуга, 2011. — 240 с. ■

Получено 01.08.18

© Д. А. Бражник, [Г. Д. Семченко], Г. Н. Шабанова, Е. Е. Старолат, И. Н. Рожко, Л. В. Руденко, 2019 г.

Д. ф.-м. н. Э. С. Двилис, В. Д. Пайгин (✉), к. ф.-м. н. С. А. Степанов,
д. т. н. О. Л. Хасанов, к. ф.-м. н. Д. Т. Валиев, д. ф.-м. н. Е. Ф. Полисадова,
В. Ваганов, Т. Р. Алишин, к. х. н. Д. В. Дудина

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский
Томский политехнический университет», г. Томск, Россия

УДК 666.3:546.831-31]:621.039.542.33

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ НА СВОЙСТВА ПРОЗРАЧНОЙ YSZ-КЕРАМИКИ

Прозрачная керамика с субмикронным размером зерен на основе кубического иттрий-стабилизированного ZrO_2 получена методом электроимпульсного плазменного спекания в диапазоне 1200–1400 °С при относительно низком давлении подпрессовки (100 МПа). Образцы керамики показали высокое светопропускание в видимой и ближней инфракрасной областях спектра. Приведены упруго-пластические свойства и микроструктура керамики, обсуждена взаимосвязь оптических и упругопластических характеристик, а также микроструктуры.

Ключевые слова: иттрий-стабилизированный диоксид циркония (YSZ), прозрачная керамика, электроимпульсное плазменное спекание (SPS), оптические свойства, механические свойства.

Диоксид циркония широко применяется в различных областях науки и техники. Он сочетает высокие механические и эксплуатационные свойства, такие как повышенные твердость и ударная вязкость, низкая теплопроводность, химическая инертность до 2000 °С. Добавка Y_2O_3 (от 8 мол. %) позволяет стабилизировать ZrO_2 в высокотемпературной кубической модификации и приводит к возникновению кислородных вакансий. Это улучшает ионную проводимость и делает возможным применение стабилизированного ZrO_2 в качестве электролита для твердотельных топливных элементов. Благодаря уникальным оптическим свойствам керамика на основе кубического иттрий-стабилизированного ZrO_2 (YSZ) в настоящее время вызывает большой интерес в качестве прозрачного материала [1]. В частности, YSZ обладает высоким показателем преломления (~2,2), что позволяет существенно снизить хроматические аберрации; он прозрачен для электромагнитного излучения в широком диапазоне длин волн (от ближней ультрафиолетовой (УФ) до ближней инфракрасной (ИК) области спектра включительно), что делает его перспективным материалом для оптического приборостроения [2], и сочетает высокие оптические, механические и эксплуатационные свойства.

Современные исследования показывают, что электроимпульсное плазменное спекание (SPS) является эффективным методом полу-

чения высокоплотной прозрачной керамики с субмикронным размером зерен [1, 3]. Показано, что оптически прозрачная YSZ-керамика может быть получена методом SPS при различных режимах. Авторам публикаций [4, 5] удалось получить прозрачную YSZ-керамику при давлении подпрессовки 400 МПа и температуре 1100 °С, значение коэффициента светопропускания которой при длине волны $\lambda = 600$ нм (T_{RIT}) составило 42 % при толщине около 1 мм. Получена [6] полупрозрачная YSZ-керамика при давлении подпрессовки 600 МПа и температуре 1000 °С с коэффициентом светопропускания около 32 % при $\lambda = 600$ нм и толщине 1 мм. Сообщается [7, 8] о получении YSZ-керамики при температуре 1200 °С и существенно меньшем давлении подпрессовки — 141 МПа с коэффициентом светопропускания около 48 % при $\lambda = 600$ нм и толщине около 0,85 мм. При температуре 1300 °С и давлении подпрессовки 100 МПа получена YSZ-керамика с коэффициентом светопропускания около 23 % при $\lambda = 600$ нм и толщине 0,6 мм [9].

Упругопластические свойства прозрачной YSZ-керамики, как и влияние на них параметров SPS-спекания, практически не изучены. В имеющихся на сегодняшний день сообщениях дается лишь оценка тех или иных упругопластических свойств. Так, критический коэффициент интенсивности напряжений K_{IC} прозрачного кубического ZrO_2 , стабилизированного Y_2O_3 , составил, по данным [8], 3 МПа·м^{1/2}. Твердость YSZ-керамики, по данным [6], равна 13,3 ГПа, что на 3 % меньше твердости монокристаллического аналога. В статье [10] указана комплексная оценка механических и оптических свойств



В. Д. Пайгин
E-mail: vpaygin@mail.ru

YSZ-керамики, но не представлены их зависимости от режимов изготовления.

Несмотря на сравнительно большое число публикаций, посвященных прозрачной керамике на основе ZrO_2 , исследований ее количественной взаимосвязи между структурными, оптическими и упругопластическими свойствами практически не проводилось. Было предложено [11] использовать коэффициенты уравнения аппроксимации кривой зависимости оптической плотности от длины волны в качестве критериев оптимизации параметров SPS-спекания, позволяющих количественно охарактеризовать спектры светопропускания YSZ-керамики и адекватно сопоставить их с упругопластическими характеристиками и микроструктурой, а также оценить влияние тех или иных параметров SPS-консолидации на свойства керамики.

Цель настоящей работы — исследование взаимосвязи оптических свойств прозрачной YSZ-керамики, ее микроструктуры и упругопластических характеристик, а также влияние температуры SPS-спекания на ее упругопластические свойства и микроструктуру.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Прозрачная керамика была изготовлена из коммерческого нанопорошка иттрий-стабилизированного ZrO_2 (TZ-10YS) производства TOSOH Corp. (Япония). Характеризацию используемого нанопорошка осуществляли методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на установке JSM-7500FA (JEOL, Япония), лазерной дифракции (SALD-7101, Shimadzu, Япония) и рентгенофазового анализа (XRD-7000, Shimadzu, Япония). Результаты показали, что нанопорошок состоит из частиц размерами от 50 до 184 нм и их агломератов размерами до нескольких десятков микрон. Удельная поверхность нанопорошка, измеренная методом низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ), составила $5,13 \text{ м}^2/\text{г}$, что в сферическом приближении соответствует среднему диаметру частиц 196 нм. Результаты рентгенофазового анализа подтвердили, что порошок полностью состоит из кубического ZrO_2 ; посторонних примесей не обнаружено. Анализ уширения рефлексов экспериментальной рентгенограммы позволил определить средний размер областей когерентного рассеяния на уровне 172 нм. Примеси, обнаруженные в порошке методом энергодисперсионного элементного анализа, находятся в пределах заявленной производителем чистоты материала.

Прозрачная керамика на основе ZrO_2 была получена методом SPS на установке SPS-515S (SPS Syntex Inc., Япония) в вакууме при остаточном давлении не более 10^{-3} Па в диапазоне от 1200 до 1400 °C. Нагрев от комнатной температуры до 1000 °C осуществляли со скоростью 15 °C/мин, от 1000 °C до температуры спекания — со скоростью 10 °C/мин; продолжительность

изотермической выдержки 10 мин; скважность импульсов 3:1. Давление подпрессовки порошка в графитовой пресс-форме в процессе спекания изменялось: при приближении к заданной температуре спекания давление подпрессовки поднимали от 20 до 100 МПа и снижали по окончании изотермической выдержки; скорость изменения давления подпрессовки 4,5 МПа/мин. Температуру в ходе спекания контролировали высокотемпературным пирометром на дне технологического отверстия, расположенного на боковой поверхности графитовой пресс-формы.

В результате SPS-спекания были получены прозрачные керамические образцы цилиндрической формы диаметром 14 и высотой 1,5 мм. Плотность образцов определяли гидростатическим взвешиванием. Для восстановления количественного соотношения между кислородом и цирконием и уменьшения концентрации дефектов, связанных с кислородными вакансиями, образовавшимися в процессе SPS, полученные образцы отжигали в воздушной атмосфере при 900 °C в течение 4 ч [4, 5]. Дальнейшие исследования керамики проводили после механической полировки ее торцевых поверхностей на шлифовально-полировальной системе EcoMet 300 Pro (Buehler, Германия) с применением алмазных суспензий MetaDi (Buehler, Германия). Морфологию структуры керамики оценивали по СЭМ-изображениям поверхности ее скола при помощи свободно-распространяемого программного обеспечения ImageJ. Упругопластические свойства и микротвердость образцов определяли методом Виккерса по стандартной методике на ультрамикротвердоме DУН-211S (Shimadzu, Япония) при нагрузке 1,96 Н, показатель K_{IC} рассчитывали на основе измерения длин радиальных трещин, образующихся при индентировании, по формуле Ниихара [12].

Оптические свойства образцов исследовали в УФ-, видимой и ближней ИК-областях спектра с использованием двулучевого сканирующего спектрофотометра СФ-256 УВИ (190–1100 нм, ЛОМО, Россия). Поиск количественных критериев оптического качества керамики осуществляли путем обработки полученных спектров светопропускания по уравнению, связывающему оптическую плотность образца D с его толщиной h и длиной волны λ через постоянные коэффициенты: k , характеризующий интенсивность уменьшения D с увеличением λ (количественно равен h материала, на которой поток света с λ в e раз больше левой границы спектра пропускания ослабляется в 10 раз), и $h_{0,1}$, характеризующий h образца, на которой излучение с длиной волны λ (в настоящей работе $\lambda = 600 \text{ нм}$) ослабевает в 10 раз:

$$\frac{D}{h} = \frac{1}{k \cdot \ln\left(\frac{\lambda}{\lambda_0}\right) + h_{0,1}}.$$

Максимальные значения коэффициентов k и $h_{0,1}$ характеризуют образцы с лучшими оптиче-

скими свойствами, а их производство является комплексным критерием качества и позволяет количественно охарактеризовать спектр светопропускания образцов YSZ-керамики [11].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Оптические свойства. Результаты исследований спектров светопропускания в диапазоне λ от 250 до 1100 нм образцов показаны на рис. 1. В УФ-области спектра образцы показывают прозрачность до 10 %. В видимой и ближней ИК-областях спектра полученная YSZ-керамика показывает хорошую прозрачность, коэффициент светопропускания при $\lambda = 600$ нм составил 50,6 %, что на 2 % выше, чем у керамики аналогичного состава, полученной методом SPS разными исследователями [4–9]. Левая граница светопропускания образцов лежит в области около 350 нм. На основе полученных спектров были определены постоянные коэффициенты уравнения (1), значения которых представлены в табл. 1.

Известно [4–9], что температура спекания значительно влияет на оптические свойства YSZ-керамики. В наших экспериментах максимум светопропускания 50,6 % и наибольшее значение параметра $k \cdot h_{0,1}$ уравнения (1), которое составило 3,13 мм², наблюдается при 1300 °С, однако отклонение от этого оптимума в любую сторону приводит к существенному уменьшению светопропускания и ухудшению оптического качества

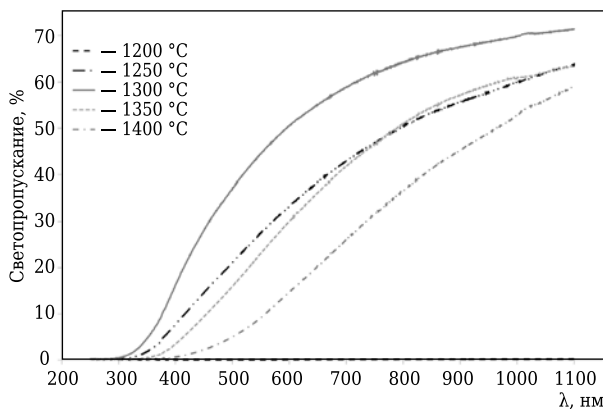


Рис. 1. Спектры светопропускания образцов YSZ-керамики, изготовленных при разных температурах

Таблица 1. Плотность $\rho_{\text{отн}}$ и параметры оптического качества керамики на основе ZrO_2 , синтезированной при различных температурах T SPS-спекания

$T, ^\circ\text{C}$	$\rho_{\text{отн}}, \%$	$T_{\text{РПГ}}, \lambda = 600 \text{ нм}, \%$	$k, \text{мм}$	$h_{0,1}, \text{мм}$	$k \cdot h_{0,1}, \text{мм}^2$
1200	94,62	0,09	0,01	0,15	0,01
1250	98,92	33,36	1,48	1,02	1,51
1300	99,80	50,67	2,11	1,48	3,13
1350	98,99	30,03	1,70	1,08	1,84
1400	99,24	14,78	0,96	0,57	0,55

YSZ-керамики. Практически полное отсутствие прозрачности YSZ-керамики, полученной при 1200 °С, объясняется остаточной пористостью (~5,4 %), оказывающей критическое влияние на светопропускание [13]. Таким образом, повышение прозрачности YSZ-керамики возможно за счет оптимизации технологических параметров SPS-спекания.

Микроструктура. Анализ морфологии структуры образцов по результатам СЭМ (рис. 2) обнаружил преимущественно транскристаллитный характер разрушения керамики, свидетельствующий о высокой прочности межзеренных границ.

Повышение температуры SPS-спекания от 1200 до 1400 °С приводит к увеличению средних размеров зерна $\langle D \rangle$ от 307 нм до 1,766 мкм. Рост зерен происходит по показательному закону (рис. 3) с достоверностью аппроксимации 96,2 %. Такой характер изменения $\langle D \rangle$ можно объяснить следующим. При относительно низких (для SPS) скоростях нагрева и температуре 1200 °С (см. рис. 2, а), по-видимому, процесс спекания не завершается до конца, в связи с чем размеры зерен остаются на уровне размеров агломератов исходного порошка, а образцы имеют низкую плотность (см. табл. 1). При 1250 и 1300 °С (см. рис. 2, б, в) уплотнение происходит более интенсивно, рост зерен несколько ускоряется, в результате чего происходит увеличение их размеров, не выходящее за пределы субмикронного диапазона. При 1350 °С (см. рис. 2, г) уплотнение спекаемого материала ограничивается процессами интенсивного роста зерен и локальной рекристаллизации. При 1400 °С (см. рис. 2, д) интенсивность процессов рекристаллизации увеличивается; происходит значительный рост зерен без дальнейшего уплотнения. Таким образом, температура спекания существенно влияет на размер зерен керамики, что согласуется с ранее полученными результатами [9, 14].

Наиболее полное и равномерное уплотнение YSZ-керамики с сохранением субмикронных размеров зерен ($\langle D \rangle = 530$ нм) наблюдается при 1300 °С (см. рис. 3). Можно заключить, что SPS-спекание при относительно низких давлениях подпрессовки (100 МПа) и температуре (1300 °С) обеспечивает получение прозрачной субмикрокристаллической керамики с высокими оптическими свойствами ($k \cdot h_{0,1} = 3,13$ мм²). Зависимость $k \cdot h_{0,1}$ от $\langle D \rangle$ носит экстремальный характер с выраженным максимумом в середине субмикронного диапазона размеров зерен в области 530 нм. С увеличением $\langle D \rangle$ параметр оптического качества керамики снижается.

Упругопластические свойства. Результаты измерения упругопластических свойств образцов YSZ-керамики по разным данным приведены в табл. 2. Микротвердость и K_{IC} YSZ-керамики,

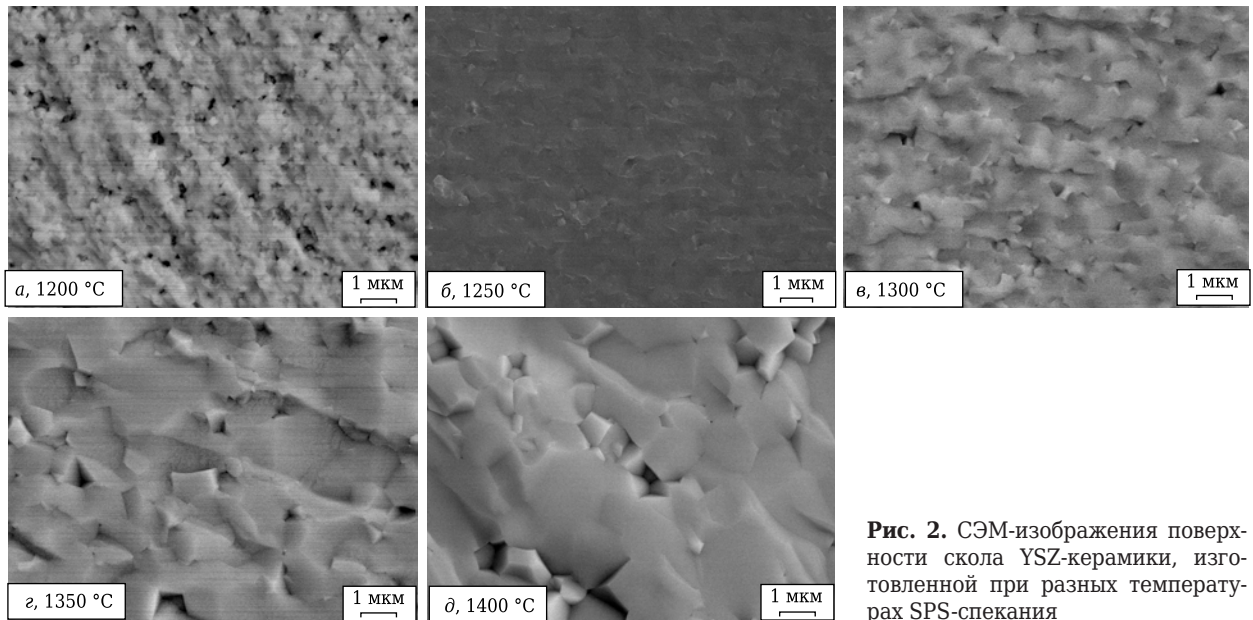


Рис. 2. СЭМ-изображения поверхности скола YSZ-керамики, изготовленной при разных температурах SPS-спекания

полученной при оптимальных режимах, оказались выше, а значение модуля упругости E при вдавливании несколько ниже, чем у аналогичного материала на основе кубического YSZ [6, 14, 15]. Микротвердость YSZ-керамики сопоставима с микротвердостью монокристалла кубического ZrO_2 [16], а значение K_{Ic} выше. Коэффициент текучести керамики при-indentировании C_{it} , характеризующий долю перемещения индентора в ходе течения материала под постоянной нагрузкой, составил 1,43–1,89 %.

Зависимость упругопластических характеристик образцов YSZ-керамики от $\langle D \rangle$ показана на рис. 4. Кривые носят немоноотонный характер, а лучший показатель упругопластических свойств наблюдается для $\langle D \rangle$ в области 530 нм. При дальнейшем увеличении $\langle D \rangle$ от 530 нм до 1,76 мкм упругопластические свойства образцов ухудшаются: HV уменьшается от 17,47 до 14,52 ГПа, K_{Ic} от 2,98 до 1,95 МПа·м^{1/2}, E от 169,4 до 148,3 ГПа, C_{it} увеличивается от 1,43 до 1,89 %. Следует отметить, что значительных различий в упругопластических свойствах образцов с $\langle D \rangle$ от 307 до 1096 нм не наблюдается.

Взаимосвязь между оптическими и упругопластическими свойствами исследовали с использованием комплексного параметра оптического качества (рис. 5). Значимого повышения HV YSZ-керамики с увеличением параметра оптического качества не происходит; изменения не выходят за пределы доверительного интервала определения этих величин. Однако нельзя не отметить тенденцию к повышению HV с увеличением светопропускания (см. рис. 5, а). Наибольшее значение K_{Ic} соответствует минимальному значению комплексного параметра оптического качества (см. рис. 5, б), что можно связать с относительно высоким содержанием пор, которые останавливают рост трещин, за-

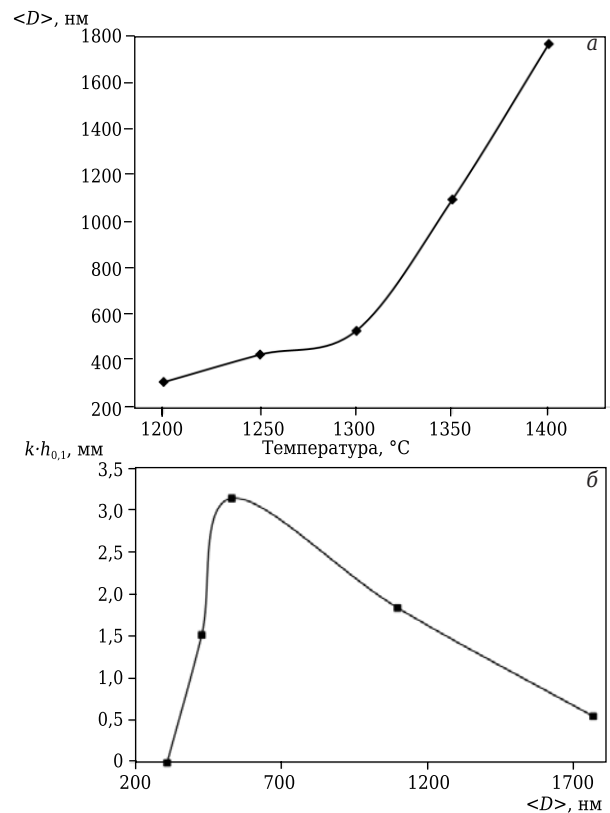


Рис. 3. Зависимости $\langle D \rangle$ YSZ-керамики от температуры SPS-спекания (а) и комплексного параметра оптического качества YSZ-керамики от $\langle D \rangle$ (б)

вышая значения K_{Ic} . Общей тенденцией является то, что с повышением оптического качества YSZ-керамики происходит увеличение K_{Ic} , а также наблюдается рост E (см. рис. 5, в). Изменение C_{it} с улучшением оптических свойств не выходит за пределы доверительного интервала определения этой величины (см. рис. 5, г).

