



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 ▲

6

ИЮНЬ 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. Гаерик, 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 24.06.19. Формат 60×84 1/8.
Бумага мелованная.
Цифровая печать. Усл. печ. л. 8,75.
Заказ

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

RAW MATERIALS

Кашчев И. Д., Земляной К. Г., Степанова К. О. Кислотные способы получения глинозема (Обзор).....3

Kashcheev I. D., Zemlyanoy K. G., Stepanova K. O. Acidic methods of alumina production (Review).....3

Поздравляем юбиляра

К 80-летию **Владимира Алексеевича Перепелицына**...10

Congratulation

The 80th birthday of **Vladimir Alexeevich Perepelitsyn**..10

Перепелицын В. А., Яговцев А. В., Мерзляков В. Н., Кочетков В. В., Пономаренко А. А., Пономаренко З. Г., Колобов А. Ю. Перспективные техногенные минеральные ресурсы для производства огнеупоров.....12

Perepelitsyn V. A., Yagovtsev A. V., Merzlyakov V. N., Kochetkov V. V., Ponomarenko A. A., Ponomarenko Z. G., Kolobov A. Yu. Perspective technogenic mineral resources for the production of refractories.....12

Кайракбаев А. К., Абдрахимов В. З., Абдрахимова Е. С. Использование магний-хромитовых шламов Западного Казахстана в производстве огнеупоров на основе фосфатных связующих.....17

Kayrakbaev A. K., Abdrakhimov V. Z., Abdrakhimova E. S. The use of magnesium-chromite slimes of Western Kazakhstan in the production of refractories based on phosphate binders.....17

ПРОИЗВОДСТВО И ОБОРУДОВАНИЕ

MANUFACTURING AND EQUIPMENT

Давыдов С. Я., Семин А. Н., Гревцев Н. В., Олейникова Л. Н., Доможиров Д. В. Складирование сырья строительной индустрии.....20

Davydov S. Ya., Semin A. N., Grevtsev N. V., Oleynikova L. N., Domozhirov D. V. Storage of raw materials for the construction industry.....20

ТЕПЛОТЕХНИКА

HEAT ENGINEERING

Нижегородов А. И., Брянских Т. Б., Звездин А. В. Моделирование переноса лучистой энергии на движущийся вермикулитовый массив в электрической печи с вибрационным подом.....23

Nizhegorodov A. I., Bryanskikh T. B., Zvezdin A. V. Simulation of radiant energy transfer to a moving vermiculite mass in an electric furnace with a vibratory hearth.....23

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

SCIENTIFIC RESEARCH AND DEVELOPMENT

Хмелёв А. В. Спекание смеси порошков в системе $Al_2O_3-SiO_2-\beta-SiAlON-TiC-Dy_2O_3$ плазменно-искровым методом при высокой нагрузке прессования.....28

Hmelov A. V. Sintering a mixture of powders in the $Al_2O_3-SiO_2-\beta-SiAlON-TiC-Dy_2O_3$ system by the plasma-spark method with the high compaction load.....28

Перевислов С. Н. Структура, свойства и области применения графитоподобного гексагонального нитрида бора.....35

Perevislov S. N. Structure, properties and applications of graphite-like hexagonal boron nitride.....35

Пузач В. Г., Шустров Н. С., Червяков В. М., Шитиков Е. С. К вопросу повышения жаростойкости бетонов.....41

Puzach V. G., Shustrov N. S., Chervyakov V. M., Shitikov E. S. On the issue of improving the heat resistance of concrete.....41

Кузин В. В., Григорьев С. Н. Проектирование концевых керамических фрез для инновационных технологических процессов с учетом их напряженно-деформированного состояния. Выбор керамики. Часть 3.....46

Kuzin V. V., Grigor'ev S. N. Design of the ceramic-bladed end milling cutters with regard for their stress-strain state for the innovation technological processes. Choice of ceramics. Part 3.....46

Барина Т. В., Барин В. Ю., Ковалёв И. Д., Мухина Н. И. Влияние добавок соединений железа на самораспространяющийся высокотемпературный синтез Si_2N_2O50

Barinova T. V., Barinov V. Yu., Kovalev I. D., Mukhina N. I. The effect of the addition of iron compounds on the self-propagating high-temperature synthesis of Si_2N_2O50

Лепешев А. А., Павлов А. В., Дрокин Н. А., Малкин А. И., Кийко В. С., Князев Н. С. Особенности получения и исследование электрофизических характеристик $(BeO + TiO_2)$ -керамики методом импедансной спектроскопии.....55

Lepeshev A. A., Pavlov A. V., Drokin N. A., Malkin A. I., Kijko V. S., Knyazev N. S. Features of the production and study of electrophysical characteristics $(BeO + TiO_2)$ -ceramics by impedance spectroscopy.....55

ЭКОЛОГИЯ

ECOLOGY

Сатбаев Б. Н., Кокетаев А. И., Аймабетова Е. О., Шалабаев Н. Т., Сатбаев А. Б. Природоохранная технология комплексной утилизации техногенных отходов металлургической промышленности: самоспекающаяся химически стойкая огнеупорная масса.....64

Satbaev B. N., Koketaev A. I., Aimbetova E. O., Shalabaev N. T., Satbaev A. B. Environmental technology for the integrated disposal of man-made wastes of the metallurgical industry: self-curing, chemically resistant refractory mass.....64

Abstracts.....69

Abstracts.....69

Д. т. н. И. Д. Кашеев, к. т. н. К. Г. Земляной (✉), К. О. Степанова

ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет»,
Екатеринбург, Россия

УДК 546.623-31:669.712

КИСЛОТНЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ГЛИНОЗЕМА (Обзор)

Рассмотрены требования к специальным глиноземам для керамической, электронной и огнеупорной промышленности. Приведены анализ и сравнение кислых методов получения глинозема с точки зрения эффективности, технологичности и безопасности производства. Оценены риски кислотных методов получения глинозема. Обосновано преимущество вариантов сернокислотного метода.

Ключевые слова: глинозем, метод получения, технологичность, регенерация, безопасность, кислотостойкое исполнение.

Оксид алюминия широко применяют во многих отраслях промышленности для изготовления разных видов керамических и огнеупорных изделий, носителей катализаторов, адсорбентов, наполнителей для резинотехнических и пластмассовых изделий [1–5]. Требования к металлургическому оксиду алюминия, массово получаемому отечественной промышленностью по вариантам метода Байера, регламентируются ГОСТ 30559–98 «Глинозем неметаллургический», который лимитирует содержание в нем щелочных оксидов (в пересчете на Na_2O) в целом не более 0,1 мас. %, а для производства некоторых видов катализаторов содержание щелочей не должно превышать 0,03 мас. % [6]. Между тем даже такие концентрации щелочных оксидов не позволяют производить из металлургического глинозема многие специальные виды керамики (электротехническую, бронекерамику, для электронной промышленности, прозрачную), что связано со способностью щелочных оксидов существенно ускорять рост кристаллов Al_2O_3 в процессе спекания и увеличивать их электропроводность [7, 8].

Проблема получения сверхчистого / бесщелочного дисперсного Al_2O_3 может решаться несколькими способами:

– перечисткой металлургического глинозема через тонкий помол в кислой среде (5–10 % HCl) с последующей многократной отмывкой в деионизированной воде [7, 9];

– обжигом металлургического глинозема в среде водорода [9];

– гарнисажной плавкой [10–13];

– получением из металлургического глинозема или технического гидрата глинозема кислых солей или квасцов [14–17];

– перекристаллизацией металлургического или технического глинозема в среде суперкритического водного флюида [18, 19];

– электрохимическим окислением алюминия, разложением алкооксидов, высокотемпературной обработкой оксида в галогеносодержащей атмосфере, а также предварительной очисткой алюмосодержащих соединений и их последующим разложением [20].

Довольно широко изучаются и распространены также кислые способы получения глинозема из природных алюмосиликатов и техногенных материалов [21–28], позволяющие изначально получать Al_2O_3 , не содержащий щелочные катионы.

Существуют разнообразные методы получения чистого Al_2O_3 [6, 7]. Наиболее часто Al_2O_3 получают термическим разложением технического гидроксида или гидроксида, полученного гидролизом солей алюминия [8, 9]. В качестве солей алюминия чаще всего используют нитраты, хлориды или сульфаты, в том числе алюмоаммониевые квасцы [10], которые могут быть легко получены при переработке широко доступного минерального сырья — нефелинового концентрата. Однако получаемые оксиды алюминия не соответствуют требованиям по содержанию в них примесей щелочных элементов [11], что требует дополнительной операции по их очистке.

Если сравнивать два способа производства глинозема — щелочной и кислотный для переработки высококремнистого и железосодержащего сырья, в том числе техногенного, то наиболее



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

значительными преимуществами обладает кислотный, поскольку:

- появляется возможность устранения ряда ограничений на состав перерабатываемого сырья. Для применения могут быть задействованы различные источники высококремнистого и железистого глиноземсодержащего сырья, при этом практически не существует проблемы фильтрации высококремнистых растворов;

- из технологии исключаются относительно дорогие синтетические реагенты — сода/поташ и известняк;

- из технологии исключается передел высокотемпературной подготовки сырья — совместный обжиг / спекание глиноземистого сырья со щелочными или щелочноземельными материалами;

- из технологии может быть исключен передел предварительного обогащения глиноземистого сырья, поскольку основными загрязняющими высокоглиноземистое сырье компонентами являются кислотоупорные соединения (кварц, кварциты, шпинелиды), эффективно отделяющиеся уже на первом переделе;

- появляется возможность экономически эффективного извлечения из сырья редких и рассеянных элементов.

К недостаткам кислых методов можно отнести необходимость использования оборудования в специальном кислотостойком исполнении (большие затраты на оборудование); относительно высокую стоимость реагентов (кислот) в случае получения целевых продуктов в виде кислых солей и/или отсутствия в процессе регенерации рабочих растворов; необходимость повышенных мер безопасности на производстве и высокой культуры производства; более сложный передел очистки растворов целевого продукта от трехвалентных катионов. Общая схема извлечения оксида алюминия кислотным способом состоит из следующих основных переделов (см. рисунок).

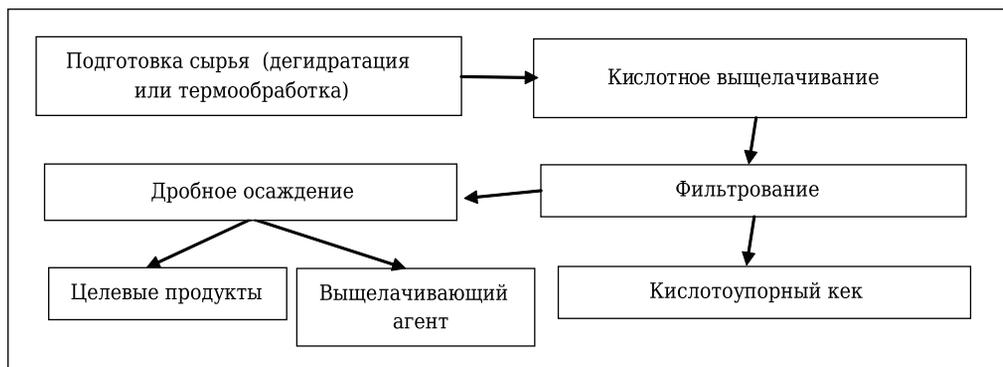
Основной предварительной операцией подготовки глиноземистого сырья является термо-

обработка, позволяющая разложить полностью или частично кристаллическую структуру природных гидратов и/или силикатов глинозема и ускорить процесс выщелачивания. Возможна также предварительная механохимическая активация алюмосодержащего сырья [29], позволяющая без использования термических процессов повысить эффективность разложения природного алюмосиликатного сырья.

Следовательно, конкурентоспособная кислотная технология переработки алюмосодержащего сырья должна обеспечивать вовлечение в технологический процесс ранее не использованных источников сырья, в том числе техногенных; наиболее полное вскрытие сырья; селективный перевод Al_2O_3 в раствор; упрощение операций очистки алюминиевой соли от примесей, а также создание замкнутых производственных циклов, исключающих потери в процессе производства, и получение ценных побочных продуктов, используемых в различных отраслях промышленности, что является существенным фактором в условиях постоянно ухудшающейся экологической обстановки.

ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ СЕРНОКИСЛОТНЫМ СПОСОБОМ

Основная суть сернокислотных способов заключается в том, что исходное или предварительно термообработанное сырье обрабатывают серной кислотой или ее солями. Из сернокислых растворов после их очистки от железа (восстановлением железа в растворе или перекристаллизацией из раствора) выделяют сульфатные соли алюминия. Осаждение гидроксида алюминия из сульфатного раствора можно проводить аммиачным методом (осаждение раствором аммиака) [30–33], содовым методом (осаждение раствором карбоната натрия) [33–36] или карбамидным методом [37, 38]. Содовый метод приводит к загрязнению целевого продукта щелочами, а два остальных метода могут использоваться в промышленном производстве бесщелочного оксида алюминия. Аммиачный



Общая схема кислотного выщелачивания глиноземистого сырья

метод позволяет работать без дополнительных затрат тепла, он более быстрый и эффективный, но требует специального оборудования, работающего под разрежением, и цикла регенерации / утилизации образующегося в процессе осаждения раствора сульфата аммония. Карбамидный метод требует дополнительного подогрева реактора, он более медленный, но позволяет работать на более простом / дешевом оборудовании и без специальной защиты персонала и окружающей среды.

Переработка гидроксида алюминия в оксид заключается в обезвоживании (фильтрация, центрифугирование) и в термообработке осадка. Температура и условия термообработки влияют на дисперсный и фазовый составы получаемого оксида алюминия. Возможен вариант прямого разложения водного осадка в факеле, который позволяет получать более дисперсные продукты, но связан с большими энергозатратами [39].

Основными преимуществами использования сернокислотного метода являются: сравнительно низкая цена серной кислоты; легкость регенерации рабочего выщелачивающего раствора; легкость утилизации сернокислотного раствора с получением товарных продуктов (гипс); значительный опыт по защите от коррозии, накопленный в сернокислотном производстве.

ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ СОЛЯНОКИСЛОТНЫМ СПОСОБОМ

От сернокислотного солянокислотный способ получения оксида алюминия отличается, кроме основного реагирующего реагента, процессами обезжелезивания и получения готового Al_2O_3 [23, 28, 40, 41]. При солянокислотном способе очистка растворов от железа может осуществляться:

- удалением хлорного железа экстракцией изопропиловым эфиром;
- высаливанием кристаллов хлористого алюминия хлористым водородом;
- сочетанием двух указанных способов, т. е. экстракцией и высаливанием;
- переработкой смеси оксидов алюминия и железа по упрощенной схеме Байера или способом спекания с содой;
- электрохимическим разделением;
- восстановлением железа в растворе до Fe^{2+} и селективным осаждением.

Основным преимуществом солянокислотных способов являются легкие условия регенерации кислоты в процессе термического разложения хлористого алюминия. Но несмотря на это такие способы имеют ряд существенных недостатков:

- высокая стоимость соляной кислоты;
- большое количество термических переделов;
- дорогостоящая операция охлаждения хлороводородного газа;

- периодическое удаление части маточного раствора для вывода железа и других примесей;
- высокая агрессивность и большая летучесть соляной кислоты, что требует не только специальных оборудования и технологических решений, но и высокой культуры производства.

ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ АЗОТНОКИСЛОТНЫМ СПОСОБОМ

Исследованию возможности азотнокислотного способа разложения алюмосиликатного сырья посвящено много работ [21, 42–47]. Основными преимуществами азотной кислоты как реагента для выщелачивания являются:

- большая избирательность в растворении и, соответственно, меньшая чувствительность азотной кислоты к качеству исходного сырья по сравнению с другими минеральными кислотами, что позволяет уже на первой стадии выщелачивания вывести из процесса большую часть примесных минералов (титаномагнетиты, шпинелиды, сфены, полевые шпаты);
- более низкая температура терморазложения нитратов, что позволяет снизить энергоемкость производства;
- эффективные способы регенерации азотной кислоты из газовой / паровой фазы, что позволяет возвращать в процесс до 90 % использованной на первой стадии кислоты;
- меньшее число технологических операций и меньшие объемы материальных потоков;
- больший ассортимент получаемых продуктов и лучшие технико-экономические показатели их производства.

К недостаткам азотнокислого способа следует отнести:

- образование в процессе азотнокислотного выщелачивания кремнегеля, мешающего фильтрованию и промывке технологических растворов;
- невозможность использовать для выщелачивания растворы кислот концентрации более 50 % вследствие образования малорастворимых соединений алюминия, что уменьшает интенсивность вскрытия;
- большая агрессивность азотной кислоты по сравнению с серной по отношению к технологическому оборудованию, что требует больших затрат на антикоррозионную защиту оборудования и защитные мероприятия технологического процесса;
- трудоемкость процесса разделения твердых и жидких фаз пульпы, появляющихся при азотнокислотном выщелачивании, вследствие высокой дисперсности образующейся твердой фазы, вязкости и плотности нитратных растворов алюминия и железа;
- невозможность полной очистки нитратных растворов алюминия от железа вследствие изоморфизма соединений алюминия и железа.

ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ФТОРИДНЫМИ СПОСОБАМИ

В последнее время все более доступными становятся фторидные методы переработки минерального сырья, что связано с развитием концепции замкнутого фторидного цикла, при котором фториды являются реагентом, в среде которого проходит химический процесс с регенерацией фторидов в конце процесса. Условием рентабельности фторидных технологий является использование фтора и фтороводорода в чистом виде или в виде более технологичного фторида и бифторида аммония [48, 49].

Физико-химические основы процессов переработки глиноземистого сырья с помощью фторидов аммония заключаются в различии свойств фторметаллатов аммония [50–54]. Гексафторсиликат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ хорошо растворим в воде и отделяется фильтрованием от выпадающего при pH 5,5–6,0 шламового осадка, состоящего из гексафторалюмината $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ и гексафторферрата аммония $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$, фторидов кальция, магния и других примесей. При pH 6,0–6,5 из шламового осадка выщелачивается растворимый в воде гексафторалюминат, который фильтрованием отделяется от труднорастворимого гексафторферрата аммония, фторидов кальция и магния. Примесные соединения щелочных металлов при гидрохимическом выщелачивании образуют фториды натрия и калия, хорошо растворимые в воде, которые на разных этапах также выделяются из реакционной массы. На следующем этапе гексафторсиликат и гексафторалюминат аммония подвергаются гидролизу в водно-щелочных растворах.

Гексафторсиликат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ взаимодействует с аммиачной водой до образования осадка при pH 8–9. Затем осадок фильтрованием отделяется от раствора фторида аммония, который поступает на регенерацию. Гексафторалюминат аммония взаимодействует с аммиачной водой с образованием осадка $\text{Al}(\text{OH})_3$. Затем осадок фильтрованием отделяется от раствора фторида аммония, который поступает на стадию регенерации. Шламовый осадок подвергается термообработке перегретым водяным паром с образованием оксида железа, а фториды кальция и магния не подвергаются пирогидролу. Далее полученный осадок выщелачивают разбавленным раствором соляной кислоты с образованием раствора FeCl_3 , который фильтрованием отделяется от нерастворимого в соляной кислоте остатка, состоящего из фторидов кальция и магния.

Основными преимуществами фторидных методов являются:

- возможность перерабатывать практически любые природные и / или техногенные материалы с получением чистых целевых продуктов;
- высокая степень извлечения продуктов из многокомпонентных смесей;

– относительно невысокая стоимость процесса за счет регенерации выщелачивающих агентов.

К недостаткам фторидных методов относятся:

- наличие вредных и опасных физических и химических производственных факторов, связанных с обращением в технологическом процессе вредных химических веществ 2–4-го классов, требующих большого количества дорогостоящих организационно-технических мероприятий, в том числе на уровне проектирования зданий, технологического оборудования и процессов;

– необходимость использования оборудования в специальном исполнении, стойком к воздействию фторидов, в том числе в газовой фазе (HF, F).

Таким образом, сравнение кислых способов получения бесщелочного чистого Al_2O_3 для керамической, электротехнической и огнеупорной промышленности показывает, что по сумме преимуществ и рисков / затрат на организацию и ведение процесса кислого выщелачивания глинозема из глиноземсодержащего сырья предпочтительнее сернокислотные способы. Это обусловлено:

– низкой стоимостью серной кислоты, являющейся многотоннажным отходом производства меди и никеля;

– высокой выщелачивающей способностью и селективностью как самой серной кислоты, так и ее кислых солей, позволяющей реализовывать экономически эффективные процессы;

– отработанными методиками разделения и дробного осаждения целевых продуктов из сульфатных растворов с регенерацией серной кислоты и /или ее кислых солей;

– возможностью проводить процессы выщелачивания и регенерации выщелачивающих агентов при относительно невысоких температурах, что позволяет реализовывать процессы в недорогом полимерном оборудовании и, соответственно, снижать затраты на само оборудование, на его обслуживание и на мероприятия по технике безопасности в процессе производства;

– широким ассортиментом промежуточных продуктов выщелачивания, являющихся товарными продуктами, позволяющими работать сразу на нескольких рынках, что улучшает экономические показатели производства.

Конечной стадией получения оксида алюминия из гидроксида, являющегося продуктом гидрохимического передела кислого выщелачивания, будет термообработка при температуре, обеспечивающей необходимые фазовый и дисперсный составы оксида алюминия, и при необходимости дополнительная обработка: модифицирование поверхности, тонкий и сверхтонкий помол.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Переработка алюмосодержащего высококремнистого сырья щелочным способом (способ Байера) по многим причинам нерациональна и не позволяет получать специальные глиноземы для целого ряда отраслей промышленности. Для такого сырья более перспективной является кислая технология, в которой могут применяться

любая из минеральных кислот, их кислые соли и/или смеси.

С точки зрения организации экономически эффективного производства высокочистого оксида алюминия для керамической, электронной или огнеупорной промышленности наиболее перспективны варианты сернокислотного метода.

Библиографический список

1. **Иванова, А. С.** Оксид алюминия: применение, способы получения, структура и кислотно-основные свойства / А. С. Иванова // Промышленный катализ в лекциях. — 2009. — № 8. — С. 7–61.
2. **Гаврилова, Н. Н.** Структурированный носитель на основе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ для мембранных катализаторов / Н. Н. Гаврилова, Т. И. Круглая, М. А. Мячина [и др.] // Стекло и керамика. — 2018. — № 1. — С. 29–35.
3. **Hiaofu, Hu.** Facile synthesis of ammonium aluminum carbonate hydroxide multilayered nano-fiber by using solid state reaction / H. Hiaofu, L. Yunqi, L. Chenguang // Adv. Mater. Res. — 2012. — Vol. 415–417. — P. 580–584.
4. **Бюхель, Г.** E-SY-1000 и E-SY-2000 — новые реактивные глиноземы для улучшения технологичности огнеупорных бетонов / Г. Бюхель, И. Штиннессен, А. Бур [и др.] // Новые огнеупоры. — 2006. — № 4. — С. 142–148.
5. **Дороганов, В. А.** Модифицирующие добавки и высокоплотные керамические композиты различного назначения с использованием искусственных керамических вяжущих / В. А. Дороганов, Е. А. Дороганов, Н. А. Перетоккина [и др.] // Региональная научно-техническая конференция по итогам ориентированных фундаментальных исследований по междисциплинарным темам, проводимых Российским фондом фундаментальных исследований и Правительством Белгородской области : сб. докл. — 2016. — С. 126–139.
6. **Корчуганова, Е. Н.** Исследование выщелачивания водорастворимых примесей из технического гидроксида алюминия / Е. Н. Корчуганова // Вестник Восточноукраинского национального ун-та им. Владимира Даля. — 2014. — № 9 (216). — С. 15–18.
7. **Кайнарский, И. С.** Корундовые огнеупоры и керамика / И. С. Кайнарский, Э. В. Дегтярева, И. Г. Орлова. — М. : Металлургия, 1981. — 168 с.
8. **Верещагин, В. И.** Функциональная керамика / В. И. Верещагин, П. М. Плетнёв, А. П. Суржиков [и др.] ; под ред. проф. В. И. Верещагина. — Новосибирск : ИХ СО РАН, 2004. — 350 с.
9. **Полубояринов, Д. Н.** Высокоглиноземистые керамические и огнеупорные материалы / Д. Н. Полубояринов, В. Л. Балкевич, Р. Я. Попильский. — М. : Гос. изд-во лит-ры по строительству, архитектуре и строительным материалам, 1960. — 232 с.
10. **Polonskii, Yu. A.** Obtaining high-purity fused refractory oxides / Yu. A. Polonskii, E. R. Skue, V. I. Mogilenskii [et al.] // Refractories. — 1973. — Vol. 14, № 7/8. — P. 422–424.
11. **Полонский, Ю. А.** Получение плавящихся огнеупорных оксидов высокой чистоты / Ю. А. Полонский, Е. Р. Скуе, В. И. Могиленский [и др.] // Огнеупоры. — 1973. — № 7. — С. 26–29.
12. **Александров, В. И.** Плавление тугоплавких диэлектрических материалов высокочастотным нагревом / В. И. Александров, В. В. Осико, В. М. Татаринцев // Приборы и техника эксперимента. — 1970. — № 5. — С. 222–225.
13. **Бындин, В. М.** Индукционный нагрев при производстве особо чистых материалов / В. М. Бындин, В. И. Добровольская, Д. Г. Ратников. — М. : Машиностроение, 1980. — 64 с.
14. **Александров, В. И.** Получение высокотемпературных материалов методом прямого высокочастотного плавления в холодном контейнере / В. И. Александров, В. В. Осико, А. М. Прохоров, В. М. Татаринцев // Успехи химии. АН СССР. — 1978. — Т. 47, вып. 3. — С. 385–427.
15. **Позин, М. Е.** Технология минеральных солей / М. Е. Позин. — М. : Химия, 1970. — 792 с.
16. **Ханамирова, А. А.** Влияние условий получения гидроксидов и оксидов алюминия на спекание и свойства керамики / А. А. Ханамирова // Химический журнал Армении. — 2007. — № 4 (60). — С. 664–676.
17. **Long, W.** Characterization of activated alumina production via spray pyrolysis / W. Long, Z. Ting'an, L. Guozhi [et al.] // Light Metals. The Minerals, Metals & Materials Series. — 2017. — P. 93–99.
18. **Sizyakov, V. M.** Efficiency of oxide compounds of magnesium in purification of alumina industry solutions from organic impurities / V. M. Sizyakov, E. V. Tikhonova, M. V. Cherkasova // Non-ferrous Metals. — 2013. — № 2. — P. 23–26.
19. **Сударикова, Е. Ю.** Получение прекурсоров и синтез из них порошков высокочистого оксида алюминия : автореф. дис. ... канд. хим. наук: 05.17.01 / Государственный научно-исследовательский институт химических реактивов и особо чистых химических веществ. — М., 2009. — 22 с.
20. **Шабалин, Д. Г.** Структурные превращения гидроксида алюминия при гидротермальной, термодиффузионной и термической обработке : автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01 / Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН. — М., 2008. — 24 с.
21. **Панасюк, Г. П.** Методы получения оксида алюминия высокой степени чистоты для выращивания кристаллов лейкосапфира (обзор) / Г. П. Панасюк, Л. А. Азарова, В. Н. Белан [и др.] // Химическая технология. — 2017. — № 9. — С. 393–400.
22. **Лайнер, А. И.** Производство глинозема / А. И. Лайнер, Н. И. Еремин, Ю. А. Лайнер, И. З. Певзнер. — М. : Metallurgy, 1978. — 344 с.
23. **Москвитин, В. И.** Metallurgy of light metals / В. И. Москвитин, И. В. Николаев, Б. А. Фомин. — М. : Интернет Инжиниринг, 2005. — 416 с.

23. **Лысенко, А. П.** Электрохимическая технология получения гидроксида алюминия, включающая очистку алюмохлоридного раствора от железа / *А. П. Лысенко, Е. С. Кондратьева, С. Ю. Шиловский* // Цветные металлы. — 2018. — № 5. — С. 41–44.
24. **Бричкин, В. Н.** Промышленный синтез тонкодисперсного гидроксида алюминия при переработке алюминийсодержащего сырья / *В. Н. Бричкин, В. М. Сизяков, И. С. Облова, Д. В. Федосеев* // Цветные металлы. — 2018. — № 10. — С. 45–51.
25. **Матвеев, В. А.** Получение оксида алюминия с низким содержанием примесей на основе переработки алюмоаммониевых квасцов, выделенных из нефелина / *В. А. Матвеев, Д. В. Майоров* // Цветные металлы. — 2018. — № 11. — С. 45–50.
26. **Римкевич, В. С.** Комплексная переработка угольной золы ТЭЦ / *В. С. Римкевич, А. А. Пушкин, О. В. Чурушова* // Горный информ.-аналит. бюл. — 2015. — № 6. — С. 250–259.
27. **Пат. 2510365 РФ МПК С 01 F 7/02, В 09 В 3/00.** Способ получения металлургического глинозема с применением летучей золы, образующейся в кипящем слое / Чжаохуа Г., Цуньди В., Пэйпин Ч., Цзяньго Х., Цзюньчжоу Ч., Яньбинь С., Исинь Ч.; патентообладатель Чайна Шэньхуа Энерджи Компани Лимитед КНР; заявл. 27.04.11; опубл. 27.03.14, Бюл. № 9.
28. **Балмаев, Б. Г.** Кинетика высокотемпературного солянокислотного выщелачивания каолиновых глин восточносибирских месторождений в лабораторных и укрупненных условиях / *Б. Г. Балмаев, С. С. Киров, В. И. Пак, М. А. Иванов* // Цветные металлы. — 2018. — № 3. — С. 38–45.
29. **Юсупов, Т. С.** Новая концепция производства алюминия и его соединений из нетрадиционного алюмосиликатного сырья / *Т. С. Юсупов, Л. Г. Шумская* // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. — 2009. — № 2. — С. 96–101.
30. **Коробочкин, В. В.** Исследование непрерывной технологии геля гидроксида алюминия / *В. В. Коробочкин, Ю. Б. Швалёв, В. И. Косинцев, Л. Д. Быстрицкий* // Изв. вузов. Химия и химическая технология. — 2000. — Т. 43, вып. 3. — С. 82–86.
31. **Наркевич, В. В.** Разработка производства аммиачной корпускулированной гидрооксида алюминия / *В. В. Наркевич, Ф. Г. Исупов, В. В. Алфёров* // Адьюванты в вакцинно-сывороточном деле: сб. статей; под ред. В.В. Наркевича. — М.: Медицина, 1975. — С. 92–94.
32. **Аптикашева, А. Г.** Формирование пористой структуры гидроксидов алюминия в условиях сульфатно-алюминатного способа осаждения: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01 / Аптикашева А. Г. — Казань, 2005.
33. **Шапиро, Н. И.** Сравнительное изучение препаратов геля гидроксида алюминия / *Н. И. Шапиро, Л. С. Сафонова, М. И. Дудкина, К. В. Мачульская* // Журнал микробиологии, эпидемиологии и иммунобиологии. — 1970. — № 9. — С. 26–31.
34. **Пат. 2355638 РФ, МПК С 01 F 7/34.** Способ получения высокодисперсного гидроксида алюминия / Синюта С. А., Давыдов И. В.; патентообладатель — ОАО «Русал»; заявл. 27.12.07; опубл. 20.05.09, Бюл. № 14.
35. **Степанова, Е. В.** Влияние условий осаждения на физико-химические характеристики геля гидроксида алюминия / *Е. В. Степанова, Д. Е. Шварыгин, Ю. Б. Швалёв* // Изв. Томского политехн. ун-та. Технические науки. — 2004. — Т. 307, № 1. — С. 99–101.
36. **Стась, Н. Ф.** Зависимость свойств гидроксида алюминия от способа его получения / *Н. Ф. Стась* // Современные проблемы науки и образования. — 2012. — № 3. — С. 121–128.
37. **Кудрявцев, П. Г.** Гомогенное осаждение гидратированного оксида и его применение для получения композиционных материалов [Электронный ресурс] / *П. Г. Кудрявцев* // Инженерный вестник Дона. — 2018. — № 3. Режим доступа: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2018/5046.
38. **Потешкина, К. А.** Разработка и исследование осадкогелеобразующего состава для повышения нефтеотдачи пластов: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01 / Потешкина К. А. — М., 2016.
39. **Позин, М. Е.** Технология минеральных солей. Ч. 1 / *М. Е. Позин*. — Л.: Химия, 1974. — 792 с.
40. **Валеев, Д. В.** Физико-химические основы получения глинозема и смешанных коагулянтов из бёмит-каолиновых бокситов солянокислотным автоклавным выщелачиванием: дис. ... канд. техн. наук: 05.16.02 / Валеев Д. В. — М., 2016.
41. **Валеев, Д. В.** Кинетика обезжелезнения бёмит-каолиновых бокситов соляной кислотой / *Д. В. Валеев* // XIV Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (с международным участием). Москва, 17–20 октября 2017 г.: сб. тр. — 2017. — С. 410, 411.
42. **Лайнер, Ю. А.** Комплексная переработка алюминийсодержащего сырья кислотными способами / *Ю. А. Лайнер*. — М.: Наука, 1982. — 194 с.
43. **Вайтнер, В. В.** Исследования азотнокислотной переработки алюмосиликатов для получения оксида алюминия: дис. ... канд. техн. наук / Вайтнер В. В. — Екатеринбург, 2004.
44. **Пат. 2202516 Российская Федерация.** Способ получения оксида алюминия / Калиниченко И. И., Вайтнер В. В., Березюк В. Г., Вашенко С. Д., Антаниади В. Г., Томилов С. А., Матвеев В. Ф. — № 22025161; заявл. 29.04.02; опубл. 20.04.03, Бюл. № 11.
45. **Матвеев, В. А.** Перспективы азотнокислотного метода переработки нефелина на глинозем / *В. А. Матвеев, В. И. Захаров, Д. В. Майоров* // Цветные металлы. — 2011. — № 11. — С. 72–74.
46. **Onukwuli, O. D.** Production of activated clay for bleaching of red palm oil / *O. D. Onukwuli, O. Ukwuoma, P. Igbokwe, L. E. Aneke* // Discovery and Innovation. — 1996. — Vol. 8, № 4. — P. 333–338.
47. **Ajamba, R. O.** Dissolution kinetics and mechanisms of reaction of Udi clay in nitric acid solution / *R. O. Ajamba, O. D. Onukwuli* // American Journal of Scientific and Industrial Research. — 2012. — Vol. 3, № 3. — P. 115–121.
48. **Андреев, А. А.** Фтораммонийные технологии в переработке минерального сырья / *А. А. Андреев, А. Н. Дьяченко* // Фторидные технологии: сб. тез. докл. всерос. науч.-практ. конф. — Томск: ТГПУ, 2009. — С. 87.
49. **Римкевич, В. С.** Эффективные технологии для переработки небокситовых руд / *В. С. Римкевич, Ю. Н. Маловицкий, С. А. Богудаев* [и др.] // Изв. вузов. Цветная металлургия. — 2008. — № 2. — С. 34–40.

50. **Римкевич, В. С.** Перспективы комплексной переработки высококремнистых техногенных отходов тепловых электростанций / В. С. Римкевич, А. А. Пушкин, И. В. Гиренко // Изв. Самарского научного центра Российской академии наук. — 2015. — Т. 17, № 5. — С. 304–309.

51. **Дьяченко, А. Н.** Разделение кремний-железо-медноникелевого концентрата фтороаммониевым методом на индивидуальные оксиды / А. Н. Дьяченко, Р. И. Крайденко // Изв. Томского политехн. ун-та. — 2007. — Т. 311, № 3. — С. 38–41.

52. Справочник химика / Редкол. : Б. П. Никольский и др. — 3-е изд., испр. — Л. : Химия, 1971. — Т. 2. — 1168 с.

53. **Мельниченко, Е. И.** Процессы обескремнивания при переработке и обогащении минерального сырья гидрофторидом аммония / Е. И. Мельниченко, Д. Г. Эпов, Г. Ф. Крысенко [и др.] // Журнал прикладной химии. — 1996. — Т. 69, вып. 8. — С. 1248–1251.

54. **Мельниченко, Е. И.** Испарение $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ в присутствии SiO_2 / Е. И. Мельниченко, Г. Ф. Крысенко, М. Н. Мельниченко // Журнал неорганической химии. — 2006. — Т. 51, № 12. — С. 33–37. ■

Получено 23.04.19

© И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной,
К. О. Степанова, 2019 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

UNITECR 2019

Refractories for the Future:
Collaboration among Customers, Manufacturers 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 80-летию ВЛАДИМИРА АЛЕКСЕЕВИЧА ПЕРЕПЕЛИЦЫНА



Владимиру Алексеевичу Перепелицыну, доктору геолого-минералогических наук, профессору, начальнику лаборатории материаловедения ОАО «Динур» 30 июня 2019 г. исполняется 80 лет. В. А. Перепелицын окончил в 1963 г. Свердловский горный институт по специальности «Геология и разведка редких и радиоактивных металлов» и начал работать в Восточном институте огнеупоров инженером-петрографом. В период с 1965 по 1967 г. возглавлял лабораторию физико-химических исследований при центральной заводской лаборатории завода «Магнезит». В ноябре 1967 г. избран по конкурсу начальником петрографической лаборатории Восточного института огнеупоров.

В 1969 г. Владимир Алексеевич защитил кандидатскую диссертацию на тему «Петрографическое исследование некоторых магнезиальных огнеупоров, изготовленных из магнезитов Саткинского месторождения». В 1975 г. ему было присвоено ученое звание старшего научного сотрудника. В 1989 г. В. А. Перепелицын защитил докторскую диссертацию на тему «Минералогическая петрографическая основы технологии новых основных огнеупоров» по специальностям: «Петрография и вулканология» и «Технология си-

ликатных и тугоплавких неметаллических материалов». Ему была присуждена ученая степень доктора геолого-минералогических наук. В 1994 г. Владимиру Алексеевичу присвоено звание профессора по специальности 05.17.11 — «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов».

В. А. Перепелицын впервые в нашей стране и зарубежной науке создал и успешно развивает новое направление в петрографии и технологии технического камня — петрологическое материаловедение, являющееся теоретической основой совершенствования состава и структуры огнеупоров, керамики и других разновидностей технического камня. Им разработаны научные основы регулирования состава, структуры, свойств ряда магнезиальных, магнезиальношпинелидных, магнезиальноизвестковых, оксидоуглеродистых и других огнеупоров. Более 50 лет Владимир Алексеевич трудился в ВостИО, где прошел путь от рядового инженера до главного научного сотрудника. В результате его исследований, проведенных совместно с технологами ВостИО и завода «Динур», организовано серийное производство высокостойких огнеупоров на предприятиях Урала. Наиболее активно работа по внедрению новых разработок огнеупорных материалов проводится В. А. Перепелицыным в последние 25 лет в ОАО «Динур», где он является организатором и начальником лаборатории материаловедения Инженерного центра. При его участии разработано более 30 новых видов огнеупорной продукции, технологии которых внедрены на предприятии.

В. А. Перепелицын — автор более 700 научных публикаций и 120 авторских свидетельств и патентов на изобретения. Впервые в отечественной практике им подготовлено и издано учебное пособие для технологических и геологических специальностей вузов «Основы технической минералогии и петрографии», он автор 8 монографий. Под его руководством защищены 6 кандидатских диссертаций.

Владимир Алексеевич Перепелицын — ведущий ученый в области петрологического материаловедения в нашей стране. Он неоднократно принимал участие в различных конференциях, проводимых Российской академией наук, отраслевыми институтами, а также в ряде зарубежных симпозиумов. Он постоянно оказывает методическую помощь предприятиям в проведении петрографических исследований, проводит обучение молодых специалистов по прикладному огнеупорному материаловедению. Более 20 лет юбиляр проводит стажировку специалистов огнеупорных и металлургических предприятий России и стран

СНГ по практическому материаловедению огнеупоров и керамики до и после службы в тепловых агрегатах. Результаты научных исследований В. А. Перепелицына получили заслуженное признание научной общественности и имеют важное прикладное значение для предприятий горно-металлургического комплекса. Неоспорим его вклад в изучение техногенных образований Уральского региона и участие в разработках технологии по их использованию. В 2018 г. ему присвоено звание Почетного металлурга. Юбиляр открыл новое свойство огнеупоров — термоэнергоплотность, которая определяет их относительную износостойкость при службе в тепловых агрегатах. Его монографии и научные труды широко известны в России и получили мировое признание.

Широкая эрудиция, большой опыт петрографических исследований, творческий подход к созданию новых материалов, отзывчивость и доброжелательность снискали Владимиру Алексеевичу заслуженное уважение и авторитет среди специалистов и ученых. Он член Специализированного ученого совета Уральского федерального университета, член редколлегии журналов «Новые огнеупоры» и «Огнеупоры и техническая керамика».

Свой юбилей Владимир Алексеевич встречает в хорошей творческой форме.

Администрация, инженерно-технические работники, друзья и коллеги, редакционная коллегия и редакция журнала «Новые огнеупоры» поздравляют Владимира Алексеевича с юбилеем и желают ему здоровья, благополучия, осуществления всех планов, дальнейших успехов в научно-технической деятельности.



Д. г.-м. н. **В. А. Перепелицын**¹ (✉), к. т. н. **А. В. Яговцев**¹,
В. Н. Мерзляков², **В. В. Кочетков**², к. т. н. **А. А. Пономаренко**³,
З. Г. Пономаренко¹, **А. Ю. Колобов**¹

¹ ОАО «Динур», г. Первоуральск Свердловской обл., Россия

² ООО «Циркон», г. Магнитогорск, Россия

³ ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет»,
Екатеринбург, Россия

УДК 628.4.038:666.76.001.8(470.5)

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОГЕННЫЕ МИНЕРАЛЬНЫЕ РЕСУРСЫ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ОГНЕУПОРОВ

Разработана химико-минеральная классификация техногенного минерального сырья, пригодного для производства и керамики. Рассмотрены вторичные минеральные ресурсы Уральского региона.

Ключевые слова: техногенное сырье, вторичные минеральные ресурсы, классификация ресурсов.

АКТУАЛЬНОСТЬ ПРОБЛЕМЫ ТЕХНОГЕННЫХ ОБРАЗОВАНИЙ

Количество промышленных отходов за последние 100 лет растет по экспоненте. В мире ежегодно образуется только твердых технологических отходов более 25 млрд т. Из этого количества третья часть (>7 млрд т) приходится на Россию. На территории РФ на начало 2013 г. накоплено более 90 млрд т отходов производства. Площадь, занимаемая зонами организованного захоронения отходов, составляет более 400 тыс. га. Геоэкологические проблемы техногенных отходов связаны не только с охраной окружающей среды, но и непосредственно с экономическим развитием регионов. Образование отходов служит также показателем нерационального использования природных ресурсов, в то время как запасы многих из них находятся на грани истощения. Поэтому реабилитация промышленных отходов представляется актуальной природно-ресурсной, природоохранной, геоэкологической и экономической задачей.

Утилизация отходов является, с одной стороны, средством повышения эффективности производства и сбережения ресурсов, а с другой — естественным, обязательным условием восстановления равновесия в биосфере, поскольку позволяет снизить нагрузку на экосистемы и повысить их устойчивость. В России действуют раз-

личные федеральные и региональные программы, основная цель которых — обеспечение базовых условий для экологически безопасного устойчивого развития страны через создание нормативной, естественно-научной и технологической базы, т. е. единой государственной политики в сфере обращения с отходами на всех уровнях, обеспечение стабилизации, а в дальнейшем сокращения и ликвидации загрязнения окружающей среды отходами, а также выход на экономию природных ресурсов за счет максимального вторичного вовлечения отходов в хозяйственный оборот. Одним из перспективных направлений инновационного процесса является полная переработка промышленных отходов в рамках региональных хозяйственных комплексов. Оно включает извлечение из промышленных отходов ценных и дефицитных материалов (чистых оксидов, благородных, цветных, редких, радиоактивных и других элементов) и создание конструкционных и функциональных материалов с высокими эксплуатационными показателями взамен природных традиционных материалов и металлов. Реализация этой стратегии позволит существенно, более чем на 25 %, уменьшить потребление первичных природных ресурсов, а также решить вопросы сырьевой безопасности страны.

ХИМИКО-МИНЕРАЛЬНАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ ТЕХНОГЕННОГО ОГНЕУПОРНОГО И КЕРАМИЧЕСКОГО СЫРЬЯ

Предлагается следующая классификация техногенного сырья по химико-минеральному составу, мас. %:



В. А. Перепелицын
E-mail: pva-vostio@bk.ru

1. Кремнеземистое ($\text{SiO}_2 \geq 90$).
2. Алумосиликатное (система $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, каждого оксида 10–90).
3. Корундовое (глиноземистое, $\text{Al}_2\text{O}_3 > 90$).
4. Магнезиальное ($\text{MgO} \geq 90$).
5. Магнезиально-шпинелидное (система $\text{MgO-R}_2\text{O}_3$, где $\text{R}_2\text{O}_3 = \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Cr}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Ti}_2\text{O}_3, \text{Mn}_2\text{O}_3, \text{MgO} > \sum \text{R}_2\text{O}_3$).
6. Магнезиально-силикатное (система MgO-SiO_2 , $\text{MgO} > 50$).
7. Магнезиально-известковое (система MgO-CaO при соотношении компонентов $(70:30) \div (30:70)$).
8. Известково-силикатное (система CaO-SiO_2 , $\text{CaO} 65\text{-}75$, $\text{SiO}_2 25\text{-}35$).
9. Известково-алюминатное (система $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} 8\text{-}30$, $\text{Al}_2\text{O}_3 70\text{-}92$).
10. Известковое ($\text{CaO} \geq 90$).
11. Цирконийсодержащее (система $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-C}$, $\text{ZrO}_2 \geq 5$).
12. Карбидкремнийсодержащее (система $\text{SiC-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-C}$, $\text{SiC} \geq 10$).
13. Углеродсодержащее (система $\text{RO-R}_2\text{O}_3\text{-RO}_2\text{-C}$, где $\text{RO} = \text{CaO, MgO, BaO}$; $\text{R}_2\text{O}_3 = \text{Al}_2\text{O}_3, \text{TiO}_2, \text{Y}_2\text{O}_3, \text{CeO}_2$; $\text{RO}_2 = \text{ZrO}_2, \text{SiO}_2, \text{TiO}_2$).
14. Азотсодержащее (система $\text{Si-Al-Ti-O}_2\text{-N}_2$, $\text{N}_2 \geq 5$).
15. Специальное (бориды, нитриды, силициды, соединения РЗЭ различных химических классов, оксикарбиды, оксинитриды и др.).

Предлагаемый вариант химико-минеральной классификации включает 15 потенциальных групп материалов вторичных ресурсов неорганического состава, которые могут быть использованы в той или иной мере при производстве огнеупоров и керамики в качестве главного компонента шихты или функциональных добавок. Эта классификация, безусловно, не может претендовать на полное включение в систематику всех известных и применяемых в настоящее время при производстве новых тугоплавких соединений других химических классов (частично отнесенных к 15-й группе): хромитов (LaCrO_3), сложных оксидов ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ – иттрий-алюминиевый гранат), фосфатов (AlPO_4 и др.), титанатов ($\text{CaTiO}_3, \text{SrTiO}_3$ и др.), а также ряда металлов с высокой температурой плавления (W, Mo, Cr и др.), всего более 150 веществ. Каждая группа вторичного минерального сырья, в свою очередь, содержит, как правило, несколько техногенных материалов, каждый из которых обладает не только достаточной огнеупорностью, но и комплексом других ценных свойств. По современной полифункциональной концепции, любое первичное (природное и синтетическое) или вторичное (техногенное) сырье имеет совокупность физико-химических свойств, позволяющих его использование в качестве сырьевого материала в двух и более отраслях промышленности. Например, корунд и карбид кремния не

только изнаноустойчивые огнеупорные материалы, но и качественные абразивы и керамика, а карбид кремния еще и отличный высокотемпературный электронагреватель. Следовательно, каждый минерал (неорганическое соединение) и тем более полифазные материалы, в том числе техногенные, являются многофункциональным сырьем.

ТЕХНОГЕННОЕ СЫРЬЕ УРАЛА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ОГНЕУПОРОВ И КЕРАМИКИ

После распада СССР в огнеупорной и керамической промышленности России резко обострились проблемы обеспечения качественным магнезиальным, алумосиликатным, высокоглиноземистым, цирконовым сырьем, а также графитом и хромитом. Многолетний опыт деятельности Восточного института огнеупоров показал, что одним из путей выхода из сырьевого кризиса является использование техногенных минеральных ресурсов.

За последние 90 лет в Уральском регионе накоплено более 20 млрд т техногенных образований, среди которых более 70 % могут быть утилизированы в качестве вторичного минерального сырья. Главными поставщиками техногенного сырья являются горнодобывающая и металлургическая промышленность, а также теплоэнергетика, использующая твердое топливо. Среди многочисленных разновидностей вторичного минерального сырья кроме огнеупорного лома отработанной футеровки тепловых агрегатов имеются разнообразные неорганические материалы и вещества, которые могут быть использованы в огнеупорной промышленности. В связи с жесткими требованиями по огнеупорности (не ниже 1580 °С) только около 1,0 % общего объема вторичных минеральных ресурсов может быть использовано в качестве сырья для производства огнеупоров. Для грубой и тонкой керамики пригодно около 5 % техногенных образований.

В настоящее время отечественная и зарубежная промышленность использует для этого более 150 различных первичных сырьевых материалов, в том числе более 100 веществ неорганического состава. Вещественный состав сырья представлен соединениями различных химических классов: оксидами, силикатами, карбидами, нитридами, элементами, фосфатами, гидроксидами, в меньшей степени боратами, сульфатами и др. В зависимости от происхождения (генезиса) неорганические разновидности сырья можно объединить в три большие группы: природное, синтезированное и техногенное.

Согласно ГОСТ 28874 огнеупоры классифицируются по химико-минеральному составу на 17 типов: кремнеземистые, алумосиликатные,

глиноземистые, глиноземоизвестковые, магнезиальные, магнезиальноизвестковые, известковые, магнезиальношпинелидные, магнезиально-силикатные, хромистые, цирконистые, оксидные, углеродистые, карбидкремниевые, бескислородные, сиалоны и специальные сложного состава. С учетом этой стандартной классификации и наличия доступных исходных материалов нами разработана вещественно-генетическая классификация главных (массовых) разновидностей минерального сырья, применяемого для изготовления огнеупоров (табл. 1). Среди многочисленных разновидностей природного и искусственного огнеупорного сырья условно выделены 12 химических классов, которые включают 36 групп природных минералов и искусственных соединений. Природное, синтезированное и техногенное минеральное (неорганическое) сырье представлено кремнеземистыми, алюмосиликатными, корундовыми, магнезиальными, магнезиально-шпинелидными, магнезиально-силикатными, магнезиально-известковыми,

углерод-, цирконий-, карбидкремнийсодержащими, глинозем-известковыми и оксидными (специальными) материалами.

Общая характеристика главных видов техногенного огнеупорного минерального сырья приведена в табл. 2. Наиболее *высокоогнеупорное* техногенное сырье представлено преимущественно некондиционным отвальным магнезитом, магнезитовыми отходами обогащения талька, пылеуносом обжиговых и плавильных печей (каустический магнезит), осыпью и корковой зоной блоков плавленного периклаза, а также магнезиальными продуктами химического производства (хлориды, сульфаты и карбонаты магния).

К числу *магнезиально-силикатных* отходов относятся: некондиционные хромовые руды Сарановского месторождения и нерудные продукты их обогащения, серпентиновые отходы обогащения талька и асбеста, циклонная пыль печей для обжига дунита, форстеритошпинельные ферросплавные шлаки и др. Суммарный годовой

Таблица 1. Классификация главных разновидностей огнеупорных сырьевых материалов

Огнеупоры, система (состав, мас. %)	Генетическая разновидность сырья		
	природное	синтезированное	техногенное
Кремнеземистые, SiO ₂	Кварцит, маршаллит, кварц, опал, диатомит, песок кварцевый	Кремнеземистое стекло SiO ₂ (лешательерит), стекловолно SiO ₂	Микрокремнезем, шламовый кварцит
Алюмосиликатные, Al ₂ O ₃ -SiO ₂ ; корундовые, Al ₂ O ₃ (Σ(Al ₂ O ₃ + SiO ₂) > 70)	Глина огнеупорная, каолин, топаз, кианит, андалузит, силлиманит, боксит маложелезистый, песок кварцевый	Корунд табулярный, корунд плавленный. Стекловолокно алюмосиликатное	Шламовый корунд, пиррофиллит, пылеунос глиноземов, отходы катализаторов оргсинтеза, вторичные огнеупоры, алюмотермические шлаки, зола алюмосиликатная
Магнезиальные, MgO (MgO ≥ 85)	Магнезит, брусит, гидромагнезит, хунтит, бишофит	Периклаз: спеченный, плавленный, магнезия	Пылеунос от обжиговых печей (каустический магнезит), некондиционные брусит и магнезит
Магнезиальношпинелидные, MgO-Cr ₂ O ₃ , MgO-Al ₂ O ₃ , MgO-FeO-Al ₂ O ₃	Магнезит, хромит, хромшпинелиды: магнохромит, алюмохромит, феррихромпикотит, хромит	Периклазохромит: спеченный, плавленный, шпинель: спеченная, плавляная, герцинит, хромглиноземошпинелид плавленный	Алюмохромовые катализаторы нефтехимии, шлаки углеродистого феррохрома (силикатно-шпинельные)
Магнезиальносиликатные, MgO-SiO ₂ (Σ(MgO+SiO ₂) ≥ 60)	Дунит, оливинит, серпентинит, тальк, талькомагнезит	Доломит: спеченный, плавленный, дунит: спеченный, плавленный, форстерит: спеченный, плавленный	Шлаки феррохрома, отходы флотации талька и обогащения хромруды
Магнезиальноизвестковые, MgO-CaO (MgO ≥ CaO)	Доломит, магнезит доломитизированный, известняк, мел и др.	Доломит: спеченный, плавленный	Пылеунос от обжиговых печей, карбидный ил Ca(OH) ₂
Углеродсодержащие, C + RO + RO ₂ + RO ₂ + R ₂ O ₃ (C = 4÷40)	Графит, шунгит, антрацит, кварц	Искусственные графиты, технический углерод, смеси с MgO, Al ₂ O ₃ , шпинелью, ZrO ₂ , SiO ₂ и др.	Графитовая спель, электроды печей, вторичные огнеупоры, отходы графитации электродов
Цирконийсодержащие, ZrO ₂ -SiO ₂	Бадделеит, циркон	Бадделеит: спеченный, плавный, бакор	Вторичные огнеупоры
Карбидкремнийсодержащие, SiC	Кварц, шунгит, графит, уголь	Карбид кремния: зеленый, черный, графит силицированный	Отходы графитации электродов (SiC + SiO ₂)
Глиноземоизвестковые, Al ₂ O ₃ -CaO (CaO = 8÷30)	Известняк, мел, боксит	Бонит, ВГЦ, ГЦ	Алюмотермические шлаки
Оксидные специальные RO, R ₂ O ₃ , RO ₂	Берилл, касситерит	BeO, Cr ₂ O ₃ , Y ₂ O ₃ , SnO ₂	Вторичные огнеупоры, вторичная керамика

Таблица 2. Главные техногенные ресурсы огнеупорного и керамического сырья

Виды и источники вторичного сырья	Вещественный состав (основа)	Минеральный (фазовый) состав	Запасы (порядок), т	Возможное использование
<i>Магнезиальные</i>				
Отвальные бруситы	Брусит, магнезит	MgO(OH) ₂ , MgCO ₃ , CaMg(CO ₃) ₂	n·10 ³	Периклазовые огнеупоры
Некондиционный магнезит	Магнезит, доломит	MgCO ₃ , CaMg(CO ₃) ₂	n·10 ⁵	–
Доломитовые отвалы	Доломит, кальцит, глина	CaMg(CO ₃) ₂ , CaCO ₃	n·10 ⁷	–
Талькомагнезитовые отходы	Магнезит, гематит, хлорит	MgCO ₃ , Fe ₂ O ₃	n·10 ⁴	Заправочные порошки
Магнезиальный пылеунос	Периклаз, магнезит	MgO, MgCO ₃		Магнезиальные огнеупоры и цементы
Хлоридные и карбонатные магнезиальные отходы	Бишофит, карналлит, гидромагнезит	MgCl·6H ₂ O, KCl·MgCl ₂ ·6H ₂ O	n·10 ⁴	Периклазовые огнеупоры и бетоны
Магнезиальные вторичные огнеупоры	Периклаз, примеси	MgO, CaMgSiO ₄ , Ca ₂ SiO ₄ , MgFe ₂ O ₄	–	Основные огнеупоры
<i>Алюмосиликатные и глиноземсодержащие</i>				
Отходы глиноземистых катализаторов оргсинтеза	Глинозем, оксид хрома, кремнезем	γ-Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , Cr ₂ O ₃	n·10 ⁵	ВГ-огнеупоры* ¹
Алюмотермические шлаки	Алюминаты кальция, шпинель, корунд	CaO·Al ₂ O ₃ , CaO·2Al ₂ O ₃ , CaO·6Al ₂ O ₃ , MgAl ₂ O ₄	n·10 ³	ВГ-цемент
Шламовые отходы электрокорунда	Электрокорунд, железо	α-Al ₂ O ₃ , α-(Al,Cr) ₂ O ₃	n·10 ³	ВГ-огнеупоры
Алюмосиликатные золы теплоэнергетики	Алюмосиликатное стекло	Al ₂ O ₃ ·3SiO ₂ , Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄	n·10 ⁷	Шамотный легковес
Пирофиллитсодержащие породы	Пирофиллит, кварц	Al ₂ O ₃ ·4SiO ₂ ·H ₂ O, SiO ₂ , FeS ₂	n·10 ³	Шамот
Алюмосиликатные вторичные огнеупоры	Муллит, стекло	–	–	–
Пыль от ШОУ* ² и ВПГ* ³	Каолинит, метакаолинит, глинозем	Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ ·2H ₂ O, Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ , Al ₂ O ₃	n·10 ⁵	–
<i>Магнезиально-силикатные</i>				
Отходы обогащения хромруды	Серпентин, брусит	3MgO·2SiO ₂ ·2H ₂ O, Mg(OH) ₂	n·10 ⁷	Форстеритовые огнеупоры, стеатитовая керамика
Отходы обогащения асбеста	–	3MgO·2SiO ₂ ·2H ₂ O, Mg(OH) ₂ (Mg,Fe)(Cr,Fe,Al) ₂ O ₄	n·10 ⁹	Стеатитовая керамика
Некондиционная хромруда	Хромит, серпентин	3MgO·2SiO ₂ ·2H ₂ O	n·10 ⁶	ХФ-огнеупоры* ⁴
Отходы обогащения талька	Тальк, магнезит, хлорит	3MgO·4SiO ₂ ·2H ₂ O·MgCO ₃	n·10 ⁴	Форстеритовые огнеупоры
Оливиновые концентраты от обогащения	Оливинит, кальцит	(Mg,Fe) ₂ [SiO ₄], CaCO ₃	n·10 ⁴	–
Шлаки углеродистого феррохрома	Форстерит, шпинель	Mg ₂ [SiO ₄], Mg(Al,Cr) ₂ O ₄	n·10 ⁵	ФШ-огнеупоры* ⁵
<i>Цирконийсодержащие</i>				
Бакоровые изделия от футеровки стекловаренных печей	Бадделейт, корунд, стекло	ZrO ₂ (мон), Al ₂ O ₃	n·10 ⁵	Бакор, шпинель
Лом изделий из МНЛЗ	Бадделейт, корунд	ZrO ₂ (мон), ZrO ₂ (куб)		ВГ-огнеупоры, спецкерамика
Лом изделий КМЦ* ⁶	муллит			
<i>Кремнеземистые</i>				
Пыль кремнистых сплавов	Аморфный кремнезем	SiO ₂	n·10 ⁵	Кремнеземистые массы
Кварцевые отходы обогащения руд каолина, глины и др.	Кварц, глина	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ ·2H ₂ O	n·10 ⁴	Монолитная футеровка
Пирофиллитовые отходы	Кварц, пирофиллит, пирит	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ ·4SiO ₂ ·H ₂ O, FeS ₂	n·10 ⁶	–
Кварцево-слюдястые отходы	Кварц, мусковит	SiO ₂ , K ₂ (OH) ₂ (AlSi ₃ O ₁₀)	n·10 ⁶	–
Отходы формовочных земель (песков)	Кварц, кристобалит, стекло, железо	SiO ₂ , Fe, Fe ₃ O ₄	n·10 ⁴	–
<i>Известьесодержащие</i>				
Пылеунос от известковых и доломитообжиговых печей	Известь, периклаз, доломит	CaO, MgO, CaMg(CO ₃) ₂	n·10 ⁴	Известковопериклазовые огнеупоры
Доломитовые отвалы	Доломит, известняк	CaMg(CO ₃) ₂ , CaCO ₃	n·10 ⁷	–
Самораспадающиеся ферросплавные шлаки	Ортосиликаты кальция	γ-Ca ₂ (SiO ₄), Mg(Al,Cr) ₂ O ₄	n·10 ⁵	Известково-силикатные огнеупоры
Рафинировочные сталеплавильные шлаки	Алюминаты кальция	Al ₂ O ₃ ·CaO, 12CaO·7Al ₂ O ₃	n·10 ⁴	–
Электротермофосфорные шлаки	Волластонит, анортит	CaSiO ₃ , CaO·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	n·10 ⁴	Шлакообразующие смеси
Шламы бокситовые и нефелиновые	Силикаты кальция, кальцит, гематит, алюминаты	Ca ₂ SiO ₄ , CaCO ₃ , Fe ₂ O ₃ , NaAlO ₂	n·10 ⁶	–
Известковые и доломитовые шламы	Гашеная известь, брусит	Ca(OH) ₂ , MgO, Mg(OH) ₂	n·10 ⁵	Известковопериклазовые огнеупоры
<i>Углеродсодержащие</i>				
Лом оксидуглеродистых огнеупоров	Графит, периклаз, корунд, шпинель	C, Mg, Al ₂ O ₃ , MgAl ₂ O ₄	n·10 ³	Оксидуглеродистые огнеупоры
Графитовая спель	Графит, железо, шлак	C, α-Fe	n·10 ⁵	Углеродсодержащие огнеупоры
Отходы графитации электродов	Графит, карбид кремния	C, SiC, SiO ₂	n·10 ⁴	Карбидкремниевые огнеупоры
Шламовый карбид кремния	Карбид кремния, железо	SiC, α-Fe	n·10 ³	–
Карбидкремниевые капсулы	Карбид кремния, стекло	SiC, SiO ₂	n·10 ²	Углеродсодержащие огнеупоры
Электродные огарки электролизеров	Графит, углерод	C _{кр} , C _{аморф}	n·10 ²	–

*¹ Высокоглиноземистые.

*² Шамотообжиговые печи.

*³ Вращающиеся печи для обжига глинозема.

*⁴ Хромфорстеритовые.

*⁵ Форстеритошпинельные.

*⁶ Корундомуллитоциркониевые.

объем прироста таких отходов 20 млн т, запасы в отвалах более 4,5 млрд т, в том числе от добычи и обогащения асбеста около 4,0 млрд т.

Алюмосиликатное техногенное сырье представлено большой группой каолин- и глиноземсодержащих материалов: высокоглиноземистые отходы катализаторов химической промышленности, вскрышные породы и отходы углеобогащения (каолин + уголь), пылеунос ТЭС и вращающихся печей для обжига глинозема и шамота, шламовые отходы электрокорунда абразивного производства, высокоглиноземистые ферросплавные алюмотермические шлаки, травильные алюминийсодержащие растворы предприятий цветной металлургии и синтеза органических соединений (фосфаты, алкоголяты алюминия и др.). Суммарный годовой прирост этих материалов в регионе составляет 500–600 млн т.

В группу техногенных высококремнеземистых материалов входят некондиционные и шламовые кварциты, микрокремнеземдисперсная пыль от производства кристаллического кремния и кремнийсодержащих ферросплавов (до 98 % SiO₂), а также весьма крупномасштабные кварцитовые (некондиция) и кварцевые отходы огнеупорной и горнодобывающей промышленности и другие материалы.

Наиболее распространенными и тугоплавкими кальций(известь)содержащими материалами являются доломитовые и известняковые отвалы, самораспадающиеся ферросплавные рафинировочные шлаки, бокситовые («красные») и нефелиновые шламы, известково-алюминатные

Библиографический список

1. **Перепелицын, В. А.** Техногенное сырье Урала для производства огнеупоров / В. А. Перепелицын, И. В. Юксеева, Л. В. Остряков // Огнеупоры и техническая керамика. — 2009. — № 6. — С. 50–54.
2. **Перепелицын, В. А.** Техногенное минеральное сырье Урала / В. А. Перепелицын, В. М. Рытвин, В. А. Коротеев [и др.]. — Екатеринбург : УрО РАН, 2013. — 332 с.
3. **Перепелицын, В. А.** Ферросплавные алюмотермические шлаки / В. А. Перепелицын, В. М. Рытвин, С. И. Гильварг [и др.]. — Екатеринбург : Уральский рабочий, 2014. — 368 с.

(алюмотермические) ферросплавные шлаки, пылеунос печей для обжига доломита и извести. Из группы *углеродсодержащих* отходов для огнеупорной промышленности представляют интерес графитовая спель доменного производства, графитовые и карбидкремниевые отходы металлургической, химической и керамической промышленности. Наиболее ценными являются отработанные оксидоуглеродистые футеровки.

Помимо традиционного использования неметаллических компонентов в качестве дешевого сырья для стройиндустрии технически и экономически намного эффективнее применение огнеупорных и тугоплавких техногенных материалов для производства огнеупоров, керамики, цементов и других, более наукоемких и дорогих видов продукции. Именно при переработке техногенных образований в огнеупорной и керамической промышленности можно быстро получить экономический эффект и возврат вложенных средств.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен вариант химико-минеральной классификации техногенного минерального сырья, включающей 15 групп вторичных минеральных ресурсов, пригодных после дополнительной переработки для производства огнеупоров и керамики. Рассмотрены вторичные минеральные ресурсы преимущественно Уральского региона. Ориентировочные суммарные запасы данных сырьевых материалов в Уральском регионе превышают 140 млн т.

Получено 17.05.19
© В. А. Перепелицын, А. В. Яговцев,
В. Н. Мерзляков, В. В. Кочетков,
А. А. Пономаренко, З. Г. Пономаренко,
А. Ю. Колобов, 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
METALLURGICAL SOCIETIES

30
1987–2017
www.fems.org

К. ф.-м. н. **А. К. Кайракбаев**¹ (✉), д. т. н. **В. З. Абдрахимов**²,
к. т. н. **Е. С. Абдрахимова**³

¹ ТОО «Технопарк Zerek» учреждения «Актюбинский университет имени С. Баишева», г. Актобе, Республика Казахстан

² ФГБОУ ВО «Самарский государственный экономический университет», г. Самара, Россия

³ ФГАОУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С. П. Королёва», г. Самара, Россия

УДК 628.4.038:666.76.001.8

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МАГНИЙ-ХРОМИТОВЫХ ШЛАМОВ ЗАПАДНОГО КАЗАХСТАНА В ПРОИЗВОДСТВЕ ОГНЕУПОРОВ НА ОСНОВЕ ФОСФАТНЫХ СВЯЗУЮЩИХ

Установлено, что наибольшая долговечность огнеупорных композитов может быть достигнута за счет применения химических связующих, которые позволяют использовать в композитах до 90 % отходов. Для получения огнеупорных композитов использованы магний-хромитовые шламы Западного Казахстана — отходы производства Донского ГОКа. В процессе обжига шламовые хвосты обогащаются огнеупорными оксидами, которые связываются в шпинели $MgO \cdot Cr_2O_3$, $MgO \cdot Al_2O_3$, $MgO \cdot Fe_2O_3$ огнеупорностью выше 2000 °С. Полученные из магний-хромитовых шламов огнеупорные композиты на основе фосфатных связующих имеют высокие физико-механические и химические показатели.

Ключевые слова: отходы производства, огнеупорные композиты, магний-хромитовые шламы, фосфатные связующие.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из создателей неблагоприятной экологической ситуации в Казахстане является черная металлургия. На долю предприятий черной металлургии приходится 15–20 % общих загрязнений атмосферы, что составляет более 10,3 млн т вредных веществ в год, а в районах расположения крупных металлургических комбинатов — до 50 % [1–4]. За счет вовлечения промышленных отходов во вторичный оборот в качестве вторичных материальных или энергетических ресурсов [5–7] можно кардинально изменить параметры сырьевой базы не только в России, но и в Казахстане. Использование техногенного сырья в производстве огнеупорных материалов (композитов) способствует также снижению экологической напряженности в регионах.

Как показали исследования [8, 9], наибольшая долговечность огнеупорных композитов может быть достигнута за счет применения химических связующих, которые позволяют

использовать в композитах до 90 % отходов. Обычно огнеупорные материалы на основе фосфатных связующих называют огнеупорными композитами. Фосфатные связующие, применяемые в огнеупорных композитах, дают возможность широко использовать многие неорганические отходы промышленности. При формировании прочного камня в огнеупорных композитах происходит силикатное связывание неорганических отходов в устойчивые высокотемпературные соединения. Пропитка огнеупорных заполнителей химическими связующими упрочняет их, а в некоторых случаях и повышает их огнеупорность. В настоящее время в России и за рубежом проведено множество исследований, направленных на совершенствование технологии получения огнеупорных композитов на основе фосфатных связующих, улучшение эксплуатационных свойств композитов, а также расширение сырьевой базы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Авторы настоящей статьи для получения огнеупорных композитов использовали магний-хромитовые шламовые хвосты обогащения, которые являются отходами производства Донского горно-обогатительного комбината — филиала АО «ТНК Казхром». Поскольку в твердой



А. К. Кайракбаев
E-mail: kairak@mail.ru

Таблица 1. Характеристика отходов производства

Хвосты обогащения	Содержание, мас. %							Огнеупорность, °С
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Cr ₂ O ₃	Δm _{прк}	
Шламовые	12,19	5,20	10,30	2,03	34,38	27,50	8,40	1600–1620
Обоженные шламовые	13,60	5,68	11,43	2,10	37,17	30,02	–	1720–1750

фазе шпинелиды из оксидов образуются с довольно большой скоростью при температурах выше 600 °С, шламовые хвосты обогащения предварительно обжигали при 1000 °С. Химический состав обожженных шламовых хвостов обогащения приведен в табл. 1. В процессе обжига шламовые хвосты обогащаются оксидами высокой огнеупорности: MgO (2800 °С), CaO (2614 °С), Cr₂O₃ (2299 °С), Al₂O₃ (2050 °С), SiO₂ (1730 °С), ZrO₂ (2700 °С); в результате образуются шпинели MgO·Cr₂O₃, MgO·Al₂O₃, MgO·Fe₂O₃ [10, 11]. Оксид железа не является огнеупорным (1565 °С), но при взаимодействии с оксидом хрома образует FeCr₂O₄, температура плавления которого составляет 2180 °С; примеси, содержащиеся в хромитовых рудах, снижают температуру плавления. Чистый хромит при нагреве до 1700 °С не претерпевает никаких изменений [10, 11]. Высокой коррозионной стойкостью к агрессивным средам выше 1000 °С обладают твердые растворы типа Mg(Al, Cr)₂O₄ [10, 11]. Поэтому применение обожженных шламовых хвостов обогащения значительно повышает огнеупорность композиций.

При изготовлении огнеупорных композитов следует использовать фосфатные вяжущие, обладающие высокими прочностью после твердения, термостойкостью, а также огнеупорностью (например, у алюмофосфатных она составляет 1750 °С, у хромофосфатных 2100 °С). В качестве связующего авторы настоящей статьи использовали ортофосфорную кислоту H₃PO₄ в чистом виде по ГОСТ 6552. Массовая доля ортофосфорной кислоты не менее 85 %, плотность не менее 1,69 г/см³.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС

Технологический процесс получения огнеупорных композитов, изделий и конструкций из них на основе фосфатной связки включает приготовление формовочной массы, формование изделий и термообработку. Следует отметить, что для затвердевания и набора марочной прочности огнеупорные композиты требуют особого режима термообработки [9, 10, 12]. Для композитов на ортофосфорной кислоте с компонентами, приведенными в табл. 2, необходимы нагрев (во избежание трещин) с подъемом температуры до 200 °С со скоростью 60 °С/ч и до 2500 °С со скоростью 150 °С/ч, выдержка в течение 4 ч, охлаждение вместе с печью. В табл. 3 приведены показатели огнеупорного бетона. Как видно, ог-

Таблица 2. Состав огнеупорного композита

Компонент	Содержание компонента, мас. %, в составе		
	1	2	3
Обоженные шламовые хвосты обогащения	85	87	90
Ортофосфорная кислота	15	13	10

Таблица 3. Физико-механические показатели огнеупорного бетона составов 1–3 (см. табл. 2) после твердения и нагрева до 1200 °С

Показатели	1	2	3
Термостойкость, тепло-смены	7	9	12
Предел прочности при сжатии, МПа	60,4	62,8	65,0
Кислотостойкость, %	97,2	97,8	98,0
Огнеупорность, °С	1690	1720	1750
Температура деформации под нагрузкой 0,2 МПа, °С	1570	1610	1640

неупорные композиты предложенных составов имеют высокие технологические показатели.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что наибольшая долговечность огнеупорных композитов может быть достигнута за счет применения химических связующих, которые позволяют использовать в композитах до 90 % отходов. Предлагаемые составы огнеупорных композитов на основе магний-хромитовых шламов и фосфатных связующих имеют высокие физико-механические и химические показатели.

Огнеупорные изделия на базе синтезированных фосфатных связок можно применять практически в любых элементах футеровки в виде торкрет-масс, штучных блоков, обмазок, связующих [12]. Рабочая температура таких огнеупоров в зависимости от состава исходных компонентов варьируется от 1600 до 1700 °С.

Работа выполнена в рамках реализации научно-технического проекта, одобренного к грантовому финансированию на 2018–2020 годы Национальным научным советом Республики Казахстан по направлению науки «Рациональное использование природных ресурсов, в том числе водных ресурсов, геология, переработка, новые материалы и технологии, безопасные изделия и конструкции», договор на грантовое финансирование № 177 от 15 марта 2018 г.

Библиографический список

1. **Абдрахимов, В. З.** Снижение экологического ущерба экосистемам за счет использования отходов горючих сланцев в производстве теплоизоляционных материалов / В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова // Экология промышленного производства. — 2016. — № 3. — С. 18–24.
2. **Имангазин, М. К.** Инновационные направления использования отходов черной металлургии в производстве керамического кирпича / М. К. Имангазин, Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов, А. К. Кайракбаев // Металлург. — 2017. — № 2. — С. 22–25.
3. **Абдрахимов, В. З.** Использование электростале-плавильного шлака в производстве керамического кирпича и жаростойких бетонов / В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова // Экология промышленного производства. — 2016. — № 2. — С. 2–7.
4. **Абдрахимов, В. З.** Перспективное направление для «зеленой» экономики использование шлака от производства ферросилиция и глинистой части «хвостов» гравитации в получении керамических материалов / В. З. Абдрахимов, А. К. Кайракбаев, Е. С. Абдрахимов // Экологические системы и приборы. — 2015. — № 12. — С. 30–34.
5. **Абдрахимов, В. З.** Снижение экологического ущерба экосистемам за счет использования отходов горючих сланцев в производстве легковесного кирпича и пористого заполнителя / В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова // Экологическая химия. — 2017. — Т. 26, № 4. — С. 190–197.
6. **Абдрахимова, Е. С.** Инновационные направления по использованию отходов углеобогащения и межсланцевой глины в производстве теплоизоляционных материалов / Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов // Энергосбережение и водоподготовка. — 2017. — № 2. — С. 54–58.
7. **Абдрахимов, В. З.** Снижение нанесения экологического ущерба биосфере в целом за счет использования отходов энергетики и цветной металлургии в производстве керамического кирпича / В. З. Абдрахимов, С. Н. Пичкуров, Е. С. Абдрахимова, И. Д. Абдрахимова // Экология промышленного производства. — 2017. — № 1. — С. 3–6.
8. **Абдрахимова, Е. С.** Использование отходов цветной металлургии в производстве жаростойких бетонов на основе фосфатных связующих / Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов // Экология и промышленность России. — 2016. — Т. 20, № 2. — С. 32–38.
9. **Абдрахимов, В. З.** Композиция для изготовления жаростойких бетонов на основе железосодержащего шлака ТЭЦ и ортофосфорной кислоты / В. З. Абдрахимов, А. К. Кайракбаев, Е. С. Абдрахимова // Экология и промышленность России. — 2015. — Т. 19, № 9. — С. 26–29.
10. **Будников, П. П.** Химическая технология керамики и огнеупоров / П. П. Будников, В. Л. Балкевич, А. С. Бережной [и др.]. — М. : Изд-во лит-ры по стр-ву, 1972. — 554 с.
11. **Куколев, Г. В.** Химия кремния и физическая химия силикатов / Г. В. Куколев. — М. : Высшая школа, 1966. — 463 с.
12. **Хлыстов, А. И.** Повышение эффективности жаростойких композитов за счет применения химических связующих / А. И. Хлыстов, С. В. Соколова, А. В. Власов // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. — 2012. — № 9. — С. 38–42. ■

Получено 22.05.18

© А. К. Кайракбаев, В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова, 2019 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Held under the patronage of His Royal Highness Prince Khalifa bin Salman Al Khalifa, The Prime Minister of the Kingdom of Bahrain



arabal
ARAB INTERNATIONAL
ALUMINIUM CONFERENCE



Hosted by
Alba
Aluminium
for the world

19–21 ноября 2019 г. Манама, Бахрейн

Shaping the **future** of Aluminium in the Arab Region

23-я Арабская международная конференция по алюминию




www.arabal.com

Д. т. н. С. Я. Давыдов¹ (✉), д. э. н. А. Н. Сёмин¹, д. т. н. Н. В. Гревцев¹,
Л. Н. Олейникова¹, к. т. н. Д. В. Доможиров²

¹ ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет»,
Екатеринбург, Россия

² ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический
университет», г. Магнитогорск, Россия

УДК 692.4:691.175

СКЛАДИРОВАНИЕ СЫРЬЯ СТРОЙИНДУСТРИИ

Предложено использование сотового поликарбоната для навесов полузакрытых складов предприятий в качестве водонепроницаемого экрана (геомембраны). Приведены технические требования по основным показателям геомембраны. Проведены работы по обеспечению механизации укладки водонепроницаемого полотна. Разработано приводное устройство.

Ключевые слова: сырьё стройиндустрии, геомембрана, приводное устройство, рулон полотна.

Процесс промышленного производства предполагает создание необходимых запасов сырьевых и вспомогательных материалов, сбор, сортировку и кратковременное хранение отходов производства в специально отведенных местах, расположенных вблизи мест их потребления. Отходы производства, содержащие сильнодействующие ядовитые вещества, должны собираться и храниться на предприятиях в изолированных местах, исключающих загрязнение почвы, воды, атмосферного воздуха. К изолированным местам относятся полузакрытые склады (навесы), предназначенные для хранения материалов и изделий, подверженных порче от непосредственного воздействия атмосферных осадков. Уголь и кокс хранятся на открытых специально оборудованных площадках, под навесами.

В архитектурно-строительную часть полузакрытых складов входят навесы, которые представляют собой кровлю, поддерживаемую стойками. Навесы могут иметь стенки с двух или трех сторон. Уровень пола в них может быть на отметке земли или поднят до высоты 1,1 м. Для удобства погрузочных работ опорные столбы ставят со стороны рельсового пути на расстоянии 2 м, а со стороны автодороги — 1,5 м от края платформы. Навесы и кровлю платформы из условий фронта погрузки строят односкатными или двускатными, одно- или многопролетными с модульным шагом колонн. В качестве навесов могут быть использованы укрывные устройства [1–5].



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

Из используемых строительных материалов на данный момент самым большим количеством преимуществ обладает сотовый поликарбонат (в том числе у него низкий коэффициент теплопроводности). Несмотря на хорошую теплопроводность, монолитный поликарбонат обладает прекрасными противопожарными качествами, гарантируемыми трудновоспламеняемостью материала. Ячейки в толще листа такого поликарбоната заполнены воздухом, который постоянно циркулирует и согревается. Такой эффект позволяет максимально снизить расходы на отопление помещения в целом, значительно сократить проникновение холодных потоков воздуха внутрь помещений. Поликарбонат имеет очень низкий порог воспламеняемости от открытого огня и практически не горит. При этом процесс происходит без выделения ядовитых газов и вредных летучих веществ. Имеет низкий коэффициент теплоотдачи (не более 4 Вт/м²). Теплоизоляционные параметры сотового поликарбоната обеспечивают снижение затрат, связанных с обогревом или охлаждением помещений, почти на 40 %.

Данный листовый материал не пропускает и не поглощает влагу, что делает его незаменимым при проведении кровельных работ. Поликарбонат сотовый в основном используется в строительстве для возведения кровель и ограждающих конструкций. Он обладает почти абсолютной прозрачностью, чрезвычайной стойкостью к ударам, высоким пределом прочности при разрыве (60 МПа) и изгибе, тепло- и огнестойкостью, термопластичностью. Ударная вязкость составляет 65 кДж/мм. Его свойства мало изменяются с ростом температуры, а критически низкие температуры, ведущие к хрупкости, находятся за пределами возможных отрицательных температур эксплуатации.

Прежде всего, для предотвращения поглощения природного и складированного материала

необходимо организовать основу, которая будет сдерживать песок или щебень от смешивания с природной почвой. Для этого используют геотекстиль — полимерный фильтрующий компонент, который может с легкостью отделить гранулы песка от молекул воды. При этом дренаж будет осуществляться беспрепятственно.

Геомембраны успешно применяются в оборудовании противofильтрационного экрана для различных объектов, требующих надежной гидроизоляции. Среди них хранилища огнеупорных сырьевых материалов в полузакрытых складах, шламохранилища, объекты хранения нефтепродуктов и другие. Экран из геопленки призван исключить фильтрацию жидкости и опасных химических компонентов в почву или грунтовые воды. Этот материал уникален тем, что, обеспечивая надежную защиту фундамента от влаги и сырости, он одновременно способствует его качественной вентиляции. Для получения геомембран высокого качества применяют не чистый полиэтилен, а в комбинации с различными добавками. Самыми важными из них являются сажа, антиокислители, стабилизаторы высоких температур. В процессе производства обязательным условием является введение в состав смеси не менее 95 % гранул первичного полиэтилена и лишь 5 % — вторично переработанного материала.

Наиболее важным качеством геомембран является способность удерживать воду и различные токсичные растворы, имеющие как щелочную, так и кислотную реакции. Кроме того, геомембраны должны иметь высокий предел прочности при разрыве, стойкость к деформации и прокалыванию, что дает возможность применять их вместо традиционных материалов, применявшихся для создания гидроупорного слоя. При этом применение геомембран вместо глины часто не только бывает дешевле, но и позволяет получить значительно более высокие качественные показатели в течение длительного периода времени.

Для геомембран устанавливаются технические требования по следующим основным показателям [6]:

- толщина противofильтрационного элемента геомембраны должна составлять не менее 1,0 мм во избежание любых механических повреждений, в том числе проколов при строительстве и эксплуатации;
- прочность противofильтрационного элемента и относительное удлинение при разрыве должны быть не менее 30,0 МПа и 600 % соответственно;
- морозостойкость противofильтрационного элемента — не менее -70 °С;
- плотность защитных прокладок из геотекстиля должна быть не менее 300 г/м².

Толщину геомембраны следует рассчитывать по формуле [6]:

$$\delta = 150qdK_d/(\sigma K_n),$$

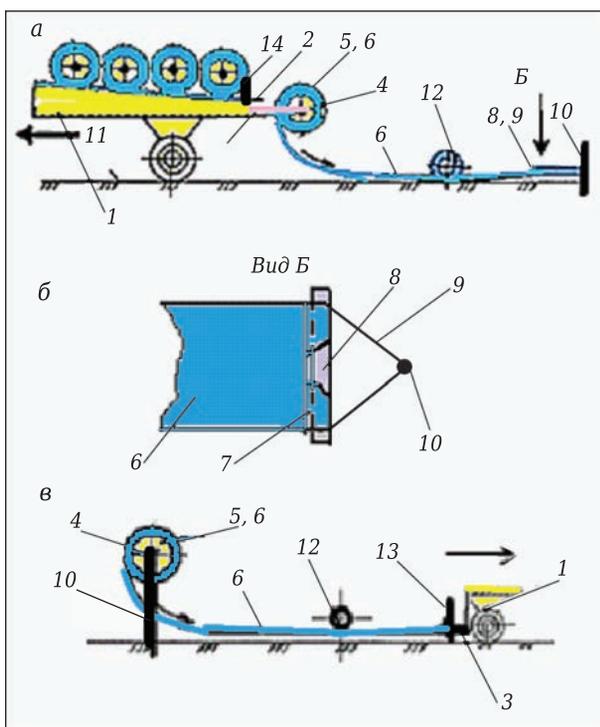
где δ — искомая толщина геомембраны, мм; q — большее из двух значений нагрузок: в период укладки или в период эксплуатации, МПа (0,25–0,71); d — наибольший диаметр частиц грунта, мм; K_d — динамический коэффициент (1,0–1,8 [6]); σ — предел прочности геомембраны при разрыве, МПа (см. табл. 4 [6]); K_n — коэффициент эффективности защитных прокладок (1–1,6).

Геомембраны могут быть армированными. Армирующий материал может быть из тканого геотекстиля, стекловолокна и других материалов. Изготавливают и перевозят геомембраны обычно в рулонах шириной от 1,5 до 10 м. Толщина геомембран колеблется в диапазоне от 1,0 до 3,5 мм. Монтаж противofильтрационного экрана выполняется при температуре не выше +45 °С летом и не ниже -5 °С зимой. Препятствием для качественной укладки являются сильный ветер и интенсивные атмосферные осадки.

Для создания грунтовых слоев (подстилающего и защитного) следует, как правило, применять песчаные грунты с частицами максимальной крупности до 5 мм. Использование легких суглинков и супесей должно быть обосновано. Применение дробленых и естественных грунтов с крупнозернистыми частицами неокатанной формы не допускается (СН 551–82 «Инструкция по проектированию и строительству противofильтрационных устройств из полиэтиленовой пленки для искусственных водоемов»).

Цель настоящей работы — создание водонепроницаемого экрана на полузакрытых складах (навесах) на предприятиях и обеспечение полной механизации работ укладки водонепроницаемого полотна.