Таблица 2. Упругопластические свойства образцов YSZ-керамики

Источник данных	$T, ^\circ\text{C}$	$HV, \text{ГПа}$	$K_{Ic}, \text{МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$	$E, \text{ГПа}$	$C_{it}, \%$
Настоящая работа	1200	$15,32 \pm 1,21$	$3,35 \pm 0,06$	$160,5 \pm 1,4$	$1,61 \pm 0,1$
	1250	$15,39 \pm 0,53$	$2,28 \pm 0,04$	$168,1 \pm 1,5$	$1,54 \pm 0,16$
	1300	$16,87 \pm 0,65$	$2,98 \pm 0,06$	$169,4 \pm 2,9$	$1,43 \pm 0,22$
	1350	$16,7 \pm 0,28$	$2,81 \pm 0,06$	$170,9 \pm 1,2$	$1,69 \pm 0,29$
	1400	$14,52 \pm 1,29$	$1,95 \pm 0,04$	$148,3 \pm 4,2$	$1,89 \pm 0,22$
[15]	—	11,8	1,8	200	—
SPS [6]	1000	13,2	—	—	—
SPS [14]	1300	12,6–13,6	1,3–1,5	—	—
Монокристалл [16]	—	15,6	2,01	—	—
ГИП [17]	1300	15,02	1,47	218	—
SPS [8]	1200	—	3	—	—

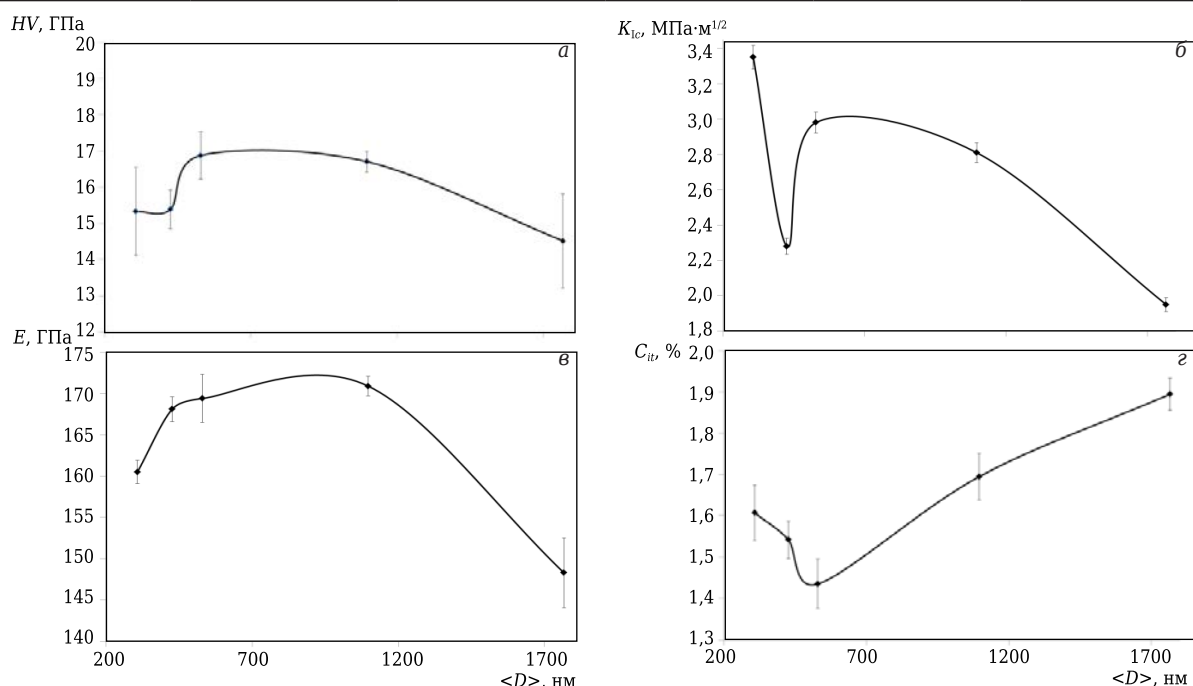


Рис. 4. Зависимости HV (а), K_{Ic} (б), E (в) и C_{it} (г) от $\langle D \rangle$

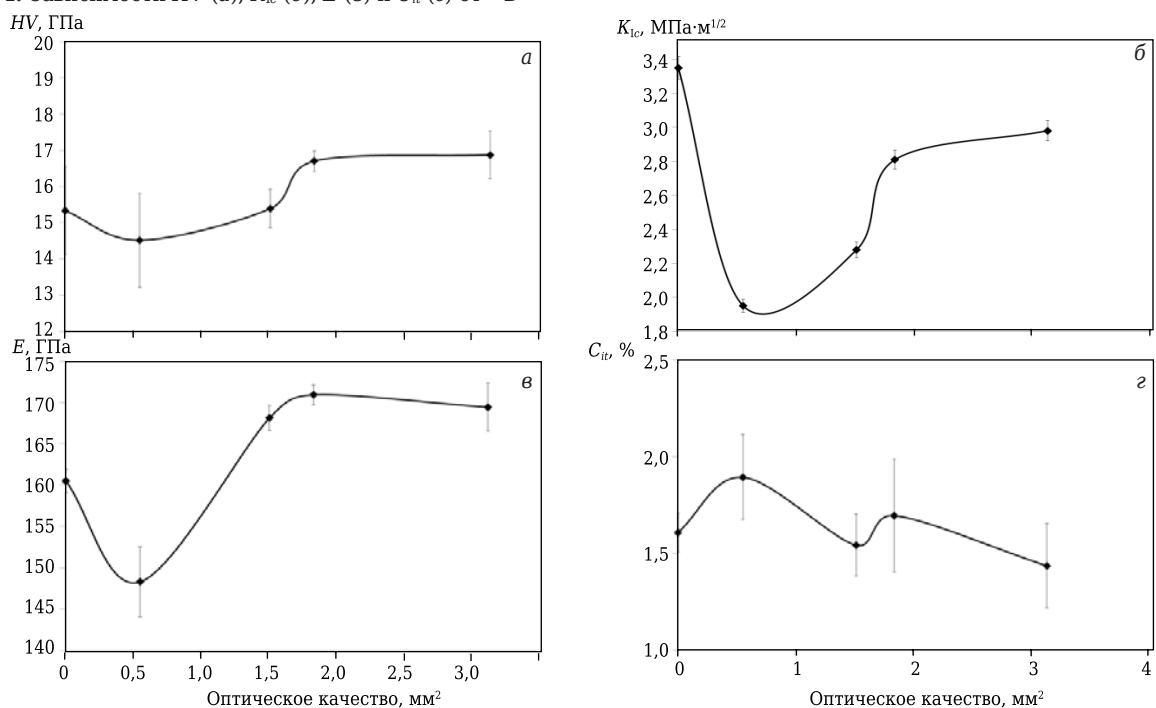


Рис. 5. Зависимости комплексного параметра оптического качества от HV (а), K_{Ic} (б), E (в) и C_{it} (г)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Оптически прозрачная YSZ-керамика ($T_{\text{RIT } \lambda = 600 \text{ нм}} = 50,67 \%$ при толщине ~ 1 мм) с высокими упругопластическими характеристиками и субмикронным размером зерен была получена методом SPS при относительно низком давлении подпрессовки (100 МПа) и температуре спекания 1300°C , выдержке 10 мин и скорости нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. Образцы YSZ-керамики, полученной в таком режиме, показали более высокий коэффициент светопропускания, чем у прозрачной YSZ-керамики, ранее полученной методом SPS, в том числе при высоком давлении подпрессовки [4–6].

Исследовано влияние температуры спекания при относительно низком давлении подпрессовки на микроструктуру, оптические и упругопластические свойства YSZ-керамики. Повышение температуры от 1200 до 1300°C приводит к увеличению средних размеров зерен от 307 до 529 нм, светопропускания до $50,67 \%$ и улучшению упругопластических характеристик на 5 – 23% ; дальнейшее повышение температуры снижает светопропускание, ухудшает упругопластические характеристики и увеличивает средние размеры зерен.

Библиографический список

1. Wang, S. F. Transparent ceramics: processing, materials and applications / S. F. Wang [et al.] // Prog. Solid State Chem. — 2013. — Vol. 41. — P. 20–53.
2. Peuchert, U. Transparent cubic-ZrO₂ ceramics for application as optical lenses / U. Peuchert, Y. Okano, Y. Menke [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2009. — Vol. 29. — P. 283–291.
3. Качаев, А. А. Оптически прозрачная керамика (Обзор) / А. А. Качаев, Д. В. Гращенков, Ю. Е. Лебедева [и др.] // Стекло и керамика. — 2016. — № 4. — С. 3–10.
4. Zhang, H. B. Optimization of high-pressure sintering of transparent zirconia with nano-sized grains / H. B. Zhang, B.-N. Kim, K. Morita [et al.] // J. Alloys Compd. — 2010. — Vol. 508. — P. 196–199.
5. Zhang, H. B. Effect of sintering temperature on optical properties and microstructure of translucent zirconia prepared by high pressure spark plasma sintering / H. B. Zhang, B. N. Kim, K. Morita [et al.] // Sci. Technol. Adv. Mater. — 2011. — Vol. 12. — P. 1–6.
6. Anselmi-Tamburini, U. Transparent nanometric cubic and tetragonal zirconia obtained by high-pressure pulsed electric current sintering / U. Anselmi-Tamburini, J. N. Woolman, Z. A. Munir // Adv. Funct. Mater. — 2007. — Vol. 17, № 16. — P. 3267–3273.
7. Alaniz, J. E. Optical properties of transparent nanocrystalline yttria stabilized zirconia / J. E. Alaniz, F. G. Perez-Gutierrez, G. Aguilar, J. E. Garay // Opt. Mater. — 2009. — Vol. 32. — P. 62–68.
8. Casolco, S. R. Transparent/translucent polycrystalline nanostructured yttria stabilized zirconia with varying colors / S. R. Casolco, J. Xu, J. E. Garay // Scripta Mater. — 2008. — Vol. 58. — P. 516–519.
9. Lei, L. W. Transparent yttria stabilized zirconia from glycine-nitrate process by spark plasma sintering / L. W. Lei, Z. Y. Fu, H. Wang [et al.] // Ceram. Int. — 2012. — Vol. 38, № 1. — P. 23–28.
10. Nagayama, H. Development of colored zirconia ceramics / H. Nagayama, M. Kudoh, N. Shinozaki [et al.] // TOSOH Research & Technology Review. — 2009. — Vol. 53. — P. 53–56.
11. Khasanov, O. L. Relationship of optical properties and elastoplastic characteristics of transparent spark plasma sintered YSZ ceramics / O. L. Khasanov, E. S. Dvilis, Z. G. Bikbaeva [et al.] // J. Ceram. Sci. Technol. — 2017. — Vol. 8, № 1. — P. 161–168.
12. Niihara, K. Evaluation of K_{IC} of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios / K. Niihara, R. Morena, D. P. H. Hasselman // J. Mater. Sci. Lett. — 1982. — Vol. 1. — P. 13–16.
13. Krell, A. Transparent compact ceramics: Inherent physical issues / A. Krell, J. Klimke, T. Hutzler // Opt. Mater. — 2009. — Vol. 31. — P. 1144–1150.
14. Dahl, P. Densification and properties of zirconia prepared by three different sintering techniques / P. Dahl, I. Kaus, M. Johnsson [et al.] // Ceram. Int. — 2007. — Vol. 33. — P. 1603–1610.
15. Yamashita, I. Development of highly transparent zirconia ceramics / I. Yamashita, M. Kudo, K. Tsukuma // TOSOH Research & Technology Review. — 2009. — Vol. 53. — P. 11–16.
16. Gogotsi, G. A. Vickers and Knoop indentation behavior of cubic and partially stabilized zirconia crystals / G. A. Gogotsi, S. N. Dub, E. E. Lomonova, B. I. Ozersky // J. Eur. Ceram. Soc. — 1995. — Vol. 15. — P. 405–413.
17. Donzel, L. Microstructure and mechanical properties of cubic zirconia (8YSZ)/SiC nanocomposites / L. Donzel, S. G. Roberts // J. Eur. Ceram. Soc. — 2000. — Vol. 20. — P. 2457–2462. ■

Получено 19.06.18

© Э. С. Двилis, В. Д. Пайгин, С. А. Степанов, О. Л. Хасанов, Д. Т. Валиев, Е. Ф. Полисадова, В. Ваганов, Т. Р. Алишин, Д. В. Дудина, 2019 г.

УДК 621.3.036.6:546.655-31

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ НАГРЕВАТЕЛИ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ ДЛЯ ВОЗДУШНОЙ СРЕДЫ

Обсуждена возможность разработки электронагревателей на основе диоксида церия для воздушной среды с рабочим диапазоном 300–2500 К. Исследовано влияние различных факторов на электропроводность керамики из CeO_2 . Охарактеризованы основные физико-химические и керамические свойства керамики.

Ключевые слова: высокотемпературные нагреватели, диоксид церия, CeO_2 -керамика, электропроводность, нитевидные кристаллы (НК) CeO_2 .

ВВЕДЕНИЕ

Для современной техники важной задачей является создание электронагревателей, способных работать в воздушной среде в широком диапазоне — от 300 до 2500 К. При этом нужно исключить загрязнение нагреваемого объема испарениями материала нагревателя. В настоящее время существуют нагреватели для лабораторных печей на основе твердых растворов ZrO_2 с токовыводами из платины и ее сплавов с родием, обеспечивающих нагрев до 2100–2300 К [1]. Основным недостатком этих нагревателей является то, что ZrO_2 -керамика обладает электропроводностью от 1500 К ($\sigma \geq 10 \text{ См/м}$) и поэтому требует предварительного разогрева. Кроме того, применение токовыводов на основе благородных металлов существенно увеличивает стоимость нагревателей.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИОКСИДА ЦЕРИЯ

Перспективным материалом для нагревателей может быть керамика на основе CeO_2 . Чистый (без добавок) CeO_2 в воздушной среде имеет температуру плавления выше 2900 К. Его кристаллическая структура — гранецентрированный куб с $a = 5,409 \div 5,411 \text{ Å}$; CeO_2 не претерпевает полиморфных превращений и химически довольно инертен. Он не взаимодействует с щелочами, не гидратируется, нерастворим в соляной и азотной кислотах [2], при высоких тем-

пературах не взаимодействует с оксидами кальция, магния, индия, с ZrO_2 образует широкий ряд твердых растворов [3]. Спекшаяся керамика из CeO_2 при комнатной температуре имеет электросопротивление 10^6 Ом·см , выше 1300 К она обладает электропроводностью [2].

Диоксид церия при нагревании в газовых средах с малым парциальным давлением кислорода частично восстанавливается. Восстановление происходит через ряд промежуточных «упорядоченных» состояний, имеющих ромбоэдрические структуры, а также С-типовую кубическую структуру, возникающих как результат искажения кубической гранецентрированной решетки CeO_2 . На воздухе нестехиометрический CeO_2 при комнатной температуре вновь окисляется, причем скорость вторичного окисления зависит от степени восстановления. Так, составы $\text{CeO}_{1,75-1,70}$ окисляются с саморазогревом (температура разогрева достигает 600 К) за 1–2 мин, а для вторичного окисления составов $\text{CeO}_{1,99-1,95}$ при комнатной температуре требуется несколько недель. При нагревании на воздухе до 500 К их окисление проходит за несколько минут.

Исследование электропроводности CeO_2 и материалов на его основе проводили двух- и четырехзондовыми методами в воздушной среде и в средах продуктов сгорания пропана в кислороде. Опыты вели в интервале 300–1900 К. Тип проводимости устанавливали методом термо-ЭДС, а также методом концентрационных ЭДС путем измерения чисел переноса. Для изучаемых составов характерен электронный n -тип проводимости. Незначительное восстановление CeO_2 до составов $\text{CeO}_{1,98-1,95}$ увеличивает его электропроводность на несколько порядков, что обусловлено переходом части ионов



Ф. А. Акопов
E-mail: felix.akopov@mail.ru

Ce^{4+} в Ce^{3+} [4]. Повышение проводимости наблюдается также при облучении CeO_2 пучком электронов, однако этот эффект не является длительным.

Увеличения электропроводности можно достичь, внедряя в катионную подрешетку CeO_2 пятивалентные ионы тантала или ниобия. Введение Me_2O_5 в матрицу CeO_2 приводит по условиям электронейтральности решетки к восстановлению эквивалентной части Ce^{4+} до Ce^{3+} [4], что обуславливает рост электропроводности материала (рис. 1). Так, при содержании в решетке 0,5 мол. % Ta_2O_5 проводимость CeO_2 в интервале 300–1200 К увеличивается на несколько порядков. С повышением температуры разница электропроводности уменьшается и к 1700 К влияние добавки не проявляется. Обычно рост электропроводности твердого раствора замещения при отсутствии влияния других факторов ограничен границей существования однофазной области. Дальнейшее увеличение количества легирующей добавки ведет к выпадению второй фазы без увеличения концентрации этой добавки в твердом растворе, что может несколько снижать электропроводность рассматриваемой системы. На примере системы CeO_2 – Ta_2O_5 было установлено, по данным рентгеноспектрального и рентгенофазового анализов, что однофазный твердый раствор на основе CeO_2 содержит до $(2,2 \pm 0,2)$ мол. % пентаоксида тантала [4].

При измерении электропроводности в среде продуктов сгорания источником нагрева и одновременно источником рабочей газовой среды служил поток продуктов сгорания пропана в кислороде. Испытания проводили в измерительной ячейке из магнезиального бетона, сводящей к минимуму токи утечки и неравномерность нагрева рабочей зоны образца. Состав среды продуктов сгорания задавался величиной коэффициента избытка окислителя α . Установлено, что у CeO_2 без добавок проводимость в потоке продуктов сгорания значительно выше, чем на воздухе. Это свидетельствует о

восстановительном характере среды продуктов сгорания для CeO_2 не только при $\alpha < 1$, но и при $1 < \alpha \leq 1,2$ (рис. 2).

ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КЕРАМИКИ ДЛЯ НАГРЕВАТЕЛЕЙ

Нагреватели из керамических материалов должны обладать высокой термостойкостью. Стандартные методы изготовления термостойкой керамики зернистого строения из оксидов, заключающиеся в использовании смеси крупной, средней и мелкой (<5 мкм) фракций материала зернистого строения из оксидов для получения термостойкой микротрещиноватой структуры, в случае твердого раствора CeO_2 – Ta_2O_5 оказались непригодными из-за высокой активности к спеканию и рекристаллизации не только мелких фракций, но и крупных. Макроструктура керамики после обжига при 1600 °С представляла собой сфероидизированные зерна с плотными перемиками. Поры в материале округлые. В результате у такой керамики мало возможностей для диссипации энергии при термическом нагружении и термостойкость ее невелика [5]. Несколько повысить термостойкость CeO_2 -керамики можно при использовании в качестве мелкой фракции более грубодисперсного порошка, а в качестве крупных и средних фракций — электроплавленных зерен.

Более эффективным оказалось введение в мелкодисперсную матрицу твердого раствора CeO_2 – Ta_2O_5 до 10 % нитевидных кристаллов (НК) CeO_2 или MgO [6]. Размер частиц порошка 3–10 мкм, длина НК 150–500 мкм при диаметре 2–5 мкм. При введении НК в мелкодисперсную матрицу они распределялись хаотически. Массы прессовали под давлением 100 МПа. На прессованных образцах определяли степень измельчения НК. Как показали измерения, при прессовании НК разрушались, однако отношение их длины к диаметру всегда оставалось более 30. Для сравнения изготавливали образ-

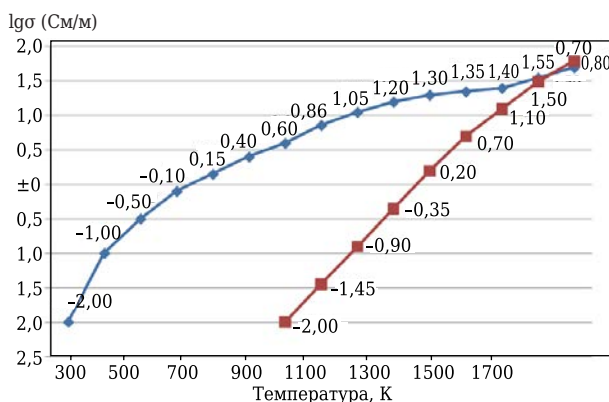


Рис. 1. Электропроводность σ CeO_2 -керамики без добавок (■) и с добавкой 0,5 % Ta_2O_5 (◆)

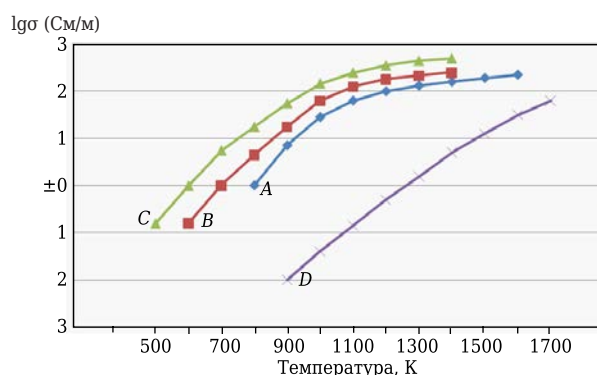


Рис. 2. Электропроводность σ CeO_2 -керамики на воздухе (D) и в среде продуктов сгорания (A–C): A — $\alpha = 1,2$; B — $\alpha = 0,9$; C — $\alpha = 0,7$

цы без НК. После обжига оценивали спекание, характер пористости и термостойкость образцов керамики. В процессе обжига НК CeO_2 не сохранялись, но оставались вытянутые тонкие поры, образующие локальные разрывы структуры, которые способствовали релаксации термических напряжений и препятствовали распространению трещин в материале, что повышало его термостойкость. НК MgO вели себя иначе: в процессе их обжига заметного взаимодействия с матрицей не происходило, но образующиеся «нуль-поры» также релаксировали термические напряжения. В результате введения НК термостойкость керамики увеличивалась в 2–4 раза.

Предотвратить интенсивное спекание твердого раствора $\text{CeO}_2\text{--Ta}_2\text{O}_5$ можно путем введения в массу материала, не взаимодействующего или слабо взаимодействующего с матрицей, в виде мелкодисперсной добавки. Такими материалами могут быть мелкодисперсные оксиды магния, алюминия, индия. Их вводят в количестве 5–10 % на стадии смешения компонентов. Обволакивая зерна CeO_2 , мелкодисперсные порошки препятствуют их спеканию и рекристаллизации.

Разрабатываемая керамика для нагревателей должна удовлетворять многочисленным, порой противоречивым требованиям. Основное — керамика должна быть электропроводной в широком диапазоне температур. Поэтому добавки оксидов магния и алюминия не могут быть использованы при создании нагревателей. Несколько особняком стоят НК MgO , которые, модифицируя керамическое тело, не препятствуют прохождению электрического тока. Однако НК CeO_2 предпочтительнее, так как увеличивают эффективное сечение для прохождения тока.

Оксид индия, являющийся электропроводным материалом, представляет интерес в качестве компонента CeO_2 -керамики. Результаты рентгенофазового и петрографического анализов обожженных смесей двух оксидов показали, что между ними не произошло взаимодействия. Их структура представляла собой механическую смесь равномерно распределенных оксидов с неизменными параметрами кристаллических решеток. Связь между зернами CeO_2 и In_2O_3 довольно слабая [7]. Для изучения влияния количества вводимого In_2O_3 на керамические характеристики и электропроводность исследовали смеси с содержанием In_2O_3 5, 10, 20 мол. %. Введение 5 мол. % In_2O_3 увеличивает пористость материала до 8 %, в массе с 10 мол. % In_2O_3 она составляет 12 %, а при содержании 20 мол. % In_2O_3 достигает 20 об. %. Соответственно предел прочности при сжатии уменьшается от 250 до 140 МПа для состава с 10 мол. % In_2O_3 и до 100 МПа для состава с 20 мол. % In_2O_3 , термостойкость (1300 К – воздух)

возрастает от 2 до 28–30 (для состава с 20 мол. % In_2O_3), ТКЛР в интервале 300–1300 К плавно уменьшается от $12,1 \cdot 10^{-6}$ до $11,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Таким образом, с повышением содержания In_2O_3 пористость и термостойкость керамики увеличивается при снижении ее прочности. Это обусловлено особенностями микроструктуры материалов, формирующейся в процессе спекания, и связано с различной активностью к спеканию CeO_2 и In_2O_3 . Если мелкодисперсный CeO_2 спекается практически до нулевой пористости уже при 1700 К, то In_2O_3 после обжига при 1700 К имеет пористость более 25 %. Вследствие этого добавка In_2O_3 препятствует коагуляции мелких частиц CeO_2 и, соответственно, размеры агрегатов CeO_2 уменьшаются; образуются локальные разрывы связей между зернами CeO_2 , растет микротрещиноватость структуры.

Как известно [8], In_2O_3 электропроводен в обычных условиях, выше 1200 К начинает возгоняться, переходить в низшие оксиды (InO , In_2O), а затем в металлический индий. Все эти соединения электропроводны и увеличивают проводимость нагревателя. Металлический индий интенсивно выгорает при 1600 К. Содержание в керамике до 20 мол. % In_2O_3 не создает непрерывного каркаса In_2O_3 , поэтому присутствие в керамике 5 и 10 мол. % In_2O_3 практически не увеличивает ее проводимость. При содержании 20 мол. % In_2O_3 в керамическом материале его электропроводность при 700 К составляет 0,16 См/м, при 1000 К 3,2 См/м. Вероятно, сказывается эффект шунтирования керамики оксидом индия.

Высокая электропроводность оксидов индия ниже 1000 К позволяет использовать In_2O_3 в качестве добавки в CeO_2 -керамику для стартового разогрева, учитывая, что испарение индия и его оксидов до 1600 К позволяет эксплуатировать печи при 2000–2300 К без загрязняющих агентов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность создания высокотемпературного нагревателя на основе CeO_2 для воздушной среды. Оптимальным вариантом является использование в качестве керамического материала твердого раствора $\text{CeO}_2\text{--Ta}_2\text{O}_5$ с содержанием пентаоксида тантала в количестве 0,5–1,5 мол. %.