Устройство с противofильтрационным полотном (см. рисунок) [7–9] содержит приводное устройство (тележка) 1 с поддоном 2. На подвески 3 тележки установлен на оси 4 барабан 5 с закрепленным на нем одним концом гибким полотном 6. Для облегчения замены барабана с рулоном полотна поддон выполнен с уклоном в сторону размотки этого полотна. Противоположный конец полотна выполнен в виде рукава 7, в который вставлена съемная поперечная тяга 8. Упругие элементы 9 закреплены посредством опоры 10 на грунтовое основание 11. Съемная опора 13 (см. рисунок, б, в) предназначена для закрепления на подвеске тележки упругих элементов. Стопорное устройство 14 предназначено для удержания барабанов с рулонами полотна от скатывания по наклонной плоскости поддона и освобождения в процессе их замены на подвеске. Для прижатия середины полотна к покрываемой поверхности грунтового основания и уменьшения подъема покрытия над поверхностью грунтового основания под воздействием ветровой нагрузки предусмотрено использование валиков 12, уложенных по-



Устройство с противофильтрационным полотном, упругие элементы которого закреплены на грунтовом основании (а) и на приводном устройстве (в), а также вид устройства по стрелке Б (б)

перек полотна. Валики составлены из телескопических труб. Поверхность труб должна быть без острых краев и покрыта гибким материалом.

Библиографический список

1. **Davydov, S. Ya.** Energy conservation technologies in the use of a power-driven covering apparatus in industry / S. Ya. Davydov, A. N. Semin, N. G. Valiev [et al.] // *Refract. Ind. Ceram.* — 2016. — Vol. 56, № 5. — P. 461–464.
2. **Давыдов, С. Я.** Энергосберегающие технологии при использовании приводных укрывных устройств в промышленности / С. Я. Давыдов, А. Н. Семин, Н. Г. Валиев [и др.] // *Новые огнеупоры.* — 2015. — № 10. — С. 18–21.
3. **Пат. 153240 Российская Федерация.** Укрывное устройство / Давыдов С. Я., Валиев Н. Г., Семин А. Н. — № 2015106164 ; заявл. 24.02.15 ; опубл. 10.07.15, Бюл. № 19.
4. **Заявка на изобретение № 2017138742.** Укрывное подвижное устройство / Семин А. Н. ; заявитель — ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет» ; заявл. 07.11.17 ; опубл. 07.05.19, Бюл. № 13.
5. **Давыдов, С. Я.** Применение полимерных пленок для ухода за твердеющим бетоном и при восстановлении земель глинистых месторождений стройиндустрии / С. Я. Давыдов, А. Н. Семин // *Новые огнеупоры.* — 2015. — № 3. — С. 11–13.
6. **Давыдов, С. Я.** Применение укрывных устройств в овощеводстве закрытого типа / С. Я. Давыдов, А. Н.

Укладка противофильтрационного полотна осуществляется механизированно двумя способами. При первом способе (см. рисунок, а) противоположный конец полотна закрепляется к упругим элементам с помощью съемной поперечной тяги. Упругие элементы крепятся посредством опоры на грунтовое основание. При удержании противоположного конца полотна посредством опоры в неподвижном состоянии тележка откатывается, разматывая рулон полотна. Середина полотна в процессе размотки рулона с барабана находится в прижатом состоянии валиками к укрываемой поверхности грунтового основания. В данном случае барабан с рулоном полотна находится на подвижной тележке. После размотки рулона полотна барабан снимается с подвесок, стопорное устройство опускается, а на его место скатывается следующий барабан с рулоном полотна по наклонной плоскости поддона. Процесс размотки повторяется.

При втором способе (см. рисунок, в) барабан с рулоном полотна устанавливается стационарно посредством опоры на грунтовое основание. Упругие элементы полотна закрепляются с помощью съемной опоры на подвеске тележки. Тележка откатывается, разматывая рулон полотна с барабана, закрепленного на опоре. В данном случае барабан с рулоном полотна находится на неподвижной опоре.

Представленное устройство позволяет обеспечить полную механизацию работ укладки водонепроницаемым полотном как при размотке рулона, так и при работе с противоположным краем полотна.

Семин // Агропродовольственная политика России. — 2016. — С. 41–44.

6. **Косиченко, Ю. М.** Рекомендации по применению геосинтетических материалов для противофильтрационных экранов каналов, водоемов и накопителей / Ю. М. Косиченко, О. А. Баев. — Новочеркасск, 2014. — 64 с. <http://www.rosniipm.ru/izdan/2015/baev.pdf>
7. **Пат. 488891 Российская Федерация.** Устройство для раскладки пленки при образовании противофильтрационных экранов / Кудея Г. М., Харин А. И., Григоренко П. П. ; заявл. 17.07.73 ; опубл. 25.10.75, Бюл. № 39.
8. **Пат. 2598669 Российская Федерация.** Способ создания противофильтрационного экрана / Щедрин В. Н., Косаченко Ю. М., Баев О. А., Кокарев Я. В., Гарбуз А. Ю., Баева А. М. — № 2014137906 ; заявл. 18.09.14 ; опубл. 27.09.16, Бюл. № 27.
9. **Заявка на изобретение № 2018122731.** Способ создания водонепроницаемого экрана / Давыдов С. Я., Валиев Н. Г., Гревцев Н. В. ; заявитель — ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет» ; заявл. 21.06.18. ■

Получено 15.06.18

© С. Я. Давыдов, А. Н. Семин, Н. В. Гревцев, Л. Н. Олейникова, Д. В. Доможиров, 2019 г.

Д. т. н. А. И. Нижегородов (✉), Т. Б. Брянских, А. В. Звездин

ФГБОУ ВО «Иркутский национальный исследовательский технический университет (ИРНИТУ)», г. Иркутск, Россия

УДК 66.041.3-65:691.034.9].001.57

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЕРЕНОСА ЛУЧИСТОЙ ЭНЕРГИИ НА ДВИЖУЩИЙСЯ ВЕРМИКУЛИТОВЫЙ МАССИВ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПЕЧИ С ВИБРАЦИОННЫМ ПОДОМ

Проведено моделирование переноса лучистой энергии на однослойный массив движущегося по вибрирующей подовой плите вермикулита, определены температуры и их распределение от центральных до крайних (пристеночных) рабочих камер модулей обжига. Приведена аналитическая модель поглощения вермикулитом тепловой энергии, которая является основой для дальнейшего исследования энергетических соотношений в системе печь–среда в процессе обжига вермикулита.

Ключевые слова: электрическая печь с вибрационным подом, вермикулит, модель однослойного вермикулитового потока, тепловая энергия, аналитическая модель поглощения вермикулитом тепловой энергии.

ВВЕДЕНИЕ

Дегидратация и структурообразование вермикулита и других минералов в процессе их термообработки происходят при интенсивном поглощении лучистой энергии от нагревателей и тепловых потоков, отраженных от поверхностей рабочих камер модулей обжига, а распределение температур и поглощенных энергий зависит от их оптико-геометрических характеристик. Поэтому моделирование теплопереноса начнем с поиска аналитической модели поглощательно-отражательной способности термообрабатываемого материала.

Вермикулит структурно нестабилен. Усваивая тепловую энергию, он трансформируется по размерам и форме, по структуре и физическим свойствам и поэтому моделирование теплопереноса будем проводить на его примере, как в наиболее общем случае. Механическая трансформация вермикулита приводит к значительному изменению его оптических свойств — поглощательной α , отражательной ρ , излучательной ϵ и пропускной τ способности как в видимом диапазоне длин волн, так и в инфракрасном. Анализ источников информации по вермикулиту показал, что данные по этим показателям отсутствуют. Оптические свойства вермикулита изучали многие авторы (например, [1, 2]), однако при анализе спектров поглощения определяли только химический состав минерала. Кроме того, при исследованиях процесса теплопереноса в рабочих

камерах модулей обжига электрических печей и моделировании оптических характеристик вермикулита зерна вермикулита рассматривались как абсолютно черные тела [3, 4].

В работе [5] предложены более точная аналитическая модель одиночного вермикулитового зерна, учитывающая отражательную способность: $\alpha + \rho + \tau = 0,69 + 0,31 + 0 = 1$, и аналитическая модель движущегося однослойного вермикулитового потока: $\alpha_m + \rho_m + \tau_m = 0,768 + 0,232 + 0 = 1$, которые будут использованы при моделировании переноса лучистой энергии на однослойный вермикулитовый массив (α_m , ρ_m и τ_m — оптико-геометрические характеристики монослоя).

Цель настоящей работы — моделирование переноса лучистой энергии на однослойный вермикулитовый массив, определение температур и их распределения от центральных до крайних (пристеночных) рабочих камер модулей печи, а также получение аналитической модели поглощения вермикулитом тепловой энергии.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТЕПЛОПЕРЕНОСА

Рассмотрим стационарную систему [6, 7] (рис. 1), образованную изотермическими поверхностями полосовых нагревателей 1 и 2, плотным (без зазоров) монослоем вермикулитовых зерен 3, расположенным на подвижном поде, крышкой модуля 4 и двумя виртуальными поверхностями 5 и 6, замыкающими пространство условной рабочей камеры, заполненное диатермической средой [7]. Сделаем ряд допущений:

– зерна одинаковы по размеру и соответствуют зазору между подовой плитой и нагревателями 1 и 2;



А. И. Нижегородов

E-mail: nastromo_irkutsk@mail.ru

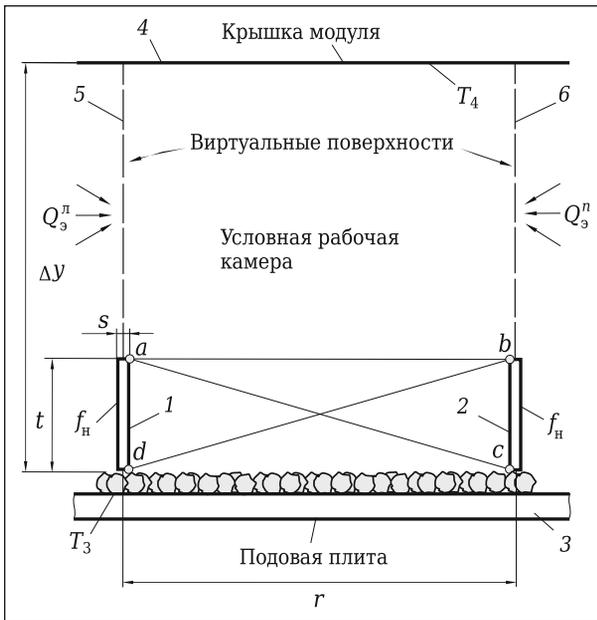


Рис. 1. Схема к моделированию теплопереноса в рабочей камере

– поверхности 1, 2, 3 и 4 — непрозрачные и диффузные (изотропное излучение), поэтому их излучательная способность ε равна поглощательной α ;

– виртуальные поверхности 5 и 6 прозрачные, их пропускательная способность $\tau = 1$;

– все поверхности плоские, «не видят» себя, не поглощают и не отражают свое излучение.

В соответствии с методом салдо-потоков [7] потоки падающего Q_{pi} и эффективного Q_{ei} излучений соответствующих поверхностей определяются суммами:

$$Q_{pi} = \sum_{k=1}^j Q_{\text{эк}} \varphi_{ki}, \quad Q_{ei} = \rho_i \sum_{k=1}^j Q_{\text{эк}} \varphi_{ki} + Q_{ci},$$

где $Q_{\text{эк}}$ — эффективный поток поверхности k , падающий на поверхность i ; φ_{ki} — средний угловой коэффициент, учитывающий долю эффективно излучения поверхностей, достигающего данной; ρ_i — отражательная способность i -й поверхности; Q_{ci} — поток собственного излучения.

Тепловые потоки, падающие на поверхности 1 и 2 нагревателей, вермикулита 3 и крышки модуля 4 (см. рис. 1), и эффективные потоки поверхностей 1, 2, 3 и 4 равны:

$$Q_{n1} = Q_{\text{э}2}\varphi_{21} + Q_{\text{э}3}\varphi_{31} + Q_{\text{э}4}\varphi_{41},$$

$$Q_{n2} = Q_{\text{э}1}\varphi_{12} + Q_{\text{э}3}\varphi_{32} + Q_{\text{э}4}\varphi_{42},$$

$$Q_{n3} = Q_{\text{э}1}\varphi_{13} + Q_{\text{э}2}\varphi_{23} + Q_{\text{э}4}\varphi_{43},$$

$$Q_{n4} = Q_{\text{э}1}\varphi_{14} + Q_{\text{э}2}\varphi_{24} + Q_{\text{э}3}\varphi_{34},$$

$$Q_{\text{э}1} = Q_{c1} + \rho_1 Q_{n1} = Q_{c1} + \rho_1 Q_{\text{э}2}\varphi_{21} + \rho_1 Q_{\text{э}3}\varphi_{31} + \rho_1 Q_{\text{э}4}\varphi_{41}, \quad (1)$$

$$Q_{\text{э}2} = Q_{c2} + \rho_2 Q_{n2} = Q_{c2} + \rho_2 Q_{\text{э}1}\varphi_{12} + \rho_2 Q_{\text{э}3}\varphi_{32} + \rho_2 Q_{\text{э}4}\varphi_{42}, \quad (2)$$

$$Q_{\text{э}3} = \rho_3 Q_{n3} = \rho_3 Q_{\text{э}1}\varphi_{13} + \rho_3 Q_{\text{э}2}\varphi_{23} + \rho_3 Q_{\text{э}4}\varphi_{43}, \quad (3)$$

$$Q_{\text{э}4} = \rho_4 Q_{n4} = \rho_4 Q_{\text{э}1}\varphi_{14} + \rho_4 Q_{\text{э}2}\varphi_{24} + \rho_4 Q_{\text{э}3}\varphi_{34}. \quad (4)$$

В формулах (3) и (4) $\rho_3 = \rho_m$ — отражательная способность вермикулита (0,232); ρ_4 — муллитокремнеземистого войлока (в дальнейшем МВ), термоизолирующего крышку (0,65 [6]).

Так как поверхности 2 и 6 и поверхности 1 и 5 «не видят» друг друга, то уравнения баланса тепловых потоков на виртуальных поверхностях будут иметь вид: $Q_{\text{э}5} = Q_{\text{э}2}\varphi_{25} + Q_{\text{э}3}\varphi_{35} + Q_{\text{э}4}\varphi_{45}$; $Q_{\text{э}6} = Q_{\text{э}1}\varphi_{16} + Q_{\text{э}3}\varphi_{36} + Q_{\text{э}4}\varphi_{46}$. Благодаря симметрии рабочей камеры потоки $Q_{\text{э}5}$ и $Q_{\text{э}6}$ равны. Для камеры в центре модуля также равны $Q_{\text{э}9}^n$ и $Q_{\text{э}9}^e$, поэтому равны и их суммы. Это равенство дает условие теплового равновесия между рассматриваемой камерой и соседними.

Коэффициенты φ_{ki} определим методом «натянутых нитей» [7], исходя из геометрии условной рабочей камеры (см. рис. 1). Например, φ_{12} и φ_{21} без учета толщины нагревателя s равны:

$$\varphi_{12} = \varphi_{21} = \frac{1}{2t} [(ac + bd) - (ad + bc)] = \frac{1}{t} (\sqrt{t^2 + r^2} - r).$$

Аналогично рассчитываются все другие угловые коэффициенты.

Так как поверхности 1 и 2 излучают тепловую мощность, можно пренебречь их отражательной способностью, и тогда решение уравнений (1) и (2) можно записать в виде

$$Q'_{\text{э}1} = Q'_{\text{э}2} = Q_{c1} = Q_{c2} = Q'_{\text{э}9} = \varepsilon_n \sigma T_n^4 f_n, \quad (5)$$

где ε_n — степень черноты нихрома; $T_1 = T_2 = T_n$ — температура нагревателей; $f_1 = f_2 = f_n$ — площади излучающих поверхностей; σ — постоянная Стефана – Больцмана, $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8}$ Вт/(м²·К⁴) [9].

С учетом $\varphi_{13} = \varphi_{23}$ получим формулы эффективных потоков с поверхностями 3 и 4:

$$Q_{\text{э}3} = \rho_3 Q'_{\text{э}1}\varphi_{13} + \rho_3 Q'_{\text{э}2}\varphi_{23} + \rho_3 Q_{\text{э}4}\varphi_{43} = 2\rho_3 Q'_{\text{э}1}\varphi_{13} + \rho_3 Q_{\text{э}4}\varphi_{43}, \quad (6)$$

$$Q_{\text{э}4} = \rho_4 Q'_{\text{э}1}\varphi_{14} + \rho_4 Q'_{\text{э}2}\varphi_{24} + \rho_4 Q_{\text{э}3}\varphi_{34} = 2\rho_4 Q'_{\text{э}1}\varphi_{14} + \rho_4 Q_{\text{э}3}\varphi_{34}. \quad (7)$$

После взаимной подстановки (7) и (6) с учетом равенства коэффициентов $\varphi_{43} = \varphi_{34}$ и формулы (5) получим эффективные потоки поверхностей 3 и 4, выраженные через температуру нагревателей T_n :

$$Q_{\text{э}3} = \frac{2\rho_3 \varepsilon_n \sigma T_n^4 f_n (\varphi_{13} + \varphi_{14}\varphi_{34}\rho_4)}{1 - \rho_3 \rho_4 \varphi_{34}^2}, \quad (8)$$

$$Q_{\text{э}4} = \frac{2\rho_4 \varepsilon_n \sigma T_n^4 f_n (\varphi_{14} + \varphi_{13}\varphi_{34}\rho_3)}{1 - \rho_3 \rho_4 \varphi_{34}^2}. \quad (9)$$

Эффективные потоки нагревателей уже с учетом отражательной способности равны:

$$Q_{\text{э}1} = \varepsilon_n \sigma T_n^4 f_n + \rho_n (Q_{\text{э}2}\varphi_{21} + Q_{\text{э}3}\varphi_{31} + Q_{\text{э}4}\varphi_{41}),$$

$$Q_{\text{э}2} = \varepsilon_n \sigma T_n^4 f_n + \rho_n (Q_{\text{э}1}\varphi_{12} + Q_{\text{э}3}\varphi_{32} + Q_{\text{э}4}\varphi_{42}).$$

Симметрия условной рабочей камеры обеспечивает условие $Q_{\text{э}1} = Q_{\text{э}2}$ и равенство

$$Q_{\text{э}1}^2 = \frac{\varepsilon_n \sigma T_n^4 f_n (1 + \rho_n \varphi_{12}) + \rho_n Q_{\text{э}3} (\rho_n \varphi_{12} \varphi_{32} + \varphi_{31}) + \rho_n Q_{\text{э}4} (\rho_n \varphi_{12} \varphi_{42} + \varphi_{41})}{1 - \rho_n^2 \varphi_{12}^2}. \quad (10)$$

С учетом равенств $\varphi_{31} = \varphi_{32}$ и $\varphi_{41} = \varphi_{42}$ при совместном решении выражений (8), (9) и (10) получим общую зависимость для эффективных потоков поверхностей нагревателей 1 и 2:

$$Q_3^{12} = \varepsilon_n \sigma T_n^4 f_n \left\{ (1 + \rho_n \varphi_{12}) + \frac{2\rho_n(\rho_n \varphi_{12} + 1)[\varphi_{31}(\varphi_{13} + \varphi_{14} \varphi_{34} \rho_3) + \varphi_{31}(\varphi_{14} + \varphi_{13} \varphi_{34} \rho_3)]}{(1 - \rho_n^2 \varphi_{12}^2)(1 - \rho_3 \rho_4 \varphi_{34}^2)} \right\}$$

Результирующие потоки излучения на соответствующих поверхностях равны

$$Q_p^{12} = Q_n^{12} - Q_9^{12}, \quad Q_{p3} = Q_{n3} - Q_{93}, \quad Q_{p4} = Q_{n4} - Q_{94}, \quad (11)$$

где Q_n^{12} , Q_{p3} и Q_{p4} — потоки излучения, падающего на поверхности 1, 2, 3, 4, определяемые при $\varphi_{34} = \varphi_{43}$ выражениями

$$Q_n^{12} = Q_9^{12} \varphi_{12} + Q_{93} \varphi_{31} + Q_{94} \varphi_{41}, \quad Q_{p3} = 2Q_9^{12} \varphi_{13} + Q_{94} \varphi_{34}, \\ Q_{p4} = 2Q_9^{12} \varphi_{14} + Q_{93} \varphi_{34}.$$

Аналогично при $\varphi_{34} = \varphi_{43}$ получим зависимость для расчета результирующих потоков:

$$Q_p^{12} = Q_9^{12}(\varphi_{12} - 1) + Q_{93} \varphi_{31} + Q_{94} \varphi_{41},$$

$$Q_{p3} = 2Q_9^{12} \varphi_{13} + Q_{94} \varphi_{34} - Q_{93},$$

$$Q_{p4} = 2Q_9^{12} \varphi_{14} + Q_{93} \varphi_{34} - Q_{94}.$$

Температура нагревателей T_n' , вермикулита T_n и крышки T_k (МВ) в пределах одной условной рабочей камеры определяется по формулам [7]:

$$T_n' = \sqrt[4]{\frac{1}{\sigma f_n} \cdot \left[Q_9^{12} - Q_p^{12} \left(\frac{1 - \varepsilon_n}{\varepsilon_n} \right) \right]},$$

$$T_n = \sqrt[4]{\frac{1}{\sigma f_n} \cdot \left[Q_{93} + Q_{p3} \left(\frac{1 - \alpha_n}{\alpha_n} \right) \right]},$$

$$T_k = \sqrt[4]{\frac{1}{\sigma f_k} \cdot \left[Q_{94} + Q_{p4} \left(\frac{1 - \alpha_k}{\alpha_k} \right) \right]},$$

где f_n и f_k — площади подовой плиты и крышки модуля (МВ); α_n и α_k — поглощательные способности вермикулита и крышки модуля (МВ) соответственно.

Для определения температур воспользуемся балансом удельной электрической мощности e_s и плотности теплового потока одиночного модуля:

$$IU / f_n = e_s = \sigma T_n^4, \quad (13)$$

где I и U — действующие значения тока и напряжения; f_n — площадь поверхности нагревателей модуля:

$$f_n = 2t2sl_n n_n, \quad (14)$$

где t и s — высота и толщина полосы нагревательного элемента; l_n — его длина; n_n — общее количество нагревателей.

С учетом выражений (13) и (14) формулы для эффективных потоков примут вид:

$$Q_{93} = \frac{2IU \rho_3 \varepsilon_n (\varphi_{13} + \varphi_{14} \varphi_{34} \rho_4)}{1 - \rho_3 \rho_4 \varphi_{34}^2},$$

$$Q_{94} = \frac{2IU \rho_4 \varepsilon_n (\varphi_{14} + \varphi_{13} \varphi_{34} \rho_3)}{1 - \rho_3 \rho_4 \varphi_{34}^2},$$

$$Q_9^{12} = \varepsilon_n IU \left\{ (1 + \rho_n \varphi_{12}) + \frac{2\rho_n(\rho_n \varphi_{12} + 1)[\varphi_{31}(\varphi_{13} + \varphi_{14} \varphi_{34} \rho_3) + \varphi_{31}(\varphi_{14} + \varphi_{13} \varphi_{34} \rho_3)]}{(1 - \rho_n^2 \varphi_{12}^2)(1 - \rho_3 \rho_4 \varphi_{34}^2)} \right\}$$

Для численного расчета температур примем параметры физической модели печи — одиночного модуля, рассмотренного в работе [3]: $B = 0,96$ м (ширина подовой плиты); $n_n = 13$; $t = 0,008$ м; $s = 0,001$ м; $l = 0,4$ м; $r = 0,03$ м; $\Delta y = 0,04$ м и угловые коэффициенты $\varphi_{12} = \varphi_{21} = 0,13$; $\varphi_{13} = \varphi_{23} = 0,43$; $\varphi_{14} = \varphi_{24} = 0,116$; $\varphi_{31} = \varphi_{32} = 0,116$; $\varphi_{41} = \varphi_{42} = 0,031$; $\varphi_{34} = \varphi_{43} = 0,333$.

При расчете эффективных и результирующих потоков были приняты значения $I = 100,2$ А и $U = 208$ В, соответствующие участку стабилизации плотности в экспериментах на физической модели [3]. Отражательная и поглощательная способности термоизоляционного покрытия крышки (МВ) равны 0,65 и 0,35, а однослойного вермикулитового потока 0,786 и 0,232. Площадь поверхности нагревателей $f_n = 0,228$ м², нагреваемого участка подовой плиты $f_p = 25 \cdot 0,031 \cdot 0,4 = 0,31$ м², крышки над нагреваемым участком $f_k = 0,8 \cdot 0,41 = 0,33$ м² (25 — количество рабочих камер при 13 нагревателях; 0,031 м — их ширина; 0,4 м — длина подовой плиты; 0,8 м — ширина крышки модуля над нагревателями; 0,41 м — ее длина) [3]. Значения результирующих и эффективных потоков и температур на соответствующих поверхностях приведены в таблице.

Расчет температуры поверхностей нагревателей при изменении высоты Δy в интервале 0,03–0,045 м и ширины условной рабочей камеры r в интервале 0,028–0,034 м показал, что их значения изменяются лишь во втором знаке после запятой. Температура крышки (МВ) и вермикулита при изменении Δy и r также изменяется незначительно ($\pm 2,6$ –3,9 %), тем не менее при проектировании промышленных печей эти размеры следует минимизировать.

В расчетах применяли средние значения угловых коэффициентов, поэтому получены средние по ширине условных рабочих камер температуры. Такое распределение должно иметь место при установившемся тепловом режиме, когда вермикулит, движущийся вдоль камер, за время его прохождения по подовой плите полностью поглощает теплоту, необходимую для дегидратации и вспучивания.

Значения эффективных и результирующих потоков и температур на поверхностях рабочей камеры

Поверхность рабочей камеры	Эффективный поток	Результативный поток	Температура поверхности
1 и 2 нагревателей	$Q_3^{12} = 21003$ Вт	$Q_p^{12} = -17653$ Вт	$T_n' = 1138,5$ К (865,5 °С)
3 вермикулитовая (под)	$Q_{93} = 4287,7$ Вт	$Q_{p3} = 15086,1$ Вт	$T_n = 831,3$ К (558,3 °С)
4 крышки	$Q_{94} = 3933,5$ Вт	$Q_{p4} = 2367,4$ Вт	$T_k = 747,0$ К (473,9 °С)

АНАЛИТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПОГЛОЩЕНИЯ ВЕРМИКУЛИТОМ ТЕПЛОВОЙ ЭНЕРГИИ

Моделирование теплопереноса в одиночной рабочей камере упростило расчет температур, так как не учитывалось излучение соседних камер. Для оценки их влияния рассмотрим все рабочие камеры от центра модуля к пристеночным зонам. На рис. 2 показана схема к расчету температур на крышке (МВ) над условными рабочими камерами.

Определим угловые коэффициенты потоков эффективного излучения нагревателей *C*, *B* и *A* соседних камер. Выражение для коэффициента φ_{A4} будет иметь вид

$$\varphi_{A4} = \frac{1}{2t} \left[\sqrt{(\Delta y - t)^2 + 4r^2} + \sqrt{r^2 + \Delta y^2} - \sqrt{(\Delta y - t)^2 + r^2} - \sqrt{4r^2 + \Delta y^2} \right] = 0,128.$$

При $t = 0,008$ м, $r = 0,031$ м и $\Delta y = 0,04$ м аналогично находим $\varphi_{B4} = 0,078$ и $\varphi_{C4} = 0,04$.

Если $\Delta y/r \approx 1,3$, а высота нагревателей $t = 0,008$ м, то тепловые потоки четвертой камеры лишь частично облучают поверхность 4, поэтому учтем влияние камер № 1, 2 и 3, расположенных слева и справа. Падающее на поверхность крышки нулевой камеры излучение с учетом нагревателей *A*, *B* и *C* и эффективный поток с поверхности 4 соответственно равны:

$$Q_{п4}^0 = Q_{31} \varphi_{14} + Q_{32} \varphi_{24} + Q_{33} \varphi_{34} + 2Q_{3n}^3 \varphi_{C4} + 2Q_{3n}^2 \varphi_{B4} + 2Q_{3n}^1 \varphi_{A4},$$

$$Q_{34} = \rho_4 Q_{31} \varphi_{14} + \rho_4 Q_{32} \varphi_{24} + \rho_4 Q_{33} \varphi_{34} + 2\rho_4 Q_{3n}^3 \varphi_{C4} + 2\rho_4 Q_{3n}^2 \varphi_{B4} + 2\rho_4 Q_{3n}^1 \varphi_{A4},$$

где Q_{3n}^3 , Q_{3n}^2 , Q_{3n}^1 — эффективные потоки поверхностей нагревателей камер № 3, 2, 1, падающие на поверхность (МВ). Обозначив *i*-ю камеру № 0, получим выражения эффективных потоков $Q_{э,к}$ поверхностей крышки в нулевой и соседних рабочих камерах:

$$Q_{э,к}^0 = IU\rho_4 \varepsilon_n \left[2 \frac{\varphi_{14} + \varphi_{34} \varphi_{13} \rho_3}{1 - \rho_3 \rho_4 \varphi_{34}^2} + (2\varphi_{Aк} + 2\varphi_{Bк} + 2\varphi_{Cк}) \right],$$

$$Q_{э,к}^1 = IU\rho_4 \varepsilon_n \left[2 \frac{\varphi_{14} + \varphi_{34} \varphi_{13} \rho_3}{1 - \rho_3 \rho_4 \varphi_{34}^2} + (2\varphi_{Aк} + 2\varphi_{Bк} + \varphi_{Cк}) \right],$$

$$Q_{э,к}^2 = IU\rho_4 \varepsilon_n \left[2 \frac{\varphi_{14} + \varphi_{34} \varphi_{13} \rho_3}{1 - \rho_3 \rho_4 \varphi_{34}^2} + (2\varphi_{Aк} + \varphi_{Bк} + \varphi_{Cк}) \right],$$

$$Q_{э,к}^3 = IU\rho_4 \varepsilon_n \left[2 \frac{\varphi_{14} + \varphi_{34} \varphi_{13} \rho_3}{1 - \rho_3 \rho_4 \varphi_{34}^2} + (\varphi_{Aк} + \varphi_{Bк} + \varphi_{Cк}) \right], \quad (16)$$

Аналогично с учетом (13) и (15) определяем выражения для потоков, падающих на поверхность крышки в нулевой и соседних рабочих камерах:

$$Q_{п,к}^0 = IU\varepsilon_n \left[2 \frac{\varphi_{14} + \varphi_{34} \varphi_{13}}{1 - \varphi_{34}^2} + (2\varphi_{Aк} + 2\varphi_{Bк} + 2\varphi_{Cк}) \right],$$

$$Q_{п,к}^1 = IU\varepsilon_n \left[2 \frac{\varphi_{14} + \varphi_{34} \varphi_{13}}{1 - \varphi_{34}^2} + (2\varphi_{Aк} + 2\varphi_{Bк} + \varphi_{Cк}) \right],$$

$$Q_{п,к}^2 = IU\varepsilon_n \left[2 \frac{\varphi_{14} + \varphi_{34} \varphi_{13}}{1 - \varphi_{34}^2} + (2\varphi_{Aк} + \varphi_{Bк} + \varphi_{Cк}) \right],$$

$$Q_{п,к}^3 = IU\varepsilon_n \left[2 \frac{\varphi_{14} + \varphi_{34} \varphi_{13}}{1 - \varphi_{34}^2} + (\varphi_{Aк} + \varphi_{Bк} + \varphi_{Cк}) \right]. \quad (17)$$

Для определения температуры поверхности крышки (МВ) в нулевой и крайних камерах выражение (12) с учетом (11) приведем к виду

$$T_{к}^i = \sqrt[4]{\frac{1}{\sigma f_{к}} \cdot \left[Q_{э,к}^i \left(1 - \frac{\rho_{к}}{\varepsilon_{к}} \right) + Q_{п,к}^i \left(\frac{\rho_{к}}{\varepsilon_{к}} \right) \right]}. \quad (18)$$

После подстановки значений эффективного и падающего потоков, найденных по формулам (16) и (17), в выражение (18) получаем температуру поверхности крышки для нулевой камеры $T_{к}^0 = 798,1$ К = = 525,1 °С. Прирост температуры на поверхности 4 в нулевой камере (см. таблицу) за счет излучения из соседних камер слева и справа составляет 6,8 %.

Опуская расчет мощности эффективных излучений с поверхностей вермикулита, определим потоки излучения, падающего на вермикулит в нулевой и соседних камерах:

$$Q_{п,в}^0 = IU\varepsilon_n \left\{ 2\varphi_{н,в} + \varphi_{к,в} \left[2 \frac{\varphi_{14} + \varphi_{34} \varphi_{13} \rho_4}{1 - \rho_3 \rho_4 \varphi_{34}^2} + (2\varphi_{Aк} + 2\varphi_{Bк} + 2\varphi_{Cк}) \right] \right\},$$

$$Q_{п,в}^1 = IU\varepsilon_n \left\{ 2\varphi_{н,в} + \varphi_{к,в} \left[\frac{\varphi_{14} + \varphi_{34} \varphi_{13} \rho_4}{1 - \rho_3 \rho_4 \varphi_{34}^2} + (2\varphi_{Aк} + 2\varphi_{Bк} + \varphi_{Cк}) \right] \right\},$$

$$Q_{п,в}^2 = IU\varepsilon_n \left\{ 2\varphi_{н,в} + \varphi_{к,в} \left[\frac{\varphi_{14} + \varphi_{34} \varphi_{13} \rho_4}{1 - \rho_3 \rho_4 \varphi_{34}^2} + (2\varphi_{Aк} + \varphi_{Bк} + \varphi_{Cк}) \right] \right\},$$

$$Q_{п,в}^3 = IU\varepsilon_n \left\{ 2\varphi_{н,в} + \varphi_{к,в} \left[\frac{\varphi_{14} + \varphi_{34} \varphi_{13} \rho_4}{1 - \rho_3 \rho_4 \varphi_{34}^2} + (\varphi_{Aк} + \varphi_{Bк} + \varphi_{Cк}) \right] \right\}, \quad (19)$$

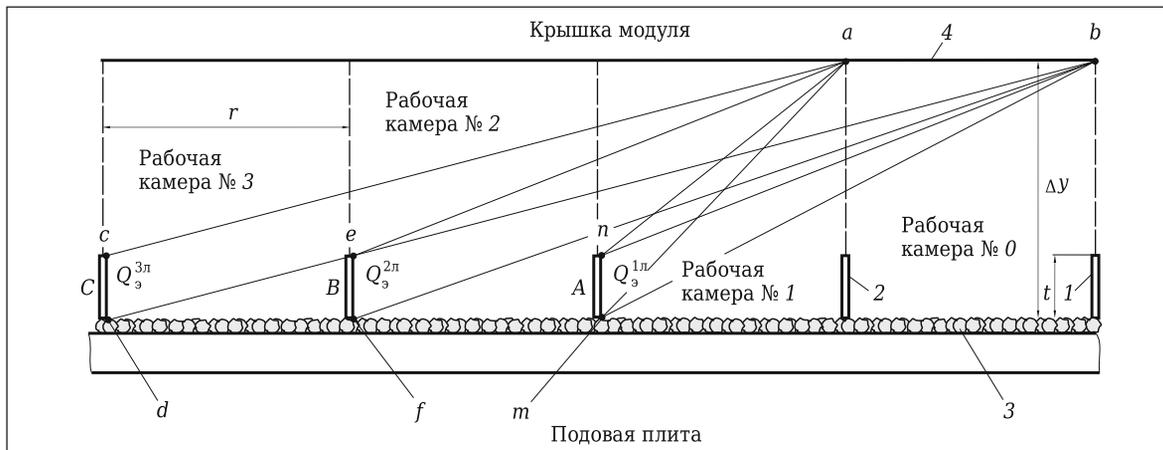


Рис. 2. Схема к расчету температур на крышке (МВ) над условными рабочими камерами

где $\varphi_{н.в}$ и $\varphi_{к.в}$ — угловые коэффициенты потоков от нагревателей на вермикулит ($\varphi_{н.в} = \varphi_{13} = 0,43$) и от крышки на вермикулит ($\varphi_{к.в} = \varphi_{43} = \varphi_{34} = 0,333$).

По формуле (18), подставляя значения ρ_v и α_v вместо ρ_k и ε_k , определяем температуру вермикулита в нулевой камере $T_v^0 = 844,6 \text{ K} = 571,6 \text{ }^\circ\text{C}$. Прирост температуры (см. таблицу) за счет излучения соседних камер слева и справа составляет 1,6 %. Очевидно, что влияние излучения соседних нагревателей в данном случае меньше, так как тепловая мощность прибавляется не непосредственно, как на МВ крышки, а в виде частично отраженного излучения, падающего с поверхности последней на монослой вермикулита.

Расчеты показывают, что заметное снижение температур начинается в крайних пристеночных камерах. В третьей от стенки модуля камере температуры крышки и вермикулита снижаются всего на 0,61 и 0,51 % соответственно, во второй на 1,7 и 1,8 %, в первой на 4,0 и 4,4 %. Такое снижение является неблагоприятным фактором, указывающим на образование относительно «холодных» зон. Но в экспериментах на физической модели пробы вспученного материала в центральной части модуля и его боковых частях не показали разницы в насыпной плотности конечного продукта. По-видимому, благодаря высокой теплопроводности подовой плиты, выполненной из жаростойкой стали, кондуктивный перенос тепла в зону пристеночных рабочих камер выравнивает температурные условия.

Используя выражение (19), с учетом влияния соседних камер определим величину тепловой мощности, поглощаемой однослойным вермикулитовым потоком за время его продвижения по подовой плите вибрационной платформы печи:

$$Q_{\text{пог}} = \alpha_v U \varepsilon_n \left\{ 2\varphi_{н.в} + \varphi_{к.в} \left[2 \frac{\varphi_{14} + \varphi_{34}\varphi_{13}\rho_4}{1 - \rho_v\rho_4\varphi_{34}^2} + (2\varphi_{Ак} + 2\varphi_{Вк} + 2\varphi_{Ск}) \right] \right\},$$

где $\alpha_v = \alpha_m = 0,768$ — поглощательная способность однослойного вермикулитового потока.

Полученное выражение является аналитической моделью поглощения вермикулитом тепловой энергии.

Библиографический список

1. **Rits, M.** Vibrational spectroscopy of acid treated vermiculites / M. Rits, J. Zdralkova, M. Valaskova // Vib. Spectrosc. — 2014. — Vol. 70. — P. 63–69.
2. **Raupach, M.** Polarized infrared study of anilinium-vermiculite intercalate. Spectra and models / M. Raupach, L. J. Janik // J. Colloid Interface Sci. — 2012. — Vol. 121, № 2. — P. 449–465.
3. **Нижегородов, А. И.** Энерготехнологические агрегаты для переработки вермикулитовых концентратов / А. И. Нижегородов, А. В. Звездин. — Иркутск : Изд-во ИРНТУ, 2015. — 250 с.
4. **Nizhegorodov, A. I.** Using and assessing energy efficiency of electrical ovens with unit-type re-releasing intended for thermal energization of sunggulite-vermiculite conglomerates / A. I. Nizhegorodov // Journal IOP : conference Series. — 2016. — Vol. 110. — Article № 012014.

СРАВНЕНИЕ РАСЧЕТНЫХ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

При проведении экспериментов в установившемся тепловом режиме при плотности вспученного вермикулита около 92 кг/м^3 была зафиксирована средняя по нескольким измерениям температура $512 \text{ }^\circ\text{C}$ (785 K). Сопоставление температур, полученных в эксперименте и расчетным путем с учетом влияния излучения из соседних камер $844,6 \text{ K}$, показывает расхождение в 7,5 %. Это является хорошим результатом и указывает на приемлемую точность аналитических моделей одиночного вермикулитового зерна, движущегося однослойного вермикулитового потока [5] и модели процесса переноса теплового излучения в условных рабочих камерах одиночного модуля.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При моделировании переноса лучистой энергии на движущийся вермикулитовый массив в электрической печи с вибрационным подом найдены значения средних угловых коэффициентов, определяющих доли падающих, эффективных и результирующих тепловых потоков на поверхности условной рабочей камеры модуля обжига, в том числе с учетом теплового излучения из соседних камер. Установлено распределение температур на поверхностях рабочей камеры и вермикулите от собственного излучения нагревателей и от отраженных потоков с учетом лучистой энергии соседних рабочих камер.

Показано, что изменение высоты ($0,03$ – $0,045 \text{ м}$) и ширины ($0,028$ – $0,034 \text{ м}$) условной рабочей камеры практически не влияет на температуру вермикулитового потока, а прирост температуры на его поверхности за счет излучения соседних камер слева и справа составляет не более 1,6 %.

Получена формула — аналитическая модель поглощения вермикулитом тепловой энергии, которая будет основой для исследования энергетических соотношений в системе печь—среда в процессах обжига вермикулита и термоактивации различных минералов.

5. **Звездин, А. В.** К расчету спусковых печей с механическим «нулевым» модулем с учетом модели поглощательно-отражательных свойств перерабатываемого материала / А. В. Звездин // Вестник Иркутского гос. техн. ун-та. — 2016. — № 12. — С. 34–37.
6. **Кутателадзе, С. С.** Теплопередача и гидродинамическое сопротивление : справ. пособие / С. С. Кутателадзе. — М. : Энергоатомиздат, 1990. — 367 с.
7. **Телегин, А. С.** Тепломассоперенос / А. С. Телегин, В. С. Швыдкий, Ю. Г. Ярошенко. — М. : Академкнига, 2002. — 455 с.
8. Справочник по элементарной физике / Н. И. Кошкин, М. Г. Ширкевич. — М. : Изд-во физико-матем. лит-ры, 1972. — 256 с. ■

Получено 20.11.18

© А. И. Нижегородов, Т. Б. Брянских,
А. В. Звездин, 2019 г.

УДК 549.613.4+661.862+546.271]:621.039.542.33

СПЕКАНИЕ СМЕСИ ПОРОШКОВ В СИСТЕМЕ $Al_2O_3-SiO_2-\beta-SiAlON-TiC-Dy_2O_3$ ПЛАЗМЕННО-ИСКРОВЫМ МЕТОДОМ ПРИ ВЫСОКОЙ НАГРУЗКЕ ПРЕССОВАНИЯ

Показано влияние добавки 2 и 5 мол. % Dy_2O_3 в ходе плазменно-искрового спекания при нагрузке прессования 60 МПа в интервале 1200–1600 °С на фазовый состав, микроструктуру, относительную плотность, открытую пористость, линейную усадку, физико-механические свойства и линейную корреляцию модуля упругости и ударной вязкости муллит–сиалон–TiC-образцов. Синтезированные порошки сиалона и TiC характеризуются соответственно интенсивной кристаллизацией. Увеличение содержания Dy_2O_3 от 2 до 5 мол. % в спекаемом составе с соотношением $\beta-SiAlON / TiC = 70 / 30$ мол. % способствует интенсивной муллитизации, активному приросту сиалона и менее интенсивному приросту TiC в интервале 1200–1600 °С, а также приводит к формированию менее плотно спекшейся кристаллической микроструктуры образца, содержащей частицы кристаллического TiO_2 круглой формы, поры и стеклообразную фазу на границах областей муллита–сиалона–твердого раствора TiC при 1500 °С. Образец с 5 мол. % Dy_2O_3 имеет меньшие значения относительной плотности, линейной усадки, физико-механических свойств в диапазоне 1200–1600 °С, меньшую стойкость к трещинообразованию с формированием микротрещин при 1500 °С и немного большую линейную корреляцию модуля упругости и ударной вязкости в интервале 1200–1600 °С.