Для получения термостойкой структуры керамики нагревателя необходимо использовать нитевидные кристаллы CeO_2 и MgO и (или) мелкодисперсный In_2O_3 . Вводимый In_2O_3 испаряется из рабочей зоны печи на стадии разогрева. Таким образом, создаваемый нагреватель предназначен для непрерывного длительного использования без загрязнения рабочего пространства печи.

Библиографический список

1. Рутман, Д. С. Высокоогнеупорные материалы из диоксида циркония / Д. С. Рутман, Ю. С. Торопов, С. Ю. Плинер [и др.]. — М. : Metallurgiya, 1985. — 136 с.

2. Акопов, Ф. А. Некоторые свойства спекшейся керамики из двуоксида церия / Ф. А. Акопов, Д. Н. Полубояринов // Огнеупоры. — 1965. — № 4. — С. 37–41.

Akopov, F. A. Some properties of sintered ceria ceramics / F. A. Akopov, D. N. Poluboyarinov // Refractories. — 1965. — Vol. 6, № 3/4. — P. 196–201.

3. Торопов Н. А. Диаграммы состояния силикатных систем : справочник. Вып. 1. Двойные системы. — 2-е изд., доп. / Н. А. Торопов, В. П. Барзаковский, В. В. Лапин [и др.]. — Л. : Наука, 1969. — 822 с.

4. Акопов, Ф. А. Электропроводность керамики системы $\text{CeO}_2\text{--Ta}_2\text{O}_5$ в среде продуктов сгорания и в воздухе / Ф. А. Акопов, Б. М. Барыкин, Г. Е. Вальяно [и др.] // Огнеупоры. — 1992. — № 2. — С. 19–21.

Akopov, F. A. Electric conductivity of ceramics in the $\text{CeO}_2\text{--Ta}_2\text{O}_5$ system and in a combustion-products atmosphere and in air / F. A. Akopov, B. M. Barykin, G. E.

Val'iano [et al.] // Refractories. — 1992. — Vol. 33, № 1/2. — P. 95–98.

5. Подклетнов, Е. Е. Изучение структуры керамики при спекании оксидов церия и тантала / Е. Е. Подклетнов, Г. Е. Вальяно, А. С. Власов [и др.] // Стекло и керамика. — 1985. — № 7. — С. 26–28.

6. Подклетнов, Е. Е. Свойства керамики на основе диоксида церия с нитевидными кристаллами / Е. Е. Подклетнов, Ф. А. Акопов, А. Д. Левит [и др.] // Стекло и керамика. — 1984. — № 7. — С. 21, 22.

7. Акопов, Ф. А. Электропроводная керамика на основе оксидов церия и индия и ее поведение в разных газовых средах / Ф. А. Акопов, Б. М. Барыкин, Ю. Д. Новов [и др.] // Огнеупоры. — 1994. — № 2. — С. 10–13.

8. Лидин, Р. А. Химические свойства неорганических веществ / Р. А. Лидин, В. А. Молочко, Л. Л. Андреева. — М. : Химия, 2000. — 480 с. ■

Получено 24.12.18

© Ф. А. Акопов, 2019 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

62nd International Colloquium on Refractories 2019 62-й Международный коллоквиум по огнеупорам 2019

25–26 сентября 2019 г.

г. Аахен, Германия



Темы

- ▶ Сырьевые материалы
- ▶ Технологические процессы
- ▶ Логистика сервисного обслуживания футеровки
- ▶ Защита окружающей среды
- ▶ Ответственность за качество продукции
- ▶ Отраслевая программа и деятельность в области научных исследований и разработок
- ▶ Законодательство



К. т. н. Ю. И. Комоликов¹ (✉), д. т. н. И. Д. Кашеев², В. И. Пудов¹

¹ ФГБУН «Институт физики металлов имени М. Н. Михеева УрО РАН», г. Екатеринбург, Россия

² ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет», г. Екатеринбург, Россия

УДК 666.3:546.62-31]:771.537.2

СВОЙСТВА КЕРАМИКИ, ПОЛУЧЕННОЙ НА ОСНОВЕ ПОРОШКОВ МЕХАНИЧЕСКОЙ СМЕСИ ГИДРОКСИДА ЦИРКОНИЯ И ДОПАНТА

Приведены результаты исследований структуры, фазового состава и удельной поверхности порошков на основе диоксида циркония, получаемых методом термического разложения механической смеси гидроксида и стабилизирующей добавки. Изучены формообразование и спекание керамических образцов, полученных из прокаленных порошков, некоторые свойства керамики. Показано, что из синтезированных порошков может быть получена мелкозернистая плотная высокопрочная керамика с пределом прочности при изгибе 860 МПа и микротвердостью до 12–13 ГПа.

Ключевые слова: циркониевая керамика, гидроксид циркония, шликерное литье, низко- и высокопрокаленный порошок.

ВВЕДЕНИЕ

Изделия на основе циркониевой керамики широко применяются в качестве огнеупорных конструкционных материалов в тех областях, где необходимы высокие показатели износостойкости, плотности, твердости, прочности при изгибе, стойкости к коррозии [1, 2]. Большинство порошков для получения керамики на основе ZrO_2 синтезируют методом химического соосаждения компонентов [3–5]. Этот метод представляет собой процесс, включающий мокрое смешение компонентов, осаждение гидроксидов с последующей их термообработкой до получения оксидов [4]. Это позволяет в широких пределах варьировать размер, кристаллическую структуру и химический состав получаемых частиц. Однако при использовании метода совместного осаждения может наблюдаться неомогенность систем диоксид циркония – стабилизирующий оксид (ZrO_2 – Y_2O_3 (MgO , CaO и др.)), которая объясняется тем, что совместно осаждаемые гидроксиды должны выпадать в осадок при различных показателях pH [4, 6, 7]. Приливание раствора аммиака к смешанному раствору хлоридов приводит не к одновременному, а к частично последовательному осаждению гидроксидов. После их обезвоживания эта

неомогенность переходит в твердые растворы на основе ZrO_2 . Поэтому перед прокаливанием (синтезом твердых растворов) полученную смесь гидроксидов требуется предварительно гомогенизировать [7–10]. Гидроксид циркония, не содержащий стабилизирующей добавки, является одновременно промежуточным и товарным продуктом при переработке циркона и производится в большом количестве [3, 5]. Представляет интерес исследовать свойства керамики, получаемой из прокаленных порошков механической смеси гидроксида циркония и стабилизирующей добавки.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве исходных материалов для исследований были выбраны порошки частично стабилизированного ZrO_2 с содержанием 5 мас. % Y_2O_3 . Для приготовления порошков применяли высушенный гидроксид циркония, не содержащий стабилизирующей добавки. Гидроксид циркония был получен осаждением 25 %-ным водным раствором гидроксида аммония NH_4OH 1 М водного раствора оксихлорида циркония $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$. Для приготовления растворов использовали бидистиллированную воду. Сушку осажденного гидроксида проводили в сушильном шкафу на воздухе при 150 °С. Стабилизирующую добавку (5 мас. % Y_2O_3) вводили путем смешения гидроксида циркония с раствором хлористого иттрия в полиэтиленовом барабане в течение 3 ч. Суспензию высушивали при 150 °С.



Ю. И. Комоликов
E-mail: yikom@yandex.ru

Высушенную смесь прокаливали при 900, 1000, 1100, 1200, 1300 и 1400 °С. Рентгенофазовый анализ (РФА) исходных порошков и порошков после отжига проводили на дифрактометре ДРОН-УМ1 с фильтрованным $\text{Cu } K_\alpha$ -излучением при комнатной температуре. Съемку вели по точкам с шагом 0,1 град. Рентгеновские пики разделяли с помощью компьютерной программы на основе минимизации отклонения суммарного аппроксимирующего профиля от экспериментального. Идентификацию фаз проводили при сопоставлении пиков рентгенограммы с картой ASTM. Соотношение фаз ZrO_2 рассчитывали как отношение суммарных интегральных интенсивностей пиков, принадлежащих одной фазе, к суммарной интегральной интенсивности всех пиков. Удельную поверхность порошка измеряли методом БЭТ (сорбция-десорбция азота) на приборе TriStar 3000 V6.03A. Средний размер зерен порошков $d_{\text{ср}}$, мкм, оценивали по формуле $d_{\text{ср}} = 60000/\gamma S_{\text{уд}}$, где γ — плотность, г/см³; $S_{\text{уд}}$ — удельная поверхность, см²/г.

Форму частиц определяли на электронном просвечивающем микроскопе JEM-2100. Образцы для механических испытаний формовали методом шликерного литья и спекали в лабораторной печи LHT 02/17 (Nabertherm). Плотность обожженных образцов определяли методом гидростатического взвешивания в спирте на весах Shumadzu AUW-220 D, оснащенных специальной приставкой. Механические свойства керамики оценивали на основании результатов испытания образцов на прочность и твердость. Предел прочности при изгибе определяли на установке Instron-1185, микротвердость — на установке Nanotest 600 с использованием алмазной пирамиды Виккерса. Для обработки результатов измерений использовали среднеарифметический показатель пяти измерений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным электронно-микроскопического анализа (рис. 1, а), высушенный порошок гидроксида циркония состоял из мельчайших частиц, сгруппированных в агрегаты. Средний размер агрегатов 0,84 мкм, основной массы (~ 67 %)

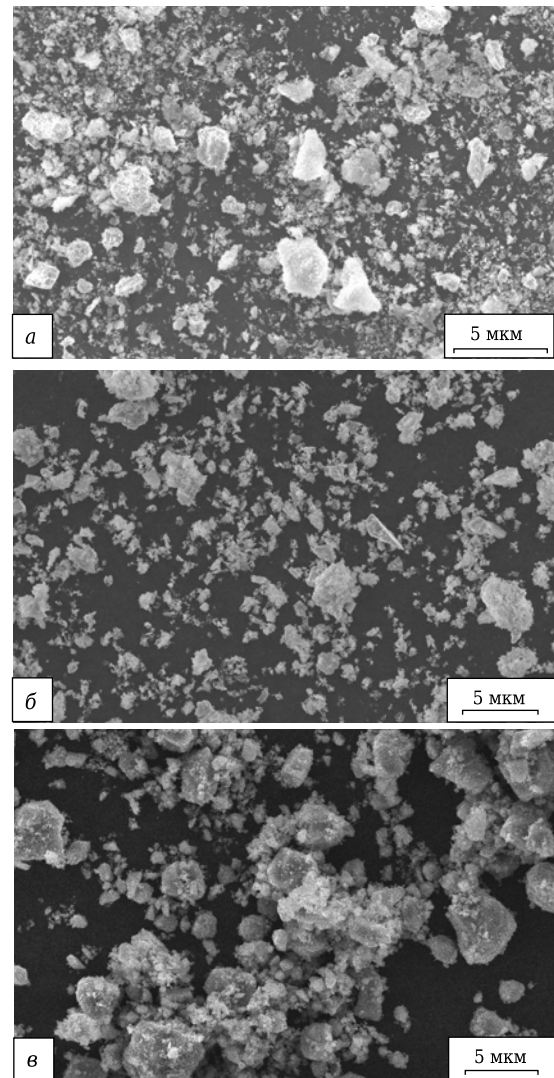


Рис. 1. Микроструктура порошка смеси $\text{Zr(OH)}_4 + \text{YCl}_3$: а — после сушки при 150 °С; б — после прокаливания при 900 °С; в — после прокаливания при 1300 °С

агрегатов 0,40–1,20 мкм (табл. 1), агрегаты имели форму, близкую к округлой.

Свойства порошка смеси $\text{Zr(OH)}_4 + \text{YCl}_3$, высушенного при 150 °С и прокаленного при 900, 1000, 1100, 1200, 1300 и 1400 °С, приведены в табл. 1. По данным РФА, присутствие свободного оксида иттрия в порошке, прокаленном даже при 900 °С, не обнаружено. Фазовый состав по-

Таблица 1. Физико-химические свойства порошков $\text{ZrO}_2 + 5,0$ мас. % Y_2O_3

Температура прокаливания порошка, °С	Удельная поверхность, м ² /г	Средний размер агрегатов, мкм	Максимальный размер агрегатов, мкм	Содержание, %, агрегатов размерами, мкм				Содержание моноклинной фазы, %
				< 0,25	0,25–0,40	0,40–1,20	> 1,20	
Высушенная смесь $\text{Zr(OH)}_4 + \text{YCl}_3$	326	0,84	5,0	1,6	10,7	67,1	20,6	–
900	16	0,80	4,0	3,9	12,0	66,7	17,4	31,6
1000	6,9	0,82	8,0	0,2	11,0	67,4	21,4	20,7
1100	6,8	0,84	8,0	0,7	10,9	60,8	27,9	14,1
1200	4,4	0,86	10,0	1,2	10,0	60,1	28,7	13,7
1300	1,7	0,83	10,0	0,8	10,5	58,9	29,8	12,4
1400	1,2	0,87	10,0	1,0	10,1	57,6	31,3	12,2

рошков представлен смесью тетрагональной и моноклинной структур, причем содержание моноклинной фазы с повышением температуры прокаливания снижается (см. табл. 1). Следует отметить, что низкое содержание моноклинной структуры в этих порошках обусловлено малым (<1 мкм) размером частиц, что, в свою очередь, вызывает более активное взаимодействие оксида иттрия с диоксидом циркония и образование тетрагональной структуры, а также ограничивает процесс перехода тетрагональной фазы в моноклинную при последующем охлаждении [11, 12].

Установлено, что с повышением температуры прокаливания до 1100 °С микроструктура порошка практически не изменяется и сохраняется такой же, как и у высушенного гидроксида (см. рис. 1, б). Выше 1200 °С появляется тенденция к огранке частиц и уплотнению агрегатов (см. рис. 1, в). Результаты его гранулометрического анализа показали, что с повышением температуры прокаливания наблюдается очень незначительное агрегирование порошка: увеличиваются максимальный размер агрегатов от 4,0 до 10,0 мкм и содержание фракции 1,20 мкм. Средний размер агрегата практически не изменяется. Однако с повышением температуры прокаливания агрегаты становятся, по-видимому, более плотными, о чем свидетельствуют результаты определения удельной поверхности (см. табл. 1).

Из прокаленных порошков готовили шликер. Для этого порошки мололи в мельнице с шарами из ZrO_2 в течение 5 ч при соотношении материал : вода : шары соответственно 1:1,5:3. После помола суспензию отделяли от шаров, соляной кислотой изменяли pH до 2–3 и оставляли на 48 ч. В дальнейшем сливали избыточный водный раствор таким образом, чтобы концентрация твердой фазы в шликере составляла 50–60 мас. %; в результате плотность полученной суспензии составляла 1,5–1,8 кг/л. Установлено, что шликеры

из порошков, прокаленных выше 1100 °С, обладают плохими литейными свойствами (шликер быстро расслаивается, медленно набирает массы). Изделия, отлитые из таких шликеров, не дают усадки в форме, их очень трудно извлекать из формы. Порошок, прокаленный при 1400 °С, был подвергнут дополнительному измельчению в шаровой мельнице в течение 30 ч для того, чтобы разбить более плотные агрегаты. Однако каких-либо положительных результатов это не принесло: образцы по-прежнему очень трудно извлекались из формы, хотя, по данным гранулометрического анализа, в процессе такого измельчения средний размер агрегатов снизился от 0,87 до 0,57 мкм. Содержание фракций 0,40–1,20 увеличилось от 57,6 до 79,3 %, и при этом резко снизилось содержание фракций 1,20 мкм (от 31,3 до 4,0 %).

Результаты исследований выбора режима обжига образцов керамики из порошков, полученных при разных температурах прокаливания, приведены в табл. 2. Керамика из порошков, прокаленных при 1000 °С, хорошо спекается, но обладает высокой усадкой, что приводит к значительной деформации изделий в процессе обжига. В этой связи имеются определенные трудности при изготовлении изделий из низкопрокаленных порошков (900 и 1000 °С). Керамика из порошков, прокаленных при 1100 °С и выше, хорошо спекается при 1450 °С с выдержкой 5–10 ч и при 1480 °С с выдержкой 3 ч. Однако при 1480 °С керамика с нулевой открытой пористостью имеет кажущуюся плотность 5,8 г/см³; общая (с учетом закрытой) пористость составляет 4,5–5,0 %. Исходя из табл. 2, наиболее оптимальным сочетанием физико-механических свойств обладает керамика, обожженная при 1450 °С с выдержкой 10 ч. Учитывая технологические факторы при изготовлении керамики, оптимально прокаливание порошка при 1100 °С. И хотя после обжига образцы из этих порошков

Таблица 2. Физико-химические характеристики керамики ZrO_2 – 5,0 мас. % Y_2O_3

Температура обжига керамики, °С (с выдержкой, ч)	Кажущаяся плотность, г/см ³	Открытая пористость, %	Линейная усадка, %	Предел прочности при изгибе, МПа	Твердость по Виккерсу, ГПа	Содержание моноклинной фазы, %
<i>Температура прокаливания порошка 1000 °С</i>						
1450 (5)	5,84	0,3	37,2	520	10,8	0,0
1400 (10)	5,10	4,3	32,2	370	8,4	0,0
<i>Температура прокаливания порошка 1100 °С</i>						
1450 (5)	5,77	0,1	24,2	750	12,0	8,4
1450 (10)	6,05	0,0	24,6	860	12,3	10,2
1480 (3)	5,80	0,0	24,3	645	12,1	9,1
<i>Температура прокаливания порошка 1200 °С</i>						
1450 (5)	5,80	0,2	20,5	600	11,6	35,2
1450 (10)	6,01	0,0	22,6	610	12,1	39,2
1480 (3)	5,83	0,0	21,0	595	11,5	36,1
<i>Температура прокаливания порошка 1400 °С</i>						
1450 (5)	5,70	0,2	14,5	600	11,0	66,1
1450 (10)	5,81	0,0	16,4	600	11,4	69,2
1480 (3)	5,72	0,2	14,5	590	11,1	67,4

имеют более высокую усадку, чем образцы из порошков, прокаленных при 1200 и 1400 °С, она остается допустимой при производстве керамики. Следует также отметить, что материал, прокаленный при 1400 °С и подвергнутый дополнительному помолу, не вполне удовлетворяет требованиям производства керамики, поскольку изделия, хотя и имеют невысокую усадку, сохраняют высокую общую пористость, достигающую 6,5 %.

По данным РФА, керамика из материала, прокаленного при 1100 °С, представлена только тетрагональной структурой. Присутствие моноклинной фазы не обнаружено, что обусловлено малым размером исходных частиц. И, как следствие, такой фазовый состав и мелкозернистая структура (рис. 2) обеспечивают высокий предел прочности при изгибе, равный 860 МПа. Керамика из материалов, прокаленных при более высоких температурах, по фазовому составу представлена смесью моноклинной и тетрагональной структур, причем с повышением температуры прокаливания содержание в керамике моноклинной структуры увеличивается. Данные электронно-микроскопического анализа показывают (см. рис. 2), что с увеличением выдержки при 1450 °С от 5 до 10 ч происходит незначительная рекристаллизация зерен (порошок прокален при 1100 °С), но микроструктура материала при этом сохраняет субмикронный характер.

Результаты исследований по изготовлению керамики из смеси низко- (1000 °С) и высокопрокаленных (1200 и 1300 °С) порошков приведены в табл. 3. Полученные результаты свидетельствуют о том, что наилучшими свойствами

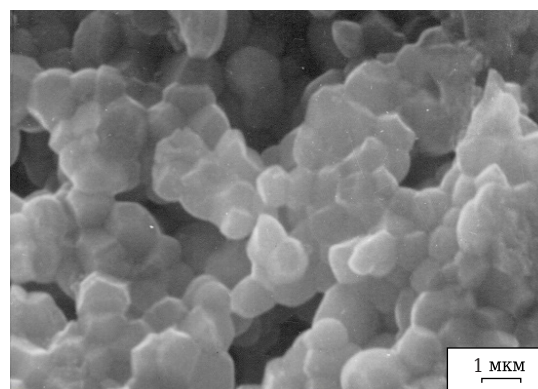


Рис. 2. Микроструктура излома образца, спеченного при 1450 °С с выдержкой 10 ч

обладает керамика из смеси порошков, прокаленных при 1000 и 1200 °С, при соотношении 40 : 60 соответственно. Свойства этой керамики очень близки к свойствам керамики из порошков, прокаленных при 1100 °С.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования свойств керамики на основе ZrO_2 , изготовленной из порошков, получаемых прокаливанием механической смеси гидроксида циркония и стабилизирующей добавки, показывают, что этот метод синтеза может быть успешно применен для изготовления прочной керамики. Использование готового гидроксида циркония позволяет исключить стадию совместного осаждения гидроксидов, сопровождаемую применением токсичного раствора аммиака с возможным выбросом и потерями агрессивного раствора солей циркония и стабилизирующей добавки, на начальной ста-

Таблица 3. Физико-химические характеристики керамики из смеси порошков, прокаленных при 1000, 1200 и 1300 °С*

Температура обжига керамики, °С (с выдержкой, ч)	Кажущаяся плотность, г/см ³	Открытая пористость, %	Линейная усадка, %	Предел прочности при сжатии, МПа	Твердость по Виккерсу, ГПа	Содержание моноклинной фазы, %
<i>При соотношении прокаленных порошков 80:20</i>						
1450 (5)	5,86/5,27	0,0/6,0	32,6/30,6	600/400	11,8/7,2	20,5/28,1
1450 (10)	6,05/6,05	0,0/0,0	32,9/32,3	620/610	12,1/11,9	20,2/21,0
1480 (3)	5,89/5,87	0,0/0,1	32,4/31,8	600/550	12,0/10,5	56,7/43,9
<i>При соотношении прокаленных порошков 60:40</i>						
1450 (10)	5,80/5,21	0,1/6,2	27,3/25,8	620/300	12,0/6,9	40,6/51,0
1480 (3)	6,05/6,04	0,0/0,0	27,9/27,4	740/620	12,1/12,1	33,2/35,1
1450 (5)	5,83/5,72	0,1/0,3	27,4/26,9	650/600	12,1/10,4	51,4/62,3
<i>При соотношении прокаленных порошков 50:50</i>						
1450 (5)	5,74/5,13	0,2/6,7	27,2/24,3	650/285	12,3/6,4	49,7/57,0
1450 (10)	6,04/6,02	0,0/0,0	27,3/27,4	660/650	12,5/12,4	43,1/49,2
1480 (3)	5,75/5,71	0,2/0,2	27,0/26,5	650/620	12,2/10,5	63,8/67,0
<i>При соотношении прокаленных порошков 40:60</i>						
1450 (5)	5,72/5,10	0,2/7,6	24,2/21,8	600/225	12,0/6,0	50,3/59,4
1450 (10)	6,03/6,00	0,0/0,0	24,9/24,3	640/600	12,0/11,0	61,4/66,1
1480 (3)	5,74/5,71	0,2/0,2	24,0/22,6	620/590	12,1/10,5	60,9/66,0

* В числителе приведены свойства керамики из порошков, прокаленных при 1000 и 1200 °С, в знаменателе — при 1000 и 1300 °С.

дии процесса. Дисперсный состав порошков, получаемых из механической смеси гидроксидов циркония и стабилизирующей добавки, позволяет изготавливать на их основе керамику без стадии интенсивного измельчения. Исключение этой стадии из технологического процесса позволяет сократить энергозатраты и его длительность.

Работа выполнена в рамках госзаказа по теме «Диагностика» № АААА-А18-118020690196-3.

Библиографический список

1. Бакунов, В. С. Керамика из высокоогнеупорных окислов / В. С. Бакунов, В. Л. Балкевич, А. С. Власов [и др.]. — М.: Металлургия, 1977. — 304 с.
2. Sato, T. Improvement to the thermal stability of yttria-doped tetragonal zirconia polycrystals by alloying with various oxides / T. Sato, S. Ohtaki, T. Endo, M. Shimada // *Advances in Ceramics*, Vol. 24, Science and Technology of Zirconia III; ed. by S. Somiya, N. Yamamoto, H. Yanagida (eds.). — Westerville, Ohio: The American Ceramic Society, Inc., 1988. — P. 28–38.
3. Цирконий, циркон, диоксид циркония [Электронный ресурс] / Режим доступа: [www.URL://http://www.espadent.ru/index.php/2011-04-19-14-18-22](http://www.espadent.ru/index.php/2011-04-19-14-18-22).
4. Дудник, Е. В. Методы получения дисперсных порошков на основе диоксида циркония / Е. В. Дудник, З. А. Зайцева, А. В. Шевченко [и др.] // *Порошковая металлургия*. — 1993. — № 7. — С. 24–26.
5. Блументаль, У. Б. Химия циркония / У. Б. Блументаль. — М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1963.
6. Кравчик, К. В. Влияние условий осаждения гидроксидов циркония и иттрия на фрактальную структуру образующихся ксерогелей и осадков состава $0,97\text{ZrO}_2 \cdot 0,03\text{Y}_2\text{O}_3$ / К. В. Кравчик, Ю. П. Гомза, О. В. Пашкова [и др.] // *Неорг. материалы*. — 2007. — Т. 43, № 3. — С. 307–312.
7. Стенина, И. А. Влияние величины pH осаждения и термообработки на свойства гидратированного оксида циркония / И. А. Стенина, Е. Ю. Воронаева, А. Г. Вересов [и др.] // *Журнал неорганической химии*. — 2008. — Т. 53, № 3. — С. 397–403.
8. Hu, M. Z. C. Nanocrystallization and phase transformation in monodispersed ultrafine zirconia particles from various homogeneous precipitation methods / M. Z. C. Hu, R. D. Hunt, E. A. Payzant, C. R. Hubbard // *J. Am. Ceram. Soc.* — 1999. — Vol. 82, № 9. — P. 2313–2320.
9. Ramamoorthy, R. Synthesis and study of nanostructured yttria stabilized zirconia / R. Ramamoorthy, R. N. Viswanath, S. Ramasamy. — Department of Nuclear Physics, University of Madras, Guindy Campus, Madras — 600 025. INDIA, 1995.
10. Лукин, Е. С. Особенности получения прочной керамики, содержащей диоксид циркония / Е. С. Лукин, Н. А. Попова, Н. И. Здвижкова [и др.] // *Огнеупоры*. — 1991. — № 9. — С. 5–7.
11. Lukin, E. S. Specific features of the production technology of high-strength ceramics containing zirconium dioxide / E. S. Lukin, N. A. Popova, N. I. Zdvizhkova [et al.] // *Refractories*. — 1991. — Vol. 32, № 9/10. — P. 438–443.
12. Valmalette, J. Ch. Size effects on the stabilization of ultrafine zirconia nanoparticles / J. Ch. Valmalette, M. Isa // *Chem. Mater.* — 2002. — Vol. 14, № 12. — P. 5098–5102.
13. Djurado, E. Crystallite size effect on the tetragonal-monoclinic transition of undoped nanocrystalline zirconia studied by XRD and raman spectrometry / E. Djurado, P. Bouvier, G. Lucazeau // *J. Solid State Chem.* — 2000. — Vol. 149, № 2. — P. 399–407. ■

Получено 12.11.18

© Ю. И. Комоликов, И. Д. Кащеев,
В. И. Пудов, 2019 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

10TH ADVANCES IN CEMENT-BASED MATERIALS

16–18 июня 2019 г.
Университет шт. Иллинойс,
г. Урбана-Шампейн, США

ceramics.org/cements2019

10-е совещание «Достижения в области материалов на основе цемента»

Техническая программа

- Аддитивное производство с использованием цементных материалов
- Химия, обработка и гидратация цемента
- Наука вычислительных материалов
- Моделирование долговечности и срока службы
- Методы исследования и характеристики материалов
- Реология
- «Умные» материалы и датчики
- Дополнительные и альтернативные цементные материалы
- Нанотехнологии в цементных материалах
- Неразрушающий контроль

Д. т. н. С. Н. Перевислов (✉)

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

УДК 666.3:546.271'261].017:539.421.2

ОЦЕНКА ТРЕЩИНОСТОЙКОСТИ РЕАКЦИОННО-СПЕЧЕННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДА БОРА

Приведены результаты изучения трещиностойкости реакционно-спеченных пропитанных жидким кремнием композиционных материалов B_4C-SiC методами индентирования и излома. При увеличении количества B_4C в реакционно-спеченном материале повышается его хрупкость. При добавлении в композиционный материал до 30 мас. % SiC можно повысить его трещиностойкость от 3,40 до 4,02 МПа·м^{1/2} (при испытаниях разными методами). Материал разрушается преимущественно по интеркристаллитному (межзеренному) механизму. Керамика, содержащая более 90 мас. % B_4C , разрушается частично по транскристаллитному механизму.

Ключевые слова: карбид бора, карбид кремния, реакционное спекание, силицирование, трещиностойкость, физико-механические свойства, разрушение материалов.

ВВЕДЕНИЕ

Карбид бора — уникальный материал, сочетающий высокие механические показатели ($E_{упр} = 450$ ГПа, $H_v = 49$ ГПа), низкие плотность ($\rho = 2,51$ г/см³) и ТКЛР ($4,5 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹), а также обладающий хорошей износостойкостью. Свойства материалов на основе B_4C позволяют использовать их в качестве футеровочных элементов защиты мельниц, абразивных материалов, броневых пластин и др. [1]. Чаще всего материалы на основе B_4C получают методом горячего прессования [1, 2], используя в качестве добавок 1–3 мас. % $B + C$, $Al + C$, B_4C или др. Такие материалы обладают максимальным уровнем механических характеристик: $\sigma_{изг} = 450 \div 470$ МПа, $K_{Ic} = 6,0 \div 6,5$ МПа·м^{1/2}, $HV = 38 \div 40$ ГПа [1]. Однако несмотря на большие преимущества горячепрессованных материалов сам метод горячего прессования имеет ряд недостатков, в частности, низкую производительность, высокую энергоёмкость, использование дорогостоящей оснастки — высокоплотного графита, невозможность получения материалов сложной формы без дополнительной алмазной обработки. Это ограничивает широкое использование метода горячего прессования и делает необходимым поиск альтернативных путей получения материалов на основе B_4C .

В последние годы широко развивается метод реакционного спекания путем пропитки

пористой заготовки, состоящей из частиц B_4C и сажи или B_4C , SiC и сажи, расплавом кремния до получения монолитного материала [3–8] по аналогии с реакционно-спеченным (силицированным) карбидом кремния [9, 10]. К недостаткам таких материалов можно отнести низкий уровень механических характеристик (по сравнению с горячепрессованным B_4C), более низкую износостойкость, большое количество (10–15 об. %) остаточного кремния в составе конечного материала, повышающего его хрупкость. Независимо от этого высокая производительность метода реакционного спекания и возможность получения материалов сложной геометрической формы обращают пристальное внимание исследователей на карбид бора, полученный реакционным спеканием.

Трещиностойкость K_{Ic} , как и другие механические свойства керамических материалов, в значительной степени определяется микроструктурой, основными показателями которой являются количество и размер пор, размеры зерен основной фазы (карбида бора), наличие примесей и других фаз. Содержание, размер и форма пор, размер зерен B_4C зависят от условий его получения, показатели прочностных свойств (предел прочности при изгибе и сжатии) монотонно ухудшаются по мере увеличения пористости и размера зерен [11, 12]. Для определения K_{Ic} керамических материалов наиболее часто применяют методы индентирования пирамидой Виккерса [13] и испытание на излом образцов с надрезом [14, 15]. Однако метод индентирования не позволяет определять трещиностойкость пористых материалов. Несмотря на то что в



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

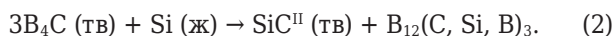
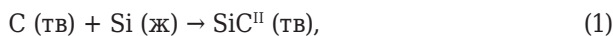
литературе имеются данные о трещиностойкости B_4C , полученные обоими методами [16–18], сведения о влиянии структурных факторов на трещиностойкость реакционно-спеченного B_4C отсутствуют.

Цель настоящей работы — изучение трещиностойкости реакционно-спеченного материала на основе B_4C в зависимости от содержания исходного порошка B_4C .

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве исходных компонентов использовали порошок B_4C с $d_{0,5}$ 42,0 мкм и SiC марки М5 с $d_{0,5}$ 3,7 мкм, техническую сажу марки К-354 и кремний марки Кр00, измельченный до $d_{0,5}$ 1,0 мкм. Составы заготовок материалов приведены в табл. 1. Исходные порошки смешивали в барабанном смесителе в течение 20 ч всухую, пластифицировали 2 %-ным водным раствором органического связующего и гранулировали (через сито с размером ячеек 100 мкм). Из смесей методом полусухого формования под давлением 100 МПа прессовали образцы размерами 60×60×10 мм, сушили при 110–120 °С в течение 5 ч и пропитывали жидким кремнием. Далее образцы укладывали в графитовые контейнеры на графитизированную бумагу, предварительно смазанную нитридом бора ($h-BN$), для предотвращения слипания образцов с контейнером через расплав кремния.

Показано [19], что, исходя из показателей формованных заготовок $SiC + C$ (ρ 2,20–2,22 г/см³, что соответствует пористости P 31,0–31,5 %) для реакционно-спеченного карбида кремния, можно вычислить оптимальную для прохождения процесса силицирования плотность формованных заготовок материалов на основе карбида бора ($B_4C + C$ и $B_4C + SiC + C$), а следовательно, и теоретическую плотность реакционно-спеченных материалов на основе B_4C (см. табл. 1) при условии прохождения следующих реакций:



Так, для материала составов 2 и 7 расчетная плотность заготовок $\rho_{загот}$ должна составлять

Таблица 1. Исходный состав заготовок материалов на основе B_4C

Номер состава	Содержание в заготовке, мас. %			Теоретическая плотность спеченных материалов $\rho_{теор}$, %
	B_4C	SiC	углерод	
1	100	–	–	2,53
2	95	–	5	2,58
3	90	–	10	2,64
4	85	–	15	2,73
5	75	10	15	2,78
6	65	20	15	2,83
7	55	30	15	2,88

1,68–1,70 и 1,78–1,80 г/см³. Из-за большой вероятности растрескивания заготовок при пропитке избыточным количеством кремния, а также для уменьшения растворения зерен B_4C в жидком кремниевом расплаве и снижения образования негативной фазы $B_{12}(C, Si, B)_3$ материалы формуют при плотности 0,80–0,85 от максимальной $\rho_{загот}$. Полученные в работе заготовки материалов составов 2 и 8 имели $\rho_{загот}$ 1,44 г/см³ (P 44,5 %) и 1,53 г/см³ (P 46,9 %). Образцы засыпали кусковым кремнием размерами 4–5 мм в количестве 0,70–0,72 от массы заготовки и спекали в вакуумной печи с графитовыми нагревателями и футеровкой при 1600 °С в течение 10 мин в атмосфере вакуума. Излишек кремния на поверхности образцов после процесса силицирования удаляли пескоструйной обработкой.

Плотность и пористость спеченных образцов определяли методом гидростатического взвешивания. Относительную плотность вычисляли, исходя из теоретической плотности. Микроструктуру образцов исследовали на оптическом микроскопе Techno Meiji IM 7200. Модуль упругости определяли динамическим методом на установке ЗВУК-230, измеряя резонансную частоту продольных колебаний, твердость по Виккерсу — измерением длины диагонали отпечатка пирамиды Виккерса. Рентгеноструктурный анализ проводили на установке Rigaku Smartlab 3. О трещиностойкости материалов на основе B_4C судили по величине K_{Ic} , которую определяли двумя способами:

1 — методом индентирования (рис. 1, а), измеряя длину трещин, исходящих из основания пирамиды Виккерса, на твердомере ТП-7р-1 при нагрузке 19,6 Н. Трещиностойкость рассчитывали по формулам:

$$K_{Ic} = 0,018 \cdot (P/c^{1,5}) \cdot (E_{упр}/HV)^{0,5}, \quad (3)$$

$$K_{Ic} = 0,073 \cdot P/c^{1,5}, \quad (4)$$

где P — приложенная нагрузка; c — средняя длина половины трещины; $E_{упр}$ — модуль упругости; HV — твердость по Виккерсу;

2 — методом излома (рис. 1, б) при испытании по схеме трехточечного нагружения образцов, надрезанных электроискровым методом на глубину 1/3 высоты (ширина надреза 0,3 мм). Скорость движения нагружающей траверсы 0,2 мм/мин. Трещиностойкость рассчитывали по формуле:

$$K_{Ic} = ((3P \cdot L \cdot c^{1/2}) / (2b \cdot h^2)) \cdot 1,93 - 3,07 \cdot (c/h) + 14,53 \cdot (c/h)^2 - 25,1 \cdot (c/h)^3 + 25,8 \cdot (c/h)^4, \quad (5)$$

где L — расстояние между опорами; b и h — ширина и высота образца; c — длина исходной трещины (надреза).

Для каждого состава материала на основе B_4C испытывали 5–6 образцов; относительная погрешность определения K_{Ic} до 10 %. Исследо-

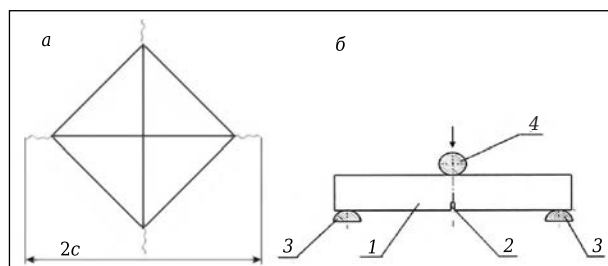


Рис. 1. Схематическое изображение отпечатка пирамиды Виккерса при определении K_{IC} методами индентирования (а) и излома (б): c — средняя длина половины трещины; 1 — керамический образец; 2 — V-образный надрез; 3 — нижние опоры; 4 — нагружающая траверса

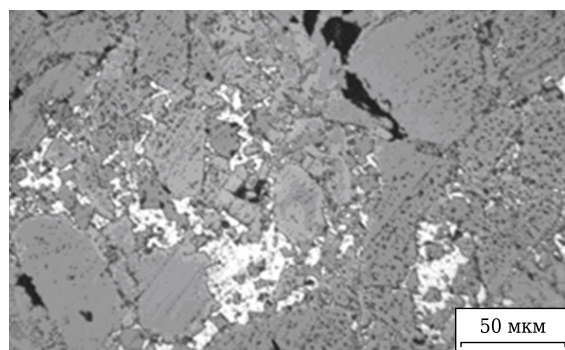


Рис. 2. Микроструктура реакционно-спеченного B_4C состава 1

вательское оборудование предоставлено Инжиниринговым центром СПбГТИ (ТУ).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При получении реакционно-спеченных карбид-кремниевых материалов кремний, впитываясь в пористую заготовку, растворяет углерод, насыщая расплав до предела растворимости, после чего на поверхности первичных зерен (SiC^I) из расплава кристаллизуется вторичный карбид кремния (SiC^{II}) кубической модификации (β - SiC) [20–22]. В реакционно-спеченном материале на основе B_4C помимо этих фаз присутствует фаза твердого раствора кремния в карбиде бора — $B_{12}(C, Si, B)_3$, кристаллизующаяся на зернах B_4C плотными кольцеобразными слоями. Подобная структура материала называется «ядро – оболочка» [23, 24]. Роль «ядра» выполняют зерна исходного карбида бора, а «оболочки» — фаза твердого раствора кремния в карбиде бора, соединенная между собой в трехмерную матрицу (рис. 2). Плотная фаза $B_{12}(C, Si, B)_3$ препятствует движению кремния в глубь пористой заготовки, поэтому реакционно-спеченный B_4C характеризуется повышенной пористостью (табл. 2) по сравнению с реакционно-спеченным SiC [25].

Из-за высокой вязкости расплава материалы без добавки SiC невозможно консолидировать до максимальной плотности ($\Pi = 1,5 \div 3,7$ %, составы 1–4). В материале без добавки углерода единственным его источником является B_4C , который, растворяясь в кремниевом расплаве, отдает углерод, что повышает содержание

твердого раствора, ухудшая пропитку пористой заготовки. Поэтому материал состава 1 имеет максимальную пористость ($\Pi = (96,3 \pm 0,1)$ %, см. табл. 2). При введении в состав материала до 15 мас. % углерода уменьшается количество вязкого расплава состава $B_{12}(C, Si, B)_3$, что повышает пропитку пористых заготовок и, следовательно, их плотность (см. табл. 2). Добавка до 30 мас. % SiC снижает вязкость кремниевого расплава, что позволяет максимально уплотнить композиционный материал B_4C - SiC ($\rho_{отн} = (96,3 \pm 0,1)$ %, $\Pi = (0,9 \pm 0,1)$ %). Пористость сильно влияет на ряд механических характеристик, в частности на $E_{упр}$, значение которого при низкой плотности материалов без карбида кремния (составы 1–4) невысокое (см. табл. 2). С увеличением плотности композиционного материала B_4C - SiC (составы 5–7) уровень $E_{упр}$ повышается, максимальное его значение достигнуто в материале состава 7 — $E_{упр} = (345 \pm 5)$ ГПа. Твердость композиционного материала зависит от твердости входящих в него фаз. Карбид бора обладает максимальной твердостью; при введении в материал менее твердого карбида кремния общая твердость уменьшается до $HV = (27,8 \pm 0,1)$ ГПа (см. табл. 2, состав 7).

Зависимость K_{IC} , рассчитанная по формуле (3), имеет монотонный характер, уменьшаясь при повышении содержания в материале B_4C (рис. 3). Недостаток углерода в составах 1–3, приводящий к формированию твердого раствора $B_{12}(C, Si, B)_3$, повышает хрупкость композиционного материала на основе B_4C . Пористость во всех образцах (< 4 %) распределена равномерно,

Таблица 2. Физико-механические свойства композиционных материалов на основе B_4C

Номер состава	Плотность ($\rho \pm 0,02$), г/см ³	Относительная плотность ($\rho_{отн} \pm 0,1$), %	Пористость ($\Pi \pm 0,1$), %	Модуль упругости ($E_{упр} \pm 5$), ГПа	Твердость по Виккерсу ($HV \pm 0,1$), ГПа
1	2,44	96,3	3,7	300	35,0
2	2,51	97,1	2,9	308	33,8
3	2,58	97,8	2,2	315	33,1
4	2,69	98,5	1,5	319	32,4
5	2,75	98,8	1,2	325	29,3
6	2,80	99,0	1,0	334	28,4
7	2,85	99,1	0,9	345	27,8

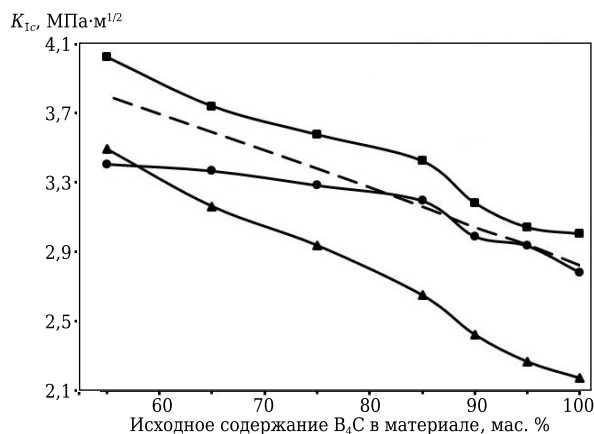


Рис. 3. Зависимость K_{Ic} реакционно-спеченного материала от исходного содержания в нем B_4C : $\blacktriangle$ — K_{Ic} рассчитана по формуле (3); $\blacksquare$ — по формуле (4); $\bullet$ — по формуле (5); --- среднее значение K_{Ic}

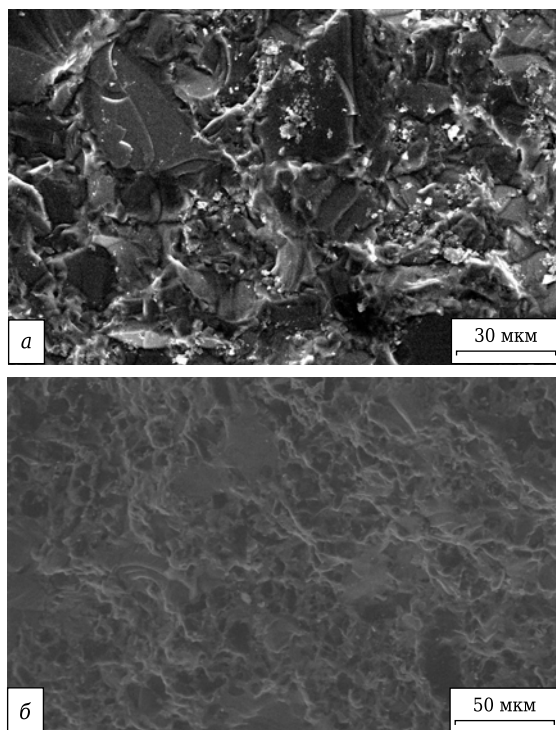


Рис. 4. Фрактограммы разрушения реакционно-спеченных материалов на основе B_4C : а — состав 1; б — состав 7

не образует скоплений; она не влияет на характер разрушения (см. рис. 2). Изломы образцов, исследованных на трещиностойкость, подвергали детальному фактографическому электронно-микроскопическому анализу (рис. 4). В отличие от горячепрессованного B_4C [26], в котором частицы контактно спечены между собой в единый плотный монолит, в реакционно-спеченном материале межзеренное пространство занимают менее твердый кремний и вторичный карбид кремния, которые сильно влияют на характер разрушения. Образцы разрушаются преимущественно в соответствии с интеркристаллитным

(межзеренным) характером (см. рис. 4). Микро-трещины прекращают развиваться на границах зерен. В образцах с высоким содержанием B_4C (составы 1–3), в которых на зернах B_4C формируется кольцеобразный слой твердого раствора, имеющий более низкую твердость, трещина может разрушать зерна (транскристаллитный характер разрушения). При введении в состав материала до 30 мас. % карбида кремния значения K_{Ic} увеличиваются от $(2,94 \pm 0,02)$ до $(3,49 \pm 0,02)$ МПа·м^{1/2}.

Наиболее достоверными являются значения K_{Ic} , определенные методом излома, позволяющим оценить трещиностойкость реального дефектного материала, в отличие от метода индентирования, при котором высокая пористость не позволяет качественно произвести измерение K_{Ic} , а малая пористость или высокое содержание фазы твердого раствора $B_{12}(C, Si, B)_3$, локально сконцентрированные в отдельных зонах образца, могут не попасть в область укола пирамиды Виккерса и искусственно повысить значения K_{Ic} (рассчитанные по формуле (4)). В целом трещиностойкость, определенная методами индентирования (рассчитанная по формуле (4)) и излома, имеет близкие значения (см. рис. 3). Исходя из вычисленных значений K_{Ic} по формулам (4) и (5), можно построить среднее значение K_{Ic} для реакционно-спеченного материала на основе B_4C (см. рис. 3, пунктирная линия).

Независимо от того, какими методами (индентирования или излома), с учетом или без учета значений $E_{упр}$ и HV получены противоречивые показатели K_{Ic} — от $(2,17 \pm 0,02)$ до $(3,00 \pm 0,02)$ МПа·м^{1/2} (для состава с максимальным содержанием B_4C), прослеживается общая закономерность повышения хрупкости керамического материала с увеличением содержания в нем B_4C . Максимальные значения K_{Ic} достигнуты на композиционном материале с 30 мас. % SiC: $(3,49 \pm 0,02)$ МПа·м^{1/2} при расчете по формуле (3), $(4,02 \pm 0,02)$ МПа·м^{1/2} при расчете по формуле (4) и $(3,40 \pm 0,02)$ МПа·м^{1/2} при расчете по формуле (5).