Ключевые слова: муллит–сиалон–TiC, добавка Dy_2O_3 , плазменно-искровое спекание.

ВВЕДЕНИЕ

Плазменно-искровое спекание смесей оксидного и безоксидного порошков, например муллит–TiC, $Al_2O_3-SiO_2-TiC-ZrC$, $Al_2O_3-SiO_2-TiC-TiN$ при небольшой нагрузке прессования (20–30 МПа) и Al_2O_3-BN , муллит–BN при значительной нагрузке прессования (100 МПа), в диапазоне 1200–1700 °С базируется в основном на твердофазном спекании [1–5]. При этом процесс спекания определяется интенсивностью диффузии вещества между спекаемыми частицами в зависимости от их размеров и площади контакта и связан с образованием продуктов реакции на поверхности спекаемых частиц, что замедляет превращение исходных компонентов в конечные продукты и приводит к неравномерной микроструктуре образцов [2, 5].

В связи с этим смеси оксидного и безоксидного порошков спекают плазменно-искровым методом при значительной нагрузке прессования (75 МПа) в интервале 1200–1600 °С [6]. Та-

кие условия спекания способствуют активному переходу оксидного и безоксидного порошков (в зависимости от его содержания в спекаемой смеси) в вязкотекучее (пластическое) состояние [6]. Однако формирующиеся расплавы компонентов не образуют общую эвтектику и продуктов реакции (кристаллических фаз), а только взаимно насыщаются, причем степень взаимного насыщения расплавов и диффузия вещества через соответствующие расплавы компонентов значительно зависят от вязкости компонентов [6]. В результате формируется различно спекшаяся микроструктура, по-разному влияющая на трещиностойкость и физико-механические свойства материала [6]. В то же время значения свойств такого материала выше по сравнению с показателями свойств материалов, полученных в ходе твердофазного спекания смесей оксидного и безоксидного порошков при различной нагрузке прессования [2–4].

В силу вышеуказанных причин в плазменно-искровом спекании, аналогично традиционному спеканию смеси оксидных порошков [7], используют добавки оксидных порошков (Y_2O_3 , Yb_2O_3 , Gd_2O_3 , Dy_2O_3), формирующие с оксидным и безоксидным порошками легкоплавкие эвтектики и твердые растворы в виде стабильных в твердой



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

фазе или нестабильных в жидкой фазе соединений [8–12]. Использование данного вида спекания и оксидных добавок с малыми катионными радиусами металлов наиболее стимулирует диффузию (внедрение) соответствующих катионов металлов в структуру исходных компонентов с активным образованием твердого раствора в твердой фазе [8, 9], который формируется также через образование и распад соединений разной стехиометрии в твердой фазе [8, 9]. Более интенсивно легкоплавкая эвтектика и твердый раствор формируются через образование и распад соединений промежуточного состава в жидкой фазе [10–12]. Легкоплавкая эвтектика стимулирует диффузию вещества через эвтектический расплав, способствуя развитию кристаллических фаз (например, муллита, кубического ZrO_2 , ZrB_2), увеличивает площадь контакта спекаемых частиц, способствуя наиболее равномерному и полному спеканию смеси порошков. Образующийся через легкоплавкую эвтектику твердый раствор уплотняет и укрепляет структуру на границах областей оксидных и безоксидных кристаллических фаз в ходе плазменно-искрового спекания, в результате чего увеличиваются упругие свойства и твердость материалов [10–12].

Цель работы — изучение влияния добавки 2 и 5 мол. % Dy_2O_3 в ходе плазменно-искрового спекания при нагрузке прессования 60 МПа в интервале 1200–1600 °С на фазовый состав, микроструктуру, относительную плотность, открытую пористость, линейную усадку, физико-механические свойства и линейную корреляцию модуля упругости и ударной вязкости образцов муллит–сиалон–TiC.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика получения смеси Al_2O_3 и SiO_2 , порошков сиалона и TiC, приготовления смесей оксидного и безоксидных порошков с добавкой Dy_2O_3

Для приготовления смеси использовали порошки Al_2O_3 (Aldrich, Belgium, чистота 97,5 %) и SiO_2 (Merck, Germany, чистота 97,5 %) в массовой пропорции (см. таблицу), отвечающей стехиометрии муллита, равной 3:2, перемешивали в планетарной мельнице (RETSCH PM 400) в течение около 10 мин с получением однородной смеси.

Порошки сиалона и TiC синтезировали в плазмохимической установке в вакууме при 1600 °С в течение 1 ч с использованием соответственно порошков $\beta-Si_3N_4$ (Aldrich, Belgium,

чистота 98,0 %), AlN (Merck, Germany, чистота 97,5 %) и Al_2O_3 (Aldrich, Belgium, чистота 99,5 %), TiO_2 (Aldrich, Belgium, чистота 98,0 %) и углерода (Merck, Germany, чистота 97,5 %) по реакциям: $Si_3N_4 + AlN + Al_2O_3 \rightarrow Si_3Al_3O_3N_5$ ($x = 3$) и $TiO_2 + 2C \rightarrow TiC + CO_2$.

Порошки сиалона и TiC с добавкой 2 и 5 мол. % Dy_2O_3 (Aldrich, Belgium, чистота 99,5 %) перемешивали в планетарной мельнице (RETSCH PM 400) в течение 10 мин с получением однородных смесей (см. таблицу). Полученную смесь порошков Al_2O_3 и SiO_2 , содержащую Dy_2O_3 , перемешивали с приготовленными смесями порошков сиалона, TiC и Dy_2O_3 в планетарной мельнице (RETSCH PM 400) в течение 10 мин.

Смеси насыпали в графитовую пресс-форму диаметром 30 мм и спекали плазменно-искровым методом (SPS, Summimoto, model SPS 825. CE, Dr. Sinter, Japan) в вакууме (6 Па) при нагрузке прессования 60 МПа с выдержкой 2 мин в диапазоне 1200–1600 °С со скоростью нагрева 100 °С/мин.

Методика определения свойств полученных порошков и спеченных образцов

Фазовый состав синтезированных порошков и спеченных образцов, а также микроструктуру, открытую пористость $P_{отк}$, относительную плотность $\rho_{отн}$, модуль упругости E , твердость по Виккерсу HV , площадь поверхности отпечатка S каждого образца (см. таблицу) рассчитывали методом, описанным в статье [3]. Теоретическая плотность компонентов порошков, г/см³: муллит 3,17, $\beta-Si_3Al_3O_3N_5$ 3,09, TiC 4,93. Ударную вязкость K_{Ic} образцов определяли методом, описанным в статье [13].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовый состав порошков сиалона и TiC, синтезированных плазмохимическим способом, показаны на рентгенограммах (рис. 1).

Состав фаз синтезированных порошков представлен в основном интенсивными дифракционными максимумами $\beta-SiAlON$ и TiC с незначительным количеством непрореагировавшего AlN и оксикарида титана. Данная фаза является нестехиометрическим составом карбида титана и содержит определенное количество непрореагировавших порошков TiO_2 и C.

Фазовый состав образцов смесей исходных компонентов, спеченных плазменно-искровым методом в диапазоне 1200–1600 °С, показан на рис. 2.

Массовые пропорции и соотношение компонентов в исходных составах

Соостав*	Масса компонентов, г, на 100 г смеси		Соотношение	
	$\beta-Si_3Al_3O_3N_5 / TiC / Dy_2O_3$	$3Al_2O_3 / 2SiO_2 / Dy_2O_3$	$\beta-Si_3Al_3O_3N_5 / TiC / Dy_2O_3$	$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 / Dy_2O_3$
M70SiAl30TiC2Dy	91,67 / 8,33 / 3,17	71,8 / 28,2 / 4,27	28,92 / 2,62 / 1	23,42 / 1
M70SiAl30TiC5Dy	91,67 / 8,33 / 7,92	71,8 / 28,2 / 10,68	11,57 / 1,05 / 1	9,36 / 1

* Для обоих составов содержание, мол. %: $\beta-Si_3Al_3O_3N_5$ 70, TiC 30.

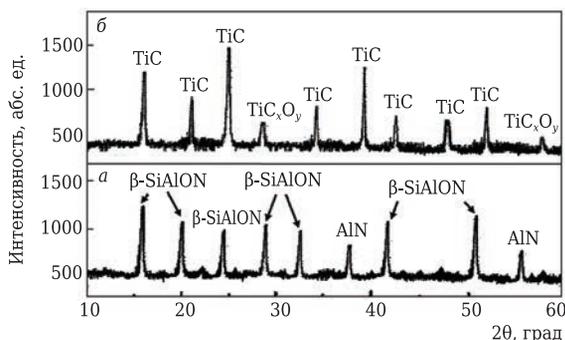


Рис. 1. Фазовый состав порошков сиалона (а) и TiC (б), синтезированных плазмохимическим способом при 1600 °С: TiC_xO_y — оксикарбид титана

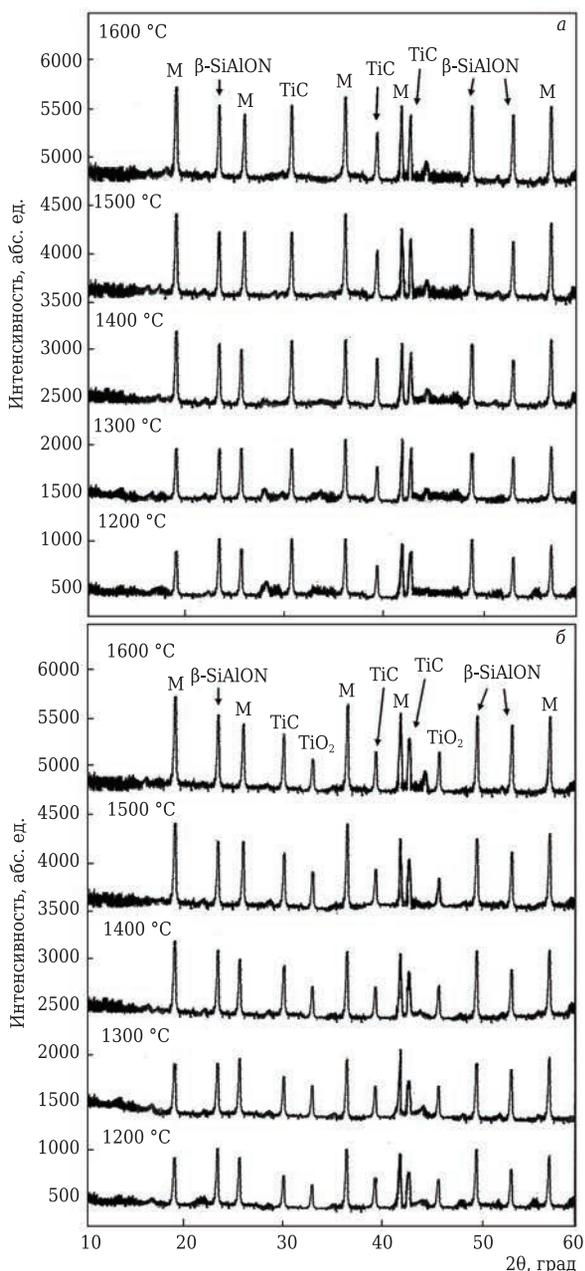


Рис. 2. Фазовый состав спеченных образцов составов M70SiAl30TiC2Dy (а) и M70SiAl30TiC5Dy (б) в диапазоне 1200–1600 °С: М — муллит (3Al₂O₃·2SiO₂)

В образцах с разным соотношением β-SiAlON и TiC с увеличением количества Dy₂O₃ от 2 до 5 мол. % наблюдаются интенсивная муллитизация и увеличение сиалона в интервале 1200–1600 °С. Активная муллитизация обусловлена формированием легкоплавкой эвтектики состава Dy₃(Al, Si)₅O₁₂, образующейся через взаимодействие Al₂O₃ и SiO₂ с добавкой Dy₂O₃ в системе Al₂O₃–SiO₂–Dy₂O₃ [12], что способствует интенсивному структурированию и формированию стехиометрического состава муллита. При этом инициация прироста муллита в образце с 5 мол. % Dy₂O₃ наблюдается при 1200 °С в отличие от аналогичного образца с 2 мол. % Dy₂O₃, где интенсивная муллитизация начинается при 1250 °С. Увеличение сиалона связано с образованием легкоплавкой эвтектики между значительным количеством Si₃N₄ в составе сиалона и добавкой Dy₂O₃, состоящей из оксинитрида состава Si₂N₂O, в системе Al₂O₃–SiO₂–Si₃N₄–Dy₂O₃ [12]. В образце с 5 мол. % Dy₂O₃ увеличение β-SiAlON наблюдается при 1200 °С, в образце с 2 мол. % Dy₂O₃ — при 1250 °С. Увеличение данных кристаллических фаз дополнительно стимулируется пластической деформацией при нагрузке прессования 60 МПа с ростом температуры.

Увеличение TiC в образце с 5 мол. % Dy₂O₃ наблюдается при 1250 °С, а в образце с 2 мол. % Dy₂O₃ — при 1300 °С (см. рис. 2, а). Это обусловлено образованием твердого раствора TiC через формирующуюся легкоплавкую эвтектику в системе Al₂O₃–SiO₂–TiO₂–Dy₂O₃, стимулирующую диффузию (внедрение) Dy³⁺ в структуру TiC с замещением Ti⁴⁺ на Dy³⁺ до 1400 °С, образование и распад промежуточных соединений Dy₂TiO₅ и Dy₂Ti₂O₇ при растворении TiC в Dy₂O₃ в диапазоне 1400–1600 °С [8].

Увеличение Dy₂O₃ до 5 мол. % вызывает побочный процесс, связанный с окислением TiC с образованием кристаллического TiO₂* при 1200 °С и наиболее интенсивным развитием данной фазы в диапазоне 1400–1600 °С (см. рис. 2, б), в образце с 2 мол. % Dy₂O₃ в интервале 1200–1600 °С фаза TiO₂ отсутствует (см. рис. 2, а). В интервале 1400–1600 °С интенсивность образования TiC снижается (см. рис. 2, б). Одновременно кристаллический TiO₂ образуется через структурирование в твердой фазе до 1400 °С и вязкое течение расплава TiO₂ в диапазоне 1400–1600 °С. Это коррелирует с интенсивностью дифракционных максимумов TiO₂ в каждом из температурных интервалов данного образца (см. рис. 2, б). При этом на рентгенограмме (см. рис. 2, б) заметно небольшое количество дифракционных максимумов TiO₂. В результате менее активно развивается твердый раствор TiC, его окисле-

* Кристаллический TiO₂ образуется как отдельная фаза независимо от формирования легкоплавкой эвтектики в системе Al₂O₃–SiO₂–TiO₂–Dy₂O₃ в интервале 1200–1600 °С.

ние не оказывает существенного влияния на структурирование и развитие TiC. Это объясняется активным формированием легкоплавкой эвтектики в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-Dy}_2\text{O}_3$ и снижением интенсивности окисления TiC при добавлении Dy_2O_3 в спекаемый состав с 5 мол. % Dy_2O_3 в интервале 1400–1600 °С.

Микроструктуры спеченных плазменно-искровым способом при 1500 °С образцов показаны на рис. 3.

Микроструктура образца с 2 мол. % Dy_2O_3 плотно спекшаяся, кристаллическая, состоящая из отдельных сильноспеченных участков в виде агломерированных областей с незначительным количеством мелких пор (см. рис. 3, а). В микроструктуре образца с 5 мол. % Dy_2O_3 заметны частицы кристаллического TiO_2 круглой формы, являющиеся продуктом окисления TiC при увеличении Dy_2O_3 , и большее количество пор (см. рис. 3, б). В первом случае данный результат обусловлен формированием легкоплавких эвтектик в системах $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-Dy}_2\text{O}_3$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Dy}_2\text{O}_3$ (см. рис. 2, а), стимулирующих активную диффузию вещества и заполнение пор с увеличением температуры. Во втором случае увеличение TiC с ростом температуры, вызванное большей концентрацией Dy_2O_3 , снижает интенсивность формирования легкоплавкой эвтектики между TiC и Dy_2O_3 и в меньшей степени — между муллитом, сиалоном и Dy_2O_3 (см. рис. 2, б). Это приводит к снижению спекания состава с ростом температуры (рис. 4) и формированию пор (см. рис. 3, б). На спекание также влияет механизм структурирования TiO_2 , обуславливающий рост кристаллического TiO_2 в микроструктуре образца (см. рис. 2, б и 3, б), в интервале 1400–1600 °С.

В диапазоне 1200–1600 °С наблюдаются увеличение $\rho_{\text{отн}}$, Δl и уменьшение $P_{\text{отк}}$ образцов. В образце состава M70SiAl30TiC2Dy уменьшается $P_{\text{отк}}$, максимальная степень спекания 92,3 % достигается при 1600 °С. Это обусловлено наиболее равномерным и полным заполнением пор диспрозийсодержащей жидкой фазой до 1350 °С в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-Dy}_2\text{O}_3$, образующейся при 1200 °С (см. рис. 2, а). Выше 1200 °С поры заполняются жидкой фазой в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Dy}_2\text{O}_3$, формирующейся при 1300 °С (см. рис. 2, а). В интервале 1500–1600 °С спекание замедляется, значение $P_{\text{отк}}$ образца — 8,3 % при 1600 °С. Это объясняется спеканием образовавшихся через легкоплавкие эвтектики отдельных различно агломерированных участков (см. рис. 3, а).

Рост $\rho_{\text{отн}}$, Δl и снижение $P_{\text{отк}}$ образца состава M70SiAl30TiC5Dy в интервале 1200–1600 °С неоднородный: интенсивно повышается до 1400 °С и плавно снижается в интервале 1400–1600 °С. Относительно интенсивное увеличение спекания данного состава до 1400 °С обусловлено заполнением пор диспрозийсодержащей жидкой фазой в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-Dy}_2\text{O}_3$ и

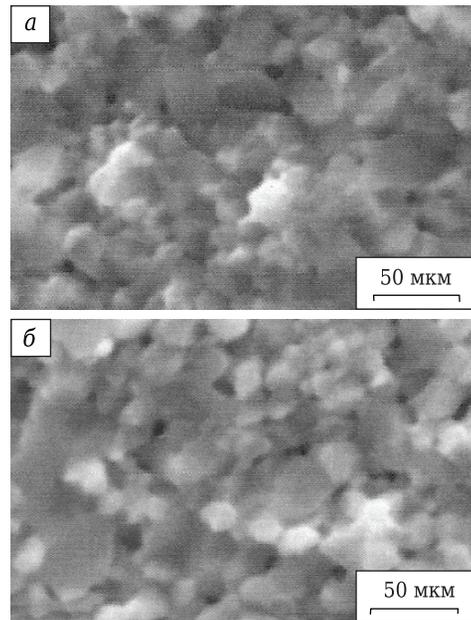


Рис. 3. Микроструктура спеченных при 1500 °С образцов составов M70SiAl30TiC2Dy (а), M70SiAl30TiC5Dy (б)

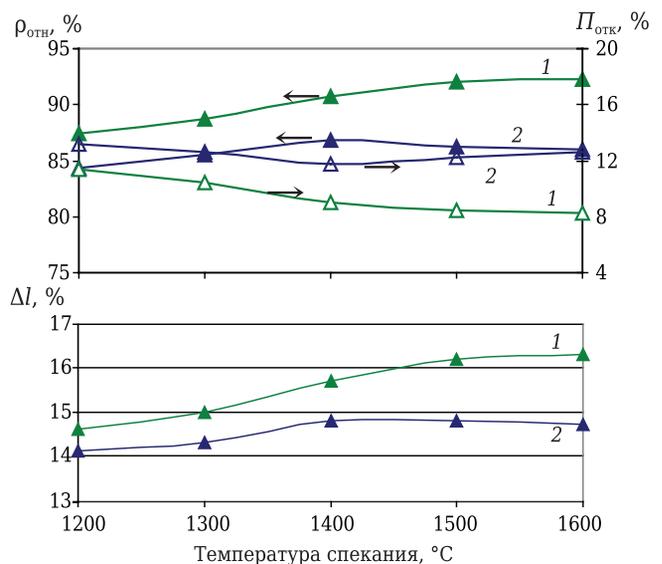


Рис. 4. Показатели $\rho_{\text{отн}}$, $P_{\text{отк}}$ и Δl образцов в диапазоне 1200–1600 °С с разным содержанием добавки Dy_2O_3 : 1 — M70SiAl30TiC2Dy ; 2 — M70SiAl30TiC5Dy

структурированием TiO_2 в твердой фазе (см. рис. 2, б). Плавное снижение спекания в интервале 1400–1600 °С объясняется менее активным заполнением пор жидкой фазой в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Dy}_2\text{O}_3$ и вязким течением расплава TiO_2 с рекристаллизацией кристаллического TiO_2 (см. рис. 2, б).

Активный рост E , K_{Ic} и HV образца состава M70SiAl30TiC2Dy с ростом температуры объясняется интенсивным увеличением содержания твердого раствора TiC до 1500 °С (см. рис. 2, а), уплотняющего и укрепляющего структуру, плотной компоновкой зерен муллита-сиалона-

твердого раствора TiC (см. рис. 5, а) с незначительной границей областей кристаллических фаз, отсутствием пограничного слоя диспрозийсодержащей стеклообразной фазы (см. рис. 5, а₁) и формированием равномерной плотно спекшейся микроструктуры с малым количеством отдельных мелких пор (см. рис. 3, а). В интервале 1500–1600 °С увеличение значений данных свойств незначительно (см. рис. 6). Это связано с практически полным структурированием твердого раствора TiC (см. рис. 2, а). В ре-

зультате в образце повышается сопротивление действию внешней приложенной нагрузки и трещиностойкость с отсутствием микротрещин вокруг отпечатка вдавливания (см. рис. 7, а).

Аналогичное развитие физико-механических свойств с меньшими значениями наблюдается в образце состава M70SiAl30TiC5Dy в диапазоне 1200–1400 °С. Это связано со схожим механизмом образования твердого раствора TiC до 1400 °С (см. рис. 2, б), уплотняющего и укрепляющего структуру на границах областей муллита–сиа-

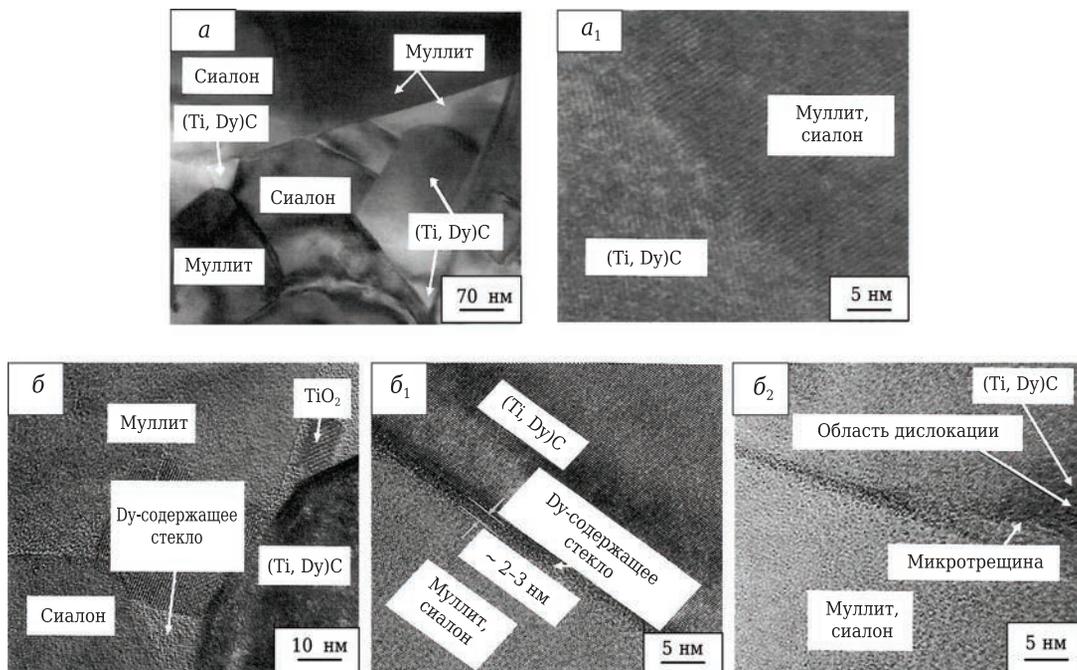


Рис. 5. Микроструктуры границ областей муллита, сиалона и твердого раствора TiC–(Ti, Dy)C спеченных образцов составов M70SiAl30TiC2Dy (а, а₁) и M70SiAl30TiC5Dy (б–б₂)

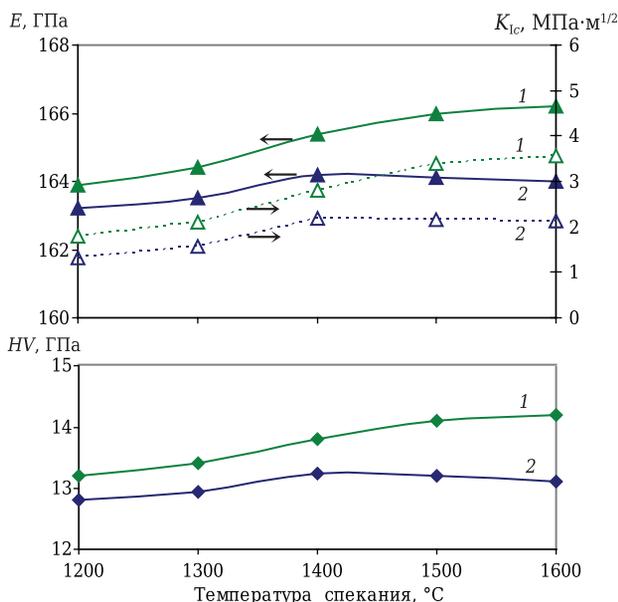


Рис. 6. Показатели E , K_{1c} и HV образцов в диапазоне 1200–1600 °С с разным содержанием добавки Dy₂O₃: 1 — M70SiAl30TiC2Dy; 2 — M70SiAl30TiC5Dy

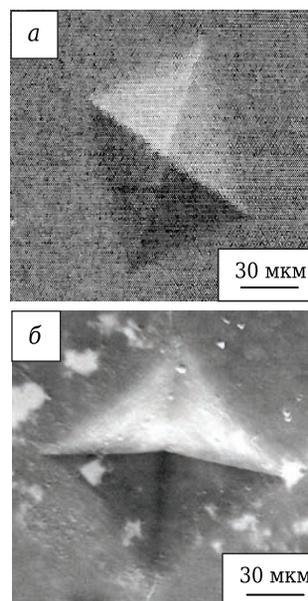


Рис. 7. Отпечатки вдавливания при измерении HV спеченных при 1500 °С образцов составов M70SiAl30TiC2Dy (а) M70SiAl30TiC5Dy (б)

лона–TiO_{2(кристал.)}–твердого раствора TiC. Однако в интервале 1400–1600 °С наблюдается плавное снижение показателей свойств образца. Это вызвано менее активным образованием твердого раствора TiC в ходе возрастающего окисления TiC добавкой 5 мол. % Dy₂O₃ с активным формированием кристаллического TiO₂ (см. рис. 2, б), влиянием пограничного слоя диспрозийсодержащей стеклообразной фазы толщиной примерно 2–3 нм между областями муллита–сиалона–твердого раствора TiC (см. рис. 5, б, б₁) и локальной дислокацией зерен твердого раствора TiC (см. рис. 5, б₂). Как результат, развивается хрупкость в области дислокации зерен твердого раствора TiC с распространяющейся микротрещиной внутри и за пределами данной дефектной области по извилистой траектории (см. рис. 5, б₂). Это приводит к формированию менее плотно спекшейся микроструктуры образца с большим количеством пор (см. рис. 3, б). Активность двух последних процессов связана с формированием недостаточно плотной структуры твердого раствора TiC. Заметна незначительная область дефектности (напряжения) в кристаллической фазе твердого раствора TiC вблизи пограничного слоя диспрозийсодержащей стеклообразной фазы, не вызывающая образования микротрещины (см. рис. 5, б₂). Это обусловлено упругой дислокацией в данной кристаллической области твердого раствора TiC благодаря в основном развитым упругим свойствам пограничного слоя диспрозийсодержащей стеклообразной фазы, нейтрализующей возникающие напряжения и развивающей упругие свойства в кристаллической области твердого раствора TiC образца. Несмотря на ряд дефектных областей, в целом структура образца сохраняет целостность. Как результат, постепенно снижается сопротивление образца действию внешней приложенной нагрузки с сохранением высокой трещиностойкости с распространением микротрещин по относительно извилистой траектории (см. рис. 7, б).

Результаты линейной корреляции E и K_{Ic} спеченных образцов показаны на рис. 8. Показатель величины R^2 для образца с 5 мол. % Dy₂O₃ немного выше, чем у образца с 2 мол. % Dy₂O₃ (см. рис. 8). При этом корреляция линейных прямых относительно точек (значений) E и K_{Ic} , а также их расположение относительно друг друга практически идентичны. Немного большее значение R^2 образца с 5 мол. % Dy₂O₃ обусловлено увеличением TiC с небольшим количеством кристаллического TiO₂ с ростом температуры (см. рис. 2, б) и уплотняющим влиянием диспрозийсодержащей стеклообразной фазы на структуру образца (см. рис. 5, б). Стеклообразная фаза на границах областей муллита–сиалона–твердого раствора TiC толщиной примерно 2–3 нм (см. рис. 5, б₁, б₂) увеличивает упругие свойства, которые компенсируют в определенной степени локальную хрупкость в области дислокации зерен твердого

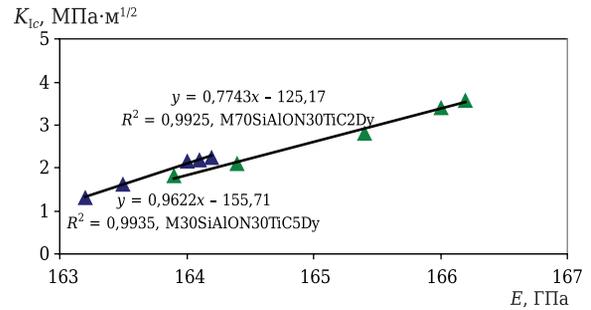


Рис. 8. Линейная корреляция E и K_{Ic} образцов в интервале 1200–1600 °С

раствора TiC вблизи пограничного слоя диспрозийсодержащей стеклообразной фазы образца (см. рис. 5, б₂). Активно формирующаяся легкоплавкая эвтектика в системе Al₂O₃–SiO₂–Si₃N₄–Dy₂O₃ с увеличением температуры расходится в основном на спекание и наименее — в системе Al₂O₃–SiO₂–TiO₂–Dy₂O₃ (см. рис. 2, б), способствуя образованию меньшего количества диспрозийсодержащей стеклообразной фазы. Снижение локальной хрупкости в области дислокации зерен твердого раствора TiC обусловлено упругими свойствами кристаллической области твердого раствора TiC вблизи пограничного слоя диспрозийсодержащей стеклообразной фазы (см. рис. 5, б₂). Это связано с плотной компоновкой зерен муллита–сиалона–TiO_{2(кристал.)}–твердого раствора TiC (см. рис. 5, б) и уплотняющим и укрепляющим влиянием (Ti, Dy)C в структуре кристаллической области твердого раствора TiC (см. рис. 5, б₂). Это также влияет на корреляцию линейной прямой относительно точек E и K_{Ic} , значение R^2 образца с 5 мол. % Dy₂O₃.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано влияние добавки 2 и 5 мол. % Dy₂O₃ в ходе плазменно-искрового спекания составов при нагрузке прессования 60 МПа в интервале 1200–1600 °С на фазовый состав, микроструктуру, относительную плотность, открытую пористость, линейную усадку, физико-механические свойства и линейную корреляцию модуля упругости и ударной вязкости образцов муллит–сиалон–TiC. Синтезированные порошки сиалона и TiC характеризуются интенсивной кристаллизацией.

Увеличение содержания Dy₂O₃ от 2 до 5 мол. % в спекаемом составе с соотношением β-SiAlON/TiC = 70/30 мол. % способствует интенсивной муллитизации, активному росту сиалона и менее интенсивному росту TiC в диапазоне 1200–1600 °С. При 1500 °С образец имеет менее плотно спекшуюся кристаллическую микроструктуру, содержащую частицы кристаллического TiO₂ круглой формы, поры и стеклообразную фазу на границах областей муллита–сиалона–твердого раствора TiC. Образец с 5 мол. % Dy₂O₃ показывает неодно-

родный рост и меньшие значения $\rho_{отн}$, Δl , физико-механических свойств в диапазоне 1200–1600 °С, меньшую трещиностойкость с формированием микротрещин при 1500 °С и немного большую линейную корреляцию E и K_{Ic} в интервале 1200–1600 °С.

Библиографический список

1. **Ghahremani, D.** Densification, microstructure and mechanical properties of mullite–TiC composites prepared by spark plasma sintering / *D. Ghahremani, T. E. Ebadzadeh* // *Ceram. Inter.* — 2015. — Vol. 41, № 2. — P. 1957–1962.
2. **Hmelov, A. V.** Preparation of mullite–TiC–ZrC ceramic materials by a plasma-ARC method and their properties / *A. V. Hmelov* // *Refract. Indust. Ceram.* — 2017. — Vol. 57, № 6. — P. 645–650.
Хмельёв, А. В. Получение муллит–TiC–ZrC керамических материалов плазменно-искровым способом и их свойства / *А. В. Хмельёв* // *Новые огнеупоры.* — 2016. — № 12. — С. 36–41.
3. **Hmelov, A. V.** Preparation of mullite–TiC–TiN materials by a spark plasma method and their properties / *A. V. Hmelov* // *Refract. Indust. Ceram.* — 2017. — Vol. 58, № 4. — P. 418–425.
Хмельёв, А. В. Получение муллит–TiC–TiN материалов плазменно-искровым способом и их свойства / *А. В. Хмельёв* // *Новые огнеупоры.* — 2017. — № 8. — С. 22–30.
4. **Hotta, M.** Densification and microstructure of Al₂O₃–cBN composites prepared by spark plasma sintering / *M. Hotta, T. Goto* // *J. Ceram. Soc. Jap.* — 2008. — Vol. 116, № 6. — P. 744–748.
5. **Hotta, M.** Densification, phase transformation and hardness of mullite–cubic BN composites prepared by spark plasma sintering / *M. Hotta, T. Goto* // *J. Ceram. Soc. Jap.* — 2010. — Vol. 118, № 2. — P. 157–160.
6. **Hmelov, A. V.** Preparation of mullite–TiC–TiN materials by a spark plasma method with high compaction loading and their properties / *A. V. Hmelov* // *Refract. Indust. Ceram.* — 2018. — Vol. 59, № 3. — P. 262–268.

Хмельёв, А. В. Получение муллит–TiC–TiN материалов плазменно-искровым способом с высокой нагрузкой прессования и их свойства / *А. В. Хмельёв* // *Новые огнеупоры.* — 2018. — № 5. — С. 39–45.

7. **Hmelov, A.** Properties of mullite–zirconium ceramic obtained by spark plasma sintering / *A. Hmelov, I. Shteins* // *Glass and Ceramics.* — 2012. — Vol. 68, № 11/12. — P. 399–404.
8. **Lakiza, S.** Phase diagram of the ZrO₂–Gd₂O₃–Al₂O₃ system / *S. Lakiza, O. Fabrichnaya, Ch. Wang, M. Zinkewich* // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2006. — Vol. 26, № 3. — P. 233–246.
9. **Ryu, H. J.** Sintering behaviour and microstructures of carbides and nitrides for the inert matrix fuel by spark plasma sintering / *H. J. Ryu, W. L. Young, I. C. Seung, H. H. Soon* // *J. Nucl. Mat.* — 2006. — Vol. 352, № 1–3. — P. 341–348.
10. **Ceja-Cardenas, L.** Spark plasma sintering of α -Si₃N₄ ceramics with Al₂O₃ and Y₂O₃ as additives and its morphology transformation / *L. Ceja-Cardenas, J. Lemus-Ruiz, D. Jaramillo-Vigueras* // *J. All. Comp.* — 2010. — Vol. 501, № 2. — P. 345–351.
11. **Guo, S.** High-strength zirconium diboride-based ceramic composites consolidated by low temperature hot pressing / *S. Guo, Y. Kagawa* // *Sci. Techn. Adv. Mat.* — 2012. — Vol. 13, № 4. — P. 1–6.
12. **Hmelov, A. V.** Production of a mullite–zirconia ceramic by the plasma–spark method / *A. V. Hmelov* // *Refract. Indust. Ceram.* — 2014. — Vol. 55, № 2. — P. 137–142.
Хмельёв, А. В. Получение муллитциркониевой керамики плазменно-искровым способом / *А. В. Хмельёв* // *Новые огнеупоры.* — 2014. — № 4. — С. 33–38.
13. **Хмельёв, А. В.** Получение муллит–TiC–с-BN–с-ZrO₂-материалов методом плазменно-искрового спекания и их свойства / *А. В. Хмельёв* // *Новые огнеупоры.* — 2019. — № 2. — С. 23–39. ■

Получено 17.04.19
© А. В. Хмельёв, 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



ecref.eu

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



Д. т. н. С. Н. Перевислов (✉)

ФГБУН «Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов имени И. В. Гребенщикова РАН», Санкт-Петербург, Россия

УДК 661:65+662.8.055

СТРУКТУРА, СВОЙСТВА И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ГРАФИТОПОДОБНОГО ГЕКСАГОНАЛЬНОГО НИТРИДА БОРА

Представлен обзор литературы, включающий описание кристаллической структуры и морфологических особенностей графитоподобного гексагонального нитрида бора, а также получение материалов на его основе. Представлены механические и диэлектрические свойства пиролитического, горячепрессованного (гексагональной и турбостратной модификации) и реакционно-спеченного нитрида бора. Показано положительное влияние пропитки пористых образцов на основе нитрида бора борорганическими и кремнийорганическими соединениями с последующим пиролизом на уровень физико-механических характеристик.

Ключевые слова: гексагональный нитрид бора, пиролитический нитрид бора, турбостратный нитрид бора, горячее прессование, реакционное спекание.

ВВЕДЕНИЕ

Нитрид бора является одним из ведущих материалов, используемых для получения композиционных изделий огнеупорной промышленности (наряду с SiC, Si₃N₄, AlN, B₄C). Слоистая структура гексагонального нитрида бора, ковалентный тип кристаллической связи и способность не смачиваться большинством металлов и оксидов ограничивают методы получения плотной керамики на его основе [1–5]. Нитрид бора обладает ценным набором свойств, таких как стойкость к термоудару, высокое удельное электросопротивление (10¹²–10¹⁴ Ом·см), нетоксичность, обрабатываемость любыми режущими инструментами, инертность к большинству химических соединений [6–16].

Гексагональный нитрид бора применяется в электронной промышленности прежде всего как электроизоляционный и диэлектрический материал при работе в широком температурном интервале в высокочастотном диапазоне [11]. Нитрид бора перспективен как инертный материал для тиглей при плавлении высокочистых веществ в установках молекулярной эпитаксии, для диэлектрических подложек микросхем, керамических деталей плазменных аппаратов, диэлектрических окон мощных СВЧ-энергий, керамических элементов лампы

бегущей волны [17]. Нитрид бора также может быть использован как огнеупорный материал для высокотемпературных печей при работе в инертной среде и вакууме до 2200 °С [9, 13–16]. По триботехническим свойствам нитрид бора превосходит все известные марки металлов и керамики в высокотемпературной области, поэтому перспективными направлениями его применения также являются высокотемпературные истираемые подшипники и надроторные уплотнители [18].

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЧАСТИЦ НИТРИДА БОРА

Нитрид бора относится к классу особо термостойких высокотемпературных материалов. В настоящее время известно более 30 соединений, температура плавления которых ≥ 2900 °С. Температура разложения нитрида бора — около 3000 °С, поэтому получение конструкционных материалов на его основе для ряда отраслей (космической, атомной, прецизионной металлургии, тонкой химической технологии) является важной технологической задачей.

Подобно углероду BN имеет слоистую графитоподобную гексагональную модификацию кристаллической решетки (рис. 1) и две алмазоподобные: кубическую типа сфалерита и гексагональную типа вюртцита.

Гексагональный графитоподобный BN состоит из системы плоских параллельных слоев, располагающихся точно друг над другом, причем атомы



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

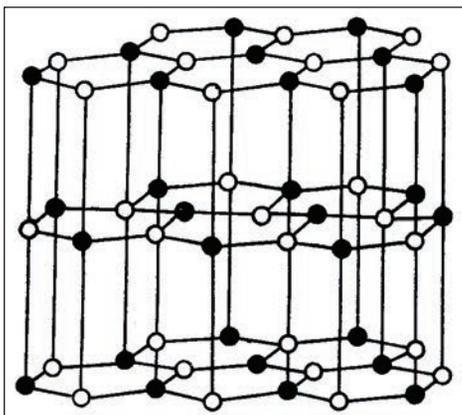


Рис. 1. Кристаллическая структура графитоподобного гексагонального нитрида бора: ● — атомы бора; ○ — атомы азота

бора и азота чередуется в направлении оси *c* (см. рис. 1). Слои построены из правильных гексагонов типа бензольных колец с углом 120 град между связями таким образом, что каждый атом одного вида окружен тремя ближайшими соседями другого сорта. При этом структура B–N характеризуется гетеродесмичностью химических связей вследствие сильного ковалентного взаимодействия в пределах одного монослоя и слабого ван-дер-ваальсового между слоями [19–21]. Это обстоятельство обуславливает отличие данной модификации от алмазоподобной, проявляющееся в таких свойствах графитоподобного BN, как мягкость и способность к смазыванию, а также обрабатываемость керамики на его основе обычным токарным инструментом.

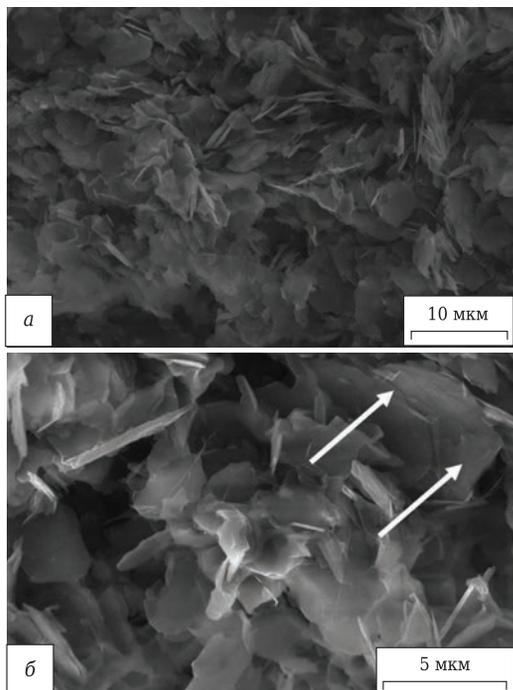


Рис. 2. Частицы порошка графитоподобного гексагонального BN (стрелками показана слоистость структуры частицы)

Кристаллографические особенности графитоподобного BN определяют и другие его достоинства: уникальную термостойкость при воздействии практически любых термоударов, обусловленную высокой теплопроводностью и низким коэффициентом термического расширения, высокое электрическое сопротивление, стабильность диэлектрических характеристик во всем диапазоне частот и прочностных свойств в широком интервале температур, химическую инертность к расплавам металлов, стекол, органическим растворам, концентрированным кислотам.

Однако следует отметить, что те же особенности структуры графитоподобного BN, а именно отсутствие прочностных связей между слоями (в идеальном случае) или между пакетами слоев (в реальном), приводят к невозможности получения из него плотной и прочной керамики без добавок. Кроме того, гетеродесмичность химических связей в структуре графитоподобного нитрида бора является серьезным препятствием для получения изотропной керамики, поскольку анизотропия заложена в структуре этой модификации.

Порошки BN графитоподобной структуры, полученные различными способами, в пределах одной частицы имеют структуру, подобную пиролитическому BN. Частицы порошка выглядят как тонкие чешуйки и пластинки с довольно четкими границами (рис. 2, а). На изломе частиц видна слоистость, а также структура базовой плоскости, в которой видны гексагоны, сшитые по граням подобно сотам (рис. 2, б). Порошки BN графитоподобной структуры принципиально не способны к спеканию даже в самых экстремальных по температуре и давлению условиях, в пределах которых возможно существование структуры, показанной на рис. 1. Применение же сверхвысоких давлений и температур приводит к фазовому переходу и образованию алмазоподобных модификаций BN.

Таким образом, многочисленные попытки получить высокоплотную керамику из порошков графитоподобного BN способами горячего прессования или спекания заготовок закончились безрезультатно.

При введении в порошок графитоподобного BN спекающих добавок (оксидов, карбидов, боридов, металлов) установлено, что эффект спекания достигается только при введении большого количества (≥ 30 об. %) добавок. Причем полученные материалы, как правило, не обладают набором свойств, присущих высокотемпературным материалам. Кроме того, в ряде случаев исчезали уникальные природные свойства BN, такие как термостойкость, стабильность диэлектрических, электроизоляционных, прочностных характеристик в широком диапазоне температур. Эти свойства достигнуты и продемонстрированы на образцах высокочистого пиролитического BN.

**СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
ГРАФИТОПОДОБНОГО ГЕКСАГОНАЛЬНОГО BN**

Материалы на основе гексагонального BN производят в промышленном масштабе в основном двух видов: пиролитический и горячепрессованный [22–25]. Пиролитические материалы получают методом газофазного осаждения из галогенидов бора и аммиака при высоких температурах. Полученный пиролитическим осаждением BN отличается высокой чистотой и плотностью, но области его применения существенно ограничены из-за трудности изготовления объемных изделий толщиной > 5 мм. При пиролитическом осаждении структура образуется таким образом, что на подложке формируется базовая плоскость, а наращивание толщины идет по оси *c*, при условии соблюдения параллельности слоев. Формирование структуры осуществляется в результате связывания по граням кристаллов в базовой плоскости, чем обеспечивается прочность слоев в этом направлении. Слабая связь между слоями по оси *c* определяет низкую прочность, и уже при незначительной толщине при отсутствии примесей в пиролитическом BN наблюдаются расслоения. Все это является причиной исключительной анизотропии пиролитического BN [22, 26].

Горячепрессованные и пиролитические материалы имеют плотность, близкую к теоретической. Получают их прессованием в графитовых пресс-формах при 1800–2000 °C или в высокотемпературных газостатах. В обоих случаях в материалах в значительном количестве присутствуют оксид бора и вводимые для лучшей спекаемости оксидные компоненты, которые снижают жаропрочность, ухудшают диэлектрические характеристики, термостойкость, а также увеличивают эрозионный унос материала. Все вышеперечисленное ограничивает области применения материалов на основе BN прежде всего в экстремальных условиях эксплуатации (работа в условиях высоких температур [9, 13–15]).

Вследствие особенностей текстуры пиролитические материалы имеют значительную анизотропию свойств, различающуюся на порядок. В горячепрессованных материалах анизотропия свойств менее выражена [23].

Проблема спекания BN до удовлетворительной конструкционной прочности решена с получением турбостратных порошков, модель структуры которых описана в работах [27–30]. В турбостратном BN кроме бора и азота содержится кислород, выделение которого в процессе распада соединения B–N–O на нитрид бора графитоподобной модификации и оксид бора делает систему таких порошков активной к спеканию. Горячим прессованием турбостратных порошков получают материалы, плотность ко-

торых близка к теоретической. Однако в образцах такой керамики (так же как и в образцах, изготовленных в условиях газостатического прессования) всегда присутствует оксид бора в количестве, пропорциональном содержанию кислорода в порошке, что приводит к резкому снижению ее высокотемпературной прочности.

Попытки избавиться от этой нежелательной примеси путем термообработки турбостратных порошков с целью снижения содержания кислорода приводят к потере активности их к спеканию, так как формируется структура графитоподобного BN. Удаление же оксида бора из горячепрессованной керамики путем нагрева выше точки кипения B₂O₃ или отмывка горячей водой возможны только в тонкостенных изделиях, но это приводит к существенному ослаблению прочности материала.

Несмотря на использование турбостратного BN горячепрессованные материалы по уровню прочности заметно уступают (в 3–5 раз) горячепрессованным и спеченным материалам на основе ковалентных соединений B₄C [31–34], SiC [35, 36] и Si₃N₄ [37, 38], что еще раз показывает сложность спекания и достижения высокого уровня механических свойств материалов на основе порошков BN.

Существующие материалы на основе пиролитического и горячепрессованного BN, исходя из объемов выпуска, не могут в полной мере обеспечить потребности техники. Возникла необходимость в создании новой технологии получения керамики из BN. За последние несколько лет разработан ряд материалов на основе гексагонального BN, которые имеют преимущества по сравнению с пиролитическими и горячепрессованными не только по достигнутому уровню свойств, но и по технологичности. Эти материалы получены методом полусухого формования в стальных пресс-формах или гидростатического прессования с последующим спеканием. Если представить себе идеальный материал из графитоподобного гексагонального BN, то он должен быть изотропен, иметь теоретическую плотность и не содержать спекающих добавок. Однако такое сочетание свойств принципиально недостижимо из-за особенностей кристаллического строения этого соединения, имеющего слоистость, обусловленную гетеродесмичностью химических связей. Поэтому создание высокочистой изотропной керамики из BN предполагает вынужденный отказ от попыток получения абсолютно плотного материала во избежание анизотропии.

Стремление получить чистые изотропные с достаточной прочностью в широком интервале температур материалы из BN удалось реализовать в реакционно-спеченной керамике, полученной из турбостратных порошков с добавками аморфного бора, при спекании в атмосфере N₂ при

1300–1500 °С [28] или без добавок [39]. Материалы отличаются высокой степенью чистоты (содержание BN ~ 99,5 мас. %, основная примесь — оксид бора), стабильными значениями прочностных и диэлектрических характеристик до 2000 °С, термостойкостью и изотропностью. Технология реакционного спекания позволяет изготавливать изделия из BN более крупных размеров, чем пиролизические и горячепрессованные. Однако пористость их составляет 20–30 об. %, что существенно сказывается на прочностных свойствах.

На рис. 3 показаны зависимости наиболее важных свойств различных материалов из BN от температуры испытания [9, 13–15, 40, 41].

Из сравнения реакционно-спекенной керамики (см. рис. 3, а, кривая 4) с пиролизической (см. рис. 3, а, кривая 1) и горячепрессованной (см. рис. 3, а, кривые 2 и 3) видно, что первая при комнатной температуре имеет предел прочности при изгибе в 2 раза меньше. В области высоких температур такие материалы имеют неоспоримое преимущество прочности перед горячепрессованными материалами на основе BN, сохраняя его практически на одном уровне до 1400 °С. Реакционно-спекенный нитрид бора имеет стабильное значение диэлектрической постоянной до 2000 °С (см. рис. 3, б). Уровень его удельного

электросопротивления уменьшается в интервале 20–1200 °С (см. рис. 3, г, кривая 4).

Используя реакционно-спекенную керамику из BN как пористую, химически инертную матрицу для пропитки ее кремнийорганическими соединениями с последующим пиролизом, удалось получить изотропный материал с уровнем прочности (при 20–1500 °С), близким к прочности пиролизического BN (см. рис. 3, а). Особенностью этого материала является высокая стойкость к окислению. Температура начала окисления на 500 °С выше, чем у реакционно-спекенного BN.

Метод газофазного осаждения основан на спекании отдельных частиц порошка пористой заготовки из BN активными продуктами пиролиза, образующимися в процессе разложения введенных в исходную шихту борорганических или кремнийорганических соединений с последующей термообработкой, что повышает прочность исходного материала в 2–3 раза и позволяет получить изотропный материал на основе BN с уровнем прочности, близким к пиролизическим материалам [42–45]. Толщина образующегося слоя продуктов пиролиза регулируется многими факторами и варьируется от 5 до 20 нм [42, 43]. После повторных

пропиток открытая пористость материалов снижается до 1–4 %. Таким методом также можно получать целый ряд керамических продуктов: волокна, порошки, покрытия, полые сферы, пенокерамику, композиты, стекла, стеклокерамику и др. Возможности получения неорганических продуктов пиролиза обусловлены в первую очередь наличием множества элементоорганических соединений, содержащих в своем составе атомы B, Si, N, Al, Zr, Ti и др. в дополнение или вместо атомов углерода. Сочетание этих элементов определяет их переход непосредственно в неорганические соединения SiO₂, TiC, Si₃N₄, B₄C, SiC, BN, AlN и др. [46]. Методом газофазного осаждения можно получать материалы из порошков графитоподобной структуры BN с высоким уровнем прочности (см. рис. 3, а, кривая б). Максимальная температура обжига таких материалов не превышает 1000 °С.

Данный метод открывает широкие возможности для получения керамики на основе трудноспекаемых тугоплавких материалов при значительно меньших энергозатратах. Он позволяет использовать порошки любой дисперсности, не имеет принципиальных ограничений по габаритам изделий, работы производятся на стандартном печном оборудовании, технология его проста и экономична.

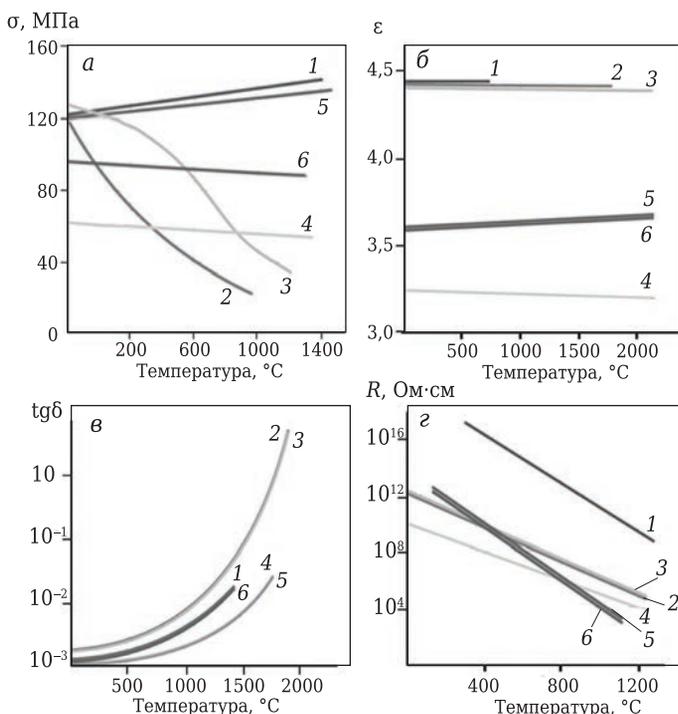


Рис. 3. Зависимость предела прочности при поперечном изгибе σ (а), диэлектрической проницаемости ϵ (б), тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ (в) и удельного электросопротивления R (г) материалов на основе BN от температуры испытания: 1 — пиролизический BN; 2 — горячепрессованный турбостратный BN; 3 — горячепрессованный BN-SiO₂; 4 — реакционно-спекенный BN; 5 — пропитанный кремнийорганическим соединением BN; 6 — спекенный BN методом осаждения из газовой фазы

Керамика из графитоподобного BN может широко применяться в технике высоких температур, и прежде всего как огнеупорный материал в качестве плавильных тиглей и защитных чехлов термопар. Исключительная природная мягкость BN графитоподобной модификации обуславливает использование его в виде легкообрабатываемых уплотнительных колец и подшипников. Стабильность высокого значения электросопротивления вплоть до 2000 °С позволяет использовать BN как электроизоляционный материал. Совокупность уникальных свойств BN, с одной стороны, и все возрастающие потребности современной техники — с другой, обуславливают неослабевающий научно-технологический интерес к BN и материалам на его основе.

Библиографический список

1. **Ci, L.** Atomic layers of hybridized boron nitride and graphene domains / *L. Ci, L. Song, C. Jin* [et al.] // *Nature Materials*. — 2010. — Vol. 9, № 5. — P. 430–435.
2. **Meng, Y.** BN under compression: the formation of sp³ bond / *Y. Meng, H. Mao, P. Eng* [et al.] // *Nature Materials*. — 2004. — Vol. 3, № 2. — P. 111–114.
3. **Li, X.** Exfoliation of hexagonal boron nitride by molten hydroxides / *X. Li, X. Hao, M. Zhao* [et al.] // *Adv. Mater.* — 2013. — Vol. 25, № 15. — P. 2200–2204.
4. **Song, L.** Large scale growth and characterization of atomic hexagonal boron nitride layers / *L. Song, L. Ci, H. Lu* [et al.] // *Nano Lett.* — 2010. — Vol. 10, № 8. — P. 3209–3215.
5. **Dai, S.** Tunable phonon polaritons in atomically thin van der waals crystals of boron nitride / *S. Dai, Z. Fei, Q. Ma* [et al.] // *Science*. — 2014. — Vol. 343, № 6175. — P. 1125–1129.
6. **Wen, G.** Coenhanced SiO₂–BN ceramics for high-temperature dielectric applications / *G. Wen, G. L. Wu, T. Q. Lei* [et al.] // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2000. — Vol. 20, № 12. — P. 1923–1928.
7. **Haubner, R.** Boron nitrides — properties, synthesis and applications / *R. Haubner, M. Wilhelm, R. Weissenbacher, B. Lux* // *High Performance Non-Oxide Ceramics II*. — Springer / Berlin. Heidelberg. — 2002. — P. 1–45.
8. **Klöpfer, C.** Boron nitride-solutions for aluminum extrusion / *C. Klöpfer* // *Aluminium-Düsseldorf Then Isernhagen-Aluminium Verlag GmbH*. — 2006. — Vol. 82, № 5. — P. 389–395.
9. **Eichler, J.** Boron nitride (BN) and BN composites for high-temperature applications / *J. Eichler, C. Lesniak* // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2008. — Vol. 28, № 5. — P. 1105–1109.
10. **Eichler, J.** Boron nitride (BN) and boron nitride composites for applications under extreme conditions / *J. Eichler, K. Uibel, C. Lesniak* // *Adv. Sci. Technol.* — Trans. Tech. Publications. — 2010. — Vol. 65. — P. 61–69.
11. **Jia, D.** Effect of preforming process and starting fused SiO₂ particle size on microstructure and mechanical properties of pressurelessly sintered BN_n/SiO₂ ceramic composites / *D. Jia, L. Zhou, Z. Yang* [et al.] // *J. Am. Ceram. Soc.* — 2011. — Vol. 94, № 10. — P. 3552–3560.
12. **Zhou, Y.** Mechanical properties and plasma erosion resistance of ZrO_{2p} (3Y)/BN–SiO₂ ceramic composites

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Описаны методы получения и технологические особенности керамических материалов на основе BN (пиролитический, горячепрессованный из порошков BN турбостратной структуры, реакционно-спеченный и газофазный). Показано изменение уровня предела прочности при изгибе в интервале 20–1400 °С и диэлектрических свойств (диэлектрическая проницаемость, тангенс угла диэлектрических потерь, удельное электросопротивление) до 2200 °С. Проведен сравнительный анализ механических и диэлектрических характеристик реакционно-спеченных материалов на основе гексагонального BN с пиролитическим и горячепрессованным.

- under different sintering temperature / *Y. Zhou, X. Duan, D. Jia* [et al.] // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. — IOP Publishing, 2011. — Vol. 18, № 20. — P. 202, 203.
13. **Zhang, X.** High-temperature mechanical and thermal properties of h-BN/30 vol. % Y₂SiO₅ composite / *X. Zhang, J. Chen, J. Zhang* [et al.] // *Ceram. Int.* — 2015. — Vol. 41, № 9. — P. 10891–10896.
14. **Zhang, X.** Microstructure and mechanical properties of h-BN/Y₂SiO₅ composites / *X. Zhang, J. Chen, J. Zhang* [et al.] // *Ceram. Int.* — 2015. — Vol. 41, № 1. — P. 1279–1283.
15. **Cai, D.** A novel BN–MAS system composite ceramics with greatly improved mechanical properties prepared by low temperature hot-pressing / *D. Cai, Z. Yang, X. Duan* [et al.] // *Mater. Sci. Eng. A*. — 2015. — Vol. 633. — P. 194–199.
16. **Cai, D.** Inhibiting crystallization mechanism of h-BN on α-cordierite in BN–MAS composites / *D. Cai, Zh. Yang, X. Duan* [et al.] // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2016. — Vol. 36, № 3. — P. 905–909.
17. **Chen, B.** Tribological properties of solid lubricants (graphite, h-BN) for Cu-based P/M friction composites / *B. Chen, Q. Bi, J. Yang* [et al.] // *Tribology International*. — 2008. — Vol. 41, № 12. — P. 1145–1152.
18. **Сагалович, В. В.** Физико-химические основы получения пиролитического нитрида бора / *В. В. Сагалович, А. Г. Чучалов, В. И. Кардашов, М. Э. Тарасов*. — Харьков : ХФТИ, 1991. — 284 с.
19. **Голубев, А. С.** Нитрид бора. Структура, свойства, получение / *А. С. Голубев, А. В. Курдюмов, А. Н. Пилянкевич*. — Киев : Наукова думка, 1987. — 197 с.
20. **Курдюмов, А. В.** Полиморфные модификации углерода и нитрида бора / *А. В. Курдюмов, В. Г. Малоголовец, Н. В. Новиков* [и др.]. — М. : Металлургия, 1994. — 320 с.
21. **Курдюмов, А. В.** Закономерности структурообразования при карбидном синтезе нанокристаллического графитоподобного нитрида бора / *А. В. Курдюмов, Т. С. Бартницкая, В. И. Ляшенко* [и др.] // *Порошковая металлургия*. — 2005. — № 11/12. — С. 88–97.
22. **Duan, X.** Effect of sintering pressure on the texture of hot-press sintered hexagonal boron nitride composite ceramics / *X. Duan, D. Jia, Z. Wu* [et al.] // *Scripta Mater.* — 2013. — Vol. 68, № 2. — P. 104–107.

23. **Duan, X.** Anisotropic mechanical properties and fracture mechanisms of textured h-BN composite ceramics / X. Duan, M. Wang, D. Jia [et al.] // Mater. Sci. Eng. A. — 2014. — Vol. 607. — P. 38–43.
24. **Xue, J. X.** Pressure-induced preferential grain growth, texture development and anisotropic properties of hot pressed hexagonal boron nitride ceramics / J. X. Xue, J. X. Liu, B. H. Xie, G. J. Zhang // Scripta Mater. — 2011. — Vol. 65, № 11. — P. 966–969.
25. **Ertug, B.** Microstructural aspects of the hot-pressed hexagonal boron nitride ceramics with limited content of boron oxide / B. Ertug, T. Boyraz, O. Addemir // Mater. Sci. Forum. — Trans. Tech. Publications. — 2007. — Vol. 554. — P. 197–200.
26. **Петруша, И. А.** Фазовые и структурные превращения пиролитических материалов нитрида бора при высоких давлениях : дис. ... д-ра техн. наук / И. А. Петруша // ИСМ НАН Украины. Киев. — 2002. — 350 с.
27. **Pat. 6306358 USA.** Crystalline turbostratic boron nitride powder and method for producing same / Yamamoto O. — 2001. — 7 p.
28. **Zhang, X. W.** Microstructure of the intermediate turbostratic boron nitride layer / X. W. Zhang, H. G. Boyen, H. Yin [et al.] // Diamond Relat. Mater. — 2005. — Vol. 14, № 9. — P. 1474–1481.
29. **Курдюмов, А. В.** Турбостратный нитрид бора: особенности структуры и фазовых превращений / А. В. Курдюмов, В. Ф. Бритун // Наноструктурное материаловедение. — 2010. — № 1. — С. 3–8.
30. **Олейник, Г. С.** Особенности структурно-фазовых превращений турбостратного BN при высоких давлениях и температурах / Г. С. Олейник, И. А. Петруша, А. В. Котко, М. В. Никишина // Электронная микроскопия и прочность материалов. Серия: Физическое материаловедение, структура и свойства материалов. — 2015. — № 21. — С. 102–109.
31. **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.
32. **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.
33. **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.
- 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.
34. **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, № 2. — P. 179–183.
- 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.
35. **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.
36. **Perevislov, S. N.** Microstructure and mechanical properties of SiC-materials sintered in the liquid phase with the addition of a finely dispersed agent / S. N. Perevislov, I. B. Panteleev, A. P. Shevchik, M. V. Tomkovich // Refract. Ind. Ceram. — 2018. — Vol. 58, № 5. — P. 577–582.
- Перевислов, С. Н.** Микроструктура и механические свойства LPS SiC-огнеупоров с высокодисперсной спекающей добавкой / С. Н. Перевислов, И. Б. Пантелеев, А. П. Шевчик, М. В. Томкович // Новые огнеупоры. — 2017. — № 10. — С. 42–47.
37. **Lysenkov, A. S.** Composite material Si₃N₄/SiC with calcium aluminate additive / A. S. Lysenkov, K. A. Kim, D. D. Titov [et al.] // Journal of Physics: Conference Series. — IOP Publishing. — 2018. — Vol. 1134, № 1. — P. 012–036.
38. **Lukianova, O. A.** Electrical resistivity of silicon nitride produced by various methods / O. A. Lukianova, A. N. Khmara, S. N. Perevislov [et al.] // Ceram. Int. — 2018. — № 9.
39. **Wang, T. B.** Physical and mechanical properties of hexagonal boron nitride ceramic fabricated by pressure less sintering without additive / T. B. Wang, C. C. Jin, J. Yang [et al.] // Advances in Applied Ceramics. — 2015. — Vol. 114, № 5. — P. 273–276.
40. **Steinborn, C.** Correlation between microstructure and electrical resistivity of hexagonal boron nitride ceramics / C. Steinborn, M. Herrmann, U. Keitel [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2013. — Vol. 33, № 6. — P. 1225–1235.
41. **Тарабанов, Р. В.** Свойства материалов на основе нитрида бора / Р. В. Тарабанов, С. Н. Перевислов // Огнеупоры и техническая керамика. — 2017. — № 1/2. — С. 3–7.
42. **Михайлов, Б. М.** Борорганические соединения в органическом синтезе / Б. М. Михайлов, Ю. Н. Бубнов. — М. : Наука, 1977. — 515 с.
43. **Спиридонов, В. С.** Химическое модифицирование оксида кремния и гидроксилата бора борорганическими соединениями / В. С. Спиридонов, П. Г. Мингалев, Г. В. Лисичкин // Вестник Московского университета. — 2002. — Т. 43, № 5. — С. 315, 316.
44. **Стороженко, П. А.** Алюминий- и кремнийорганические соединения для современных нанокерамокомпозитов / П. А. Стороженко, Г. И. Щербакова, А. М. Цирлин [и др.] // Инж. журнал «Нанотехника». — 2008. — № 2. — С. 25–33.
45. **Пасечник, М. В.** Оценка степени сшивания полимеров в композиционных составах для отделки материалов специального назначения / М. В. Пасечник, И. Н. Кулиш, Г. С. Сарибеков // Проблемы легкой и текстильной промышленности Украины. — Херсон : ХНТУ, 2010. — Т. 16, № 1. — С. 39–43.
46. **Файнер, Н. И.** От кремнийорганических соединений предшественников к многофункциональному карбонитриду кремния / Н. И. Файнер // Журнал общей химии. — 2012. — Т. 82, № 1. — С. 47–56. ■

Получено 16.01.19
© С. Н. Перевислов, 2019 г

Д. Т. Н. В. Г. Пузач¹, К. Т. Н. Н. С. Шустров¹, Д. Т. Н. В. М. Червяков²,
К. Т. Н. Е. С. Шитиков³ (✉)

¹ ФГБУН «Объединенный институт высоких температур РАН»,
Москва, Россия

² ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический
университет», г. Тамбов, Россия

³ ООО НПП «Полигран», г. Калининград, Россия

УДК 666.974.2:666.762.1].017:620.173.251.523.3

К ВОПРОСУ ПОВЫШЕНИЯ ЖАРОСТОЙКОСТИ БЕТОНОВ

Оценена возможность улучшения прочностных свойств бетонов, в первую очередь механической прочности, при модифицировании цемента нанодобавками и применения для затворения бетонных смесей активированной воды.

Ключевые слова: бетоны, фосфатно-магнезио-шамотное (ФМШ) вяжущее, наночастицы, окислительно-восстановительный потенциал (ОВП), активированная вода, периоды смены фаз Луны.

Как известно, жаростойкость бетонов и бетонных изделий определяется в основном жаростойкостью исходных компонентов, достаточно высоким пределом прочности при сжатии, растяжении и изгибе, плотностью и газопроницаемостью. Этим условиям соответствуют разработанные авторами настоящей статьи бетонные материалы на основе нецементного фосфатно-магнезио-шамотного (ФМШ) вяжущего, состоящего из водорастворимой соли ортофосфорной кислоты, тонкомолотого MgO (периклаза) и тонкомолотой обожженной шамотной глины (>50 %) [1]. Характерными особенностями ФМШ-вяжущего являются:

- быстрое образование бетонного камня — в течение 0,1–1,0 ч;
- быстрый набор прочности — более 10 МПа/ч в ранние сроки твердения (20–40 % от прочности в течение 28 сут через 1–2 ч, 70–80 % через 1–2 сут, 90–95 % через 5–10 сут. Причем максимальные значения прочности образцов ФМШ-вяжущего находятся на уровне 100–120 МПа;
- высокая адгезия к различным материалам — металлу, цементобетону, асфальтобетону, песку, гранитному и известковому щебню и т. д. Эти особенности позволили разработать на основе ФМШ-вяжущего ремонтные составы для быстрого и качественного ремонта [2–4]:

- бетонных изделий и сооружений, включая аэродромные покрытия тяжелыми бетонами с песком, щебнем и армирующими волокнами (базальтовыми, стеклянными);

- теплоизоляционных защитных покрытий легкими ФМШ-вяжущими с зольными или стеклянными микросферами или золой-уносом ТЭС при рабочих температурах до 700 °С.

В первом случае теплопроводность слоя ремонтного материала (толщиной 5–15 мм) 0,02–0,10 Вт/(м·град), во втором 0,15–0,20 Вт/(м·град). Следует отметить, что использование ФМШ-вяжущего позволяет повысить содержание золы-уноса до 70 % от массы вяжущего, т. е. почти на порядок выше, чем обычно применяется в цементобетонах. Теплопроводность собственно ФМШ-вяжущего (в том числе в смеси с песком при соотношении не более 1:1,5) составляла 0,20–0,25 Вт/(м·град), что существенно ниже теплопроводности бетонов на основе портландцемента.

Проведенные авторами настоящей статьи эксперименты показали, что образцы ремонтных материалов на основе ФМШ-вяжущего толщиной 5–40 мм успешно выдерживают многократный (7–10 раз) нагрев до 1000–1100 °С, что позволяет использовать их в качестве защитных жаропрочных покрытий. Весьма важным свойством ФМШ-вяжущего является хорошее взаимодействие с нанодобавками различной природы [2], поскольку добавки ультрадисперсных частиц не только улучшают прочностные характеристики, но и уплотняют бетонный материал и снижают его водо- и газопроницае-



Е. С. Шитиков
E-mail: esh_45@mail.ru

мость. В таблице приведены опытные данные по пределу прочности при сжатии образцов бетонов на основе ФМШ-вяжущего с четырьмя нанодобавками и максимальному водонасыщению. Видно, что даже при весьма малом количестве вводимых нанодобавок (0,002 %) наблюдаются значительный рост прочности и снижение водонасыщения (до 0 — при использовании частиц нановольфрама) по сравнению с контрольными образцами, что косвенно может свидетельствовать об уменьшении водо- и газопроницаемости материалов.

Использование водных суспензий ультрадисперсных частиц разных типа и природы (оксиды металлов, наноалмазы, нанокремнезем или фуллерены и нанотрубки), как было показано в работах авторов ранее [1–6], может стать весьма эффективным технологическим приемом в производстве строительных материалов из цементобетона, керамики и стекла, поскольку при расходе наноматериалов на уровне 0,0001–0,01 % от массы основного вяжущего можно получать повышение предела прочности при сжатии и изгибе на 30–60 и даже на 200 %. Это должно способствовать улучшению строительной эксплуатационных свойств изделий, в том числе жаростойкости.

В наших опытах было выявлено также, что существенное значение в создании водных суспензий наноматериалов имеет подготовка воды, а именно ее активирование путем пропускания через специальные устройства (гидродинамические смесители, кавитаторы и т. д. [7–9]), поскольку, как правило, в неактивированной воде наночастицы распределяются неравномерно и суспензии можно получить лишь при длительном перемешивании с помощью высокоскоростных мешалок (т. е. тоже активаторов воды).

Технологический прием смачивания активной водой кремнеземсодержащих компонентов стройматериалов (песок, зола-унос, грануляты стекла) перед их смешением в бетонной смеси или при изготовлении керамических изделий, изделий из стекла (например, стекловолокна),

который показал свою высокую эффективность [6] в повышении прочности, также следует отнести к нанотехнологии. Как показали снимки, полученные с помощью электронного микроскопа, на поверхности кремнеземсодержащих частиц (например, частиц золы-уноса) после смачивания активной водой через небольшой промежуток времени (5–15 мин) обнаруживаются наноразмерные (20–200 нм) новообразования в виде наростов, шариков или ворсинок. При этом можно увеличить количество золы-уноса в бетонах примерно в 2 раза, чем предлагается (например, в тяжелых бетонах для транспортного строительства) в настоящее время, до 30–40 % от массы цемента вместо 10–20 %.

Дальнейшие работы по продвижению наноматериалов и активированной воды в практику промышленных производств стройматериалов выявили целый ряд ограничивающих факторов, не позволяющих всегда получать ожидаемые высокие результаты. Так, оказалось, что ни нано-, ни гидродинамическое воздействие не активируют дополнительно воду с низкими значениями окислительно-восстановительного потенциала ОВП (от +50 до –50 мВ), например природную артезианскую воду с повышенной концентрацией коллоидного оксида железа. Приготовленные на такой воде бетоны показывали повышенную прочность. При средних значениях ОВП, обычных для систем водоснабжения в диапазоне от +200 до +500 мВ, фактором, влияющим на эффективность применения активированной воды, оказался рН воды затворения бетонных смесей. Величина рН при пропускании воды через активирующие устройства, как правило, увеличивается (т. е. происходит смещение рН в щелочную сторону) на 0,1–1,0. Однако иногда большие изменения рН не приводили к повышению прочности, в то время как малые изменения всего на 0,1 — наоборот.

В результате длительного (>10 лет) изучения влияния рН воды затворения на активность гидратации цемента (по изменению прочности при сжатии образцов цементобетона в системах цемент–вода, цемент–песок–вода при испытании более 20 различных типов портландцемента) получена нелинейная зависимость усредненных значений прочности от рН исходной воды затворения бетонной смеси (рис. 1, кривая 1), цементное тесто, как правило, готовили при постоянном водоцементном отношении, равном 0,4. Такая же зависимость была построена при использовании активированной воды. Как видно, ход обеих кривых примерно совпадает. Отсюда стали очевидными возможные причины отсутствия большого эффекта от применения активированной воды (например, в диапазоне рН от 7,1 до 7,3). Следует отметить, что не только изменение рН в активированной воде сказывается на росте $\sigma_{сж}$

Влияние типа наномодификатора на предел прочности при сжатии и максимальное водонасыщение образцов бетонов на основе ФМШ-вяжущего

№ п/п	Наномодификатор	Предел прочности при сжатии через 28 сут твердения, МПа	Водонасыщение (макс.), %
1 (контроль)	–	64,7	1,2
2	УДА-С	73,9	0,7
3	УДА-Г	77,4	0,6
4	УДА-Z	79,1	0,5
5	Нановольфрам	94,0	0,0

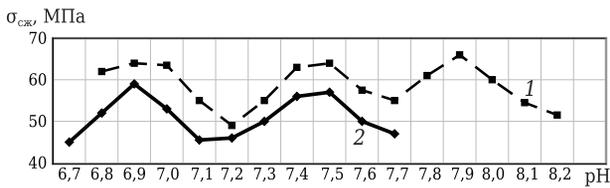


Рис. 1. Зависимость усредненных значений предела прочности при сжатии $\sigma_{сж}$ образцов цементобетона в 28-сут возрасте от pH: 1 — при использовании исходной воды; 2 — при использовании активированной воды

образцов цементобетон. Так, подщелоченная с pH 7,6 до 8,0 исходная вода дает прирост $\sigma_{сж}$ образцов бетона лишь на 5–10 %, в то время как активированная в гидродинамическом устройстве [7] вода с таким же изменением pH обеспечивает прирост $\sigma_{сж}$ на 20–30 %. Следовательно, на повышении скорости гидратации частиц цемента сказывается не только изменение pH, но, видимо, и изменение структуры воды, а именно увеличение содержания в воде активного орто-изомера и снижение количества неактивного пара-изомера [10].

В ходе последующих исследований выявилось также, что величины pH и/или ОВП воды не являются постоянными и меняются в зависимости от времени года, месяца, в течение недели и даже в течение суток. Анализ накопленных 15-летних наблюдений (с 2000 г.) показал, что изменения pH и ОВП чаще всего имеют колебательный характер с периодами подъема и снижения. Причем максимумы увеличения pH и ОВП приходятся на периоды смены фаз Луны — новолуния и полнолуния (± 3 сут), а минимумы — между этими периодами. Типичные зависимости изменения pH и ОВП от времени относительно даты смены фазы Луны показаны на рис. 2, а, б, где 0 на оси абсцисс соответствует новолунию 16 декабря 2013 г. На рис. 2, в показан $\sigma_{изг}$ образцов цементобетон (балочек) в 3-сут возрасте в зависимости от даты изготовления образцов (по абсолютной величине) относительно дат новолуния и полнолуния.

Обработка многочисленных данных, накопленных в течение 2007–2017 гг., по прочности образцов цементобетон (активности цемента) при применении активированной воды с учетом выявленного природного изменения свойств воды позволила объяснить факты отсутствия эффекта повышения прочности в периоды смены фаз Луны с учетом ± 3 сут (рис. 3). В остальные дни цикла новолуние–полнолуние гидродинамическая активация воды затверения бетонных смесей давала значительный $\Delta\sigma$ в среднем на 20–30 % (при размахе от 15 до 90 %) как в ранние периоды твердения, так и в стандартный срок — 28 сут. Было выявлено также, что природные явления, связанные с изменени-

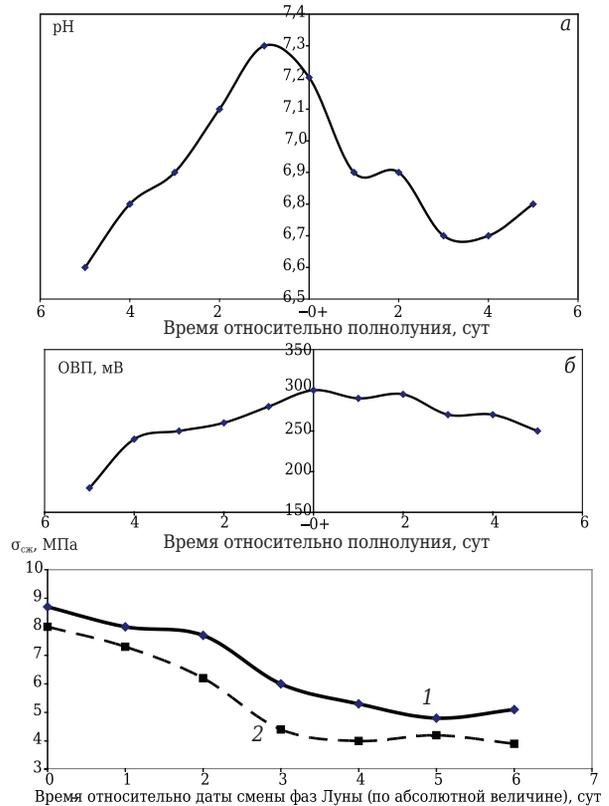


Рис. 2. Изменение pH (а) бетонной смеси и ОВП (б) воды в дни относительного полнолуния 16.01.14, а также предела прочности при изгибе $\sigma_{изг}$ балочек цементобетона в 3-сут возрасте (в) относительно даты смены фаз Луны: 1 — верхние значения; 2 — нижние, июль–сентябрь 2018 г.

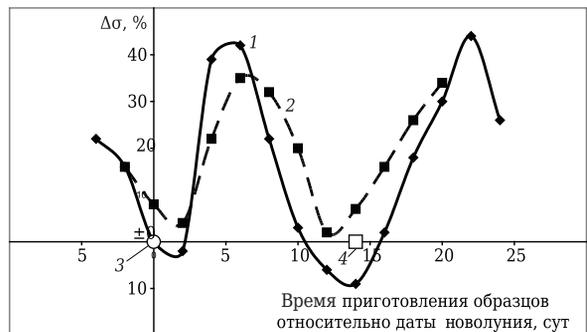


Рис. 3. Зависимость относительного изменения прочности $\Delta\sigma$ образцов цементобетона от даты их приготовления на активированной воде: 1 — данные, полученные с использованием активирующего устройства по патенту 2553891; 2 — то же по патенту 2363686; точка 3 — новолуние; точка 4 — полнолуние

ями активности Солнца (магнитные бури), практически не сказываются на $\sigma_{сж}$ образцов цементобетон, но могут повышать их $\sigma_{изг}$ в ранние сроки твердения на 10–15 %.

Далее были сопоставлены результаты лабораторных исследований с результатами, полученными в строительных лабораториях. На ряде предприятий Москвы (ОАО «Спецстройбетон-ЖБИ-17»,

ООО «Элгид» и др.) в течение 1999–2009 гг. был собран значительный массив данных о прочности бетонных смесей марок В20–В45 в 28-сут возрасте. Предварительно было установлено, что $\sigma_{сж}$ образцов каждой марки не является постоянным, а показывает характер колебаний

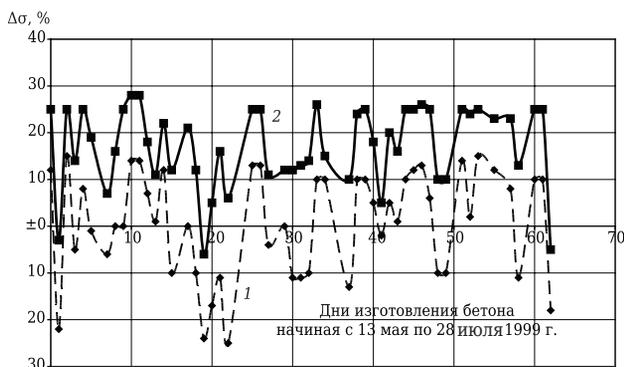


Рис. 4. Зависимость $\Delta\sigma$ образцов бетонов марок В20–В45 относительно марочных значений в период от 13 мая по 28 июля 1999 г. (по данным строительной лаборатории ОАО «Спецстройбетон-ЖБИ-17»). Линия 1 — нижний предел величин изменения прочности; линия 2 — верхний предел

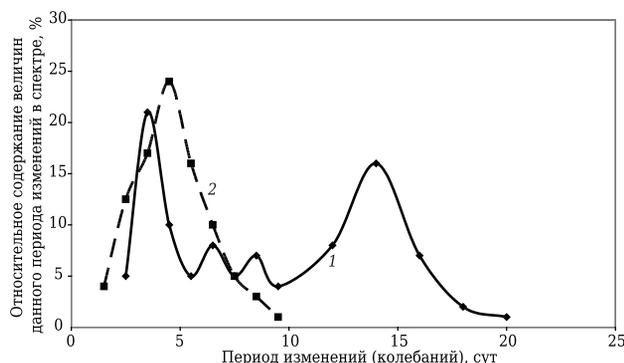


Рис. 5. Распределение изменений прочности образцов бетонов (1) и активности цемента (2) от периодов колебаний

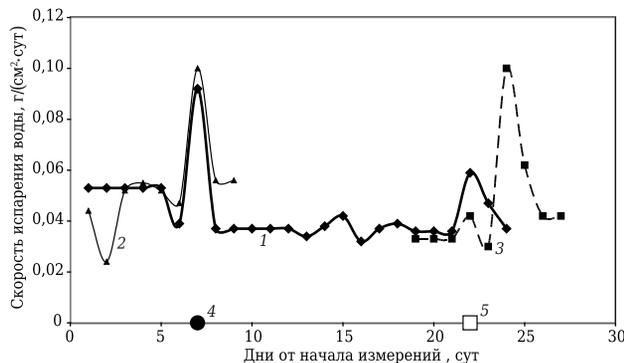


Рис. 6. Изменение скорости испарения воды со свободной поверхности по отношению к датам новолуния (точка 4) и полнолуния (точка 5): 1 — линия, соответствующая датам новолуния 16 июня и полнолуния 2 июля 2016 г.; 2 и 3 — линии, соответствующие датам вблизи новолуния 28 сентября 2015 г. (2) и полнолуния 13 октября 2015 г. (3)

относительно некоторых средних величин (как правило, несколько выше заданных марочных значений). Типичный характер таких колебаний показан на рис. 4. Причинами этих колебаний может быть и человеческий фактор, и погрешности дозирования компонентов бетонных смесей, и изменения свойств самих компонентов (например, влажности), и изменения/влияние свойств пластифицирующих добавок и погрешности в их дозировке и т. д.

Статистическая обработка множества данных привела к зависимости частотности периодов колебаний прочности от величин этих колебаний (рис. 5). Как видно, распределение имеет бимодальный характер (линия 1), причем первый максимум, приходящийся на периоды колебаний 3–4 сут, вполне коррелируется с максимумом распределения периодов колебаний активности поступавших на производство цементов (линия 2); второй максимум приходится на период 14–15 сут, что указывает на его явное соответствие периодам смены фаз Луны новолуние–полнолуние. Поскольку, как было показано ранее, именно вблизи дат смены фаз происходит повышение активности воды (в частности, ОВП и рН). Следует отметить (как дополнительное подтверждение повышения активности воды), что в периоды смены фаз Луны резко увеличивается скорость испарения молекул воды со свободной поверхности. Это следует из полученных опытных данных (рис. 6).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В ходе работ по продвижению нанотехнологических приемов в практику производства строительных материалов и изделий из бетона, керамики и стекла, а также при проведении специальных лабораторных исследований в течение длительного периода времени выявилось следующее:

- на прочность образцов бетона значительно влияет рН воды затворения бетонных смесей: в диапазонах рН от 6,8 до 7,1, от 7,3 до 7,6 и от 7,8 до 8,0 прочность увеличивается, а в диапазоне рН от 7,1 до 7,3 снижается;

- на прочности образцов бетонов сказываются также природные явления, в первую очередь смена фаз Луны (новолуние и полнолуние), вблизи дат которых (± 3 сут) происходит активация воды, повышающая прочность бетонов. И наоборот: в периоды между сменами фаз Луны активность воды снижается; прочность образцов бетонов имеет такую же тенденцию. Поэтому активация воды с помощью специальных устройств эффективна лишь в периоды между сменами фаз Луны, т. е. в течение более 60 % времени рабочей кампании, и дает в это время увеличение прочности на 20–30 %;

- статистическая обработка заводских данных по прочности образцов бетонов марок В20–

V45 подтвердила предположение о влиянии смены фаз Луны на прочность бетонов.