Существенное влияние на трещиностойкость реакционно-спеченного B_4C могут оказать микронапряжения. В настоящей работе микронапряжения изучали с помощью метода аппроксимации, путем рентгеноструктурного исследования (анализируя соотношения физического уширения дифракционных отражений $\{330\}$ и $\{220\}$) образцов на основе B_4C . Это позволило определить $\Delta a/a$ по формуле $\Delta a/a = \pm \beta / (4 \tan \theta)$, где a — средний параметр кристаллической решетки; Δa — максимальное отклонение от среднего его значения; θ — угол Брэгга. Отсюда величину микронапряжений можно вычислить по формуле $\sigma = E_{упр}(\Delta a/a)$. Уровень микронапряжений σ изменяется при повышении пористости и увеличении объемного содержания фазы твердого раствора, что характерно для материалов с вы-

соким содержанием B_4C — $\sigma = 90 \div 190$ МПа (для материалов составов 1–3, рис. 5). При добавке частиц SiC в композиционный материал уровень его σ уменьшается от 35 МПа (при 10 мас. % SiC) до 20 МПа (при 30 мас. % SiC). Максимальное значение микронапряжений ($\sigma = 190$ МПа) характерно для реакционно-спеченного B_4C (состав 1), у которого наблюдаются высокая пористость и низкий уровень модуля упругости. При повышении пористости реакционно-спеченного материала на основе B_4C высокий уровень микронапряжений сохраняется. Это свидетельствует о том, что наличие пор и фазы твердого раствора $B_{12}(C, Si, B)_3$ не приводит к релаксации внутренних напряжений в этом материале. Увеличение микронапряжений в зависимости от повышения общей пористости и содержания фазы $B_{12}(C, Si, B)_3$ в материале с максимальным количеством B_4C , возможно, связано с неоднородностью среды; при этом существенной становится доля границ зерно – пора. Последнее обстоятельство приводит к неоднородному распределению термических напряжений в материале и к различным условиям их релаксации на межзеренных границах и границах зерно – пора, что также может негативно влиять на уровень трещиностойкости реакционно-спеченного материала на основе B_4C .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучена трещиностойкость композиционного материала B_4C –SiC, полученного путем пропитки жидким кремнием пористых заготовок.

Библиографический список

1. **Перевислов, С. Н.** Высокоплотная керамика на основе карбида бора / С. Н. Перевислов, П. В. Щербак, М. В. Томкович // Новые огнеупоры. — 2018. — № 1. — С. 33–37. <https://doi.org/10.17073/1685-4518-2018-1-33-37>.
2. **Perevislov, S. N.** High-density boron carbide ceramics / S. N. Perevislov, P. V. Shcherbak, M. V. Tomkovich // Refract. Ind. Ceram. — 2018. — Vol. 59, № 1. — P. 32–36.
3. **Cho, N.** Density- and hardness-optimized pressureless sintered and post-hot isostatic pressed B_4C / N. Cho, Z. Bao, R. F. Speyer // J. Mater. Res. — 2005. — Vol. 20, № 8. — P. 2110–2116.
4. **Du, X.** Hot-pressing kinetics and densification mechanisms of boron carbide / X. Du, Z. Zhang, Y. Wang [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. — 2015. — Vol. 98, № 5. — P. 1400–1406.
5. **Hayun, S.** Dynamic response of B_4C –SiC ceramic composites / S. Hayun, N. Frage, M. P. Dariel [et al.] // Ceramic Armor and Armor Systems II. — 2006. — Vol. 178. — P. 147–156.
6. **Zhang, C. P.** Studies on the RBBC ceramics fabricated by reaction bonded SiC / C. P. Zhang, H. Q. Rue, X. Y. Yue, W. Wang // Rare Metal Mat. Eng. — 2011. — Vol. 40. — P. 536–539.
7. **Голубева, Н. А.** Исследование свойств реакционно-спеченного карбида бора / Н. А. Голубева, Л. А. Плясунова, И. Ю. Келина [и др.] // Новые огнеупоры. — 2014.

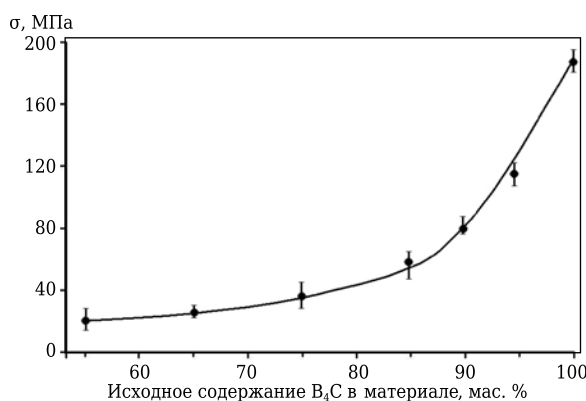


Рис. 5. Зависимость σ от исходного содержания в материале B_4C

Трещиностойкость оценивали методами индентирования (измеряя длину трещин, исходящих из основания пирамиды Виккерса) и излома (при испытании по схеме трехточечного нагружения). Показано, что при увеличении количества B_4C повышается хрупкость реакционно-спеченного материала, значения K_{Ic} , полученные разными методами, невысоки — от $(2,17 \pm 0,02)$ до $(3,00 \pm 0,02)$ МПа·м^{1/2}. При введении в композиционный материал до 30 мас. % SiC K_{Ic} повышается от $(3,40 \pm 0,02)$ до $(4,02 \pm 0,02)$ МПа·м^{1/2} (при испытаниях разными методами). Материал разрушается преимущественно по интеркристаллитному (межзеренному) механизму, однако из-за большой пористости и высокого количества твердого раствора $B_{12}(C, Si, B)_3$ материал, содержащий более 90 мас. % B_4C , разрушается частично по транскристаллитному механизму.

— № 10. — С. 42–46. <https://doi.org/10.17073/1683-4518-2014-10-42-46>.

Golubeva, N. A. Study of reaction-bonded boron carbide properties / N. A. Golubeva, L. A. Plyasunkova, I. Yu. Kelina [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2015. — Vol. 55, № 5. — P. 42–46.

7. **Dariel, M. P.** Reaction bonded boron carbide: recent developments / M. P. Dariel, N. Frage // Advances in Applied Ceramics. — 2012. — Vol. 111, № 5/6. — P. 301–310.

8. **Перевислов, С. Н.** Фазовый состав и микроструктура реакционно-связанных материалов на основе карбида бора / С. Н. Перевислов, П. В. Щербак, М. В. Томкович // Новые огнеупоры. — 2018. — № 4. — С. 96–100. <https://doi.org/10.17073/1683-4518-2018-4-96-100>.

Perevislov, S. N. Phase composition and microstructure of reaction-bonded boron-carbide materials / S. N. Perevislov, P. V. Shcherbak, M. V. Tomkovich // Refract. Ind. Ceram. — 2018. — Vol. 59, № 4. — P. 1–5.

9. **Wang, Y.** The effect of porous carbon preform and the infiltration process on the properties of reaction-formed SiC / Y. Wang, S. Tan, D. Jiang // Carbon. — 2004. — Vol. 42, № 8. — P. 1833–1839.

10. **Margiotta, J. C.** Formation of dense silicon carbide by liquid silicon infiltration of carbon with engineered structure / J. C. Margiotta, D. Zhang, D. C. Nagle, C. E.

Feeser // J. Mater. Res. — 2008. — Vol. 23, № 5. — P. 1237–1248.

11. **Barick, P.** Effect of particle size on the mechanical properties of reaction bonded boron carbide ceramics / P. Barick, D. C. Jana, N. Thiagarajan // Ceram. Int. — 2013. — Vol. 39, № 1. — P. 763–770.

12. **Zhang, C.** Coarsening of boron carbide grains during the infiltration of porous boron carbide preforms by molten silicon / C. Zhang, H. Ru, H. Zong [et al.] // Ceram. Int. — 2016. — Vol. 42, № 16. — P. 18681–18691.

13. **Sun, L.** Determining indentation fracture toughness of ceramics by finite element method using virtual crack closure technique / L. Sun, D. Ma, L. Wang [et al.] // Engineering Fracture Mechanics. — 2018. — Vol. 197, № 6. — P. 151–159.

14. **Dai, F.** A semi-circular bend technique for determining dynamic fracture toughness / F. Dai, R. Chen, K. Xia // Experimental Mechanics. — 2010. — Vol. 50, № 6. — P. 783–791.

15. **Moradkhani, A.** Determination of fracture toughness using the area of micro-crack tracks left in brittle materials by Vickers indentation test / A. Moradkhani, H. Baharvandi, M. Tajdari, H. Latifi, J. Martikainen // J. Adv. Ceram. — 2013. — Vol. 2, № 1. — P. 87–102.

16. **Perevislov, S. N.** Effect of Si additions on the microstructure and mechanical properties of hot-pressed B₄C / S. N. Perevislov, A. S. Lysenkov, S. V. Vikhman // Inorg. Mater. — 2017. — Vol. 53, № 4. — P. 376–380.

17. **Li, X.** Reaction-bonded B₄C with high hardness / X. Li, D. Jiang, J. Zhang [et al.] // International Journal of Applied Ceramic Technology. — 2016. — Vol. 13, № 3. — P. 584–592.

18. **Hayun, S.** The effect of particle size distribution on the microstructure and the mechanical properties of boron carbide-based reaction-bonded composites / S. Hayun, A. Weizmann, M. P. Dariel, N. Frage // International Journal of Applied Ceramic Technology. — 2009. — Vol. 6, № 4. — P. 492–500.

19. **Nesmelov, D. D.** Reaction sintered materials based on boron carbide and silicon carbide / D. D. Nesmelov, S. N. Perevislov // Glass and Ceramics. — 2015. — Vol. 71, № 9/10. — P. 313–319.

20. **Frage, N.** The effect of the sintering atmosphere on the densification of B₄C ceramics / N. Frage, L. Levin, M. P. Dariel // J. Solid State Chem. — 2004. — Vol. 177, № 2. — P. 410–414.

21. **Hayun, S.** Rim region growth and its composition in reaction bonded boron carbide composites with core-rim structure / S. Hayun, A. Weizmann, H. Dilman [et al.] // J. Phys. : conference series. — IOP Publishing. — 2009. — Vol. 176, № 1. — P. 1–7.

22. **Mallick, D.** Development of multi-phase B–Si–C ceramic composite by reaction sintering / D. Mallick, T. K. Kayal, J. Ghosh [et al.] // Ceram. Int. — 2009. — Vol. 35, № 4. — P. 1667–1669.

23. **Perevislov, S. N.** Properties of SiC and Si₃N₄ based composite ceramic with nanosize component / S. N. Perevislov, D. D. Nesmelov // Glass and Ceramics. — 2016. — Vol. 73, № 7/8. — P. 249–252.

24. **Perevislov, S. N.** Hot-pressed ceramic SiC–YAG materials / S. N. Perevislov, A. S. Lysenkov, D. D. Titov, M. V. Tomkovich // Inorg. Mater. — 2017. — Vol. 53, № 2. — P. 206–211.

25. **Xu, S.** Reaction forming of silicon carbide ceramic using phenolic resin derived porous carbon preform / S. Xu, G. Qiao, D. Li [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2009. — Vol. 29, № 11. — P. 2395–2402.

26. **Chae, J. H.** Mechanical properties of B₄C ceramics fabricated by a hot-press sintering / J. H. Chae, J. S. Park, J. P. Ahn, K. H. Kim // J. Korean Ceram. Soc. — 2009. — Vol. 46, № 1. — P. 81–85. ■

Получено 08.12.18
© С. Н. Перевислов, 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. Ф. Нургалиев, д. т. н. В. М. Сизяков, д. т. н. В. А. Утков (✉)

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский горный университет»,
Санкт-Петербург, Россия

УДК 628.4.038:666.76.043.045.33

СОКРАЩЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЩЕЛОЧЕЙ В НЕФЕЛИНОВОМ ШЛАМЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ИЗ НЕГО ЖАРОПРОЧНЫХ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Приведены результаты исследований технологии сокращения содержания в нефелиновом шламе оксидов щелочных металлов. Фазой, содержащей щелочи, является гидроалюмосиликат натрия. Методика проводимых экспериментальных исследований предусматривала приготовление водной суспензии с заданным отношением Ж:Т, механическое перемешивание, подогрев, выдержку и разделение пульпы на вакуум-филт্রে. Оработана технология, позволяющая сократить содержание щелочей на 21 % от начального количества щелочи, что обеспечило повышение температуры плавления на 310 °С. Полученные результаты являются основой для проектирования опытно-промышленной установки и разработки огнеупорных теплоизоляционных материалов с заменой дорогостоящего минерального сырья недефицитным техногенным отходом.

Ключевые слова: нефелиновый шлам, жаропрочный теплоизоляционный материал, техногенные отходы, минеральное сырье.

В настоящее время обостряется проблема уменьшения тепловых потерь в высокотемпературном производстве, которые достигают 25–40 %, особенно в северных широтах. Для решения этой задачи необходим поиск новых теплоизоляционных материалов, имеющих невысокую стоимость, повышенную термостойкость, высокую температуру плавления и хорошие теплоизоляционные свойства. Ввиду постоянного повышения стоимости минерального сырья желателно заменять его техногенными отходами. Теплоизоляционные свойства материалов определяются их пористостью. В то же время теплоизоляционные материалы для металлургических печей должны обладать высокой температурой плавления. Такими свойствами обладает отвалный шлам производства глинозема из нефелинового сырья. Проблема состоит в том, что отвалы нефелиновые шламы содержат щелочи, снижающие температуру плавления нефелинового шлама. Высокая пористость нефелинового шлама (45–50 %) объясняется тем, что поры образуются за счет освобождения вещественной массы нефелино-известкового спека в процессе выщелачивания из него Al_2O_3 . Температура плавления нефелинового шлама определяется содержанием в нем около 80 %

тугоплавкого двухкальциевого силиката (температура плавления ~2000 °С). Проблема в том, что эта температура снижается из-за присутствия в нефелиновом шламе около 1,5 % R_2O ($Na_2O + K_2O$).

Техногенное сырье — нефелиновый шлам не является дефицитным материалом. На 1 т глинозема образуется около 6 т нефелинового шлама. В отвалах накоплено около 0,5 млрд т нефелинового шлама. Имеется большое количество работ, посвященных его переработке [1–12]. Имеются и способы применения их для производства огнеупорных материалов [12–20]. В настоящей работе исследования проводили на промышленном нефелиновом шламе, который в ряде случаев подвергался помолу до фракции мельче 0,1 мм. Химический состав промышленного нефелинового шлама, %: SiO_2 32,22, CaO 59,08, MgO 1,66, Fe_2O_3 2,50, Al_2O_3 2,15, R_2O 1,4, $\Delta m_{прк}$ 3,45. В методике предусмотрено получение водной суспензии. Фильтраты анализировали на содержание щелочи (общей и каустической) с использованием титриметрии. Для определения зависимости количества отмываемой щелочи от параметров процесса были проведены экспериментальные исследования, результаты которых приведены в таблице и показаны на рис. 1, 2.

Как показали результаты экспериментов, на процесс доизвлечения щелочи из нефелинового шлама влияют не только соотношение Ж:Т фаз, но и температура процесса, причем оптимальной длительностью процесса можно считать 120 мин, так как дальнейшее увеличение длительности процесса не дает существенного эффекта.



В. А. Утков
E-mail: Utkov_VA@pers.s-pmi.ru

Влияние температуры и длительности процесса на доизвлечение щелочи, %, при разном Ж:Т

Температура, °C	Время, мин		
	30	60	120
<i>При Ж:Т = 1:1</i>			
40	4,15	7,90	8,16
60	5,05	9,25	9,54
80	5,90	9,97	10,14
90	6,09	11,31	12,40
100	6,56	11,99	12,85
120 (в автоклаве)	7,23	13,08	14,04
140 (в автоклаве)	8,36	13,71	15,06
<i>При Ж:Т = 4:1</i>			
40	3,82	9,24	10,26
60	4,12	11,59	12,66
80	4,42	12,67	14,15
90	5,78	15,39	17,08
100	6,43	17,08	19,92
120 (в автоклаве)	7,11	18,34	20,65
140 (в автоклаве)	8,36	19,42	21,34

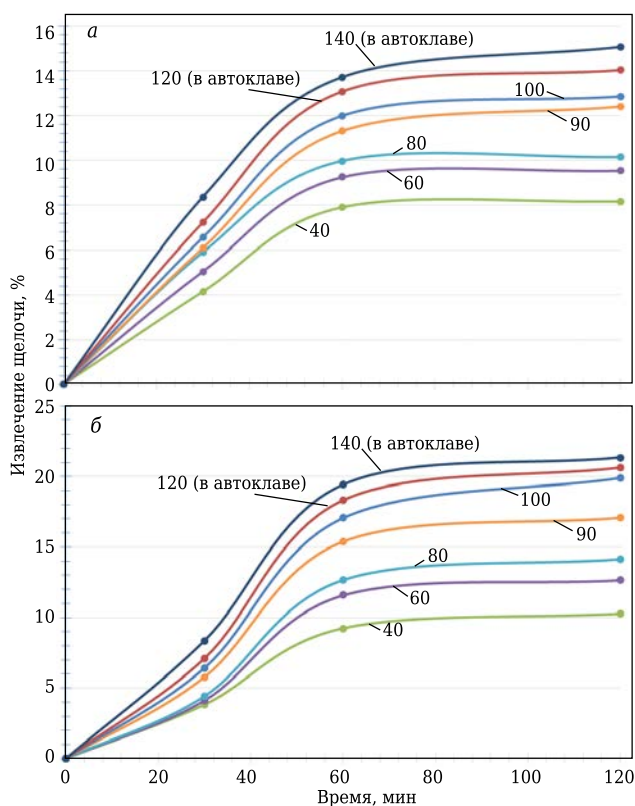


Рис. 1. Зависимость доизвлечения щелочи из нефелинового шлама от температуры (указана на кривых, °C) и длительности процесса при Ж:Т, равном 1:1 (а) и 4:1 (б)

Применение автоклава и повышение температуры до 120–140 °C позволяют увеличить доизвлечение щелочи до 21 %. Полученные образцы нефелинового шлама с уменьшенным содержанием щелочей нагревали в интервале 1000–1500 °C по методу пирометрических конусов. Следует отметить, что молотый нефелиновый шлам гранулировали в смеси с цементом марки 400, который использовали в качестве связки в ко-

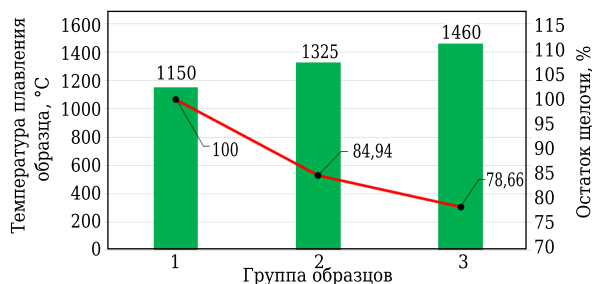


Рис. 2. Графическое отображение результатов нагрева групп образцов с разным количеством щелочи: ■ — температура плавления образца, °C; ● — остаток щелочи, %

личестве 3 мас. % до получения гранул размерами 3–5 мм. Далее гранулы использовали для изготовления опытных образцов, исследуемых на температуру плавления. Результаты испытаний показаны на рис. 2. К первой группе относились образцы, в которых нефелиновый шлам не подвергался доизвлечению щелочей, ко второй — образцы, в которых нефелиновый шлам при Ж:Т = 1:1 и 140 °C 120 мин находился в автоклаве, к третьей — образцы, в которых нефелиновый шлам также находился в автоклаве при Ж:Т = 4:1 и 140 °C 120 мин.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Использование нефелинового шлама в производстве теплоизоляционных материалов направлено на решение актуальной проблемы переработки отходов глиноземного производства.
2. Одна из проблем получения теплоизоляционного материала на основе нефелинового шлама — необходимость повышения температуры плавления материала, чему препятствуют содержащиеся в нефелиновом шламе щелочи.
3. Установлены зависимости температуры плавления образцов на основе нефелинового шлама от условий его промывки.

Библиографический список

1. **Утков, В. А.** Переработка отвальных шламов в качестве элементов высокотехнологичной малоотходной технологии производства глинозема из бокситов и нефелинов / В. А. Утков // Техничко-экономический вестник РУСАЛа. — 2007. — № 18. — С. 51–56.
2. **Утков, В. А.** Опыт освоения подготовки к использованию отвальных шламов глиноземного производства / В. А. Утков, С. А. Николаев, В. М. Сизяков [и др.] // Металлург. — 2008. — № 11. — С. 60–62.
3. **Сизяков, В. М.** Проблемы развития производства глинозема в России / В. М. Сизяков // Цветные металлы Сибири-2009 : сб. докл. первого Международного конгресса (г. Красноярск, 8–10 сентября 2009 г.). — Красноярск, 2009. — С. 120–135.
4. **Сизяков, В. М.** Термодинамика гидрокарбоалюмината кальция в щелочных растворах / В. М. Сизяков, А. Е. Исаков, И. А. Дибров // Цветные металлы. — 2000. — № 9. — С. 120–125.