2. Практические рекомендации по подготовке бетонных смесей на основании проведенной работы могут быть сформулированы следующим образом:

– на предприятиях, производящих бетонные смеси, подбор их оптимального состава следует проводить в периоды наибольшей активности воды затворения — вблизи дат новолуния и полнолуния (± 3 сут). В этом случае расход цемента в бетонной смеси будет наименьшим. При этом следует учитывать также зависимость прочности образцов бетонов от pH воды затворения и подбирать состав бетонной смеси с водой, имеющей pH в оптимальных с точки зрения прочности диапазонах: от 6,9 до 7,1 и от 7,3 до 7,6;

Библиографический список

1. Пат. 2362752 Российская Федерация. Быстро твердеющий безусадочный состав для ремонта бетонных, дорожных, мостовых и аэродромных покрытий / Васильев Ю. Э., Винаров А. Ю., Пономарёв А. Н., Шитиков Е. С. ; патентообладатель — Шитков Е. С. ; заявл. 26.12.07 ; опубл. 27.07.09, Бюл. № 21.
2. Шитиков, Е. С. Наноструктурные теплоизоляционные бетоны на основе минеральных вяжущих / Е. С. Шитиков, И. С. Ларионова, Н. Н. Шустров // Техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья : доклады XI всероссийской научно-практической конференции, г. Бийск, 17–19 июня 2009 г. — С. 113–116.
3. Шитиков, Е. С. Многослойные теплоизоляционные материалы на основе золы-уноса теплоэлектростанций / Е. С. Шитиков, Д. Е. Зимин, В. Г. Пузач, Н. Н. Шустров // Техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья : доклады XI всероссийской научно-практической конференции, г. Бийск, 26–28 мая 2010 г. — С. 132–136.
4. Тевящев, А. Д. Ремонтно-строительные материалы на минеральном нецементном вяжущем с использованием золы-уноса теплоэлектростанций / А. Д. Тевящев, Е. С. Шитиков // Восточноевропейский журнал передовых технологий. — 2010. — № 4/3 (60). — С. 53–58.
5. Пузач, В. Г. Наноматериалы в производстве строительных бетонов / В. Г. Пузач, Н. Н. Шустров, Е. С. Шитиков [и др.] // Нанотехника. Инженерный журнал. — 2013. — № 1. — С. 87–92.
6. Пузач, В. Г. Наномодифицированные бетоны на основе цементных и бесцементных вяжущих с использованием золошлаковых отходов теплоэлектростанций / В. Г. Пузач, Н. Н. Шустров, Е. С. Шитиков, Е. Мохнатов // Нанотехника. Инженерный журнал. — 2012. — № 3. — С. 16–18.
7. Пузач, В. Г. Инновационная технология утилизации золошлаковых отходов тепловых электростанций на твердом топливе для получения строительных материалов / В. Г. Пузач, Н. Н. Шустров, Е. С. Шитиков,

– активацию воды перед ее смешением с сухой бетонной смесью как гидродинамическим путем, так и с применением наночастиц наиболее целесообразно проводить в периоды между датами смены фаз Луны — начиная с 3 сут после смены фазы и не позже 3 сут до следующей смены фаз (т. е. 18–19 сут в месяц). При этом возможен переход на другой состав бетонной смеси с пониженным расходом цемента. Оценки показывают, что при оптимизации производственного процесса потребление цемента за рабочую кампанию может оказаться меньшим на 10–15 % без ухудшения качества бетонных смесей и их эксплуатационных свойств, что в масштабах страны будет иметь огромный экономический и экозащитный эффект.

- Е. Мохнатов // Экология промышленного производства. — 2012. — Вып. 2. — С. 16–18.
8. Шустров, Н. Н. Упрочнение изделий из стекла ультрадисперсными нанодобавками / Н. Н. Шустров, В. Г. Пузач, С. А. Игнатов, Е. С. Шитиков // Стекло и керамика. — 2015. — № 8. — С. 8–11.
9. Пузач, В. Г. Упрочнение изделий строительного назначения из отходов стекла ультрадисперсными добавками / В. Г. Пузач, Н. Н. Шустров, Е. Мохнатов, Е. С. Шитиков // Экология промышленного производства. — 2015. — № 1. — С. 2–5.
10. Пузач, В. Г. Некоторые особенности технологии упрочнения изделий строительного назначения ультрадисперсными добавками / В. Г. Пузач, Н. Н. Шустров, В. М. Червяков, Е. С. Шитиков // Экология промышленного производства (в печати).
11. Пат. 2553861 Российская Федерация. Гидродинамический смеситель / Дворецкий С. И., Червяков М. В., Червяков В. М., Шитиков Е. С., Вахрушев Л. П., Кобзев Д. Е., Михалев В. В. ; заявл. 12.03.14 ; опубл. 20.06.15, Бюл. № 17.
12. Пат. 2363686 Российская Федерация. Способ регулирования процессов схватывания и твердения водоцементных систем / Винаров А. Ю., Васильев Ю. Э., Пономарёв А. Н., Шитиков Е. С. ; заявл. 24.12.07 ; опубл. 10.08.09, Бюл. № 22.
13. Тевящев, А. Д. О возможности оперативного управления свойствами цементобетонов / А. Д. Тевящев, Е. С. Шитиков // Восточноевропейский журнал передовых технологий. — 2010. — № 2/9 (44). — С. 19–24.
14. Захаров, С. Д. Вода: наноструктура и флуктуации / С. Д. Захаров // Биофизика. — 2012. — Т. 57, № 6. — С. 1041–1050. ■

Получено 01.11.18

© В. Г. Пузач, Н. С. Шустров, В. М. Червяков, Е. С. Шитиков, 2019 г.

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

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

УДК 666.3:546'28'171]:621.914.22

ПРОЕКТИРОВАНИЕ КОНЦЕВЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ФРЕЗ ДЛЯ ИННОВАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ С УЧЕТОМ ИХ НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ. ВЫБОР КЕРАМИКИ. Часть 3*

Изучена неоднородность напряжений на границах основных структурных элементов Si_3N_4 -керамики в условиях нестационарной термоупругости. Приведены созданные рекомендации по выбору рациональной керамики для изготовления концевых керамических фрез, предназначенных для обработки деталей из труднообрабатываемых материалов.

Ключевые слова: концевая керамическая фреза, Si_3N_4 -керамика, нестационарная термоупругость, неоднородность напряжений, тепловое состояние.

ВВЕДЕНИЕ

В части 1 статьи [1] показана необходимость исследования теплового состояния и выявления неоднородности напряжений в поверхностном слое керамического лезвия фрез из Al_2O_3 - и Si_3N_4 -керамики в условиях действия циклической тепловой нагрузки. В части 2 статьи [2] эти исследования выполнены для лезвия фрезы из Al_2O_3 -керамики при нагреве. В настоящей работе поставлена цель — изучить тепловое состояние и неоднородность напряжений на границах основных структурных элементов Si_3N_4 -керамики при нагреве и, используя эти результаты в совокупности с результатами работы [5], обосновать выбор рациональной керамики для изготовления концевых керамических фрез [2–4].

МЕТОДИКА ЧИСЛЕННЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В численных экспериментах использовали методику и расчетную схему, приведенную в статье [2]. Исследовали структурную неоднородность напряжений в керамике двух систем: система № 1 — Si_3N_4 - Y_2O_3 - Si_3N_4 -ЭП741Н-П (зерно и матрица выполнены из Si_3N_4 , межзеренная фаза — из

Y_2O_3 , слой на поверхности керамики — из сплава ЭП741Н-П), система № 2 — TiC - Y_2O_3 - Si_3N_4 -ЭП741Н-П (зерно — из TiC , межзеренная фаза — из Y_2O_3 , матрица — из Si_3N_4 , слой на поверхности керамики — из сплава ЭП741Н-П). Ссылки на справочники и монографии, из которых позаимствованы свойства этих материалов, приведены в публикации [3]. Керамическое лезвие нагружали сосредоточенной силой $F = 0,02 \text{ Н}$, $\beta = 45^\circ$, распределенной силовой нагрузкой $P = 5 \cdot 10^8 \text{ Па}$ и тепловым потоком $Q = 9 \cdot 10^8 \text{ Вт/м}^2$. При этом с поверхностей керамической пластины, свободных от теплового потока, осуществляли теплоотвод в окружающую среду с коэффициентом $h = 10^5 \text{ Вт/(м}^2\text{-град)}$. Расчеты выполняли в автоматизированной системе термочисленных расчетов RKS-ST v.1.0 [4]. Для количественной оценки температур T и интенсивности напряжений σ_i использовали выделенные контрольные точки (КТ) [5], имевшие такое же расположение в поверхностях основных структурных элементов керамики, как в статье [2].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что кривые, определяющие влияние времени нагрева τ на температуру T в КТ керамики систем № 1 и 2, имеют простую форму и состоят из двух характеристических участков. На первом характеристическом участке (этап нестационарной термоупругости) происходит резкое повышение температуры во всех КТ до T_1 за $\tau = 0,04 \text{ с}$, на втором (этап стационарной термоупругости) температура стабилизируется на уровне T_1 и далее не изменяется. При охлаждении керамического лезвия происходит обрат-

* Часть 1 статьи опубликована в журнале «Новые огнеупоры» № 10 за 2018 г., часть 2 — в № 4 за 2019 г.



В. В. Кузин
E-mail: dr.kuzinvalery@yandex.ru

ный процесс. Установлено, что значения T_1 для всех КТ керамики системы № 1 выше, чем системы № 2. Например, значение T_1 в КТ1 керамики системы № 1 составляет 1195 °С, а керамики системы № 2 — 917 °С.

Характер изменения T в поверхностях А и Г керамики систем № 1 и 2 при ее выходе на стационарный режим показан на рис. 1. В заштрихованной области расположены кривые, определяющие характер изменения T в поверхностях Б и В. Сопоставление температур в поверхностном слое керамики систем № 1 и 2 выявило их значительную разницу. В керамике системы № 1 разница между наибольшими и наименьшими значениями температур в поверхностях А, Б, В и Г составляет 630, 649, 670 и 688 °С, в керамике системы № 2 эта разница составляет соответственно 300, 388, 471 и 555 °С.

Тепловое состояние лезвия фрезы из керамики систем № 1 и 2 во время нагрева определяет характер его упругой деформации, имеющей вид «выпучивания». Наибольшей деформации подвергается центральный участок на поверхности зерна и соответственно керамического лезвия. Следует отметить, что до нагрева действует только силовая нагрузка ($F = 0,0001$ Н, $\beta = 45^\circ$, $P = 5 \cdot 10^8$ Па), которая приводит к упругой деформации керамического лезвия в виде «вдавливания».

На рис. 2 показан характер изменения σ_i в разных поверхностях керамики систем № 1 и 2 до нагрева (действует только силовая нагрузка) и после нагрева (действует комбинированная нагрузка).

Установлено, что вид кривых, описывающих изменение σ_i в поверхности А, до нагрева практически одинаков для керамики систем № 1 и 2 (см. рис. 2, а, б). Однако нагрев (принципиально не изменяя вид этих кривых) уменьшает значения σ_i для керамики системы № 1 и увеличивает значения σ_i для керамики системы № 2 по сравнению с исходными значениями до нагрева: до нагрева керамики системы № 1 они изменяются от 468 до 876 МПа при $\sigma_{cp} = 649,6$ МПа, а после нагрева — от 370 до 892 МПа при $\sigma_{cp} = 598,6$ МПа (рис. 2, а); до нагрева керамики системы № 2 они изменяются от 504 до 922

МПа при $\sigma_{cp} = 687,8$ МПа, а после нагрева — от 573 до 910 МПа при $\sigma_{cp} = 707,2$ МПа (см. рис. 2, б).

Форма кривых, определяющих характер изменения σ_i в поверхности Б керамики систем № 1 и 2 до и после нагрева, существенно различается (см. рис. 2, в, г). При этом средние значения σ_i для керамики системы № 1 до и после нагрева выше, чем у керамики системы № 2: до нагрева керамики системы № 1 они изменяются от 450 до 821 МПа при $\sigma_{cp} = 591,8$ МПа, а после нагрева — от 503 до 703 МПа при $\sigma_{cp} = 595,9$ МПа (см. рис. 2, в); до нагрева керамики системы № 2 они изменяются от 411 до 693 МПа при $\sigma_{cp} = 539,6$ МПа, а после нагрева — от 364 до 677 МПа при $\sigma_{cp} = 520$ МПа (см. рис. 2, г).

Характер изменения σ_i в поверхности В керамики систем № 1 и 2 до и после нагрева практически одинаков (см. рис. 2, д, е). Значения σ_i для керамики системы № 1 до и после нагрева несколько выше, чем у керамики системы № 2: до нагрева керамики системы № 1 они изменяются от 405 до 815 МПа при $\sigma_{cp} = 564,6$ МПа, а после нагрева — от 403 до 794 МПа при $\sigma_{cp} = 559,3$ МПа (см. рис. 2, д); до начала нагрева керамики системы № 2 они изменяются от 387 до 739 МПа при $\sigma_{cp} = 545,4$ МПа, а после нагрева — от 415 до 657 МПа при $\sigma_{cp} = 525,6$ МПа (см. рис. 2, е).

Характер изменения σ_i в поверхности Г керамики системы № 1 до и после нагрева практически одинаков, а вид этих кривых (до и после нагрева) для керамики системы № 2 существенно различается. Значения σ_i в этой поверхности керамики системы № 1 до нагрева выше и после нагрева ниже, чем у керамики системы № 2: до нагрева керамики системы № 1 они изменяются от 415 до 946 МПа при $\sigma_{cp} = 612,8$ МПа, а после нагрева — от 349 до 959 МПа при $\sigma_{cp} = 566,7$ МПа (см. рис. 2, ж); до нагрева керамики системы № 2 они изменяются от 389 до 904 МПа при $\sigma_{cp} = 574,5$ МПа, а после нагрева — от 389 до 874 МПа при $\sigma_{cp} = 637,1$ МПа (см. рис. 2, з).

Анализ результатов численных экспериментов показал, что керамика на основе оксида алюминия систем № 1 ($\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-ЭП741Н-П}$) и № 2 ($\text{TiC-Y}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-ЭП741Н-П}$) выходит на стационар-

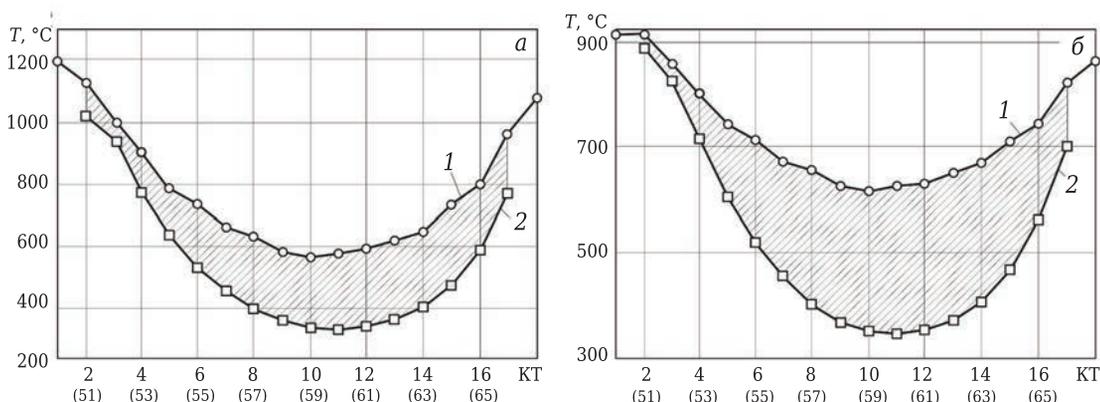


Рис. 1. Характер изменения T в поверхностях А (1) и Г (2) керамики систем № 1 (а) и № 2 (б) после нагрева

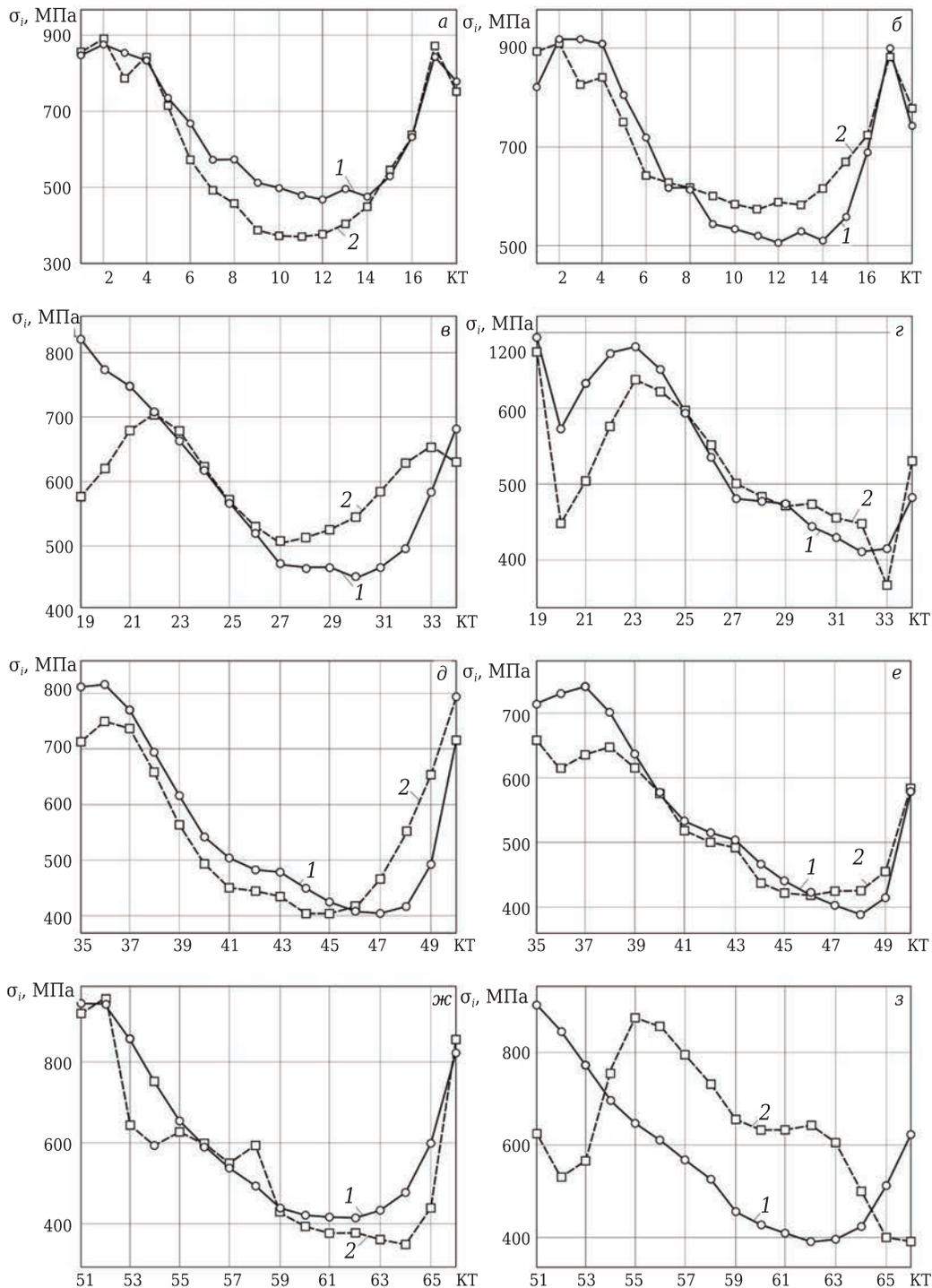


Рис. 2. Характер изменения σ_i в поверхностях А (а, б), Б (в, г), В (д, е) и Г (ж, з) керамики систем № 1 (а, в, д, ж) и № 2 (б, г, е, з) до (1) и после нагрева (2)

ный тепловой режим за время $\tau = 0,04$ с. Установлено, что высокие температуры формируются в поверхностном слое керамики системы № 1.

Характер изменения σ_i в поверхностях А, Б и В керамики систем № 1 и 2 до и после нагрева практически одинаков. В поверхности Г керамики системы № 1 до и после нагрева характер изменения σ_i также практически одинаков, однако в поверхности Г керамики системы № 2

характер изменения σ_i до и после нагрева существенно различается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Созданные рекомендации по выбору рациональной керамики для изготовления концевых керамических фрез, предназначенных для обработки деталей из труднообрабатываемых материалов,

основаны на результатах сравнения температур и неоднородности напряжений в поверхностях А, Б, В и Г керамики четырех систем ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-ЭП741Н-П}$, $\text{TiC-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-ЭП741Н-П}$ [2], $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-ЭП741Н-П}$ и $\text{TiC-Y}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-ЭП741Н-П}$) в условиях нестационарной термоупругости.

С позиций теплового состояния Si_3N_4 -керамика является более подходящим материалом для изготовления монолитных керамических фрез, чем Al_2O_3 -керамика. Прежде всего, это связано с тем, что наибольшая температура при выходе на стационарный тепловой режим в керамике системы $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-ЭП741Н-П}$ на 20 % ниже, чем в керамике системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-ЭП741Н-П}$. Разница между наибольшей и наименьшей температурой в поверхностях А, Б, В и Г керамики системы $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-ЭП741Н-П}$ на 42, 31, 19 и 10 % соответственно ниже, чем в керамике системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-ЭП741Н-П}$. Учитывая одинаковые расстояния, на которых формируются эти температуры в поверхностях структурных элементов керамики, можно утверждать, что температурные градиенты в поверхностном слое керамики системы $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-ЭП741Н-П}$ также на 10–40 % ниже, чем в керамике системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-ЭП741Н-П}$.

В керамике, в которой зерно выполнено из TiC, разница в температурном режиме не столь однозначная и очевидная. Наибольшие температуры при выходе на стационарный тепловой режим в керамике систем $\text{TiC-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-ЭП741Н-П}$ и $\text{TiC-Y}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-ЭП741Н-П}$ практически одинаковы и составляют 716 и 735 °C соответственно. При этом разница между наибольшей и наименьшей температурой в поверхности А керамики системы $\text{TiC-Y}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-ЭП741Н-П}$ на 10 % ниже, чем в керамике системы $\text{TiC-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-ЭП741Н-П}$. Однако в поверхностях Б, В и Г эта разница в керамике системы $\text{TiC-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-ЭП741Н-П}$ на 7, 23 и 27 % соответственно ниже, чем в керамике системы $\text{TiC-Y}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-ЭП741Н-П}$.

С позиций напряженного состояния Si_3N_4 -керамика также наиболее предпочтительна для изготовления монолитных керамических фрез, чем Al_2O_3 -керамика. Этот вывод сделан на осно-

ве сравнения наибольших значений σ_i и разницы между наибольшим и наименьшим значением σ_i в поверхностях А, Б, В и Г керамики четырех систем. Установлено, что наибольшие значения σ_i и разница между наибольшим и наименьшим значением σ_i в поверхностях А, Б, В и Г до нагрева в керамике систем $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-ЭП741Н-П}$ и $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-ЭП741Н-П}$ практически одинаковы и разница не превышает 1 %. После нагрева эти показатели в керамике системы $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-ЭП741Н-П}$ меньше, чем в керамике $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-ЭП741Н-П}$, на 6, 14, 31 и 11 % соответственно. При этом разница между наибольшим и наименьшим значением σ_i в поверхности А после нагрева в керамике систем $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-ЭП741Н-П}$ и $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-ЭП741Н-П}$ практически одинакова, а в поверхностях Б, В и Г керамики системы $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-ЭП741Н-П}$ ниже, чем в керамике системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-ЭП741Н-П}$, на 85, 72 и 13 % соответственно.

При анализе керамики систем $\text{TiC-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-ЭП741Н-П}$ и $\text{TiC-Y}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-ЭП741Н-П}$ выявлено, что до нагрева наибольшие значения σ_i и разница между наибольшим и наименьшим значением σ_i в поверхностях А, Б, В и Г этих систем практически одинаковы и разница не превышает 4 %. Однако после нагрева наибольшие значения σ_i в поверхностях Б и В керамики системы $\text{TiC-Y}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-ЭП741Н-П}$ меньше, чем в керамике системы $\text{TiC-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-ЭП741Н-П}$, на 73 и 62 % соответственно. В поверхностях А и Г керамики системы $\text{TiC-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-ЭП741Н-П}$ после нагрева наибольшие значения σ_i меньше, чем в керамике $\text{TiC-Y}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-ЭП741Н-П}$, на 12 и 7 % соответственно. При этом разница между наибольшим и наименьшим значением σ_i в поверхностях Б и В керамики системы $\text{TiC-Y}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-ЭП741Н-П}$ меньше, чем в керамике $\text{TiC-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-ЭП741Н-П}$, на 58 и 53 % соответственно. В поверхностях А и Г керамики системы $\text{TiC-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-ЭП741Н-П}$ после нагрева наибольшие значения σ_i меньше, чем в керамике $\text{TiC-Y}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-ЭП741Н-П}$, на 31 и 9 % соответственно.

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

Библиографический список

1. Кузин, В. В. Проектирование концевых керамических фрез для инновационных технологических процессов с учетом их напряженно-деформированного состояния. Выбор керамики. Часть 1 / В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, М. А. Волосова // Новые огнеупоры. — 2018. — № 10. — С. 68–73.
2. Кузин, В. В. Проектирование концевых керамических фрез для инновационных технологических процессов с учетом их напряженно-деформированного состояния. Выбор керамики. Часть 2 / В. В. Кузин, С. Н. Григорьев // Новые огнеупоры. — 2019. — № 4. — С. 65–69.
3. Кузин, В. В. Инструменты с керамическими режущими пластинами / В. В. Кузин. — М.: Янус-К, 2006. — 160 с.

4. Grigor'ev, S. N. Automated thermal-strength calculations of ceramic cutting plates / S. N. Grigor'ev, V. I. Myachenkov, V. V. Kuzin // Russian Engineering Research. — 2011. — Vol. 31, № 11. — P. 1060–1066.

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

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

Получено 14.05.19

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

К. х. н. **Т. В. Барина** (✉), к. ф.-м. н. **В. Ю. Барин**,
к. ф.-м. н. **И. Д. Ковалев**, **Н. И. Мухина**

ФГБУН «Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения
имени А. Г. Мерджанова РАН (ИСМАН)», г. Черноголовка Московской обл., Россия

УДК 536.46:546.28.661.55

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА НА САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$

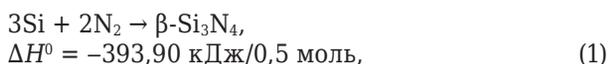
Исследовано влияние состава железосодержащих соединений на получение $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ при горении в азоте смеси $\text{Si} + \text{SiO}_2$. Установлено, что фазовый состав и морфология кристаллов продуктов горения зависят от состава железосодержащего соединения. В присутствии $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ был получен порошок $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, не содержащий примесных фаз, в виде поликристаллических волокон, состоящих из ультрадисперсных кристаллов.

Ключевые слова: горение, оксинитрид кремния, соединения железа, поликристаллические волокна.

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря превосходным механическим и диэлектрическим свойствам $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ является многообещающим исходным соединением для создания широкого класса современных керамических материалов [1–3]. Однако для получения качественной $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ -керамики необходимо использовать порошки, не содержащие примесей свободного Si , SiO_2 и Si_3N_4 .

При получении $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в качестве шихты используют смеси кремния и его диоксида [4–6]. Синтез $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ протекает в две стадии по реакциям:

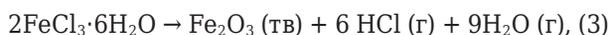


Полученные в результате СВС продукты горения кроме $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ содержат примеси $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ [4–6]. В работе [6] в продуктах горения в качестве примеси присутствует и свободный Si , что может указывать на неполноту прохождения реакции на первой стадии синтеза.

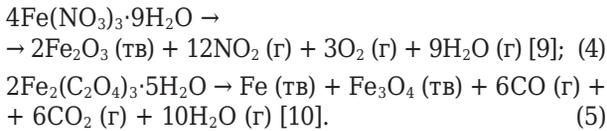
С целью увеличения полноты прохождения реакций на первой стадии в состав шихты вводили добавки соединений железа:

$\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Железо и его соединения являются хорошими катализаторами при азотировании кремния и позволяют получать продукты горения в нанокристаллическом состоянии [7, 8]. Железо является катализатором реакции образования CO и SiO , играющих активную роль в массопереносе, что приводит к повышению их концентрации в газовой фазе. Реакции в газовой фазе могут способствовать получению на первой стадии процесса фазы $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, обладающей тонкодисперсной структурой. И, возможно, образование тонкодисперсной структуры нитрида кремния на первой стадии будет способствовать получению также тонкодисперсного $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$. Таким образом, присутствие в реагирующей системе реакционно-активных частиц железа должно ускорить процесс азотирования, повысить полноту прохождения реакции азотирования, способствовать переводу реакции в газовую фазу, а наличие большого количества газообразных продуктов способствовать подавлению процессов агломерации и собирательной кристаллизации образующихся частиц продуктов. Эти процессы должны привести к образованию ультрадисперсных порошков $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, что важно для получения керамики с низкой пористостью, поскольку грубодисперсные порошки часто являются мало пригодными [3].

В условиях синтеза выбранные соединения железа разлагаются с образованием различных по составу газообразных продуктов по следующим схемам:



Т. В. Барина
E-mail: tbarinova@ism.ac.ru



Применяя различные по составу соединения железа, можно влиять на состав газовой фазы и, вероятно, оказывать влияние на фазовый состав и морфологию кристаллов твердых продуктов горения. Цель работы — исследование влияния состава железосодержащих соединений на получение $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ -керамики методом СВС.

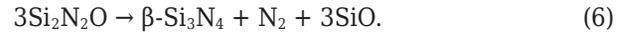
МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для приготовления исходной шихты использовали Si марки КР0 полидисперсного состава со средним диаметром частиц 12 мкм, который содержал значительную долю (более 30 %) частиц диаметром от 20 до 150 мкм, сажу марки П804Т с размером частиц от 1 до 2 мкм и $S_{\text{уд}} = 12 \text{ м}^2/\text{г}$, порошок SiO_2 (кристаллический, после размолва кварцевого песка) с $S_{\text{уд}} = 1 \text{ м}^2/\text{г}$, кристаллогидраты оксалата железа $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (FOX), хлорного железа $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (FC), нитрата железа $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (FN). Мольное соотношение Si и SiO_2 составляло 3:1. Шихтовые составы смешивали в фарфоровой ступке. Навески шихты до 30 г насыпной плотности помещали в кварцевый стакан диаметром 40 и высотой до 70 мм и сжигали в атмосфере азота в сосуде постоянного давления объемом 1,4 л. Стакан располагали горизонтально, образец шихты зажигали с открытого торца раскаленной вольфрамовой проволокой через промежуточный слой порошка титана. Температуру горения T_r определяли с помощью вольфрам-ренийевых термопар (ВР-5/20), установленных в центре шихтового образца. Ошибка измерения составляет 50 °С. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре ДРОН-3М с применением $\text{Cu } K_\alpha$ -излучения. Соотношение между фазами рассчитывали методом корундовых чисел. Морфологию продуктов изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO_1450 с встроенным рентгеновским анализатором INCA ENERGY 350 (EDS).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Организовать горение шихтовой смеси $3\text{Si} + \text{SiO}_2$ без введения добавок железосодержащих соединений не удалось при давлении азота до 10 МПа. Очевидно, это связано с довольно большим диаметром частиц исходного кремния по сравнению с использованным ранее в работе [6]. Измерение температуры горения T_r показало, что T_r в случае добавки FOX составила 2000 °С, для FC 1850 °С и для FN 2150 °С при содержании в шихте 0,015 М соли и при начальном давлении азота $P_{\text{N}_2} = 10 \text{ МПа}$. Для сравнения, T_r для смеси Si + SiO_2 без каких-либо добавок составляет более 2300 °С при

$P_{\text{N}_2} = 10 \text{ МПа}$ [6]. Таким образом, введение в состав смеси Si + SiO_2 добавок соединений железа в количестве 0,015 М привело к существенному снижению T_r независимо от их состава. Использование добавок, способных в небольших количествах снизить T_r , важно при получении однофазного продукта горения, поскольку $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ при температуре выше 1750 °С начинает разлагаться с образованием $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ [11] по реакции



Продукты горения шихтовых составов, содержащих добавки кристаллогидратов железа, были получены в виде цилиндрических блоков с плотными краями (толщиной до 3 мм) и более рыхлой сердцевиной.

Монофазный продукт $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ получен только при введении в состав шихты добавок FC (рис. 1, кривая 2). Для шихтовых составов, содержащих FOX или FN, выход $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ составил 93 %. Присутствие $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ и Si в продуктах горения может быть связано с разложением $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ [11] и диссоциацией Si_3N_4 из-за высокой температуры синтеза [12].

При использовании FC микроструктура продукта горения представлена рыхлыми агломератами (рис. 2, а, б), состоящими из волокон, образованных кристаллами в виде пластин толщиной до 500 нм (рис. 2, в). Продукты горения, полученные в присутствии FN и FOX, состоят из более крупных кристаллов, чем при использовании FC, объединенных в плотные агломераты (рис. 3).

Разница в структуре продуктов и морфологии кристаллов $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ связана с различиями в составах образующихся газообразных продуктов разложения кристаллогидратов и температурами горения. При разложении FC в продуктах горения присутствует хлористый водород, который способствует протеканию реакций в газовой фазе и образованию α -модификации Si_3N_4

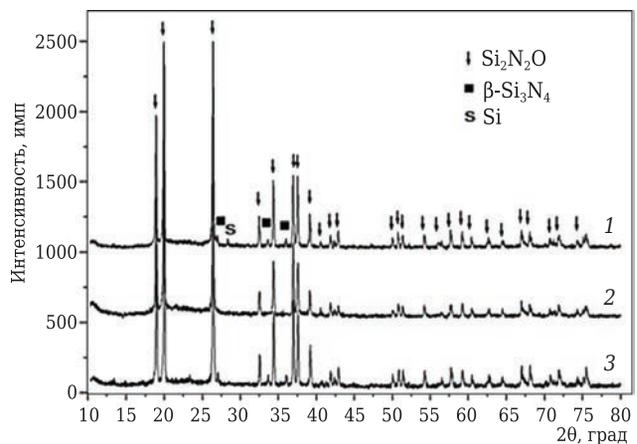


Рис. 1. Дифрактограмма продуктов горения смесей: 1 — $3\text{Si} + \text{SiO}_2 + 0,005 \text{ FN}$ ($P_{\text{N}_2} = 7 \text{ МПа}$); 2 — $3\text{Si} + \text{SiO}_2 + 0,005 \text{ FC}$ ($P_{\text{N}_2} = 5 \text{ МПа}$); 3 — $3\text{Si} + \text{SiO}_2 + 0,003 \text{ FOX}$ ($P_{\text{N}_2} = 7 \text{ МПа}$)

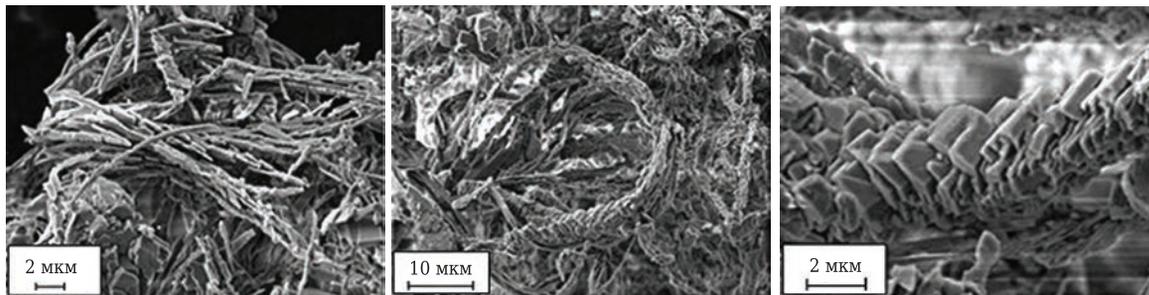


Рис. 2. Микроструктура продуктов горения системы $3\text{Si} + \text{SiO}_2 + 0,005\text{FC}$ ($P_{\text{N}_2} = 5$ МПа) при разном увеличении

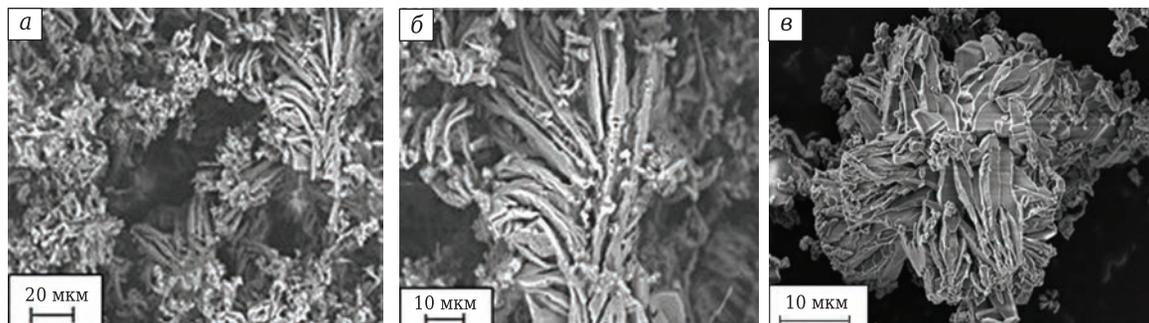


Рис. 3. Микроструктура продуктов горения состава: $3\text{Si} + \text{SiO}_2 + 0,005\text{FN}$ (а, б) и $3\text{Si} + \text{SiO}_2 + 0,003\text{FOX}$, $P_{\text{N}_2} = 7$ МПа (в)

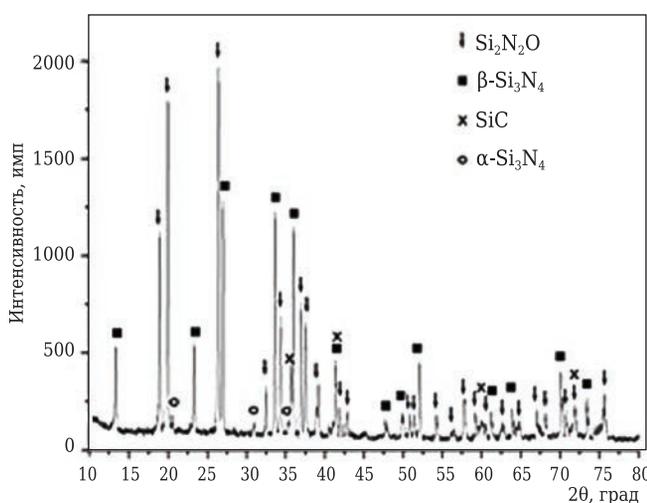


Рис. 4. Дифрактограмма продуктов горения систем $\text{Si} + 0,09\text{C} + 0,09\text{SiO}_2 + 0,006\text{FOX}$, $P_{\text{N}_2} = 4$ МПа

[13]. Так как рост кристаллов $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ может происходить по механизму жидкое – твердое, когда расплавленный SiO_2 реагирует с поверхностью твердого Si_3N_4 [14], то, возможно, что образование тонкодисперсной α -модификации Si_3N_4 на первой стадии синтеза способствует образованию ультрадисперсных кристаллов $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$.

Было установлено, что добавки сажи к шихте, содержащей FC и FN, приводят к увеличению размеров кристаллов полученного продукта. При введении сажи в смеси, содержащие FOX, и при варьировании состава шихты был получен продукт горения, состоящий из $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ (48 %), Si_3N_4 (50 %) и SiC (2 %) (рис. 4). Исследование микроструктуры показало, что $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ получен в виде волокон длиной до 3 мм (рис. 5).

На дифрактограммах продуктов горения шихтовых смесей, содержащих добавки кристаллогидратов железа, не обнаружено рефлек-

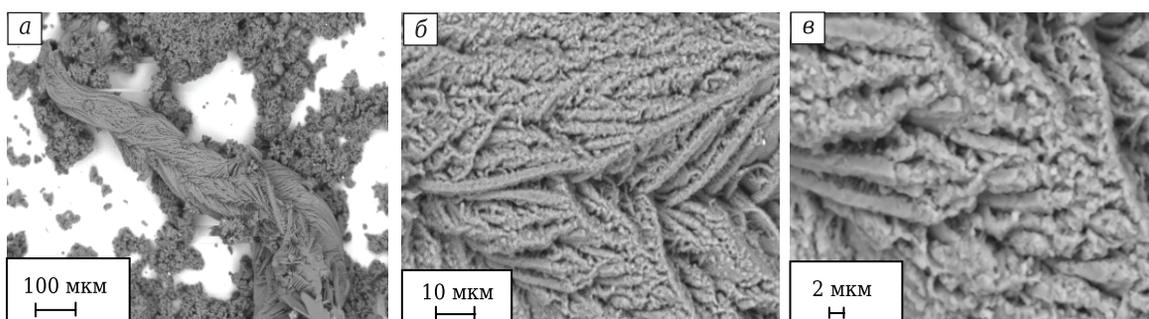


Рис. 5. Структура волокна $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ при разном увеличении, полученного при горении системы $\text{Si} + 0,09\text{C} + 0,09\text{SiO}_2 + 0,006\text{FOX}$, $P_{\text{N}_2} = 4$ МПа

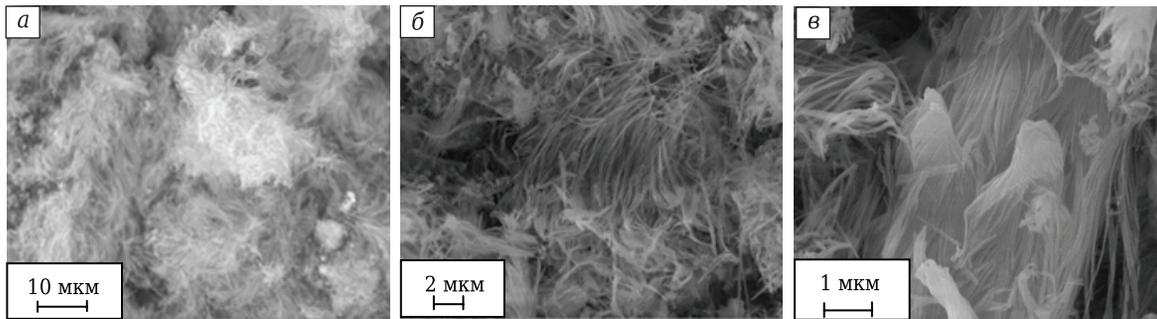


Рис. 6. Структура продукта горения, полученного при горении системы $3\text{Si} + \text{SiO}_2 + 0,015\text{FC}$ (SiO_2 — аморфная форма), $P_{\text{N}_2} = 4$ МПа

сов, принадлежащих железу или его соединениям. Содержание железа в продуктах горения шихтового состава $3\text{Si} + \text{SiO}_2 + 0,03\text{FC}$ ($P_{\text{N}_2} = 10$ МПа) составило менее 0,3 мас. % (данные химического анализа). Полученное значение несколько ниже расчетного (содержание Fe в исходных порошках Si и SiO_2 составляло 0,4 и 0,8 мас. % соответственно), возможно за счет потерь железа в результате перехода в газовую фазу в виде FeCl_3 , образование которого возможно как промежуточного продукта при разложении кристаллогидрата $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

При использовании в экспериментах аморфной формы SiO_2 было установлено, что в этом случае можно провести синтез при более низком давлении азота. Так, при 4 МПа продукт горения для шихтовой смеси, содержащей 0,015 М FC, состоял из $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ и $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (2–3 %). Исследование микроструктуры показало, что $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ образуется в виде волокон толщиной менее 50 нм (рис. 6).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено влияние добавок соединений железа на образование $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ при горении в азоте ших-

товых смесей составов $3\text{Si} + \text{SiO}_2$. Показано, что монофазный продукт горения $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ образуется в виде волокон, состоящих из ультрадисперсных кристаллов, в случае использования добавки FC. Замена кристаллической формы SiO_2 в шихтовых составах на аморфную сопровождается образованием волокон $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ толщиной около 50 нм. В присутствии FOX и FN получить монофазный продукт горения не удалось. В присутствии FOX и добавок сажи получен композиционный порошок $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}-\text{Si}_3\text{N}_4$, в котором $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ присутствует в виде поликристаллических волокон длиной до 3 мм. Волокна обладают развитой структурой и могут быть использованы в различных областях техники, например для получения волокнистых терлостойких композиционных материалов для авиационной промышленности, покрытий, фильтров глубокой очистки и других подобных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-03-00360. Для выполнения исследований было привлечено оборудование Распределенного центра коллективного пользования ИСМАН.

Библиографический список

1. **Li, X.** Study on in-situ reaction synthesis and mechanical properties of $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ceramic / X. Li, L. Zhang, X. Yin // *Ceram. Int.* — 2013. — Vol. 39. — P. 3035–3041. dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.09.082.
2. **Cheng, H.** In situ synthesis of $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}/\text{Si}_3\text{N}_4$ composite ceramics using polysilyloxycarbodiimide precursors / H. Cheng, Y. Li, E. Kroke, S. Herkenhoff // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2013. — Vol. 33. — P. 2181–2189. http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.02.029.
3. **Wu, S.** In-Situ reactive synthesis of $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ceramics and its properties / S. Wu, X. Li // *Metall. and Mat. Trans. A.* — 2012. — Vol. 43, № 12. — P. 4859–4864. https://doi.org/10.1007/s11661-012-1254-x.
4. **Radwan, M.** New synthesis route for $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ceramics based on desert sand / M. Radwan, T. Kashiwagi, Y. Miyamoto // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2003. — Vol. 23. — P. 2337–2341. https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00040-2.
5. **Miyamoto, Y.** Recycling of industrial and natural wastes to SiAlONs / Y. Miyamoto, S. Kanehira, M. Radwan

- // *Refractories Applications and News.* — 2004. — Vol. 9, № 1. — P. 14–17.
6. **Studenikin, I. A.** Synthesis of silicon oxynitride by infiltration-mediated combustion / I. A. Studenikin, V. V. Grachev // *Int. J. Self-Prop. High-Temp. Synth.* — 2008. — Vol. 17, № 4. — P. 237–241. DOI 10.3103/S106138620804006/2.
7. **Косолапова, Т. Я.** Неметаллические тугоплавкие соединения / Т. Я. Косолапова, Т. В. Андреева, Т. Б. Бартницкая [и др.]. — М. : Металлургия, 1985. — 161 с.
8. **Barinova, T. V.** Polycrystalline silicon nitride fibers by SHS: impact of ammonium acetate and ferric chloride additives / T. V. Barinova, I. P. Borovinskaya, Yu. N. Barinov [et al.] // *Int. J. Self-Prop. High-Temp. Synth.* — 2018. — Vol. 27, № 2. — P. 92–97. DOI 10.3103/S106138621802005X.
9. **Wieczorek-Ciurowa, K.** The thermal decomposition of $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ / K. Wieczorek-Ciurowa, A. J. Kozak // *J. Therm. Anal. Cal.* — 1999. — Vol. 58. — P. 647–651. DOI 10.23/A:1010112814013.

10. **Suzdalev, I. P.** Structural hierarchy and magnetic properties of nanostructured iron oxides / *I. P. Suzdalev, Yu. V. Maksimov, V. K. Imshennik* [et al.] // *Russ. Nanotekhnol.* — 2006. — Vol. 1, № 1/2. — P. 134–141.

11. **Rocabois, P.** Thermodynamics of the Si–O–N system: stability of Si₂N₂O(s) by high-temperature study mass spectrometry vaporization / *P. Rocabois, C. Chatillon, C. J. Bernard* // *Am. Ceram. Soc.* — 1996. — Vol. 79, №. 5. — P. 1361–1365.

12. **Мукасьян, А. С.** О механизме и закономерностях горения кремния в азоте / *А. С. Мукасьян, В. М. Мартыненко, А. Г. Мерзханов* [и др.] // *Физика горения и взрыва.* — 1986. — Т. 22, № 5. — С. 43–49.

Mukas'yan, A. S. Mechanism and principles of silicon combustion in nitrogen / *A. S. Mukas'yan, V. M. Martynenko, A. G. Merzhanov* [et al.] // *Combust Explos*

Shock Waves. — 1986. — Vol. 22. — P. 534–560. <https://doi.org/10.1007/BF00755521>].

13. **Zakorzhevskii, V. V.** SHS of *a*-Si₃N₄ from fine Si powders in the presence of blowing agents / *V. V. Zakorzhevskii, I. P. Borovinskaya* // *Int. J. SHS.* — 2011. — Vol. 20, № 3. — P. 156–160. DOI 10.3103/S1061386211030162.

14. **Li, B.** Preparation of Si₂N₂O from fleshing combustion synthesized Si₃N₄ and silica fume / *B. Li, J. H. Chen, M. W. Yan* [et al.] // *M. Int. Power. — Electronics and Materials Engineering Conference (IPEMEC 2015).* — 2015. — P. 820–826. ■

Получено 19.12.18

© Т. В. Барина, В. Ю. Барин, И. Д. Ковалев, Н. И. Мухина, 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 (HTСМС)**



ТЕМАТИКА:

- Расчетное моделирование, моделирование и проектирование новых материалов и процессов
- Волокна и преформы
- Интерфейсы и межфазные связи
- Инновационный дизайн, передовые технологии обработки и производства HTСМС
- Перспективные технологии производства HTСМС: 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 HTСМС
- Неразрушающий контроль и мониторинг качества керамических композитов
- Применение HTСМС
- Передовые материалы для устойчивой энергетики (включая ядерное деление и слияние, промышленные газовые турбины)





Д. т. н. А. А. Лепешев¹, А. В. Павлов¹, д. ф.-м. н. Н. А. Дрокин^{2,3},
А. И. Малкин⁴, д. т. н. В. С. Кийко⁴ (✉), к. т. н. Н. С. Князев⁴

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

² ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный
центр СО РАН», г. Красноярск, Россия

³ ФГБОУ ВО «Сибирский аэрокосмический университет
имени академика М. Ф. Решетнева», г. Красноярск, Россия

⁴ ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет», Екатеринбург,
Россия

УДК 661.845:666.3

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК (BeO + TiO₂)-КЕРАМИКИ МЕТОДОМ ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Получена электропроводная двухкомпонентная BeO-керамика с добавками микро- и нанокристаллического порошка TiO₂, которая может быть использована в качестве материала поглотителя рассеянного СВЧ-излучения в электронных устройствах большой мощности. Природа возникновения электрической проводимости и поглощения СВЧ-поля в (BeO + TiO₂)-керамике окончательно не установлена. Методом импедансной спектроскопии впервые исследованы электрические и диэлектрические характеристики данной керамики в диапазоне частот от 100 Гц до 100 МГц в зависимости от присутствия в составе BeO-керамики микро- и наноразмерной фазы TiO₂. Установлено, что статическое сопротивление керамики с добавкой нанопорошка TiO₂ существенно уменьшается по сравнению с сопротивлением исходной керамики с микропорошком TiO₂. Показано, что действительная и мнимая компоненты диэлектрической проницаемости исследуемых керамик возрастают до аномально больших величин при понижении частоты действующего электрического поля, а в области высоких частот $f \geq 10^8$ Гц начинается процесс диэлектрической релаксации, приводящий к росту тангенса угла диэлектрических потерь. Определены диэлектрические характеристики образцов керамики в условиях блокирования сквозной проводимости. Рассмотрено влияние добавок микропорошка TiO₂ на процессы диэлектрической поляризации при увеличении частоты до 12·10⁹ Гц.

Ключевые слова: (BeO + TiO₂)-керамика, электрофизические свойства, импеданс, частотная зависимость, диэлектрическая проницаемость, тангенс угла диэлектрических потерь.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время большое внимание уделяется синтезу и исследованию нанофазной высокотемпературной керамики с повышенной плотностью, теплопроводностью, особыми структурными и электрофизическими свойствами, полезными для электронной техники и приборостроения [1–6]. Особый интерес представляет BeO-керамика, электрофизические характеристики которой могут претерпевать существенные изменения при добавлении в

ее состав микропорошка TiO₂ в количестве от 5–40 мас. % [2, 4–6]. Такая керамика используется в приборах электронной техники большой мощности в качестве материала поглотителя рассеянного СВЧ-излучения. Влияние добавок нанопорошка TiO₂ на свойства таких поглотителей не исследовано. Экспериментально установлено, что поглощающие свойства (BeO + TiO₂)-керамики обусловлены многими факторами, но в первую очередь ее электропроводностью. В исходном состоянии BeO-керамика обладает высокой температурой плавления ~ 2547 °С, высокой теплопроводностью (280–320 Вт/(м·К)) и относится к классу диэлектриков с большой шириной запрещенной зоны (~10,8 эВ) с объемным удельным сопротивлением $\rho \sim 10^{15}$ Ом·см при комнатной температуре [3]. Диэлектрическая проницаемость ϵ чистой BeO-керамики имеет



В. С. Кийко
E-mail: v.kijko@mail.ru

величину 6,9–7,2, а диэлектрические потери на частоте 1 МГц не превышают значения $\operatorname{tg} \delta = 3 \cdot 10^{-4}$ [2–4].

При синтезе керамики с добавкой TiO_2 происходит изменение ее плотности в диапазоне 2,8–3,2 г/см³ и уменьшение теплопроводности в диапазоне 150–65 Вт/(м·К) [4]. Если после спекания провести дополнительную прокаливание керамики в восстановительной атмосфере (CO или H_2) при 1480 °С в течение 1,5–2,0 ч, то полученные образцы становятся электропроводными с удельной проводимостью в пределах от $8 \cdot 10^{-8}$ до $4 \cdot 10^{-1}$ (Ом·см)⁻¹ [5]. Аналогичное возрастание проводимости происходит и при непосредственном спекании порошков BeO и TiO_2 в вакууме в печах с графитовой футеровкой, графитовыми нагревателями и графитовой засыпкой в диапазоне 1450–1540 °С [6]. Термообработка керамики в атмосфере CO приводит к более сильному возрастанию не только проводимости, но и способности поглощать СВЧ-излучение в гигагерцевом диапазоне частот [7, 8].

Оксид бериллия низкотемпературной модификации ($\alpha\text{-BeO}$) в обычных условиях кристаллизуется в структуре типа вюртцита, образованной плотной гексагональной упаковкой ионов кислорода с тетраэдрическими и октаэдрическими пустотами [9]. Ионы бериллия занимают половину тетраэдрических пустот и формируют гексагональную подрешетку. TiO_2 принадлежит к классу оксидов переходных металлов и имеет несколько модификаций, в данном случае — это рутил, который обладает тетрагональной кристаллической структурой. Валентная зона TiO_2 образована внешними p -электронами кислорода, а дно зоны проводимости преимущественно возбужденными ионами титана [10]. Особое значение для электронных свойств TiO_2 именно рутильной модификации объясняется наличием частично восстановленного титана (Ti^{3+}), уровень которого расположен примерно на 0,2–0,8 эВ ниже дна зоны проводимости [11]. Эти ионы выступают в качестве доноров, приводя к электронному типу проводимости. Наличие Ti^{3+} определяет и проводимость получаемого оксида титана, удельное сопротивление которого уменьшается от величины 10^7 до 10^2 Ом·см [12].

При спекании $\text{BeO} + \text{TiO}_2$ в печах с углеродными нагревателями в графитовой засыпке, вероятно, происходит внедрение углерода во внутреннюю область керамики, что может влиять на величину проводимости. По результатам рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [13] установлено, что на границах между кристаллитами BeO в присутствии микро- или наночастиц TiO_2 могут возникать пока не установленные кристаллические фазы, обладающие как проводящими, так и диэлектрическими свойствами.

Электрофизические свойства данной керамики практически еще не изучены. Прово-

дящие прослойки, возникающие на поверхности керамических кристаллитов, приводят к сложным траекториям движения носителей тока, которые могут зависеть от частоты и величины приложенного к образцу переменного электрического поля. Подвижные заряды могут накапливаться на границах отдельных кристаллитов, и это может способствовать появлению внутренних неоднородных электрических полей, усложняющих процессы движения и релаксации носителей тока. Основная задача настоящей работы — отработка технологии изготовления экспериментальных образцов BeO -керамики с добавками микро- и нанокристаллической фазы TiO_2 и изучение влияния добавок на процессы электропереноса и поляризацию данной керамики методом измерения электрического импеданса в диапазоне частот от 100 Гц до 100 МГц.

ФОРМОВАНИЕ И СПЕКАНИЕ КЕРАМИКИ

В качестве исходного образца двухкомпонентной керамики использовался образец состава $\text{BeO} + 30$ мас. % TiO_2 . Для изготовления такой керамики по заводской технологии применяется обожженный порошок BeO со средним размером кристаллитов 1,0–1,5 мкм и микронный порошок TiO_2 (ТУ 6-10-727–78) с таким же размером частиц. В микронный порошок добавляли 1 мас. % нанодисперсного порошка TiO_2 (размерами 30–50 нм), полученного на плазмохимическом реакторе низкого давления [14].

Получали образцы BeO -керамики с добавкой 30 мас. % порошка TiO_2 микронного размера и 20 мас. % TiO_2 микронного размера, в которую дополнительно вводили 1 мас. % нанопорошка TiO_2 .

Исходные компоненты шихты $\text{BeO} + \text{TiO}_2$ перемешивали в специально разработанном реакторе импеллерного типа в дистиллированной воде в условиях непрерывного барботирования сжатым воздухом. Далее были приготовлены шликерные массы на основе органической связки: воска, парафина, олеиновой кислоты из расчета потерь при прокаливании 9,5 %. Воск-парафиновая связка закладывались в соотношении, мас. %: парафин 82, воск 15, олеиновая кислота 3. Работы по формованию заготовок проводили на установке длиномерного литья термопластичных шликеров. Получали образцы круглого сечения в виде стержней диаметром 12 и длиной 20 мм. После операции выжигания органической связки и спекания образцов в восстановительной атмосфере (в графитовой засыпке с использованием форвакуумной печи с углеродными нагревателями) стержни шлифовали алмазным инструментом до диаметра $7,0_{-0,1}$ мм и резали на диски толщиной $1,0_{-0,1}$ мм. Технология получения обоих типов образцов

(BeO + TiO₂)-керамики с микронным порошком и с добавлением нанопорошка TiO₂ совпадала.

Оптимальный температурный режим спекания подбирали по максимальному значению кажущейся плотности и размеру кристалла. Нагрев печи производили с шагом по 100 °С/ч в интервале 1480–1540 °С, выдержка при максимальной температуре 1 ч, охлаждение до 1200 °С под нагрузкой, далее — естественное охлаждение. С увеличением температуры спекания прямо пропорционально возрастает плотность ρ образцов (рис. 1). При достижении 1520 °С наблюдается максимальная ρ (3,2 г/см³) у образцов с микронным порошком TiO₂. Дальнейшее увеличение температуры спекания этих образцов приводит к снижению ρ . Это согласуется с данными работы [15], где показано, что введение в BeO-керамику микронного порошка TiO₂ в количестве 5, 10, 20 и 30 мас. % в одинаковых термодинамических условиях в процессе спекания сопровождается увеличением ρ от 2,8 до 3,2 г/см³. В образцах с добавлением 1 мас. % нанопорошка TiO₂ в состав BeO + 20 мас. % TiO₂ (мкм) максимальная ρ образцов не превышала 3,12 г/см³. Для достоверности полученного результата по определению закрытой плотности образцов в зависимости от температуры спекания плотность анализировали на десяти различных образцах из одной и той же партии порошков. Среднеквадратичное отклонение измеренных значений не превышало 1 %.

Микроструктуру экспериментальных образцов исследовали на растровом (сканирующем) электронном микроскопе с приставкой энергодисперсионного микроанализа JSM-6390LV (рис. 2).

Керамика состава BeO + 30 мас. % TiO₂ (мкм) представляет собой механическую смесь с достаточно крупными включениями TiO₂ (см. рис. 2, а). В структуре наблюдается неравномерное распределение микрокристаллов TiO₂ с образованием сравнительно крупных скоплений. При этом структурные элементы TiO₂ стремятся к более округлой форме, также наблюдаются области сгруппированных кристаллитов. В образцах керамики с добавкой наночастиц структурные элементы TiO₂ имеют значительно меньшие размеры, при этом наблюдаются тонкие и вытянутые фрагменты. Нанопорошок TiO₂ смачивает поверхность BeO-микрокристаллов, растекаясь по их поверхности (см. рис. 2, б). Расплав ограничивает скорость рекристаллизации микрокристаллов BeO.

ИМПЕДАНСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ БЕРИЛЛИЕВОЙ КЕРАМИКИ

Проведено сравнение электрофизических свойств керамики BeO + 30 мас. % TiO₂ (мкм) и BeO + 20 мас. % TiO₂ (мкм) с добавкой 1 мас. %

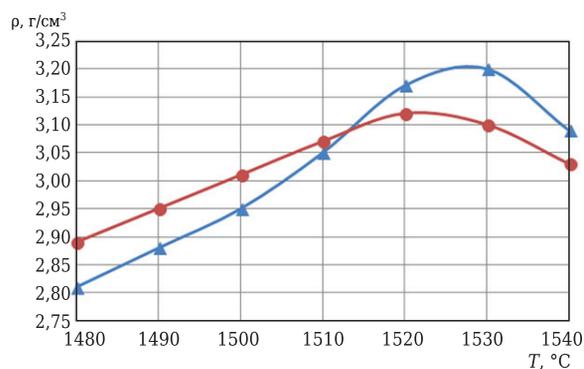


Рис. 1. Зависимость кажущейся плотности ρ от температуры спекания образцов керамики: \blacktriangle — BeO + 30 мас. % TiO₂ (мкм); \bullet — BeO + 20 мас. % TiO₂ (мкм) + 1 мас. % TiO₂ (нано)

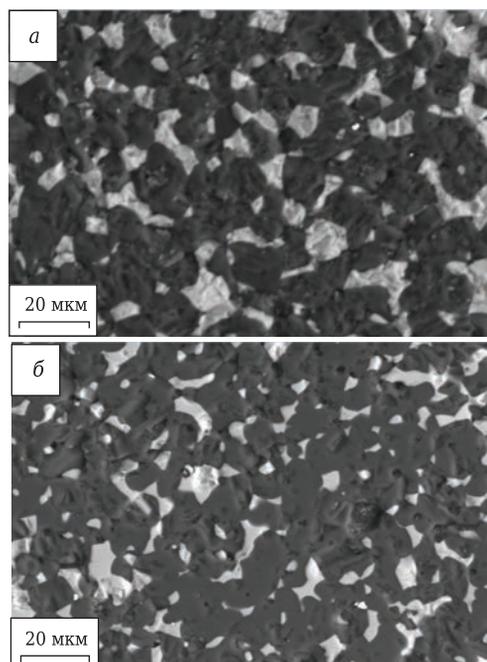


Рис. 2. Микроструктура образцов: а — BeO + 30 мас. % TiO₂ (мкм); б — BeO + 20 мас. % TiO₂ (мкм) + 1 мас. % TiO₂ (нано). Светлое — TiO₂, темное — BeO

TiO₂ (нано). Измерения частотной зависимости импеданса полученных образцов проводили на анализаторе спектров Agilent E5061B в диапазоне частот от 10 Гц до 100 МГц. Сущность данного метода заключается в определении электрофизических характеристик композитных материалов в зависимости от частоты переменного напряжения, подаваемого на электроды, между которыми находится образец. Измерение модуля импеданса $|Z|$ основано на определении мгновенных значений переменного тока, текущего через образец. Одновременно фиксируется и сдвиг фазы между током и напряжением [16].

Для измерений импедансных характеристик полученных керамик на торцевые поверхности образцов диаметром 7,0_{-0,1} и толщиной 1,0_{-0,1} мм прикатывали тонкий (~0,2 мм) слой индия,

который прижимали к поверхностям образца миниатюрной струбциной для обеспечения стабильного контакта на постоянном и переменном токах. С помощью игольчатых штырей подготовленную ячейку с керамикой подключали к измерителю импеданса и регистрировали на электронный носитель частотную зависимость импеданса $|Z|$ и угол сдвига фазы φ между током и напряжением. Затем рассчитывали частотные зависимости действительной ($Z' = |Z| \cdot \cos\varphi$) и мнимой ($Z'' = |Z| \cdot \sin\varphi$) компонент импеданса, которые позволяют определять основные комплексные электрофизические характеристики исследуемого материала (рис. 3).

На рис. 3 приведены результаты измерения частотной зависимости модуля импеданса $|Z|(f)$ и угла сдвига фазы $\varphi(f)$ между током и напряжением для двух подготовленных образцов керамики.

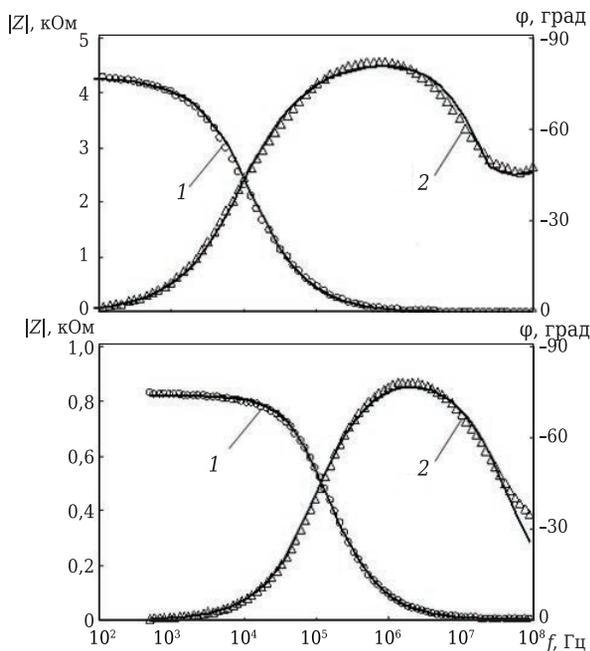


Рис. 3. Частотные зависимости Z (1) и φ (2) (белые маркеры) для двух образцов керамики: *a* — с 30 мас. % TiO_2 (мкм); *b* — с 20 мас. % TiO_2 (мкм) с добавкой 1 мас. % TiO_2 (нано). Сплошные линии — результат аппроксимации импедансных спектров с помощью эквивалентных электрических схем (рис. 4)

Для образца с добавкой микронного порошка TiO_2 (см. рис. 3, *a*) $|Z|$ в области низких частот $f \sim 10^3$ Гц имеет значение примерно 4,3 кОм и с возрастанием частоты до $f \sim 10^8$ Гц монотонно уменьшается до 3,6 Ом. Фазочастотная характеристика керамики начинается почти с нуля, так как на низких частотах через образец протекает лишь действительная компонента тока, определяемая статическим сопротивлением материала. При увеличении частоты электрического поля появляется реактивная (емкостная) составляющая тока, поэтому φ увеличивается до -82° на частоте 10^6 Гц (см. рис. 3, *a*). С дальнейшим ростом частоты вновь происходит уменьшение φ до -47° на частоте 10^8 Гц. Для керамики, содержащей наночастицы TiO_2 (см. рис. 3, *b*), низкочастотные значения $|Z|$ существенно уменьшились и составляют 830 Ом. Фазовый угол на частотах $f < 10^3$ Гц практически равен нулю, однако на частотах $f > 10^5$ Гц характер поведения $|Z|(f)$ и $\varphi(f)$ почти идентичен предыдущему образцу.

В методе импеданса для анализа резистивно-емкостных свойств исследуемых веществ и для понимания происходящих в них электрофизических процессов принято использовать метод построения подходящих электрических схем, импеданс которых согласуется с экспериментом. Различные радиотехнические элементы этих схем могут моделировать не только внутреннюю часть образца, но также поверхностные свойства и даже возникающий в некоторых случаях интерфейс вблизи электрических контактов. Для данных образцов керамики с помощью специальной программы EISA-analyzer были подобраны наиболее подходящие эквивалентные схемы (см. рис. 4). Результаты численной аппроксимации импедансных спектров с помощью этих эквивалентных схем показаны на рис. 3 сплошными линиями.

Обе схемы содержат обычные радиотехнические элементы R -сопротивление и C -емкость. В этих схемах присутствует линейно-зависимый параметр, искусственный элемент постоянной фазы (CPE), который в некоторой степени отражает электрические свойства самых разных структурно-неоднородных материалов. Импеданс

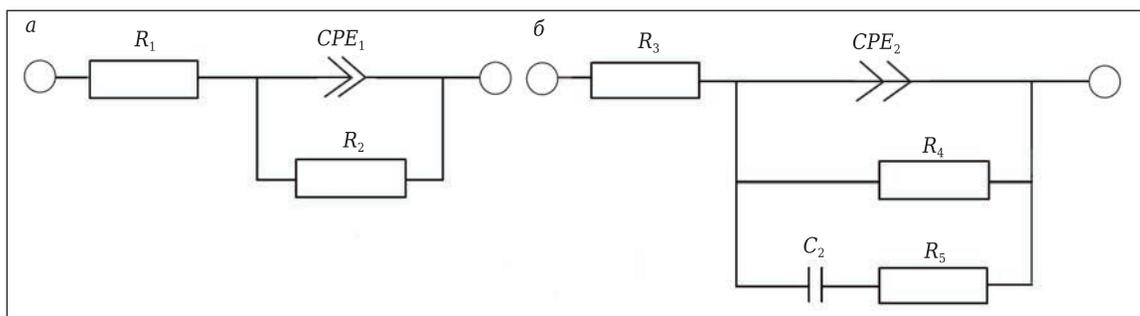


Рис. 4. Эквивалентные схемы для образцов: *a* — $\text{BeO} + 20$ мас. % TiO_2 (мкм) + 1 мас. % TiO_2 (нано); *b* — $\text{BeO} + 30$ мас. % TiO_2 (мкм)

данс (Z_{CPE}) этого элемента записывается в следующем виде [17]:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{A(i\omega)^n} = \frac{1}{A\omega^n} \left[\cos\left(\eta \frac{\pi}{2}\right) - i \sin\left(\eta \frac{\pi}{2}\right) \right], \quad (1)$$

где A — числовой множитель; ω — круговая частота; i — мнимая единица; η — показатель степени, определяющий характер частотной зависимости импеданса ($-1 \leq \eta \leq 1$).

Элемент CPE имеет как действительную, так и мнимую компоненту. Для целых значений $\eta = 1, 0, -1$ элемент CPE вырождается до обычных C, R, L элементов. Дробные значения показателя степени $\eta < 1$ формально характеризуют кластерную структуру материала.

Наиболее простая электрическая схема для керамики с нанопорошком TiO_2 (см. рис. 4, а) содержит всего три элемента: сопротивление $R_1 = 2,9$ Ом, $R_2 = 827$ Ом и элемент CPE_1 с числовым множителем $A_0 = 5,32 \cdot 10^{-9}$ и показателем степени, близким к единице, $\eta = 0,92$. Меньшее количество сопротивлений в схеме для образца с добавкой нанопорошка TiO_2 , как будет показано далее, способствует увеличению удельной проводимости, тангенса угла диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости. Можно отметить, что сопротивление R_2 практически совпадает по величине с низкочастотным импедансом $|Z|$ данной керамики (830 Ом) и естественно моделирует статическое сопротивление керамики. Сопротивление $R_1 = 2,9$ Ом в области радиочастот остается практически не замеченным, однако с ростом частоты, когда импеданс образца уменьшается, это сопротивление вносит ощутимый вклад в формирование импедансного спектра. В частности, именно это сопротивление в области высоких и, возможно, сверхвысоких частот приводит к наблюдаемому в спектре импеданса уменьшению фазы протекающего через образец переменного тока.

Для образца керамики с добавкой микронного порошка TiO_2 частотная зависимость импеданса показана на рис. 3, а, а эквивалентная схема — на рис. 4, б. Эта схема более сложная и помимо элемента CPE_2 содержит две параллельные цепи, одна из которых состоит из сопротивления $R_4 = 4300$ Ом, моделирующего статическое сопротивление керамики. Вторая цепь образована последовательно включенными элементами $C_2 = 2,9 \cdot 10^{-8}$ Ф и $R_5 = 4$ Ом, которые формируют импедансные характеристики в области средних частот. Элемент CPE_2 имеет числовой множитель $A_0 = 2,9 \cdot 10^{-8}$ и показатель степени $n = 0,72$. Этот показатель степени означает, что элемент CPE_2 можно трактовать как частотно-зависимую емкость и одновременно как частотно-зависимое сопротивление. Резистор R_3 , как и для предыдущего образца, служит для моделирования высокочастотных электрических потерь. Для моделирования импеданса в дециметровом и сантиметровом диапазоне длин волн

может потребоваться введение дополнительных элементов.

Кластерная структура этой проводящей керамики отражается и на таких электрофизических характеристиках материала, как удельная проводимость и диэлектрическая проницаемость. По экспериментально измеренным спектрам импеданса проводился расчет действительной и мнимой компонент удельной проводимости (σ', σ'') и диэлектрической проницаемости (ϵ', ϵ'') в соответствии со следующими формулами [18] (рис. 5):

$$\sigma'(\omega) = Y'(\omega) \frac{d}{S} = \frac{Z'(\omega) d}{|Z(\omega)|^2 S}; \quad \sigma''(\omega) = Y''(\omega) \frac{d}{S} = \frac{-Z''(\omega) d}{|Z(\omega)|^2 S}; \quad (2)$$

$$\epsilon'(\omega) = \frac{-Z''(\omega) d}{\epsilon_0 \omega |Z(\omega)|^2 S}; \quad \epsilon''(\omega) = \frac{Z'(\omega) d}{\epsilon_0 \omega |Z(\omega)|^2 S}, \quad (3)$$

где $Y'(\omega)$ и $Y''(\omega)$ — действительная и мнимая компоненты адмиттанса керамики; d — толщина пластины исследуемой керамики; S — площадь контактов измерительной емкостной ячейки; ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума.

В области низких частот $f \leq 10-10^5$ Гц σ' образцов мало зависит от частоты и составляет $5,1 \cdot 10^{-3}$ (см. рис. 5, а) и $2,7 \cdot 10^{-2}$ Ом $^{-1} \cdot м^{-1}$ (см. рис. 5, б). Однако в интервале частот $f \sim 10^4-10^8$ Гц σ' обоих образцов монотонно возрастает более чем на два порядка. Мнимая компонента проводимости $\sigma''(\omega)$ обоих образцов керамики возрастает с увеличением частоты почти линейно и определяется величиной их эффективной емкости $\sigma''(\omega) =$

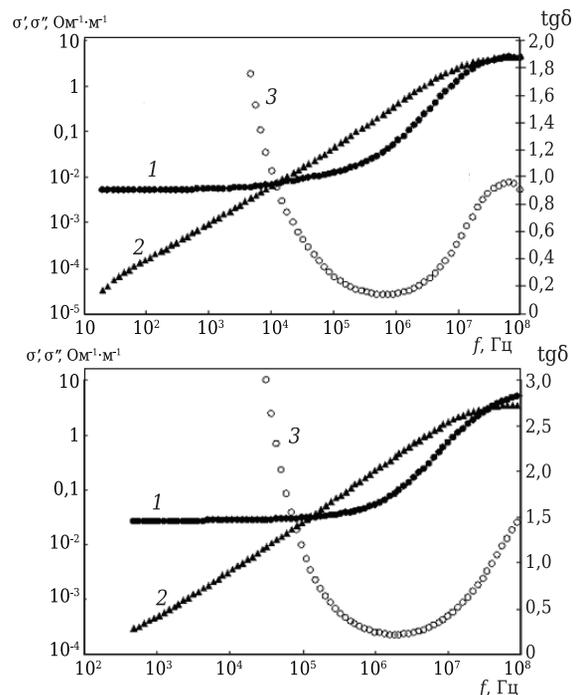


Рис. 5. Частотная зависимость действительной σ' (1) и мнимой σ'' (2): а — образец состава $BeO + 30$ мас. % TiO_2 (мкм); б — образец состава $BeO + 20$ мас. % TiO_2 (мкм) + 1 мас. % TiO_2 (нано). На правой оси приведены частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $tg\delta$ (3)

$= \omega \cdot C$. Однако при подходе к частоте $f \sim 100$ МГц имеется тенденция к отклонению от линейности в связи с появлением высокочастотной дисперсии диэлектрической проницаемости образцов и их емкости. Тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ для образца с микронным порошком TiO_2 (см. рис. 5, а) минимален на частоте $f \sim 1$ МГц, где реактивная компонента проводимости (кривая 2) преобладает над активной компонентой (кривая 1). Максимум $\text{tg}\delta$ для этой керамики выявляется при подходе к частоте $f \sim 100$ МГц. На этой частоте σ' становится сравнимой с σ'' (см. рис. 5, а). В образце с нанопорошком максимум $\text{tg}\delta$, вероятно, находится на частотах $f > 100$ МГц и на этой частоте имеет значение 1,5 (см. рис. 5, б).

Для выяснения возможных причин возрастания σ' с ростом частоты проводилась численная аппроксимация электрических спектров с помощью универсального соотношения [19]:

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{dc} + a \cdot \omega^s, \quad (4)$$

где σ_{dc} — стационарное значение проводимости; a — численный коэффициент; s — показатель степени, $0 < s \leq 1$.

Для образца с порошком микронного размера TiO_2 (см. рис. 5, а, кривая 1) был получен показатель степени $s = 0,94$, который близок к единице и указывает на проводимость, которая осуществляется перетеканием носителей тока от одного проводящего массива к другому. Однако формальное значение $s < 1$ может говорить о присутствии прыжковой проводимости, возникающей либо внутри кластеров, либо между

кластерами. Такая проводимость возможна при наличии ионов титана с различной валентностью. Возможность существования обмена валентностью между гомологическими сериями оксидов титана с участием вакансий по кислороду рассматривалась в работе [20].

При аппроксимации проводимости образца с нанопорошком TiO_2 (см. рис. 5, б, кривая 1) по формуле (4) показатель степени достигает величины $s = 1,96$, что полностью исключает прыжковую проводимость. Сквозная проводимость этой керамики, вероятно, реализуется за счет перетекания или туннелирования носителей заряда между проводящими участками на поверхности наночастиц TiO_2 . В то же время могут возникать и отдельные проводящие островки, которые изолированы друг от друга. В этом случае на низкой частоте происходит смещение зарядов к границам этих островков, что сопровождается увеличением степени локальной поляризации и увеличением действительной компоненты диэлектрической проницаемости ϵ' . С ростом частоты смещение зарядов начинает отставать от внешнего поля по фазе, и возникает дополнительная релаксационная компонента тока, которая дает увеличение показателя степени в выражении (4) почти до $s = 2$ и приводит к возрастанию $\text{tg}\delta$. Частотные зависимости действительной ϵ' и мнимой ϵ'' компонент диэлектрической проницаемости исследуемых образцов показаны на рис. 6.

Наблюдаемые огромные значения ϵ' и ϵ'' в области низких частот часто возникают в самых различных структурно-неоднородных материалах с проводящими кластерами из-за накопления зарядов на их границах. Электрическое поле этих зарядов экранирует внешнее поле внутри образца, и это воспринимается в эксперименте как кажущееся увеличение ϵ [21].

Возрастание ϵ'' в основном обусловлено наличием сквозной проводимости и определяется следующей формулой [22]:

$$\epsilon''(\omega) = \frac{\sigma'(\omega)}{\epsilon_0 \omega}, \quad (5)$$

где ϵ_0 — электрическая постоянная.

В пределе $\omega \rightarrow 0$, $\epsilon''(\omega) \rightarrow \infty$, с ростом частоты процесс накопления зарядов уже не возникает и диэлектрическая проницаемость стремится к стационарному значению ϵ_∞ . Частотные зависимости ϵ' и ϵ'' уменьшаются с ростом частоты, но даже на высоких частотах $f \sim 10^7$ – 10^8 Гц все еще имеют огромную величину 760 и 220 соответственно (см. рис. 6). Это означает, что процесс диэлектрической релаксации захватывает область сверхвысоких частот и сопровождается поглощением СВЧ-поля [23].

Выявленные большие значения ϵ' и ϵ'' не являются реальными параметрами материала, а некоторыми эффективными величинами,

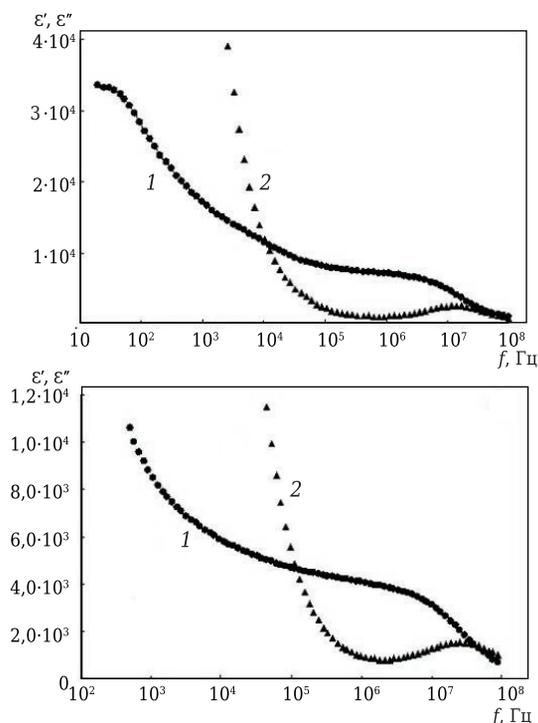


Рис. 6. Частотные зависимости ϵ' (1) и ϵ'' (2): а — образец состава $\text{BeO} + 30$ мас. % TiO_2 (мкм); б — образец состава $\text{BeO} + 20$ мас. % TiO_2 (мкм) + 1 мас. % TiO_2 (нано)

возникающими из-за неравномерного распределения электрических зарядов и поля в веществе. Более корректные результаты измерений диэлектрических характеристик получаются в области средних частот $f \geq 10^5$ Гц, где уже начинают выявляться релаксационные максимумы в частотных зависимостях $\epsilon''(\omega)$ в области частот 10^7 – 10^8 Гц (см. рис. 6). Не исключено, что на других образцах керамики в зависимости от технологических режимов их синтеза процессы диэлектрической релаксации и поглощение энергии электрического поля могут находиться и на более высоких частотах в СВЧ-области.

В области низких частот реальные диэлектрические характеристики исследуемой керамики искажены наличием свободных зарядов и сквозной проводимостью. Однако получить более реальные представления об электрофизических характеристиках данной керамики можно, если устранить маскирующее влияние сквозной проводимости на диэлектрические спектры. В работе [24] предложен способ выделения реальных диэлектрических и релаксационных характеристик проводящих гетерогенных материалов, основанный на анализе данных по дисперсии комплексного диэлектрического модуля. В определенных случаях такой подход позволяет получать важную информацию об электрических и релаксационных свойствах материалов. В данной работе предлагается другой метод определения низкочастотных диэлектрических характеристик данных образцов керамики, реализуемый в условиях, когда один из металлических электродов измерительной ячейки изолируется от поверхности образца тонкой диэлектрической прокладкой. Эта прокладка блокирует сквозной электрический ток через образец, и можно получить более реальное представление о величине и частотной зависимости ϵ' и ϵ'' . Для этого между одним из металлических электродов и образцом помещалась тонкая диэлектрическая прокладка из тефлона. Толщину прокладки (10 мкм) выбирали так, чтобы емкость конденсатора с прокладкой ($C_{\text{тефл}} = 1 \cdot 10^{-10}$ Ф) превышала реальную емкость ячейки с композитом. В таком случае при последовательном соединении этих емкостей в эксперименте в основном будет фиксироваться частотная зависимость меньшей емкости образца. Конечно, вблизи блокирующей прокладки за четверть периода электрического поля будет накапливаться электрический заряд и возникнет обратный диффузионный ток, который создаст неоднородное электрическое поле в области диффузии. Однако, учитывая, что проводимость керамики невысока и область диффузии ограничена, полученные таким образом частотные зависимости импеданса позволяют из простых соотношений рассчитать некоторую эффективную емкость и динамическую прово-

димость керамики и определить частотную зависимость действительной и мнимой компонент диэлектрической проницаемости (рис. 7).

Действительная компонента диэлектрической проницаемости в области низких частот для обоих образцов керамики находится в пределах $\epsilon' \approx 68$ – 69 и мало зависит от частоты. Однако эти значения оказываются на порядок выше по сравнению с исходной чистой BeO-керамикой (без добавок TiO_2), где $\epsilon' = 6,9$ – $7,2$. На этом основании можно предположить, что на ϵ' в $(\text{BeO} + \text{TiO}_2)$ -керамике определяющее влияние оказывает добавка TiO_2 , химически не взаимодействующая с BeO.

Это можно объяснить возникновением дополнительной поляризации, возникающей из-за наличия в объеме керамики локальных проводящих областей. Так как сквозная проводимость заблокирована, то в электрическом поле смещение зарядов может происходить только в пределах проводящих структур, а на границах этих проводящих образований могут накапливаться электрические заряды и создавать кажущуюся дополнительную поляризацию всего объема. При этом характер распределения электрического поля по образцу может быть сильно неоднородным. С ростом частоты ϵ' уменьшается, что можно объяснить быстрым разделением зарядов в малых по размерам микро- или нанометровых частицах TiO_2 . Увеличение ϵ'' с ростом частоты объясняется появлением внутрикластерной релаксационной проводимости, когда между током и напряжением появляется сдвиг по фазе.