5. **Сычев, М. М.** Комплексная переработка нефелинового шлама / М. М. Сычев, В. И. Корнеев, Н. С. Шморгуненко [и др.]. — М. : Metallurgiya, 1974.
6. **Мещеряков, И. В.** Применение нефелиновых шламов в дорожном строительстве / И. В. Мещеряков // Современные научные исследования и инновации. — 2012. — № 10.
7. **Нургалиев, Д. Ф.** Исследование теплопроводности новых жаропрочных бетонов с пористыми наполнителями / Д. Ф. Нургалиев, В. М. Сизяков, В. А. Утков // Новые огнеупоры. — 2014. — № 7. — С. 25–27.
8. **Nurgaliev, D. F.** A study of the thermal conductivity of new refractory concretes with porous fillers / D. F. Nurgaliev, V. M. Sizyakov, V. A. Utkov // Refract. Ind. Ceram. — 2014. — Vol. 55, № 4. — P. 304, 305.
8. **Нургалиев, Д. Ф.** Возможность получения противопожарных теплоизоляционных материалов из отвальных нефелиновых шламов / Д. Ф. Нургалиев, В. М. Сизяков, В. А. Утков, В. Ю. Бажин // Журнал «Горный»: информ.-аналит. бюл. — 2017. — Спец. вып. № 5, т. 2. — С. 256–262.
9. **Бричкин, В. Н.** Снижение щелочности нефелинового шлама и проблема качества портландцементного клинкера / В. Н. Бричкин, Е. В. Сизякова, Т. Р. Косовцева // Цветные металлы. — 2005. — № 12. — С. 66–68.
10. **Лайнер, Ю. А.** Физико-химические и технологические основы ресурсосберегающих и экологически чистых технологий комплексной переработки алюминийсодержащего сырья / Ю. А. Лайнер, В. А. Резниченко, А. С. Тужилин [и др.] // Технология металлов. — 2007. — № 6. — С. 2–12.
11. **Кузнецов Д. В.** Усовершенствование технологии комплексной переработки нефелиновых концентратов на основе гидрохимической обработки белитовых шламов глиноземного производства : дис. ... канд. техн. наук. СПб., 2002. — 21 с.
12. **Zhang, Y. F.** Phase diagram for the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ at high alkali concentration / Y. F. Zhang, Y. H. Li, Y. Zhang // J. Chem. Eng. — 2003. — Vol. 48, № 3. — P. 617–620.
13. **Bonaccorsi, E.** Modular microporous minerals: cancrinite-davyne group and C-S-H phases / E. Bonaccorsi, S. Merlino // Rev. Miner. Geochem. — 2005. — Vol. 57, № 1. — P. 241–290.
14. **Ventura, G. D.** Single-crystal polarized FTIR spectroscopy and neutron diffraction refinement of cancrinite / G. D. Ventura, G. D. Gatta, G. J. Redhammer [et al.] // Phys. Chem. Miner. — 2009. — Vol. 36. — P. 193–206.
15. **Hawkes, P. W.** Science of microscopy / P. W. Hawkes, J. C. H. Spence. — New York : Springer Science + Business Media, LLC. — 2007. — Vol. 1. — P. 1332.
16. **Sun, Huilan.** Decomposition property of $\gamma\text{-2CaO-SiO}_2$ during leaching process of calcium aluminate slag / Huilan Sun, Bo Wang, Jianxin Zhang [et al.] // Light Metals. — 2014. — P. 81–85.
17. **Wang Xing, Li.** Alumina production theory & technology / Li Wang Xing. — Changsha : Central South University, 2010. — 411 p.
18. **Scarsella, A. A.** Energy in alumina refining: setting new limits / A. A. Scarsella, S. Noack, E. Gasafi [et al.] // Light Metals. — 2015. — P. 131–136.
19. **Mymrin, V.** Environment-friendly method of high alkaline bauxite red mud and ferrous slag utilisation as an example of green chemistry / V. Mymrin, H. A. Ponte, O. F. Lopes, A. V. Vaamonde // Green Chem. — 2003. — Iss. 5. — P. 357–360.
20. **Nyboer, J.** A review of energy consumption and related data: Canadian aluminium industries 1990–1999 / J. Nyboer, A. Laurin, A. Sheppard // Aluminium Industry Association. — 2001. — P. 432–435.
21. **Harnisch, J.** Primary aluminium production: climate policy, emissions and costs / J. Harnisch, I. S. Wing, H. D. Jacoby, R. G. Prinn // Joint Program Report Series, 1999. URL: <http://globalchange.mit.edu/publication/14338>.
22. **Peeler, D. K.** Nepheline formation study for sludge batch 4 (SB4): phase 1 experimental results / D. K. Peeler, T. B. Edwards, I. A. Reamer, R. J. Workman. — United States: N. p., 2005. DOI: 10.2172/881429. ■

Получено 14.05.18

© Д. Ф. Нургалиев, В. М. Сизяков,
В. А. Утков, 2019 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

ALUMINIUM TWO THOUSAND



11-й МИРОВОЙ КОНГРЕСС «АЛЮМИНИЙ ДВЕ ТЫСЯЧИ»
9–13 апреля 2019 г. г. Тревизо, Италия

www.aluminium2000.com

Д. т. н. **В. В. Кузин** (✉), д. т. н. **С. Н. Григорьев, В. Н. Ермолин**

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

УДК 666.3:546.831-31]:544.537

ИМПУЛЬСНОЕ ЛАЗЕРНОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ НА ГРАФИТИЗИРОВАННУЮ ПОВЕРХНОСТЬ Y-TZP-КЕРАМИКИ

С использованием оригинальной методики изучена роль графитового слоя при импульсном лазерном воздействии на поверхность керамики на основе тетрагонального диоксида циркония, частично стабилизированного оксидом иттрия (Y-TZP-керамика). Установлено, что графитизация поверхности увеличивает долю поглощаемого лазерного излучения, в результате чего нагрев, плавление и испарение Y-TZP-керамики происходят при менее интенсивных режимах, что благоприятно влияет на использование импульсного лазерного излучения для модификации ее поверхности.

Ключевые слова: Y-TZP-керамика, графитовый слой, импульсное лазерное воздействие, поверхностный слой, морфология поверхности, шероховатость.

ВВЕДЕНИЕ

Технологические дефекты, образующиеся в поверхностном слое деталей из керамики на основе тетрагонального ZrO_2 , частично стабилизированного оксидом иттрия (Y-TZP-керамика), при спекании и механической обработке, уменьшают их эксплуатационный ресурс [1–6]. Одним из методов решения этой проблемы является удаление или «залечивание» существующих дефектов [7–9]. Создание технологии, обеспечивающей достижение этих эффектов, приобретает особую актуальность в связи с широким применением Y-TZP-керамики в перспективных конструкторских разработках.

Практическая возможность изменения структуры поверхностного слоя Y-TZP-керамики с использованием лазерного излучения показана в работах [10–14]. Существенными недостатками лазерного воздействия на поверхностный слой керамики являются узкий диапазон технологических режимов, при котором достигается положительный результат, и нестабильность структурных изменений. Кроме того, эффективность процесса лазерного воздействия снижает высокая отражающая способность поверхности Y-TZP-керамики. Автор публикации [15] считает, что по этой причине коэффициент полезного действия (КПД) лазерного излучения может уменьшаться до 10 %. Устранение этих недостатков достигается использованием погло-

щающих покрытий [16]. Эти покрытия, наносимые на поверхности деталей перед обработкой и удаляемые после нее, позволяют управлять тепловыми процессами в поверхностном слое керамики и повышать эффективность лазерного воздействия на поверхности керамики с высокой отражательной способностью [17, 18]. Однако роль поглощающих покрытий, нанесенных на поверхность Y-TZP-керамики, изучена в недостаточной степени.

В работе поставлена цель — оценить роль и эффективность применения графитового слоя в качестве поглощающего покрытия при импульсном лазерном воздействии на поверхность Y-TZP-керамики для создания технологических рекомендаций по модификации дефектного слоя.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовали оригинальную методику, основанную на сравнении характеристик двух видов поверхностей после импульсного лазерного воздействия. Первый вид — исходная шлифованная поверхность (ИП), второй вид — графитизированная шлифованная поверхность (ГП). Поверхности образцов Y-TZP-керамики размерами $20 \times 90 \times 3$ мм были предварительно прошлифованы на станке ОШ-440 с использованием алмазного круга 1A1B2-01 100 % AC6 160/125 и смазочно-охлаждающей жидкости. Режим шлифования: скорость круга $v_{кр} = 30$ м/с, продольная подача $S_{пр} = 5$ м/мин, поперечная подача $S_{поп} = 0,5$ мм/ход, глубина шлифования $t = 0,03$ мм.

Под графитизированной поверхностью Y-TZP-керамики понимали графитовый слой, нанесенный распылением аэрозольного состава Graphit 33 на поверхности образцов. Выбор это-



В. В. Кузин

E-mail: dr.kuzinvalery@yandex.ru

го состава связан с его высокой поглощающей способностью и хорошей адгезией к Y-TZP-керамике. После нанесения графитового слоя образцы изменяли цвет с белого на матовый графитно-черный (соответствует RAL 9011). После лазерной обработки остатки графитового слоя удаляли моющим средством PL301; после этого образцы промывали в ультразвуковой установке Powersonic.

На поверхности образцов обрабатывали участки размерами 4×4 мм с использованием импульсного лазера U-15. Подробно техника выполнения этой части эксперимента изложена в статье [11]. Параметры режима импульсной лазерной обработки: мощность лазерного импульса P 1–15 Вт, относительная скорость растрового сканирования v 25–200 %, шаг перемещения лазерного луча по осям x (s_x) и y (s_y) $s_x = s_y$ 10–60 мкм. Частоту следования импульсов f (30 кГц), число импульсов в пачке n_n (1 имп) и число проходов в цикле обработки N (1 проход) в экспериментах не изменяли. Диаметр пятна от лазерного луча на обрабатываемой поверхности составлял 40 мкм.

Шероховатость R_a поверхности обработанных участков измеряли по двум осям (x и y) с использованием профилографа-профилометра Hommelwerke, оснащенного щупом TKU 300/600 чувствительностью 40 нм. Морфологию поверх-

ности исследовали с использованием прибора MikroCAD premium (построение 3D-модели поверхности), оптического микроскопа Olympus BX51M и сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega 3LMH. Прочность адгезии графитового слоя с Y-TZP-керамикой определяли с использованием микротвердомера ПМТ-3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что высокоплотная и мелкозернистая структура Y-TZP-керамики (рис. 1, а), сформированная зернами тетрагональной фазы размерами 0,5–1,0 мкм, трансформируется при шлифовании в поверхностный дефектный слой. Например, поверхность образцов, прошлифованных при указанном режиме, покрыта гладким пластически деформированным слоем толщиной до 0,5 мкм (рис. 1, б). В этом слое зерна имеют вытянутую форму, ориентированную к обработанной поверхности. Под действием нагрузок, генерируемых процессом шлифования, между поверхностным слоем и исходной керамикой образуется модифицированный слой толщиной до 2 мкм. Структуру этого слоя формируют зерна, размер которых меньше размера зерен исходной керамики. На границах этих слоев имеются разнонаправленные трещины, которые в начальный момент эксплуатации на-

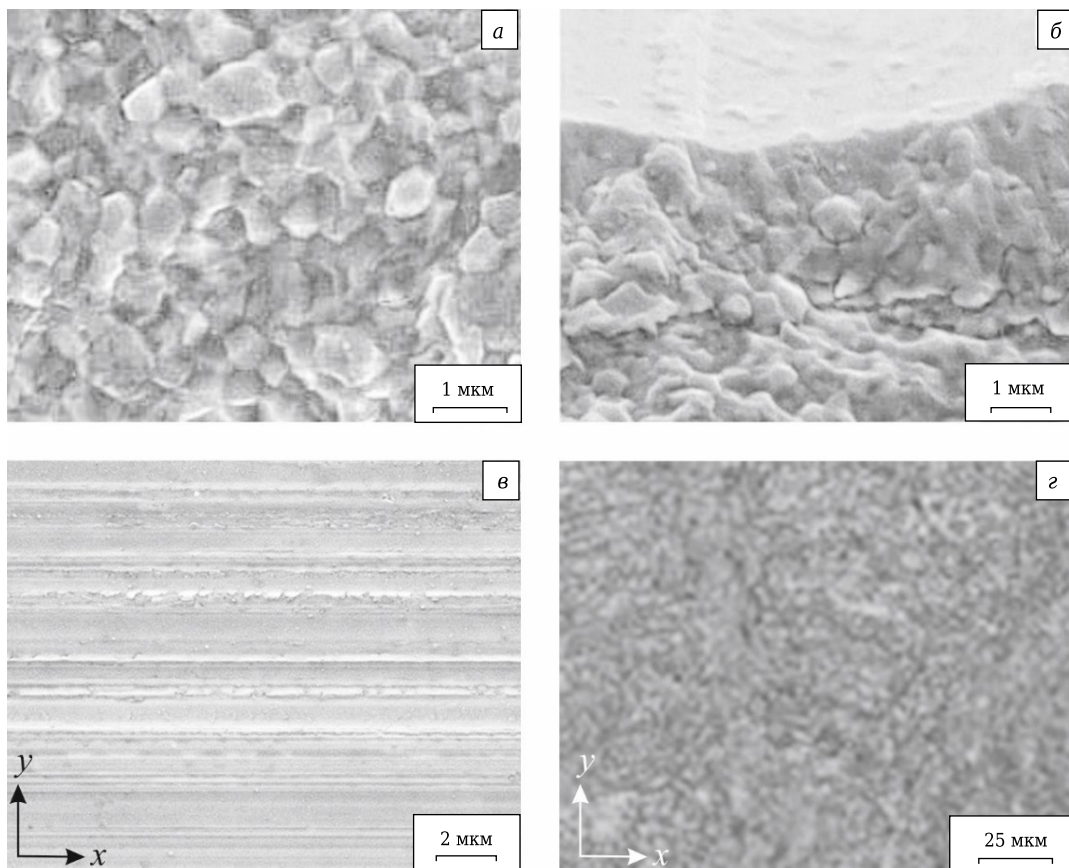


Рис. 1. Структура спеченной Y-TZP-керамики (а) и поверхностного слоя образца после шлифования (б), морфология шлифованной поверхности (в) и поверхности графитового слоя (з)

чинают интенсивный рост, приводящий к локальным разрушениям поверхностного слоя керамических деталей на этапе приработки.

Поверхность образцов после шлифования имеет направленный морфологический рисунок, сформированный совокупностью продольных впадин и выступов, являющихся результатом перемещения отдельных алмазных зерен по поверхности керамики. На этой поверхности имеются «чешуйчатые» наплывы и немногочисленные разномысленные мелкие трещины длиной до 15 мкм. Шероховатость поверхности образцов, прошлифованных при установленном режиме, составляет $Ra_x = 0,3$ мкм и $Ra_y = 0,5$ мкм по осям x и y соответственно.

Для обеспечения высокого качества деталей из Y-TZP-керамики дефектный слой общей толщиной 2,5–3,0 мкм, сформировавшийся при шлифовании, необходимо удалить с использованием лазерного излучения, а затем сформировать на поверхности керамики «новую благоприятную» структуру. Следует отметить, что на толщину дефектного слоя существенно влияют режимы шлифования, причем их интенсификация приводит к увеличению толщины этого слоя. Основные закономерности этого влияния проанализированы в статье [4]. Графитовый слой толщиной 15–20 мкм, имеющий шагреневый морфологический рисунок, полностью «покрывал» шлифованные поверхности образцов (рис. 1, а). Этот слой имел достаточно прочное сцепление с керамикой; при царапании алмазным индентором графит отделялся в виде стружки и отдельных фрагментов размерами до 15 мкм. Под действием лазерного луча графитовый слой выгорал с образованием «нагара» или полностью испарялся.

Установлено существенное влияние графитового слоя на морфологию и шероховатость поверхности образцов Y-TZP-керамики после импульсного лазерного воздействия. Для удобства обсуждения результатов воспользуемся двумя условными понятиями: «низкоинтенсивный режим», для которого характерен только нагрев

поверхности Y-TZP-керамики до температуры, не превышающей температуру ее плавления, и «высокоинтенсивный режим», при котором происходит испарение керамики. Степень влияния графитового слоя на морфологию ИП и ГП Y-TZP-керамики, обработанной при низкоинтенсивном режиме ($P = 5$ Вт, $v = 100\%$, $s_x = s_y = 40$ мкм), показана на рис. 2. На 3D-моделях ИП и ГП видно, что эти поверхности имеют одинаковый шагреневый морфологический рисунок, но при этом ГП имеет значительно большую высоту выступов, чем ИП. На ИП просматриваются следы продольных впадин, характерных для шлифованной поверхности, а на ГП их не обнаружено. Шагреневый рисунок на ГП имеет определенную волнообразность, свидетельствующую о пластическом течении керамики под действием мощного теплового источника, а также капли расплавленной керамики и кратеры. Формирование морфологического рисунка на ГП, аналогичного рисунку на ИП, происходит при менее интенсивных режимах лазерного излучения. Другим отличительным признаком состояния ИП и ГП является их цвет после импульсной лазерной обработки: цвет ИП — светло-желтый с темными «жжеными» вкраплениями, цвет ГП — светло-коричневый без вкраплений, свидетельствующий о диффузии графита в керамику.

Профилограммы ИП и ГП, обработанных при высокоинтенсивном режиме ($P = 12$ Вт, $v = 100\%$, $s_x = s_y = 40$ мкм), показаны на рис. 3. Видно, что в обоих случаях происходило интенсивное испарение керамики, причем присутствие графитового слоя стимулировало этот процесс. Глубина участка ГП практически в 2 раза больше, чем участка ИП, а разница в морфологии ИП и ГП практически отсутствует. В обоих случаях морфология обработанной поверхности Y-TZP-керамики характеризуется многочисленными кратерами, каплями расплавленной керамики и разномысленными трещинами. Роль графитового слоя при обработке поверхности Y-TZP-керамики при высокоинтенсивном режиме

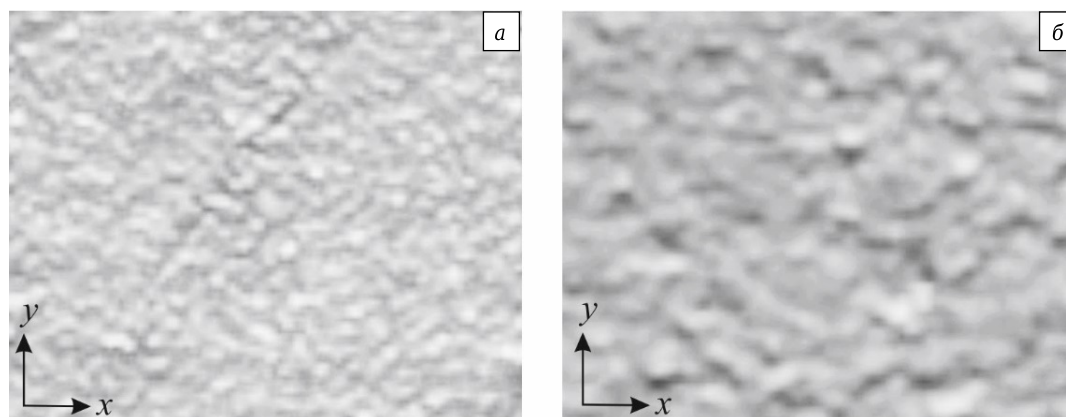


Рис. 2. 3D-модели ИП (а) и ГП (б) Y-TZP-керамики после импульсного лазерного воздействия с $P = 5$ Вт, $v = 100\%$, $s_x = s_y = 40$ мкм

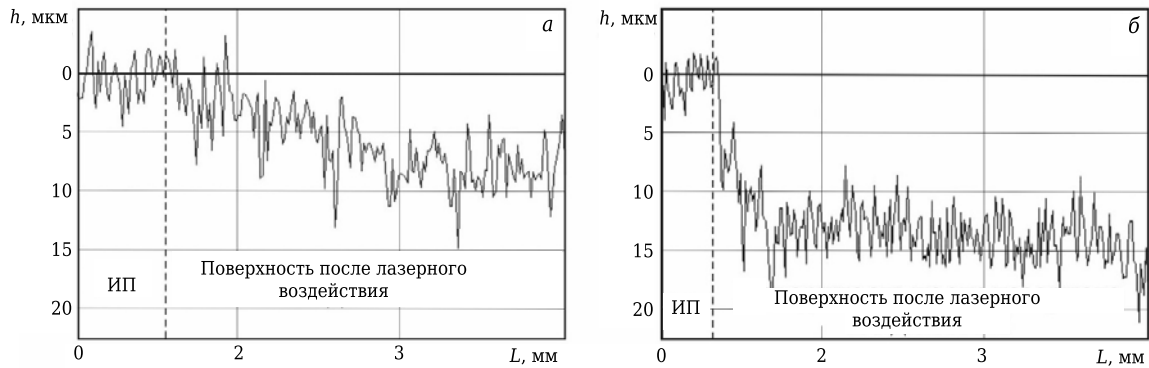


Рис. 3. Профилограммы ИП (а) и ГП (б) Y-TZP-керамики после импульсного лазерного воздействия с $P = 12$ Вт, $v = 100$ %, $s_x = s_y = 40$ мкм: h — глубина обработанного участка; L — расстояние

сводится к значительному увеличению объема «испаренной» керамики. Испарение керамики с ГП объемом, аналогичным испаренному объему с ИП, происходит при менее интенсивных режимах.

Результаты исследования влияния мощности лазерного импульса P на Ra ИП и ГП Y-TZP-керамики показаны на рис. 4. Видно, что значения Ra ИП и ГП выше Ra шлифованной поверхности керамики при всех значениях P . С увеличением P от 2 до 15 Вт значения Ra ИП и ГП уменьшаются в среднем на 30–35 %, причем Ra ГП в этом диапазоне значительно выше, чем Ra ИП. Наименьшие значения Ra для ИП и ГП зафиксировали при обработке с $P = 15$ Вт, наибольшие — при обработке с $P = 2$ Вт. После импульсной лазерной обработки с $P = 2$ Вт шероховатость по оси x Ra_x ИП составляет 0,69 мкм, а Ra_x ГП 1,06 мкм, после обработки с $P = 15$ Вт — соответственно 0,51 и 0,74 мкм (см. рис. 4, а). Шероховатость по оси y Ra_y после импульсной лазерной обработки с $P = 2$ Вт ИП характеризуется значением 0,76 мкм, ГП — значением 1,12 мкм, после обработки с $P = 15$ Вт — соответственно 0,58 и 0,89 мкм (см. рис. 4, б).

Результаты исследования влияния относительной скорости v растрового сканирования на Ra ИП и ГП Y-TZP-керамики показаны на рис. 5.

С увеличением v значения Ra увеличиваются. Наименьшие значения Ra зафиксированы после лазерной обработки ИП с $v = 25$ %, наибольшие — после обработки ГП с $v = 200$ %. После обработки с $v = 25$ % ИП характеризуется Ra_x 0,47 мкм, а ГП — Ra_x 0,63 мкм, после обработки с $v = 200$ % — соответственно 0,74 и 0,88 мкм (см. рис. 5, а). После обработки с $v = 25$ % Ra_y ИП характеризуется значением 0,51 мкм, а ГП — значением 0,74 мкм, после обработки с $v = 200$ % — соответственно 0,79 и 0,96 мкм (см. рис. 5, б).

Влияние шага перемещения лазерного луча s_x (s_y) на Ra ИП и ГП Y-TZP-керамики показано на рис. 6. Установлено, что увеличение s_x (s_y) в диапазоне от 10 до 60 мкм приводит к уменьшению Ra поверхности. После импульсной лазерной обработки с $s_x = s_y = 10$ мкм Ra_x ИП характеризуется значением 0,91 мкм, а ГП — значением 0,84 мкм, после обработки с $s_x = s_y = 60$ мкм — соответственно 0,4 и 0,58 мкм (см. рис. 6, а). После импульсной лазерной обработки с $s_x = s_y = 10$ мкм Ra_y ИП характеризуется значением 0,99 мкм, а ГП — значением 1,14 мкм, после обработки с $s_x = s_y = 60$ мкм — соответственно 0,51 и 0,63 мкм (см. рис. 6, б).

Столь существенное влияние s_x (s_y) на значения Ra связано с эффектом взаимного перекрытия пятен лазерного луча. Например, при

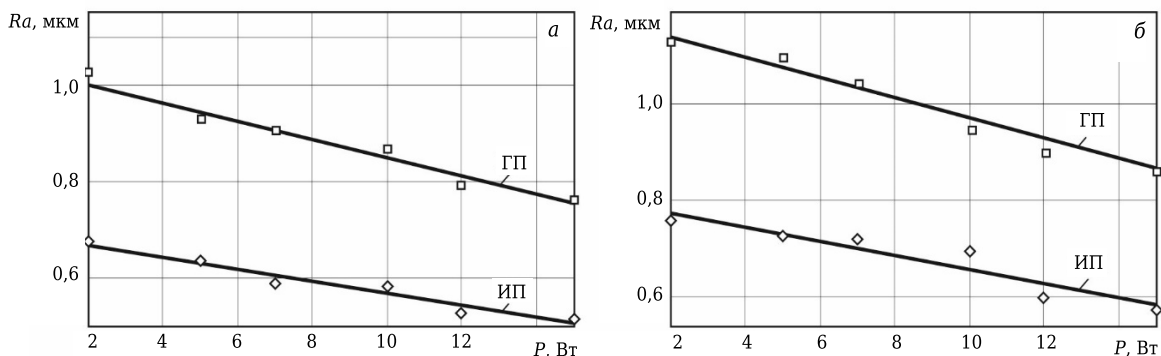


Рис. 4. Влияние P на Ra ИП и ГП вдоль осей x (а) и y (б) при $v = 100$ % и $s_x = s_y = 40$ мкм

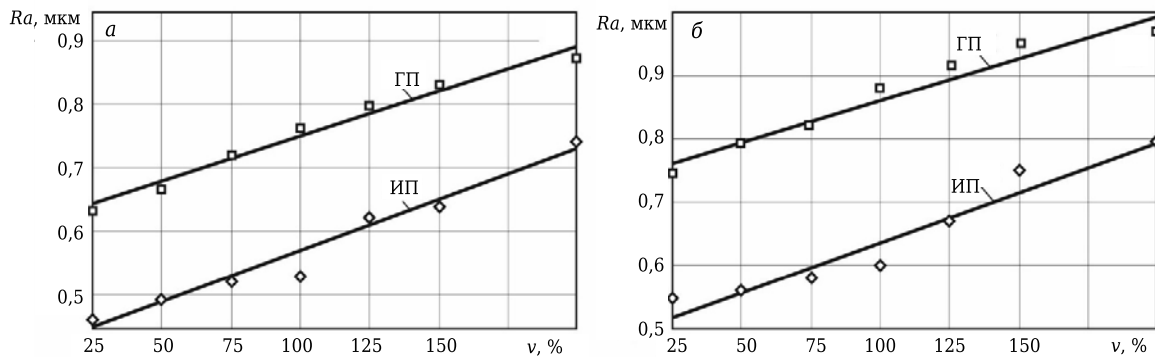


Рис. 5. Влияние v растрового сканирования на Ra ИП и ГП вдоль осей x (а) и y (б) при $P = 12$ Вт и $s_x = s_y = 40$ мкм

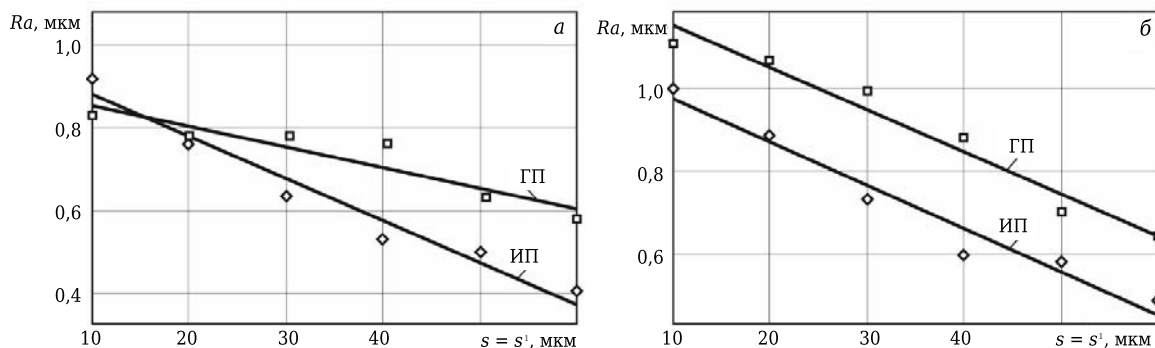


Рис. 6. Влияние шага перемещения лазерного луча на Ra ИП и ГП вдоль осей x (а) и y (б) при $P = 12$ Вт и $v = 100$ %

$s_x = s_y < 40$ мкм происходит взаимное перекрытие пятен лазерного луча и, соответственно, локальные площадки на поверхности керамики в наибольшей степени подвергаются тепловому воздействию. При $s_x = s_y \geq 40$ мкм взаимное перекрытие пятен лазерного луча отсутствует и появляются локальные площадки на поверхности керамики, на которые не действовал тепловой поток.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием оригинальной методики изучена роль графитового слоя, используемого в качестве поглощающего покрытия, при импульсном лазерном воздействии на поверхность Y-TZP-керамики. Установлено, что графитовый слой существенно увеличивает долю поглощаемого лазерного излучения и, соответственно, тепловой поток, поступающий в керамику. В результате этого физического феномена нагрев, плавление и испарение Y-TZP-керамики происходят на менее интенсивных режимах.

Наличие графитового слоя поверхности Y-TZP-керамики принципиально не изменяет морфологический рисунок обработанных поверхностей и характер зависимостей значений Ra от технологического режима. Установлено, что с увеличением P в диапазоне от 2 до 15 Вт

и v в диапазоне от 25 до 200 % значения Ra ИП и ГП увеличиваются в среднем на 30–35 % по двум осям, причем Ra ГП значительно выше, чем Ra ИП. Увеличение шага перемещения лазерного луча по двум координатным направлениям s_x (s_y) в диапазоне от 10 до 60 мкм приводит к уменьшению значений Ra , что связано с эффектом перекрытия пятен от лазерного луча. Наибольшее влияние на морфологию и шероховатость обработанной поверхности оказывают мощность лазерного импульса и шаг перемещения лазерного луча по координатным осям.

Графитизация поверхности Y-TZP-керамики благоприятно влияет на использование импульсного лазерного излучения для испарения дефектного слоя и формирования «новой благоприятной» структуры. Эта структурная модификация может быть реализована более эффективно за счет выбора состава поглощающего покрытия. Графитовый слой позволяет также значительно увеличить КПД импульсного лазерного излучения и сократить в 2–3 раза время обработки деталей из Y-TZP-керамики с большими рабочими площадями.

Работа проведена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках выполнения государственного зада-

ния в сфере научной деятельности, проект № 9.1372.2017/4.6.

Библиографический список

1. **Basu, Bikramjit.** Microstructure-toughness-wear relationship of tetragonal zirconia ceramics / *Bikramjit Basu, Jozef Vleugels, Omer Van Der Biest* // J. Eur. Ceram. Soc. — 2004. — Vol. 24. — P. 2031–2040.
2. **Pereira, G. K. R.** The effect of grinding on the mechanical behavior of Y-TZP ceramics: A systematic review and meta-analyses / *G. K. R. Pereira, S. Fraga, A. F. Montagner* // Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials. — 2016. — Vol. 63. — P. 417–442.
3. **Dantas, T. A.** Wear behaviour of tetragonal zirconia polycrystal with a porous surface / *T. A. Dantas, S. Roedel, P. Flores* [et al.] // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. — 2018. — Vol. 75. — P. 85–93.
4. **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* // Refract. Ind. Ceram. — 2017. — Vol. 57, № 6. — P. 625–630.
5. **Кузин, В. В.** Уровень дефектности кромок образцов Y-TZP-керамики после алмазного шлифования / *В. В. Кузин, С. Ю. Фёдоров, С. Н. Григорьев* // Новые огнеупоры. — 2017. — № 7. — С. 63–65.
Kuzin, V. V. Level of Y-TZP-ceramic specimen edge defects after diamond machining / *V. V. Kuzin, S. Yu. Fedorov, S. N. Grigor'ev* // Refract. Ind. Ceram. — 2017. — Vol. 58, № 4. — P. 415–417.
6. **Harrer, Walter.** Failure analysis of a ceramic ball race bearing made of Y-TZP zirconia / *Walter Harrer, Marco Deluca, Roger Morrell* // Engineering Failure Analysis. — 2014. — Vol. 36. — P. 262–268.
7. **Tönshoff, H. K.** Surface Modification of Ceramics by Laser Machining / *H. K. Tönshoff, H. Kappel* // CIRP Annals. — 1998. — Vol. 47. — P. 471–474.
8. **Bose, Susmita.** Surface modification of biomaterials and biomedical devices using additive manufacturing / *Susmita Bose, Samuel Ford Robertson, Amit Bandyopadhyay* // Acta Biomaterialia. — 2018. — Vol. 66. — P. 6–22.
9. **Tshabalala, Lerato Criscelda.** Surface texturing of Si₃N₄-SiC ceramic tool components by pulsed laser machining / *Lerato Criscelda Tshabalala, Sisa Pityana* // Surface and Coatings Technology. — 2016. — Vol. 289. — P. 52–60.

10. **Moura, C. G.** Effect of laser surface texturing on primary stability and surface properties of zirconia implants / *C. G. Moura, R. Pereira, M. Buciumeanu* [et al.] // Ceram. Int. — 2017. — Vol. 43. — P. 15227–15236.
11. **Kuzin, V.** Surface modification of zirconia (Y-TZP) ceramics induced by pulsed laser machining / *V. Kuzin, S. Grigoriev, M. Fedorov* [et al.] // Applied Mechanics and Materials. — 2015. — Vols. 752–753. — P. 481–484.
12. **Roitero, E.** Nanosecond-laser patterning of 3Y-TZP: Damage and microstructural changes / *E. Roitero, F. Lasserre, J. J. Roa* [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2017. — Vol. 37. — P. 4876–4887.
13. **Кузин, В. В.** Модификация поверхностного слоя оксидной керамики с использованием непрерывного лазерного излучения / *В. В. Кузин* // Новые огнеупоры. — 2016. — № 1. — С. 51–55.
Kuzin, V. V. Oxide ceramic surface layer modification using continuous laser radiation / *V. V. Kuzin* // Refract. Ind. Ceram. — 2016. — Vol. 57, № 1. — P. 53–57.
14. **Roitero, Erica.** A parametric study of laser interference surface patterning of dental zirconia: Effects of laser parameters on topography and surface quality / *Erica Roitero, Federico Lasserre, Marc Anglada* [et al.] // Dental Materials. — 2017. — Vol. 33. — P. e28–e38.
15. **Васильев, С. В.** Влияние неразрушающего воздействия лазерного излучения на состав и физико-химические свойства приповерхностного слоя металла / *С. В. Васильев, А. Ю. Иванов, В. И. Недолгов* // Вестн. Гродн. гос. ун-та им. Янки Купалы. Сер. 2. Математика. Физика. Информатика, вычислительная техника и управление. — 2001. — С. 78–80.
16. Лазерные технологии обработки материалов: современные проблемы фундаментальных исследований и прикладных разработок ; под ред. В. Я. Панченко. — М. : Физматлит, 2009. — 664 с.
17. **Kuzin, V.** Effect of thermal loading on stresses in defective surface layer of ceramics / *V. Kuzin, S. Grigoriev, M. Portnoy* // Applied Mechanics and Materials. — 2016. — Vol. 827. — P. 189–192.
18. **Кузин, В. В.** Неоднородность напряжений в поверхностном слое керамики под действием внешней нагрузки. Часть 2. Влияние теплового нагружения / *В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, В. Н. Ермолин* // Новые огнеупоры. — 2013. — № 12. — С. 35–39.
Kuzin, V. V. Stress inhomogeneity in a ceramic surface layer under action of an external load. Part 2. Effect of thermal loading / *V. V. Kuzin, S. N. Grigor'ev, V. N. Ermolin* // Refract. Ind. Ceram. — 2014. — Vol. 54, № 6. — P. 497–501. ■

Получено 25.02.19

© В. В. Кузин, С. Н. Григорьев,
В. Н. Ермолин, 2019 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

ISMANAM

г. Ченнаи, Индия
8–12 июля 2019 г.

<https://mme.iitm.ac.in/ismanam2019>



CHENNAI



INDIAN
INSTITUTE
OF
TECHNOLOGY
MADRAS





УДК 061.3:666.76.001.8

IX НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ «АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ОГНЕУПОРНОГО ПРОИЗВОДСТВА»

В Санкт-Петербурге 8–9 ноября 2018 г. состоялась IX научно-практическая конференция «Актуальные проблемы огнеупорного производства». Организатор конференции — Ассоциация производителей и потребителей огнеупоров «Санкт-Петербургский научно-технический центр». На конференции были представлены доклады, посвященные научным исследованиям и разработкам в области технологии огнеупоров, нормативно-правовой базы в области огнеупоров, контролю качества огнеупоров, а также национальной стандартизации.

В работе конференции приняли участие производители и потребители огнеупоров, производители лабораторного оборудования и представители испытательных лабораторий и научных организаций: АО «Боровичский комбинат огнеупоров», АО «Геологика», Научно-Лабораторный Центр, АО ЕВРАЗ НТМК, АО «Металлургический завод «Петросталь», АО «Научные приборы», АО «ОНПП «Технология» им. А. Г. Ромашина», Богдановичское ОАО «Огнеупоры», ОАО «Первоуральский динасовый завод», ОАО «Сухоложский огнеупорный завод», ООО «Кералит», ООО «Мечел-Материалы», ООО «Нормдокс», ООО «НТЦ «Огнеупоры», ООО «НТЦ «Эверест», ООО «Огнеупор», ООО

«Огнеупорные технологии», ООО «Циркоа-РУС», ООО НВФ «Керамбет-Огнеупор», ПАО «Северсталь», Посель Эрцконтор Екатеринбург, ПАО «Новолипецкий металлургический комбинат», ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева», ФГУП «Стандартинформ».

С приветственной речью к участникам конференции обратился генеральный директор Ассоциации «СПбНТЦ» к. т. н. Б. П. Александров. Он ознакомил присутствующих с тематикой конференции. Доклады были сгруппированы

по тематическим разделам: «Научные исследования и разработки», «Нормативно-правовая база в области огнеупоров», «Контроль качества огнеупоров» и «Национальная стандартизация».

В начале конференции выступил научный руководитель ООО НВФ «Керамбет-Огнеупор» д. т. н., профессор, академик АИН РФ Ю. Е. Пивинский с презентацией своей книги. К. т. н. В. Н. Фищев выступил с докладом «Вклад технологического института в отечественное производство огнеупоров и керамики», в котором напомнил об основных этапах становления технологического института и о многолетнем вкладе в развитие огнеупорной отрасли ученых, работавших и преподававших на кафедре огнеупоров. Так же в разделе «Контроль качества огнеупоров» с докладом «Актуальные проблемы в оценке качества продукции» выступила З. Г. Пономаренко, зам. главного инженера по качеству – начальник ОТК ОАО «Первоуральский динасовый завод».

В ходе конференции были представлены также следующие доклады:

«Муллитокорундовые тигли для плавки никелевых сплавов» (Н. Е. Шер, АО «ОНПП «Технология» им. А. Г. Ромашина)

Применение новых сплавов в области двигателестроения предъявляет жесткие требования к огнеупорным материалам и изделиям на их основе,

предназначенным для использования в аппаратах вакуумной индукционной плавки никеля и никелевых сплавов. Сегодня на отечественном рынке наблюдается тенденция к снижению качества огнеупоров и их сортамента, что вынуждает потребителей использовать импортную продукцию. Целью работы стала разработка технологии термостойкого огнеупорного материала и технологии формования из него плавильных и охранных тиглей, работоспособных до 1700 °С и выдерживающих большое число теплосмен. Выбор материалов, пригодных для эксплуатации при таких температурах, ограничен, поэтому



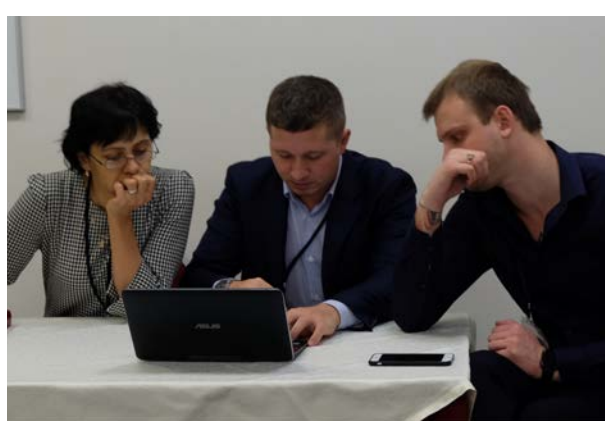
А. Н. Травицкова
E-mail: refinfo@mail.ru



перспективными и доступными для решения этой задачи стали корунд и муллит. Основными требованиями к изделиям, используемым в условиях резких перепадов температур при плавке металлов, являются высокая термостойкость и прочность материала. Наиболее высокая термостойкость наблюдается у керамики с крупнозернистым наполнителем. В настоящей работе в качестве крупнозернистого наполнителя использовали электроплавленный муллит с размерами частиц от 1 до 5 мм и электрокорунд зернистостью F36 и F100. Соотношение фракций муллита и электрокорунда подбирали, исходя из максимальной насыпной плотности наполнителя. В качестве связующего использовали корундовый шликер плотностью 2,75–2,80 г/см³ и рН 9,8–10,30, изготовленный мокрым помолотом. Распределение частиц по размерам в шликере определяли с помощью лазерного анализатора частиц. Изделия изготавливали виброформованием в гипсовых формах. При влажности шликера 14 % и содержании наполнителя 60 мас. % длительность твердения массы в форме была невысока: формы разбирали через 0,3–0,5 ч, что позволило значительно повысить их оборачиваемость. Отливки обжигали в газовой печи периодического действия при 1450–1500 °С и выдержке при максимальной температуре от 6 до 10 ч. Полученные изделия характеризовались средней плотностью 3,05 г/см³ и открытой пористостью 15 %. Апробация тиглей была проведена

в АО «МПП имени В. В. Чернышева», (Москва). Ресурс работы тиглей 25 плавов при максимальной температуре эксплуатации до 1700 °С.

«Разработки компаний Zircoa, Inc. и Dyson Technical Ceramics в области циркониевых огнеупоров» (Т. А. Дьячек, ООО «Циркоа-РУС») Недавно объединившиеся компании Zircoa, Inc. (США) и Dyson Technical Ceramics (Великобритания) имеют большой совместный опыт в разработке и производстве изделий на основе ZrO₂ и являются признанными экспертами в этой сфере. Zircoa, Inc. использует собственную технологию производства огнеупорного сырья, благодаря чему продукция фирмы является уникальной. В числе причин, позволяющих Zircoa, Inc. и Dyson Technical Ceramics много лет удерживать высокие позиции на мировом рынке, следует отметить постоянную исследовательскую работу, направленную на улучшение состава и дизайна изделий, сотрудничество с заказчиком на всем протяжении совместной работы, персонализированную разработку продуктов по техническим условиям заказчика, строжайший контроль качества и точное соблюдение сроков и условий поставки. Совместная российско-американская компания ООО Циркоа-РУС занимается продвижением продукции Zircoa, Inc. и Dyson Technical Ceramics на российский рынок и тесно сотрудничает с НИИ «Нанотехнологии и наноматериалы» ТГУ им. Державина (г. Тамбов,



Россия), создающими собственные разработки на базе более дешевого отечественного сырья. В докладе представлены основные типы продукции, включая штучные огнеупоры для сталелитейной промышленности, элементы футеровки и засыпки для печей с рабочей температурой 2200 °С и выше, которые с успехом применяются компаниями — производителями технического углерода, синтетического сапфира, кварца высокой чистоты, алюмоиттриевого граната и т. п., а также тигли для аффинажной промышленности и литья жаропрочных сплавов. Проанализированы основные характеристики материалов, используемых для изготовления различных товарных групп. Особое внимание уделено созданию композиций с заданными свойствами, от-

вечающими потребностям того или иного производственного процесса. Приведены случаи из реальной практики для иллюстрации подходов, применяющихся специалистами фирмы для решения проблем заказчиков. Рассмотрены области, в которых применение циркониевых огнеупоров способно повысить эффективность рабочих процессов.

«Стабилизация шлаков внепечной обработки стали и модификация их химического состава для формирования фаз, являющихся компонентами вяжущих систем» (К. Т. Н. В. В. Козлов, СПбГТИ (ТУ))

Шлаковая коррозия — одна из основных причин вывода из эксплуатации футеровки агрегатов

внепечной обработки стали. Для шлаков, применяемых в черной металлургии, существует серьезная проблема образования двухкальциевого силиката, который кристаллизуется при охлаждении шлакового расплава, проникшего в неплотности футеровки, и может вызывать сколы и растрескивание огнеупоров, значительно снижая ресурс их использования.

При охлаждении шлака ниже 820 °С происходит полиморфный переход двухкальциевого силиката из β -формы в низкотемпературную γ -форму, сопровождающийся снижением плотности и увеличением его объема на 12 %. Возникающие при этом механические напряжения вызывают появление трещин в структуре огнеупорного материала, что способствует глубокой фильтрации шлака, усилению шлаковой коррозии и снижению ресурса футеровки. Таким образом, неритмичная работа металлургического агрегата, значительное охлаждение футеровки между плавками существенно снижают ее ресурс и приводят к возрастанию удельного расхода на огнеупорные материалы. Причина так называемого силикатного распада металлургических шлаков — β - γ переход двухкальциевого силиката. Силикатный распад выражается в том, что затвердевший шлак распадается на отдельные куски или рассыпается в пылеобразный тонкий порошок — шлаковую муку; при этом до 80 % частиц распавшегося шлака имеют размеры менее 30 мкм. Пылеобразный шлак разносится ветром на значительные расстояния, загрязняет почву и ухудшает экологическую обстановку в районах, прилегающих к шлакоотвалам и шлаковым хранилищам.

Существуют разные методы стабилизации рафинировочных шлаков от силикатного расплава. Среди них термическая стабилизация β - C_2S путем закалки (резкого охлаждения шлака); введение в шлак добавок, содержащих B_2O_3 (например, минерал Colemanit), для стабилизации двухкальциевого силиката в β -форме, а также модификация химического состава шлака для смещения его в область снижения кристаллизации двухкальциевого силиката. Применение борсодержащих добавок сдерживается их высокой стоимостью, а неравномерное распределение B_2O_3 в объеме шлака снижает эффект стабилизации и приводит к распаду отдельных конгломератов остывшего шлака, в которых содержание B_2O_3 недостаточно для стабилизации β - C_2S .

Фазообразование в металлургических шлаках с достаточной точностью описывается с помощью шестикомпонентной системы $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2-FeO-Fe_2O_3$, которая с этой точки зрения представляет значительный интерес. На кафедре ХТТНиСМ СПбГТИ (ТУ) разработаны методика и программное обеспечение для моделирования субсолидусного фазового состава в рамках многокомпонентной системы, определения областей первичной кристаллизации, оцен-

ки температуры ликвидуса расплава, которые могут быть применены для целенаправленной модификации шлаковых расплавов для их стабилизации и управления шлаковой коррозией.

Предлагаемая методика моделирования фазообразования шлаковых систем может быть применена не только для модификации химического состава шлаков для повышения ресурса футеровки металлургического агрегата, но и для повышения концентрации фаз, обладающих вяжущими свойствами, для придания им свойств минеральных вяжущих.

«Информационное обеспечение российской системы стандартизации» (А. С. Смирнов, ФГУП «Стандартинформ»)

Регулирование информационного обеспечения российской системы стандартизации осуществляется Федеральными законами РФ, постановлениями Правительства РФ, приказами Минпромторга и Росстандарта, в частности главой 7 статьи 28 Федерального закона «О стандартизации в Российской Федерации от 29 июня 2015 года № 162-ФЗ (Информационное обеспечение национальной системы стандартизации) и постановлением Правительства РФ от 7 октября 2016 г. № 1012 «Об изменении и признании утратившими силу некоторых актов правительства Российской Федерации». Создание и эксплуатация федеральных информационных систем подразумевает свободный доступ к документам по стандартизации на официальном сайте Росстандарта и их предоставление библиотекам. При этом распространение национальных стандартов и общероссийских классификаторов осуществляется с использованием защиты от несанкционированного копирования, а правила взимания платы за предоставление документов регламентированы приказом Росстандарта «Об утверждении размеров платы за предоставление документов национальной системы стандартизации и общероссийских классификаторов из Федерального информационного фонда стандартов» от 29 июня 2016 г. № 805. Порядок распространения и применения международных, межгосударственных, региональных стандартов и стандартов иностранных государств, а также их переводов регулируется п. 5 Приказа № 546 Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 5 мая 2016 г., приказом № 1716 Министерства промышленности и торговли РФ от 27 мая 2016 г., ГОСТ Р 1.7, ГОСТ Р 1.8, ГОСТ 1.3 и ГОСТ 7.36.

«Тонкости использования зарубежных стандартов в повседневной практике российских предприятий» (Л. П. Подкорытова, ООО «Нормдокс»)

Компания «Нормдокс» осуществляет поставку легитимных версий зарубежных и международных стандартов на территории России и стран

СНГ. Поставка стандартов осуществляется на основании прямых договоров с компаниями — разработчиками стандартов либо через крупного международного дистрибьютора Techstreet. Перечень оказываемых услуг включает поиск, поставку и сопровождение зарубежных и международных стандартов, проведение технических переводов стандартов, обучение (тренинги и семинары) по применению стандартов, автоматизацию процессов стандартизации и систем менеджмента, исследование новых рынков через анализ стандартов и юридические услуги.

Использование зарубежных и международных стандартов в РФ, как правило, связано с выполнением зарубежных контрактов и экспортными поставками, прямым применением (производство, испытания) или с разработкой внутренних документов предприятия. На внутреннем рынке РФ иностранные стандарты используют при отсутствии аналогичного стандарта (поставка для государственных и муниципальных нужд, в проектной документации), для обеспечения требований технических регламентов и для разработки стандарта. Особенность зарубежного рынка и внутреннего рынка РФ заключается в том, что зарубежный рынок — это требования заказчиков, соблюдение авторских прав организаций-разработчиков, а внутренний рынок РФ — это требования российских органов, соблюдение авторских прав организаций-разработчиков.

Статья 1274 Гражданского кодекса РФ регламентирует, в каких целях возможно цитирование произведения — в научных, полемических, критических и информационных. Конкретный объем допускаемого цитирования чужих произведений законом не определен. Допускается воспроизведение отрывков из чужих произведений в объеме, оправданном целью цитирования. С точки зрения разработчика, официальный документ (стандарт на другом языке) — это перевод, признанный таковым разработчиком данного стандарта, эквивалентный стандарту по статусу и содержанию. Фактически это официально опубликованный стандарт на русском языке. «Официальный» (зарегистрированный) перевод — это перевод, выполненный с разрешения правообладателя, но являющийся справочно-информационным материалом (не равнозначен оригиналу). Возможность осуществления регистрации перевода определяется наличием соглашений между Росстандартом и правообладателем (разработчиком стандарта): ISO, IEC, ASTM и т. д. Тиражирование перевода стандарта как для внутрипроизводственных целей, так и для внешнего использования осуществляется на тех же условиях, что и тиражирование оригинала стандарта, т. е. на условиях лицензионного соглашения с разработчиком. Вопрос качества переводов любых документов является непростым и неоднозначным.

«Внедрение новых методик в лаборатории» (к. т. н. Г. Р. Нежиховский, ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева»)

Внедрение методики в лаборатории — это комплекс мероприятий, связанных с различными аспектами менеджмента: персоналом, оборудованием, помещениями, документацией, данными, обеспечением качества и др. При внедрении методик должны выполняться требования ГОСТ ИСО/МЭК 17025–2009, ISO/IEC 17025:2017, Приказ Минэкономразвития № 326 и Приказ Минпромторга № 4091. Лаборатория должна подтвердить то, что она может правильно использовать стандартные методики. Требование распространяется также на методики: «официальные», аттестованные и прошедшие оценку пригодности. Кроме того, лаборатория должна оценивать пригодность методик: нестандартных, собственной разработки, стандартных, используемых за пределами целевой области, расширенных и модифицированных.

Практическая сторона внедрения методик включает пять последовательных этапов, каждый из которых, в свою очередь, подразумевает определенный перечень работ: этап 1 — подготовка к реализации работы, этап 2 — проверка готовности к реализации методики, этап 3 — верификация или валидация, этап 4 — планирование внутрилабораторного контроля, этап 5 — внесение данных о методике в документы лаборатории.

«Применение аналитических приборов АО «Научные приборы» в производстве огнеупоров» (А. Г. Сатаров, АО «Научные приборы»)

АО «Научные приборы» занимается разработкой и выпуском рентгенодифракционных (серия ДИФРЕЙ) и рентгенофлуоресцентных измерительных приборов различного назначения. В огнеупорной отрасли они используются для проведения качественного фазового и элементного анализов, количественного анализа, получения качественных и количественных данных об аморфных фазах (стекла) в образце, исследования фазовых превращений и изучения кристаллической структуры соединения — структурного анализа. Например, рентгенофлуоресцентный анализ почвенных стандартов, анализ бокситов в виде порошков, исследование фазовых превращений в материалах на основе ZrO_2 , определение содержания кварца в цементном камне, α -фазы в глиноземах, аморфной фазы в неметаллургических глиноземах.

Выпускаемые аналитические приборы:

- ДИФРЕЙ 401 — универсальный дифрактометр (схема Брэгга – Брентано, набор держателей и приставок, рентгенофлуоресцентный канал);
- ДИФРЕЙ 402 — прибор для массового анализа в условиях заводских лабораторий;
- ДИФРЕЙ 403 — прибор для исследования микрообъектов (схема Дебая – Шеррера, два позиционно-чувствительных детектора);

- ДИФРЕЙ 405 — специализированный дифрактометр для контроля ориентации поверхности пластин монокристаллов и изделий из них;
- настольные рентгенофлуоресцентные анализаторы серии РЕАН с автосамплером;
- рентгеновские аналитические микроскопы РАМ-30μ с функцией микроанализа;
- компактные рентгенофлуоресцентные анализаторы серии ПАНДА;
- портативные рентгенофлуоресцентные анализаторы серии X-SPEC.

«ГОСТ 51761 и ГОСТ 54571: детальное сравнение и предложения по обновлению»
(А. В. Ткаченко, АО «Геологика», Научно-Лабораторный Центр)

На данный момент пропантный гидравлический разрыв пласта (ГРП) является регулярным способом увеличения притока углеводородов на разрабатываемых месторождениях нефти и газа. В фокусе уже проведенной закачки в трещину пропант становится основным фактором последующего успешного функционирования скважины. Поэтому детальное внимание и высокие требования к керамическим пескам со стороны компаний-покупателей выглядят логичным шагом при подготовке работы ГРП. В России помимо международных действующих стандартов ISO 13503-2 (Измерение свойств расклинивающих наполнителей, используемых для гидравлического разрыва пласта и заполнения скважинного фильтра гравием) и ISO 13503-5 (Методы измерения долгосрочной проводимости расклинивающих наполнителей) принято характеризовать пропанты согласно методикам испытаний по ГОСТ Р 51761–2013. Пропанты алюмосиликатные. Технические условия и ГОСТ Р 54571–2011. Пропанты магнезиально-кварцевые. Технические условия. Кроме детального описания методов измерений показателей основных свойств эти стандарты регламентируют требования к этим же характеристикам свойств пропантов. Несмотря на то что основой обоих стандартов стал стандарт ISO 13503-2, существует ряд различий между стандартами, которые создают для сотрудников лабораторий затруднения при сравнении и трактовке результатов. Цель проведенной работы — детальное сравнение трех стандартов, а также последующий анализ влияния различий на полученные результаты в ходе выполнения методик. Дополнительным, но не менее важным вопросом остается корректный отбор проб. Некорректность отбора проб, во-первых, может привести к претензиям со стороны поставщика, во-вторых — к нерепрезентативности образца относительно всей партии и в конце концов — к заниженным или завышенным данным относительно средних значений. Многие лаборатории уделяют внимание корректности отбора проб и исполне-

ния методик, полагаясь на строгое соблюдение нормативов и правил, прописанных в стандартах и внутренних правилах измерений. Однако не всегда у специалистов хватает времени на то, чтобы правильно выбрать необходимую методику и выполнить все требования. Впоследствии полученные результаты влияют на принятие ключевых решений по применению исследуемых партий продукта на месторождении. Сравнение и анализ стандартов позволили выделить разницу в подходе к некоторым типам измерений. В индустрии до сих пор существуют разногласия относительно того, измерения по какой методике считать истиной. Поэтому статистическое увеличение выборки данных позволяет понять некорректные значения и сделать правильные выводы. Полученные результаты анализа лабораторных данных позволили подчеркнуть важность детального подхода к контролю качества пропанта, начиная от момента отбора проб до предоставления финальных значений показателей конечным пользователям.

«Резинопокрытые пропанты: рекомендации по обновлению стандартов и проект методики испытания консолидированного пропанта на предел прочности»
(В. А. Воронцов, АО «Геологика», Научно-Лабораторный Центр)

В настоящее время физико-механические свойства пропантов измеряют на основании требований методик, описанных в стандартах ISO 13503-2:2006. Измерение свойств расклинивающих наполнителей, используемых для гидравлического разрыва пласта и заполнения скважинного фильтра гравием, ISO 13503-5:2006. Методы измерения долгосрочной проводимости расклинивающих наполнителей, ГОСТ Р 51761–2013. Пропанты алюмосиликатные. Технические условия и ГОСТ Р 54571–2011. Пропанты магнезиально-кварцевые. Технические условия. Однако резинопокрытые пропанты (далее РПП) имеют ряд особенностей в своих свойствах, которые необходимо принимать во внимание при проведении испытаний. Существующие стандарты предъявляют требования к пропантам на результат испытания на растворимость в смеси кислот (п. 8.5 ГОСТ Р 54571–2011 и п. 8.5 ГОСТ Р 51761–2013): 8 % для алюмосиликатных пропантов и 10 % для магнезиально-кварцевых. При испытаниях было выявлено, что растворимость РПП обоих видов ниже, чем у непокрытых. При испытании на потерю массы при прокаливании (п. 8.12 ГОСТ Р 54571–2011 и п. 8.10 ГОСТ Р 51761–2013) во всех стандартах используется одна и та же методика с незначительными различиями в параметрах испытания. Эти различия не позволяют сравнивать между собой результаты испытаний, в связи с чем при обновлении стандартов предлагается выдвинуть единые требования к проведению ис-

пытаний. Испытания на сопротивление раздавливанию (п. 8.9 ГОСТ Р 51761–2013, п. 8.11 ГОСТ Р 54571–2011) в обоих стандартах проводятся по идентичной методике, за исключением требования к высоте ячейки для раздавливания. Из экспериментальной практики можно сделать вывод, что высота ячейки не влияет на результат эксперимента, однако различие в параметрах испытания не позволяет идентично сравнивать между собой результаты испытаний, проведенных по разным стандартам. Кроме того, было выявлено, что показатели сопротивления раздавливанию РПП в зависимости от фракции материала значительно ниже, чем у непокрытых аналогов.

Отдельного внимания заслуживает методика определения кажущейся плотности образцов (п. 8.9 ГОСТ Р 54571–2011). Разные рекомендованные жидкости могут давать результаты, заметно отличающиеся друг от друга. Кроме стандартизованных существуют также специфические методы исследования РПП, такие как предел прочности при одноосном сжатии консолидированного пропанта (известный также как испытание UCS), которые отражены исключительно в промышленных руководствах и внутренних методиках испытательных лабораторий и не являются стандартизованными. Испытания на предел прочности при одноосном сжатии консолидированного пропанта в разных испытательных лабораториях проводятся в неидентичных условиях эксперимента, влияющих на результат эксперимента. Этими условиями являются внутренний диаметр ячейки для спекания образца, длительность и давление спекания, использование порошкового давления и др. Как следствие, проведение спекания в разных условиях не позволяет сравнивать результаты испытаний на предел прочности одного и того же образца, полученные в разных лабораториях. Результаты испытаний на предел прочности при одноосном сжатии консолидированных РПП, полученные в настоящей работе, предлагается использовать при обновлении текущих версий стандартов на исследование свойств пропантов, а именно аттестации данной нестандартной методики и рекомендации к ее повсеместному внедрению как одного из методов контроля качества РПП вплоть до включения в стандарты. Цель и главный итог работы — подробный анализ методик и результатов исследований РПП, для дальнейших рекомендаций по обновлению стандартов.

«Цифровые технологии в стандартизации»

(Т. В. Андреева, Ассоциация «СПбНТЦ»)

Система стандартизации Российской Федерации в настоящее время находится в состоянии перехода на цифровые технологии и унифика-

цию процессов разработки, обсуждения и принятия стандартов. По задумке авторов, переход на цифровые технологии должен упростить работу всех участников процесса стандартизации — и разработчиков, и технических комитетов, и институтов Росстандарта, а также редакторов и издательства. С января текущего года введена в действие первая очередь Федеральной государственной информационной системы Росстандарта (ФГИС «Береста»), которая разработана для осуществления полномочий Росстандарта в сфере стандартизации. ФГИС «Береста» включает также модуль «Программа национальной стандартизации». Во ФГИС «Береста» технический комитет по представлению разработчика размещает все документы, относящиеся к стандарту — уведомление о разработке, первую редакцию проекта стандарта с пояснительной запиской, уведомление о завершении публичного обсуждения и окончательную редакцию с пояснительной запиской и сводкой отзывов. Дополнительно система просит новые виды документов, которые ранее не оформлялись, но оформляются теперь.

Далее в рамках перехода на цифровые технологии и унификации Росстандарт изменил требования к оформлению стандартов, поступающих на нормоконтроль и издательское редактирование. Изначально требования были установлены ГОСТ 1.5, позже уточнен ГОСТ Р 1.5. Следует отметить, что в 2015–2016 гг. проводились массовый пересмотр и утверждение изменений к национальным стандартам серии ГОСТ Р 1. Однако поскольку принятие межгосударственных стандартов процесс длительный, а цифровизация ведется по своему графику, до пересмотра ГОСТ 1 оформление стандартов для прохождения процедуры нормоконтроля и редактирования от нас требуют проводить не по основополагающим стандартам, а в соответствии с приказами Федерального агентства № 1423 от 30 сентября 2016 г. и № 170 от 30 января 2018 г. Кроме того, следует отметить требования приказов к оформлению графических материалов. После выхода приказа № 170 на нормоконтроль начали принимать только стандарты с рисунками, выполненными в Corel Draw и Adobe Illustrator. Принята и действует концепция развития национальной системы стандартизации Российской Федерации; в ней есть пункт «Усиление роли бизнеса в работах по стандартизации». С концепцией можно ознакомиться на сайте Федерального агентства.

Получено 05.02.19

© А. Н. Травицкова, 2019 г.

ABSTRACTS

UDC 621.746.329.047.001.57

Development and implementation of an innovative metal receiver for the intermediate ladles of caster slab

Turchin M. Yu., Sukharev S. V., Zabolotsky A. V., Shestakov A. V., Berdyshev A. A., Skripnik A. V. // *New Refractories*. — 2019. — No 3. — P. 3–7.

The features of the working conditions of intermediate ladles of caster slab are considered on the example of the 27-ton units of the oxygen-converter workshop of PJSC «Severstal». The results of mathematical modeling of hydrodynamics in an intermediate ladle with different turbulence dampers of the incoming jet are given. Designed, patented and implemented metal receiver (brand REYNSTREAM / REINSTREAM®) with a wave-like inner surface, designed to improve the quality of continuously cast billets, as well as providing increased stability and processability of the continuous casting process through a special design. Ill. 6. Ref. 7.

Key words: continuous casting, CCM, intermediate ladle, metal receiver, nonmetallic inclusions (NI), flow motion modeling.

UDC 666.321:666.762.16].001.5(575.1)

Enriched primary kaolins of Uzbekistan as a raw material for chamotte lightweight refractories

Rumi M. Kh., Irmatova Sh. K., Fayziev Sh. A., Mansurova E. P., Urazaeva E. M., Zufarov M. A., Arushanov G. M. // *New Refractories*. — 2019. — No 3. — P. 8–11.

The results of studies of the phase formation process of enriched primary kaolins of the Angren and Samarkand fields during firing in the range of 1250–1400 °C are presented. It is shown that the stability of the phase composition, the optimal ratio of the crystalline phases, shrinkage and water absorption indices allow us to consider the enriched kaolin of the Samarkand field as a promising material for making chamotte lightweight refractories. Ill. 3. Ref. 11. Tab. 3.

Key words: kaolin, chamotte, lightweight refractories, degree of crystallinity, Hinckley index.

UDC 666.76:621.746.047

Modern refractories for quick change of beaker glasses produced by GIR-ENGINEERING

Nemsadze G. G., Jojua R. A., Smirnov A. N., Ryabyi D. V., Sharandin K. N. // *New Refractories*. — 2019. — No 3. — P. 12–16.

The regularities of the development of the defect of a metal jet like «fan» in the course of casting on a CCM are considered. The results of studies on the nature of non-metallic inclusions, which are deposited on the internal cavity of the gauge insert of the beaker glass, are presented. Taking into account the identified patterns and key factors for the development of a violation of the compactness of the metal jet, an experimental batch of beaker glasses of the CNC and MNC systems was tested, which allowed to achieve a stable casting process. Ill. 7. Ref. 7.

Key words: beaker glass, калибровочная вставка, CCM, CNC system, MNC system, defect of a metal jet like «fan», «starting fan», intermediate ladle, jet compactness.

UDC 666.3.032.65

Some features of the method of quasi-isostatic pressing of ceramic and refractory products

Timokhova M. I. // *New Refractories*. — 2019. — No 3. — P. 17–20.

Some features of the method of quasi-isostatic pressing of ceramic and refractory products are described. The distinctive features of the press forms of isostatic pressing are indicated; a scheme of one-step pressing of grinding bodies is given. Ill. 3. Ref. 6.

Key words: quasi-isostatic pressing, ceramic and refractory products, press forms, grinding bodies.

UDC 666.762.11.022.66+666.762.8.022.66].001.5

Researches in the field of composite HCBS and of the refractory materials on their base in Al₂O₃–SiO₂–SiC system. Part 4

Pivinskii Yu. E., Dyakin P. V. // *New Refractories*. — 2019. — No 3. — P. 21–27.

The effect of long heat treatment (single and double firing in a tunnel kiln) of samples based on a HBCS in Al₂O₃–SiO₂–SiC-system on their indicators was studied. Samples containing 15 % SiC and 1 and 2 % Si are characterized by a significant increase (up to 9 %) an increase in porosity and a decrease in strength compared to the original samples (without SiC) after long heat treatment (120 hours in the range of 1300–1400 °C). A significant increase in the volume of the samples is due not only to the oxidation of SiC or Si, but also to additional mullite formation. It is assumed that sequentially following the process of oxidation of SiC at a certain stage of heat treatment, the process of mullitization proceeds due to the interaction of the newly formed SiO₂ in the form of cristobalite with Al₂O₃ bauxite. Ill. 6. Ref. 19.

Key words: HBCS, bauxite, silicon carbide, mullitization, oxidation degree K_{ox} , histogram.

UDC 666.762.32-186:621.742.487].017

Physico-mechanical characteristics and phase composition of unburned periclase-carbon refractories on modified phenol-formaldehyde resin

Brazhnik D. A., [Semchenko G. D.], Shabanova G. N., Starolat E. E., Rozhko I. N., Rudenko L. V. // *New Refractories*. — 2019. — No 3. — P. 29–33.

The possibilities of improving the physico-mechanical properties of periclase-carbon materials by modifying the phenol-formaldehyde resin (PFR) with organo-inorganic complexes are described. The composition of the modifying additives, the phase composition of the materials after the PFR hardening are given, the influence of modifiers on the formation of the structure of materials is established. It is shown that the introduction of ethyl silicate or hydrolyzed ethyl silicate into liquid PFR during preparation of the charge contributes to the formation of SiC in the phase composition. The conclusion is made about the rationality of the introduction of ethyl silicate in an amount of from 0,66 to 1 wt. % and the prospects of introducing nickel oxalate into a liquid PFR together with ammonium citrate to increase the compressive strength of periclase-carbon materials up to 60 MPa. Ill. 7. Ref. 9.

Key words: periclase-carbon materials, phenol-formaldehyde resin (PFR), modifying additives, ethyl silicate, nickel oxalate.

UDC 666.3:546.831-31]:621.039.542.33

Regularities of the influence of the temperature of spark plasma sintering on the properties of transparent YSZ ceramics

Dvilis E. S., Paigin V. D., Stepanov S. A., Khasanov O. L., Valiev D. T., Polissadova E. F., Vaganov V., Alishin T. R., Dudina D. V. // New Refractories. — 2019. — No 3. — P. 34–39.

Transparent ceramics with submicron grain sizes based on cubic yttrium-stabilized ZrO_2 were obtained by the method of spark plasma sintering in the range of 1200–1400 °C with a relatively low prepressing pressure (100 MPa). Ceramic samples showed high light transmission in the visible and near infrared regions of the spectrum. The elastoplastic properties and microstructure of ceramics are presented, the interrelation of optical and elastoplastic characteristics, as well as the microstructure are discussed. Ill. 5. Ref. 17. Tab. 2.

Key words: yttrium-stabilized ZrO_2 (YSZ), transparent ceramics, spark plasma sintering (SPS), optical characteristics, mechanical characteristics.

UDC 621.3.036.6:546.655-31

Cerium dioxide-based high temperature air heaters

Akopov F. A. // New Refractories. — 2019. — No 3. — P. 40–43.

The possibility of developing electric heaters based on cerium dioxide for air with an operating range of 300–2500 K is discussed. The influence of various factors on the electrical conductivity of CeO_2 ceramics has been investigated. The main physicochemical and ceramic properties of ceramics are characterized. Ill. 2. Ref. 8.

Key words: high-temperature heaters, cerium dioxide, CeO_2 -ceramics, electrical conductivity, whiskers (NK) CeO_2 .

UDC 666.3:546.62-31]:771.537.2

Properties of ceramics obtained on the basis of powders of a mechanical mixture of zirconium hydroxide and dopant

Komolikhov Yu. I., Kashcheev I. D., Pudov V. I. // New Refractories. — 2019. — No 3. — P. 44–48.

The results of studies of the structure, phase composition and specific surface of powders based on zirconium dioxide obtained by the method of thermal decomposition of a mechanical mixture of hydroxide and a stabilizing additive are presented. The forming and sintering of ceramic samples obtained from calcined powders, some properties of ceramics were studied. It has been shown that fine-grained dense high-strength ceramics with a flexural strength of 860 MPa and microhardness up to 12–13 GPa can be obtained from the synthesized powders. Ill. 2. Ref. 12. Tab. 3.

Key words: zirconia ceramics, zirconium hydroxide, slip casting, low- and high-melted powder.

UDC 666.3:546.271'261].017:539.421.2

Evaluation of the crack resistance of reactive sintered composite materials based on boron carbide

Perevislov S. N. // New Refractories. — 2019. — No 3. — P. 49–54.

The results of studying the crack resistance of reaction-sintered B_4C -SiC composite materials impregnated with liquid silicon with identification and fracture methods are presented. With an increase in the amount of B_4C in the reaction-sintered material, its fragility increases. The crack resistance of the material can be increased from 3,40 to 4,02 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ (when tested by different methods) by adding to the composite material up to 30 wt. % SiC. The material is destroyed mainly by the intercrystalline (intergranular) mechanism. Ceramics containing more than 90 wt. % B_4C , partially destroyed by the transcrystalline mechanism. Ill. 5. Ref. 26. Tab. 2.

Key words: boron carbide, silicon carbide, reaction sintering, siliconization, crack resistance, physical and mechanical properties, material destruction.

UDC 628.4.038:666.76.043.045.33

Reduction of alkali content in nepheline sludge for the production of heat-resistant insulating materials from it

Nurgaliev D. F., Sizyakov V. M., Utkov V. A. // New Refractories. — 2019. — No 3. — P. 55–57.

The results of studies of the reduction of alkali metal oxides in nepheline sludge are presented. The alkali-containing phase is sodium hydroaluminosilicate. The methodology of the experimental studies involved the preparation of a water suspension with a given ratio W:T, mechanical stirring, heating, aging and separation of the pulp on a vacuum filter. A technology has been developed to reduce the alkali content by 21% of the initial amount of alkali, which has increased the melting temperature by 310 °C. The obtained results are the basis for the design of a pilot plant and the development of refractory heat-insulating materials with the replacement of expensive mineral raw materials with non-deficient man-made waste. Ill. 2. Ref. 22. Tab. 1.

Key words: heat resistant thermal insulation material, man-made waste, nepheline sludge, mineral raw materials.

UDC 666.3:546.831-31]:544.537

Impulse laser effect on graphitized surface of Y-TZP-ceramics

Kuzin V. V., Grigoriev S. N., Ermolin V. N. // New Refractories. — 2019. — No 3. — P. 58–63.

Using the original technique, the role of the graphite layer under impulse laser effect on the surface of ceramics based on tetragonal zirconia, partially stabilized by yttrium oxide (Y-TZP-ceramics), was studied. It has been established that surface graphitization increases the fraction of absorbed laser radiation, as a result of which heating, melting and evaporation of Y-TZP-ceramics occur under less intense modes, which favorably affects the use of impulse laser radiation to modify its surface. Ill. 6. Ref. 18.

Key words: Y-TZP-ceramics, graphite layer, impulse laser effect, surface layer, surface morphology, roughness.