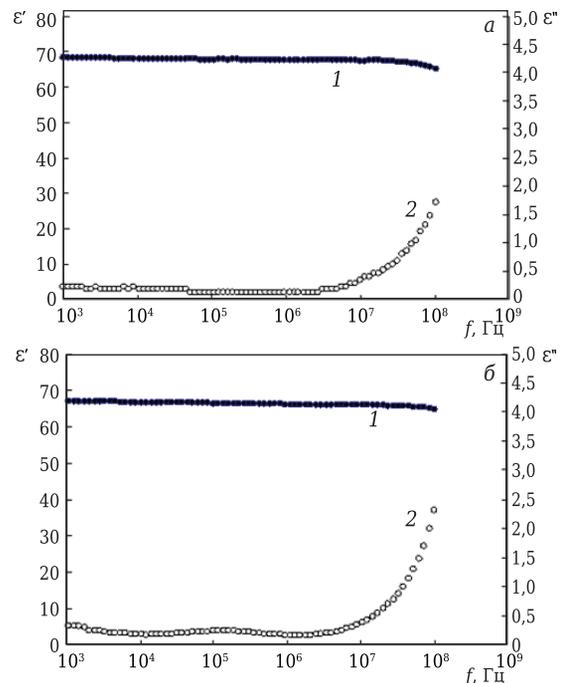


Рис. 7. Частотные зависимости ϵ' (1) и ϵ'' (2) в условиях блокирования сквозной проводимости: а — образец состава BeO + 30 мас. % TiO_2 (мкм); б — BeO + 20 мас. % TiO_2 (нано) + 1 мас. % TiO_2 (нано)

Метод импедансной спектроскопии в общем случае покрывает достаточно широкий частотный диапазон (10^3 – 10^9 Гц). В зависимости от частоты происходит переход от ионного к поляризационному типу взаимодействия, что в значительной степени определяет величину диэлектрической проницаемости.

Для исследования изменения электрофизических параметров образцов в случае наличия различных типов взаимодействий необходимо было расширить диапазон частот (8 – 12)· 10^9 Гц. Данный выбор обусловлен частотными характеристиками основных областей применения BeO-керамики в мощных устройствах по поглощению рассеянного СВЧ-излучения. Измерения проводились с использованием волновода стандарта WR90, сечение которого составляет 23×10 мм. В качестве метода измерения использовали метод линии передачи, поскольку он позволяет получать комплексное значение диэлектрической проницаемости керамических образцов с большими потерями с погрешностью, не превышающей 10 %. Метод основан на измерении матрицы рассеяния образца с использованием векторного анализатора цепей и пересчете полученных данных в комплексные значения диэлектрической и магнитной проницаемостей с использованием математического аппарата NRW [25, 26]. Для этого использовался векторный анализатор цепей ZVA50 компании Rohde & Schwarz.

После калибровки, выполненной по TRL-методике, проведены измерения значений диэлектрической проницаемости воздуха, которые позволяют оценить уровень собственных шумов измерительной системы в диапазоне частот (8 – 12)· 10^9 Гц. Отличия полученных результатов от табличных значений не превышают 5 %, минимально достижимое значение тангенса угла диэлектрических потерь составляет 0,001.

Далее был измерен образец керамики состава BeO + 30 мас. % TiO₂ (мкм) толщиной 1,47 мм (рис. 8). Наблюдается снижение значений ϵ керамического образца по сравнению с ϵ для низких (10^3 – 10^9 Гц) значений частоты, полученных из измерений с помощью импедансной спектроскопии, что свидетельствует о смене механизма взаимодействия, влияющего на изменение действительных значений диэлектрической проницаемости.

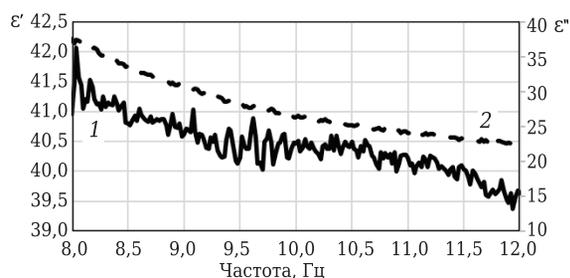


Рис. 8. Изменение ϵ' (1) и ϵ'' (2) образца керамики BeO + 30 мас. % TiO₂ (мкм) в диапазоне частот (8 – 12)· 10^9 Гц

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены образцы (BeO + TiO₂)-керамики с содержанием добавок TiO₂, имеющего микронные размеры без и с добавлением нанопорошка TiO₂. Показано достаточно эффективное перемешивание компонентов шихты в специально разработанном реакторе импеллерного типа в дистиллированной воде в условиях непрерывного барботирования сжатым воздухом. В образцах керамики с добавкой наночастиц структурные элементы TiO₂ имеют меньшие размеры по сравнению с образцами BeO + TiO₂, где добавка TiO₂ имела микронные размеры.

Экспериментально установлено, что образец состава BeO + 20 мас. % TiO₂ (мкм) + 1 мас. % TiO₂ (нано) достигает максимальной плотности при температуре спекания 1520 °С, что практически совпадает с температурой спекания образца с TiO₂ микронного размера. Показано, что образцы керамики обладают электрической проводимостью, которая возрастает пропорционально угловой частоте с дробным показателем степени. Это позволило идентифицировать проводимость образца с микрочастицами TiO₂ как проводимость прыжкового типа. В образце с наночастицами TiO₂ дисперсии проводимости не обнаружено, а наблюдаемый в эксперименте немонотонный рост проводимости с возрастанием частоты объясняется появлением релаксационной компоненты тока, сопровождающейся увеличением диэлектрических потерь.

Установлено, что tg δ для образца с микронным порошком TiO₂ минимален на частоте $f \sim 1$ МГц, где реактивная компонента проводимости преобладает над активной компонентой. Максимум tg δ этой керамики выявляется при подходе к частоте $f \sim 100$ МГц. На этой частоте активная компонента проводимости становится сравнимой с реактивной компонентой. Однако в образце с нанопорошком максимум tg δ находится на более высоких частотах $f > 100$ МГц, что свидетельствует о наличии более значительных диэлектрических потерь на высоких частотах.

Аномально большие значения ϵ' и ϵ'' в области низких частот связаны с наличием сквозной проводимости и поляризацией проводящих микро- и нанокластеров, входящих в структуру данных керамик. Проведенные измерения диэлектрических характеристик этих керамик в условиях блокирования сквозной проводимости позволили приближенно определить реальные значения ($\epsilon' \approx 68$ – 69) диэлектрической проницаемости.

В дальнейшем для совершенствования известных объемных поглотителей СВЧ-энергии планируется детально изучить влияние различного количества добавок нанопорошка TiO₂ на изменение электропроводности керамики, ее импеданса, величины диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических по-

терь в широком частотном диапазоне $1 \cdot 10^2$ – $12 \cdot 10^9$ Гц и установить изменение коэффициентов ослабления СВЧ-излучения и стоячей волны по напряжению, определяющих способность керамики поглощать рассеянное СВЧ-излучение.

Библиографический список

1. **Edelstein, A. S.** Nanoparticles: Synthesis, Properties and Applications / A. S. Edelstein, R. C. Cammarata. — Philadelphia. — 1996. — P. 170.
2. **Куйко, В. С.** Влияние добавок диоксида титана на физико-химические и люминесцентные свойства бериллиевой керамики / В. С. Куйко // Неорганические материалы. — 1994. — Т. 30, № 5. — С. 688–693.
3. **Беляев, Р. А.** Окись бериллия / Р. А. Беляев. — М.: Атомиздат, 1980. — 221 с.
4. **Куйко, В. С.** Получение, физико-химические свойства и пропускание СВЧ-излучения керамикой на основе BeO / В. С. Куйко, С. Н. Шабунин, Ю. Н. Макурин // Огнеупоры и техническая керамика. — 2004. — № 10. — С. 8–17.
5. **Kiiko, V. S.** Microstructure and electric conductivity of composite (BeO + TiO₂) ceramics / V. S. Kiiko, M. A. Gorbunova, Yu. N. Makurin [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2007. — Vol. 48, № 6. — P. 429–434.
- Куйко, В. С.** Микроструктура и электропроводность композиционной (BeO + TiO₂)-керамики / В. С. Куйко, М. А. Горбунова, Ю. Н. Макурин [и др.] // Новые огнеупоры. — 2007. — № 11. — С. 68–74.
6. **Вайсманур, В. Я.** Бериллиевая керамика для современных областей техники / В. Я. Вайсманур, В. С. Куйко // Вестник воздушно-космической обороны. — 2018. — № 1 (17). — С. 59–69.
7. **Kiiko, V. S.** Composite (BeO + TiO₂)-ceramic for electronic engineering and other fields of technology / V. S. Kiiko, A. V. Pavlov // Refract. Ind. Ceram. — 2018. — Vol. 57. — P. 423–426.
- Куйко, В. С.** Композиционная (BeO + TiO₂)-керамика для электронной и других областей техники / В. С. Куйко, А. В. Павлов // Новые огнеупоры. — 2017. — № 12. — С. 64–70.
8. **Пат. 2326091 Российская Федерация.** Способ получения электропроводной керамики на основе оксида бериллия / Ивановский А. Л., Кийко В. С., Акишин Г. П., Макурин Ю. Н. — № 2005140821/03; заявитель и патентообладатель — ГОУ ВПО УГТУ-УПИ и ИХТТ УрО РАН; заявл. 10.07.07; опубл. 10.06.08, Бюл. № 16.
9. **Медведев, М. И.** Сцинтилляционные детекторы / М. И. Медведев. — М.: Атомиздат, 1977. — 235 с.
10. **Landmann, M.** The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂ / M. Landmann, E. Rauls, W. G. Schmidt // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2012. — Vol. 24, № 19. — P. 1–6.
11. **Thompson, T. L.** Surface science studies of the photoactivation of TiO₂ — new photochemical processes / T. L. Thompson, J. T. Yates // Chem. Rev. — 2006. — Vol. 106, № 10. — P. 4428–4453.
12. **Tang, H.** Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films / H. Tang, K. Prasad, R. Sanjines, P. E. Schmid, F. Levy // J. Appl. Phys. — 1994. — Vol. 75, № 4. — P. 2042–2047.

13. **Кузнецов, М. В.** Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия сложной оксидной керамики: ВеО–TiO₂–С / М. В. Кузнецов, В. С. Куйко, А. Л. Ивановский // Стекло и керамика. — 2010. — № 10. — С. 16–21.
14. **Ушаков, А. В.** Физико-химические свойства порошка TiO₂, полученного в плазмохимическом реакторе низкого давления / А. В. Ушаков, А. А. Лепешев, И. В. Карпов, Г. Г. Крушенко // Технология металлов. — 2012. — № 10. — С. 27–32.
15. **Куйко, В. С.** Керамика на основе оксида бериллия: получение, физико-химические свойства и применение / В. С. Куйко, Ю. Н. Макурин, А. Л. Ивановский. — Екатеринбург: УрО РАН, 2006. — С. 324–332.
16. **Беляев, Б. А.** Исследование электрофизических характеристик катионзамещенной керамики гексаалюмината бария методом импедансной спектроскопии / Б. А. Беляев, Н. А. Дрокин, В. А. Полубояров // Физика твердого тела. — 2018. — Т. 60, вып. 2. — С. 269–275.
17. **Macdonald, J. Ross.** Impedance spectroscopy / J. Ross Macdonald // Annals of Biomedical Engineering. — 1992. — Vol. 20. — P. 289–305.
18. **Pradhan, D. K.** Studies of dielectric relaxation and AC conductivity behavior of plasticized polymer nanocomposite electrolytes / D. K. Pradhan, R. N. P. Choudhary, B. K. Samantaray // Int. J. Electrochem. Sci. — 2008. — Vol. 3. — P. 597–608.
19. **Dyre, J. C.** Universality of AC conduction in disordered solids / J. C. Dyre, T. B. Schröder // Reviews of Modern Physics. — 2000. — Vol. 72, Issue 3. — P. 873–892.
20. **Куйко, В. С.** Получение и теплофизические свойства ВеО-керамики с добавками нанокристаллического диоксида титана / В. С. Куйко, А. В. Павлов, В. А. Быков // Новые огнеупоры. — 2018. — № 11. — С. 57–63.
21. **Liu, J.** Dielectric properties and maxwell-wagner relaxation of compounds ACu₃Ti₄O₁₂ (A = Ca, Bi_{2/3}, Y_{2/3}, La_{2/3}) / J. Liu, Ch.-G. Duan, W. N. Mei, R. W. Smith, J. R. Hardy // J. Appl. Phys. — 2005. — Vol. 98, 093703. — P. 093703-1-093703-5.
22. **Bordi, F.** Dielectric spectroscopy and conductivity of polyelectrolyte solutions / F. Bordi, C. Cametti, R. H. Colby // J. Phys. Condens. Matter. — 2004. — Vol. 16. — P. 1423–1463.
23. **Ненашева, Е. А.** Керамические материалы для СВЧ-электроники / Е. А. Ненашева, О. Н. Трубицына, Н. Ф. Картенко, О. А. Усов // Физика твердого тела. — 1999. — Т. 41, вып. 5. — С. 882–884.
24. **Солодуха, А. М.** Определение диэлектрических параметров керамики на основе дисперсии комплексного электрического модуля / А. М. Солодуха, З. А. Либман // Вестник ВГУ, Серия физика, математика. — 2003. — № 2. — С. 67–71.
25. **Malkin, A. I.** Dielectric permittivity and permeability measurement system / A. I. Malkin, N. S. Knyazev // CEUR Workshop Proceedings. — 2017. — Vol. 1814. — P. 45–51.
26. **Малкин, А. И.** Измерение электродинамических параметров порошковых материалов / А. И. Малкин, Н. С. Князев, А. Г. Карпов // Метрология в радиоэлектронике. — 2018. — С. 74–80. ■

Получено 04.03.19

© А. А. Лепешев, А. В. Павлов, Н. А. Дрокин, А. И. Малкин, В. С. Куйко, Н. С. Князев, 2019 г.

Д. Т. Н. Б. Н. Сатбаев, д. т. н. А. И. Кокетаев, Э. О. Аймбетова (✉),
Н. Т. Шалабаев, А. Б. Сатбаев

Астанинский филиал РГП «Национальный центр
по комплексной переработке минерального сырья
Республики Казахстан», г. Астана, Республика Казахстан

УДК 669.054.8:666.76(574)

ПРИРОДООХРАННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ КОМПЛЕКСНОЙ УТИЛИЗАЦИИ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ: САМОСПЕКАЮЩАЯСЯ ХИМИЧЕСКИ СТОЙКАЯ ОГНЕУПОРНАЯ МАССА*

Приведены обзор природоохранных технологий комплексной утилизации техногенных отходов металлургической промышленности, а также результаты исследований по получению и определению основных физико-химических свойств нового состава самоспекающейся химически стойкой огнеупорной массы. Основу массы составляют отход производства, представляющий собой шлак электротермического восстановления пятиоксида ниобия — измельченный и очищенный плавленный Al_2O_3 (электрокорунд), и бой периклазохромитовых изделий. Масса обладает высокими химической стойкостью, огнеупорностью, механической прочностью, твердостью, износостойкостью.

Ключевые слова: шлак электротермического восстановления пятиоксида ниобия, бой периклазохромитовых изделий, химически стойкие огнеупоры, отходы металлургического производства.

Цель настоящего исследования — повышение экологической безопасности за счет рационального использования отходов металлургического производства для получения химически стойких композиционных материалов. Проведен мониторинг уровня переработки отходов металлургической промышленности Республики Казахстан, позволивший определить область рационального использования этих отходов для улучшения экологической обстановки в загрязненных ими регионах. Предложена технология получения на основе этих отходов химически стойких высокотемпературных композиционных материалов.

В настоящее время в Республике Казахстан перерабатывается не более 2 % всех накопленных твердых отходов [1]; доля использования отходов в качестве вторичного сырья в России не превышает 11 % [2]. В Китае из накопленных

на отвалах 30 млн т металлургических отходов сталелитейного производства перерабатывается 22 % [3] преимущественно как добавки для цемента и бетона, а также для дорожного строительства. Такие же металлургические шлаки в Бразилии используются в качестве добавок в строительные изделия [4]. Отходы алюминиевой промышленности используются в Испании для получения стеклокристаллических материалов [5].

Отходы металлургического производства должны быть обработаны для удовлетворения все более высоких экологических требований. Экологически опасный потенциал металлургических отходов обычно оценивается при лабораторных испытаниях на выщелачивание. Так, в Румынии для определения токсичности применяют методы выщелачивания, разработанные Агентством США по охране окружающей среды. Химические методы необходимы для сравнения концентраций опасных веществ, присутствующих в металлургических твердых отходах, которые содержат тяжелые металлы и потенциально могут быть опасны для окружающей среды. Утилизация отходов должна выполняться без какого-либо риска для почвы, воздуха, воды, растений и животных, не оказывая негативно воздействия на объекты окружающей среды [6, 7]. Так, металлургические шлаки феррохромового производства весьма опасны для окружающей среды (канцерогенный риск); после

* По материалам Международной конференции огнеупорщиков и металлургов (16–17 мая 2019 г., Москва).



Э. О. Аймбетова
E-mail: de7482@mail.ru

извлечения остатков хрома их предлагается использовать для дорожного строительства [8].

Интересны также технологии, позволяющие минимизировать потери ценных компонентов еще при первичной плавке рудных концентратов — путем введения различных добавок. Так, в Китае ведутся исследования по переработке и утилизации металлургических шлаков, в частности титан-, медь- и железосодержащих [9, 10]. Для рекультивации почв, загрязненных металлургическим шлаками (особенно с высокой концентрацией тяжелых металлов Pb и Zn в верхнем слое почвы), в северном Китае предлагают применять биоаккумуляционные свойства некоторых видов растений [11]. В России предложены методы переработки твердых железосодержащих отходов и шламов черной металлургии с получением брикетов [12], для утилизации хвостов обогащения полиметаллических руд и глиноземсодержащего шлака от обработки алюминия и его сплавов, а также нефтешламов предложены новые виды кислотоупорных материалов [2, с. 512; 20].

В целом за многолетний период интенсивного развития всех отраслей промышленности Казахстана, в том числе горно-металлургического комплекса, накопилось уже более 26 млрд т твердых отходов производства, ежегодно пополняемых на отвалах еще на 1 млрд т. Большая часть из них (58 %, или 15,1 млрд т) приходится на отходы горнодобывающей и металлургической отраслей, которые рассматриваются как самостоятельная сырьевая база. В цветной металлургии (медная, алюминиевая, свинцово-цинковая, золотодобывающая промышленность) общее количество отходов достигает более 5 млрд т, из них породы попутной добычи и вскрыши — 26 %, хвосты обогащения — 1,6 %. Площадь земель, занимаемая отходами, составляет более 13 тыс. га. Общее количество накопленных отходов в черной металлургии Казахстана (железорудная, хромоворудная и марганцеворудная промышленность) более 6,2 млрд т, из них попутной добычи и вскрыши 92,8 %, обогащения 6,1 %, металлургического передела 1,1 %. Площадь земель, занимаемая отходами, более 15 тыс. га (рис. 1, 2) [13].

Анализ данных по загрязнению атмосферного воздуха, водных объектов и почвы в период с 2014 по 2018 г. позволил выявить наиболее загрязненные территории (по областям) Республики Казахстан, наиболее экологически неблагоприятными являются Восточно-Казахстанская, Карагандинская и Актюбинская области, в которых развита металлургическая промыш-



Рис. 1. Отходы промышленности Республики Казахстан

ленность. Главными факторами загрязнения окружающей среды являются выделение загрязняющих веществ из открытых свалок ме-



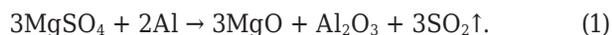
Рис. 2. Отходы металлургической промышленности (по видам)

таллургических отходов, отходов обогатительного производства, выбросы металлургических производств в атмосферу.

Для удовлетворения потребности внутреннего рынка в химически стойких огнеупорных композиционных материалах, способных конкурировать с продукцией промышленно развитых стран, необходимо обеспечить развитие и совершенствование их производства за счет рационального комплексного использования вторичных ресурсов, природного сырья и техногенных отходов на основе передовых технологий [14]. При разработке композиционных материалов, перспективных для применения в агрессивных средах и в условиях высоких температур, в качестве составляющих компонентов выбраны отходы металлургических и химических производств. Установлено, что такие композиционные материалы не уступают по качеству подобным материалам, полученным из первичного традиционного сырья [15]. Поэтому в качестве основы композиционных материалов были выбраны отходы с высоким содержанием Al_2O_3 .

Разработан новый состав самоспекающейся химически стойкой огнеупорной массы, который может увеличить стойкость футеровки тепловых агрегатов химической и металлургической промышленности. Обеспечение тепловой и эрозионной защиты высокотемпературных агрегатов достигается созданием на их поверхности покрытия, характеризующегося различными функциональными свойствами. Состав шихты, мас. %: алюминий 7 (марки ПА-4, дисперсность не более 100 мкм); природный сульфат магния $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (эпсомит) 11 (дисперсность не более 100 мкм); отход производства 40 (фракции <1 мм), представляющий собой шлак электротермического восстановления пятиоксида ниобия — измельченный и очищенный плавленый Al_2O_3 — электрокорунд); бой периклазохромитовых изделий 25 (<1 мм); огнеупорная глина 17 (не более 0,5 мм).

Новым отличительным признаком самоспекающейся химически стойкой огнеупорной массы является не только обеспечение высокой огнеупорности, но и высокая химическая стойкость (до 99 %), что достигается введением в шихту Al_2O_3 . Подбранное соотношение и содержание компонентов в самоспекающейся массе позволяют улучшить ее антикоррозионные и прочностные свойства, повысить стойкость готовой массы в агрессивных средах. Самоспекание состава происходит за счет экзотермической реакции между восстановителем алюминием и окислителем сульфатом магния:



Предлагаемое соотношение алюминия и сульфата магния обеспечивает полное протекание процесса самоспекания; продукты реакции полу-

чаются в расплавленном виде. Введенные наполнители в виде техногенных отходов производства разбавляют продукты реакции, снижают температуру спекания смеси до температуры твердых продуктов спекания. При достижении в тепловом агрегате температуры 850 °С начинается самоспекание экзотермической смеси с наполнителями. Процесс самоспекания протекает до 1850 °С.

Поскольку огнеупорная глина играет роль связующего, в котором основными компонентами являются кремнезем и глинозем, реакция SiO_2 с MgO , содержащемся в периклазохромитовых изделиях, идет по схеме:



Кроме того, MgO — продукт реакции (1) и содержащийся в периклазохромитовых изделиях — взаимодействует с Al_2O_3 , содержащимся в шлаке электротермического восстановления пятиоксида ниобия (электрокорунде) и огнеупорной глине, образуя шпинель:



Известно, что кремнезем способен образовывать расплав с весьма высокой вязкостью при повышенных температурах [16]. Формирование структуры огнеупора происходит с появлением расплава SiO_2 , который, взаимодействуя с MgO , образует высокоплотные ($3,2 \text{ г/см}^3$) и высокопрочные силикатные соединения, приводящие к цементации, уплотнению и омоноличиванию частиц сырьевой смеси (электрокорунд, периклазохромит). При этом образуется более прочный алюмосиликатный конгломерат с повышенными химической стойкостью и механической прочностью, огнеупорность которого составляет 2000 °С.

Предложенное соотношение исходных компонентов подобрано экспериментально и обеспечивает получение изделий с характеристиками, приведенными ниже:

Химическая стойкость, %:	
в H_2SO_4 (конц.).....	98,0
в HCl (35 %-ной).....	98,0
в $NaOH$ (20 %-ной).....	99,0
Термостойкость, теплосмены (1300 °С – воздух).....	15
Огнеупорность, °С.....	2000
Усадка, %.....	0,5
Истираемость, $г/см^2$	0,02
Предел прочности, МПа:	
при сжатии.....	230
при изгибе.....	31,5

Массу увлажняют водой до 10–12 % и добавляют 1–3 % жидкого стекла (с модулем 2,7). После нанесения на рабочую поверхность масса подвергается воздушно-сыхому твердению. Далее в процессе вывода агрегата на рабочую температуру при достижении 850–900 °С происходит самоспекание покрытия в течение 40 мин. Установлено, что именно такие соотношение и

количество связующих обеспечивают прохождение процесса самоспекания после сушки и термообработки.

Исследовано влияние количества вводимой в состав композиции огнеупорной глины на удобоукладываемость (пластичность) массы. Введение глины в количестве не более 17 % от массы смеси обеспечивает оптимальную пластичность, необходимую для нанесения на различные вертикальные и горизонтальные поверхности. Исследовано также влияние химического состава и числа пластичности на химическую стойкость и огнеупорность композиционных материалов более 20 видов местных глин. Для получения новых составов химически стойких и высокотемпературных материалов рекомендуются глины Аркалыкского, Березовского, Сухановского, Ленгерского, Танкерисского и Целиноградского месторождений. Установлено, что:

- для придания дополнительных огнеупорных свойств композициям рекомендуется вводить огнеупорные и тугоплавкие глины (огнеупорностью >1380 °С);

- для обеспечения пластичности композиционных материалов в их состав следует вводить среднепластичные и высокопластичные глины — число пластичности от 15 и выше;

- чем выше число пластичности, тем ниже огнеупорность глин. Поэтому с учетом того, что глины в разрабатываемых композиционных материалах используются в основном для придания пластичности и что в композиционных материалах применяются отходы с высоким содержанием оксидов алюминия и кремния, можно применять глины огнеупорностью от 1200 °С;

- для максимального исключения влияния на химическую стойкость композиций рекомендуется использовать глины с максимально низким содержанием красящих оксидов (массовая доля Fe_2O_3 менее 3 %);

- при вышеуказанных условиях в состав композиций рекомендуется вводить не более 17 % глины (так как они вводятся в основном для придания пластичности смесям и дополнительной огнеупорности).

Полученные результаты подтверждаются данными рентгенофазового и петрографического анализов (рис. 3). С применением электронной микроскопии изучены форма и размеры зерен кристаллической фазы, их распределение, количество пор и их размеры. Методом рентгенофазового анализа установлено присутствие в образцах пяти фаз: муллита, кристобалита; имеются также фазы, характерные для $\alpha-Al_2O_3$ и гематита. По данным петрографического анализа, макроструктура всех образцов представлена равномерным распределением наполнителей, зернистых включений; в материале присутствуют микропоры, преимущественно закрытые. Микроструктура образцов характеризуется наличием преимущественно кристаллических фаз, геометрическая форма кристаллов имеет неопределенную модификацию, силикатные структуры состоят из групп, связанных в плоские пластинчатые сетки. Отличительная особенность микроструктуры — непосредственное сближение крупных зерен, образующих в зонах соприкосновения контакт, который развивается при обжиге материала, с образованием при этом жестко связанной каркасной структуры. В целом образцы представляют собой неровную поверхность с множеством микрочастиц неправильной формы размерами от 100 до 2 мкм. Микрочастицы кристаллизованы в форме пластинчатых кристаллов, физическое сцепление и переплетение которых придает материалу прочность.

При термообработке происходит спекание крупных зерен; тонкодисперсная фракция частично припекается к крупным зернам, а частично спекается автономно. Спекание крупных зерен, протекая преимущественно по механизму поверхностной диффузии, происходит практически без усадки. Соприкасающиеся зерна кристаллического вещества образуют общую границу; развивается процесс срастания зерен за счет расширения межзеренного контакта. Прослеживаются тончайшие светло-серые образования, обволакивающие основные сферические частицы наполнителей. Вследствие жесткости

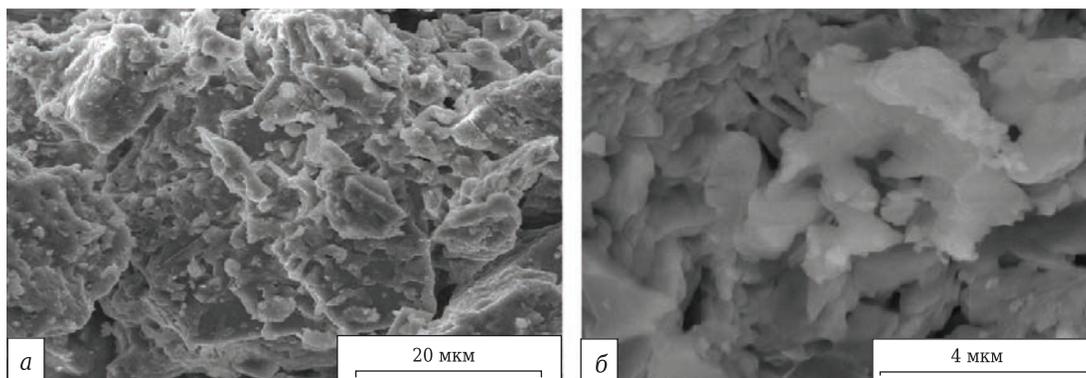


Рис. 3. Микроструктура образца самоспекающейся химически стойкой огнеупорной массы: а — $\times 5000$; б — $\times 30000$

структуры, образованной крупными зернами, спекание с тонкодисперсной фракцией не оказывает влияния на усадку всей системы. Общий объем и пористость системы практически остаются неизменными. Возможны лишь частичное перераспределение вещества в объеме прессовки и относительное повышение закрытой пористости благодаря образованию закрытых пор при спекании.

Таким образом, получен композиционный материал — самоспекающаяся химически стойкая огнеупорная масса, которая обладает высокими огнеупорностью и химической стойкостью. Материал рекомендуется для защиты тепловых агрегатов химической и металлургической промышленности (в виде футеровки, формованных изделий, замазок, бетонов).

Библиографический список

1. Программа по развитию горно-металлургической отрасли в Республике Казахстан на 2010–2014 годы: утв. постановлением Правительства Республики Казахстан от 30 октября 2010 г., № 1144.
2. **Abdrakhimova, E. S.** Study of acid-resistant material properties based on non-ferrous metallurgy waste using regression analysis / *E. S. Abdrakhimova* // *Refract. Ind. Ceram.* — 2016. — Vol. 56, № 5. — P. 510–516.
3. **Абдрахимова, Е. С.** Исследование характеристик кислотоупоров на основе отходов цветной металлургии с применением регрессионного анализа / *Е. С. Абдрахимова* // *Новые огнеупоры.* — 2015. — № 9. — С. 54–61.
3. **Yi, H.** An overview of utilization of steel slag / *H. Yi, G. Xu, H. Cheng* [et al.] // *The 7th International Conference on Waste Management and Technology. Procedia Environmental Sciences.* — 2012. — P. 791–801.
4. **Ferreira, W. L.** Incorporation of residues from the minero-metallurgical industry in the production of clayelime brick / *W. L. Ferreira, E. L. Reis, R. M. F. Lima* // *Journal of Cleaner Production.* — 2015. — № 87. — P. 505–510.
5. **López-Delgado, A.** A hazardous waste from secondary aluminium metallurgy as a new raw material for calcium aluminate glasses / *A. López-Delgado, H. Tayibi, C. Pérez* [et al.] // *J. Hazard. Mater.* — 2009. — № 165. — P. 180–186.
6. **Pluțiu-Varvara, D.-A.** Researching the hazardous potential of metallurgical solid wastes / *D.-A. Pluțiu-Varvara* // *Pol. J. Environ. Stud.* — 2016. — Vol. 25, № 1. — P. 147–152.
7. **Lim, J. W.** Utilizing steel slag in environmental application: an overview / *J. W. Lim, L. H. Chew, T. S. Y. Choong* [et al.] // *International Conference on Chemical Engineering and Bioprocess Engineering. Series: Earth and Environmental Science.* — 2016. — № 36 (2016) 012067. — P. 1–7.
8. **Pawelczyka, A.** Impact of military metallurgical plant wastes on the population's health risk / *A. Pawelczyka, F. Bozek, K. Grabasa* // *Chemosphere.* — 2016. — № 152. — P. 513–519.
9. **Peng, Zh.** Slag metallurgy and metallurgical waste recycling / *Zh. Peng, D. Gregurek, Ch. Wenzl, J. F. White* // *The Minerals, Metals & Materials Society.* — 2016. — P. 2313–2315.
10. **Li, Z.** Leaching characteristics of steel slag components and their application in cementitious property prediction / *Z. Li, S. Zhao, X. Zhao, T. He* // *J. Hazard. Mater.* — 2012. — № 199/200. — P. 448–452.
11. **Sun, Z.** Heavy metal accumulation in native plants at a metallurgy waste site in rural areas of Northern China / *Z. Sun, J. Chen, X. Wang, C. LvKey* // *Journal Ecological Engineering.* — 2016. — № 86. — P. 60–68.
12. **Rudskoi, I.** Compaction of heterophase mechanical mixtures in production processes of utilizing industrial wastes (final tailings) at enterprises of ferrous metallurgy / *I. Rudskoi, V. N. Kokorin* // *Russian Journal of Non Ferrous Metals.* — 2013. — Vol. 54, № 6. — P. 518–521.
13. **Уманец, В. Н.** Перспективы освоения техногенных месторождений Казахстана / *В. Н. Уманец, Г. Г. Бугаева, В. С. Завалишин* [и др.] // *Научно-техническое обеспечение горного производства : сб. науч. тр. ИГД им. Д. А. Кунаева.* — Алматы, 2002. — Т. 63. — С. 153–160.
14. **Стрелов, К. К.** Технология огнеупоров / *К. К. Стрелов, П. С. Мамыкин.* — М. : Металлургия, 1978. — 376 с.
15. Комплексная переработка минерального сырья Казахстана (состояние, проблемы, решения). В 10 т. Т. 10. Инновация : идея, технология, производство. Глава 3.3. Конструкционные и защитные материалы в сульфатсоляном производстве ; под. ред. А. А. Жарменова. — Алматы, 2008. — С. 153–171.
16. **Самбаев, Б. Н.** Огнеупорные СВС-материалы и их применение в металлургии / *Б. Н. Самбаев, А. Нухулы, А. К. Свищерский* [и др.]. — Павлодар : ПГПИ, 2008. — 339 с. ■

Получено 16.05.19

© Б. Н. Самбаев, А. И. Кокетаев, Э. О. Аймбетова, Н. Т. Шалабаев, А. Б. Самбаев, 2019 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Nano congress 2019

31st Nano Congress For Future Advancements

August 29-31, 2019 | London, UK

Theme: Invention Of New Concept In The Field Of Nanotechnology

<https://nanocongress.nanotechconferences.org/>

ABSTRACTS

UDC 546.623-31:669.712

Acidic methods of alumina production (Review)

Kashcheev I. D., Zemlyanoy K. G., Stepanova K. O. // *New Refractories*. — 2019. — No 6. — P. 3–9.

The requirements for special alumina for the ceramic, electronic and refractory industries are considered. The analysis and comparison of acidic methods of obtaining alumina from the point of view of efficiency, manufacturability and safety of production are given. The risks of acidic methods of alumina production are estimated. The advantage of variants of the sulfuric acid method is substantiated. Ill. 1. Ref. 54.

Key words: alumina, method of obtaining, manufacturability, regeneration, safety, acid-resistant performance.

UDC 628.4.038:666.76.001.8(470.5)

Perspective technogenic mineral resources for the production of refractories

Perepelitsyn V. A., Yagovtsev A. V., Merzlyakov V. N., Kochetkov V. V., Ponomarenko A. A., Ponomarenko Z. G., Kolobov A. Yu. // *New Refractories*. — 2019. — No 6. — P. 12–16.

A chemical and mineral classification of man-made mineral raw materials suitable for production and ceramics has been developed. Considered secondary mineral resources of the Ural region. Ref. 4. Tab. 2.

Key words: technogenic raw materials, secondary mineral resources, resource classification.

UDC 628.4.038:666.76.001.8

The use of magnesium-chromite slimes of Western Kazakhstan in the production of refractories based on phosphate binders

Kayrakbaev A. K., Abdrakhimov V. Z., Abdrakhimova E. S. // *New Refractories*. — 2019. — No 6. — P. 17–19.

It has been established that the greatest durability of refractory composites can be achieved through the use of chemical binders, which allow using up to 90 % of waste in composites. It's possible drastically change the parameters of the resource base of Russia and thereby reduce environmental tensions in the regions due to the involvement of industrial waste. In the firing process, sludge tailings are enriched with refractory oxides, which are bound in spinel $MgO \cdot Cr_2O_3$, $MgO \cdot Al_2O_3$, $MgO \cdot Fe_2O_3$ with refractoriness above 2000 °C. Fire-resistant composites based on phosphate binders obtained from magnesium-chromite slimes have high physicochemical and chemical indicators. Ref. 12. Tab. 3.

Key words: production wastes, refractory composites, magnesium-chromite slimes, phosphate binders.

UDC 692.4:691.175

Storage of raw materials for the construction industry

Davydov S. Ya., Semin A. N., Grevtsev N. V., Oleynikova L. N., Domozhrov D. V. // *New Refractories*. — 2018. — No 6. — P. 20–22.

The use of cellular polycarbonate for canopies of semi-closed warehouses of enterprises as a waterproof screen (geomembrane) is proposed. The main technical requirements for the main indicators of the geomembrane are given. Work has been carried out to ensure the

mechanization of laying waterproof sheet. The drive unit was developed. Ill. 1. Ref. 9.

Key words: raw materials for construction industry, geomembrane, drive unit, web roll.

UDC 66.041.3-65:691.034.9]001.57

Simulation of radiant energy transfer to a moving vermiculite mass in an electric furnace with a vibratory hearth

Nizhegorodov A. I., Bryanskikh T. B., Zvezdin A. V. // *New Refractories*. — 2019. — No 6. — P. 23–27.

Radiation energy transfer to a single-layer array of vermiculite moving along a vibrating base plate was simulated, temperatures and their distribution from central to extreme (wall) working chambers of firing modules were determined. An analytical model of the absorption of thermal energy by vermiculite is given, which is the basis for further research of the energy relationships in the kiln-environment system in the process of calcining vermiculite. Ill. 2. Ref. 8. Tab. 1.

Key words: electric furnace with a vibratory hearth, vermiculite, single-layer model of vermiculite flow, thermal energy, analytical model of thermal energy absorption by vermiculite.

UDC 549.613.4+661.862+546.271]:621.039.542.33

Sintering a mixture of powders in the Al_2O_3 - SiO_2 - β - $SiAlON$ - TiC - Dy_2O_3 system by the plasma-spark method with the high compaction load

Hmelov A. V. // *New Refractories*. — 2019. — No 6. — P. 28–34.

The effect of the addition of 2 and 5 mol. % Dy_2O_3 during plasma-spark sintering at a pressing load of 60 MPa in the range of 1200–1600 °C for phase composition, microstructure, relative source, open porosity, linear shrinkage, physicochemical properties, and linear correlation of the elastic modulus and toughness of mullite-sialon-TiC samples. The synthesized powders of sialon and TiC are characterized by corresponding intensive crystallization. The increase in the content of Dy_2O_3 from 2 to 5 mol. % in the sintered composition with the release of β - $SiAlON$ / TiC = 70/30 mol. TiC in the range of 1200–1600 °C, also leading to the formation of less dense, crystalline microstructures that form titanium dioxide, round forms, pores and glassy phase at the interface of mullite-sialone-TiC solid solution at 1500 °C. Sample 5 mol. % Dy_2O_3 has lower values of relative density, linear shrinkage, physical and mechanical properties in the range of 1200–1600 °C, lower resistance to cracking with the formation of microcracks at 1500 °C and a slightly larger linear correlation of the elastic modulus and toughness in the range of 1200–1600 °C. Ill. 8. Ref. 13. Tab. 1.

Key words: mullite-sialon-TiC, addition of Dy_2O_3 , spark plasma sintering.

UDC 661:65+662.8.055

Structure, properties and applications of graphite-like hexagonal boron nitride

Perevislov S. N. // *New Refractories*. — 2019. — No 6. — P. 35–40.

A review of the literature is presented, including a description of the crystal structure and morphological features of graphite-like hexagonal boron nitride, as well as the preparation of materials based on it. The mechanical and dielectric properties of pyrolytic, hot-pressed (hexagonal and turbostratic modification) and reactive sintered boron nitride are presented. The positive effect of impregnation of porous samples based on boron nitride with organoboron and organosilicon compounds, followed by pyrolysis, on the level of physicomechanical characteristics is shown. Ill. 3. Ref. 46.

Key words: hexagonal boron nitride, pyrolytic boron nitride, turbo nitrate boron nitride, hot pressing, reaction sintering.

UDC 666.974.2:666.762.1].017:620.173.251.523.3

On the issue of improving the heat resistance of concrete

Puzach V. G., Shustrov N. S., Chervyakov V. M., Shitikov E. S. // *New Refractories*. — 2019. — No 6. — P. 41–45.

The possibility of improving the strength properties of concrete, primarily mechanical strength, when modifying cement with nano-additives and using activated water for mixing concrete mixtures was evaluated. Ill. 6. Ref. 14. Tab. 1.

Key words: concretes, phosphate-magnesium-chamotte (FMSH) binder, nanoparticles, redox potential (ORP), activated water, periods of change of phases of the moon.

UDC 666.3:546'28'171]:621.914.22

Design of the ceramic-bladed end milling cutters with regard for their stress-strain state for the innovation technological processes. Choice of ceramics. Part 3

Kuzin V. V., Grigor'ev S. N. // *New Refractories*. — 2019. — No 6. — P. 46–49.

The inhomogeneity of stresses at the boundaries of the main structural elements of Si_3N_4 -ceramics under conditions of unsteady thermoelasticity is studied. The created recommendations on the choice of rational ceramics for the manufacture of ceramic end mills for processing parts from hard-to-cut materials are given. Ill. 2. Ref. 5.

Key words: ceramic-bladed end milling cutters, Si_3N_4 -ceramics, non-stationary thermoelasticity, stress inhomogeneity, thermal state.

UDC 536.46:546.28.661.55

The effect of the addition of iron compounds on the self-propagating high-temperature synthesis of $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$

Barinova T. V., Barinov V. Yu., Kovalev I. D., Mukhina N. I. // *New Refractories*. — 2019. — No 6. — P. 50–54.

The effect of the composition of iron-containing compounds on the production of $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ when burning a mixture of Si + SiO_2 in nitrogen was studied. It was established that the phase composition and morphology of the crystals of combustion products depend on the composition of the iron-containing compound. The powder of $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ not containing impurity phases was obtained in the form of polycrystalline fibers consisting of ultrafine crystals in the presence of $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Ill. 6. Ref. 14.

Key words: combustion, silicon oxynitride, iron compounds, polycrystalline fibers.

UDC 661.845:666.3

Features of the production and study of electrophysical characteristics ($\text{BeO} + \text{TiO}_2$)-ceramics by impedance spectroscopy

Lepeshev A. A., Pavlov A. V., Drokin N. A., Malkin A. I., Kijko V. S., Knyazev N. S. // *New Refractories*. — 2019. — No 6. — P. 55–63.

The resulting electrically conductive two-component BeO ceramics with the addition of micro and nanocrystalline TiO_2 powder, which can be used as a material absorber of scattered microwave radiation in high-power electronic devices. The nature of the appearance of electrical conductivity and absorption of the microwave field in ($\text{BeO} + \text{TiO}_2$)-ceramics has not been completely established. The impedance spectroscopy method was the first to investigate the electrical and dielectric characteristics of this ceramics in the frequency range from 100 Hz to 100 MHz, depending on the presence of a micro- and nano-sized TiO_2 phase in the composition of BeO ceramics. It has been established that the static resistance of ceramics with the addition of a TiO_2 nanopowder is significantly reduced compared with the resistance of the original ceramics with TiO_2 micropowder. It is shown that the real and imaginary components of the dielectric constant of the studied ceramics increase to abnormally large values as the frequency of the effective electric field decreases, and in the high frequency range $f \geq 10^8$ Hz, the process of dielectric relaxation begins, leading to an increase in the dielectric loss angle. The dielectric characteristics of ceramic samples are determined under blocking conditions for through conduction. The effect of TiO_2 micropowder additives on dielectric polarization processes with increasing frequency up to $12 \cdot 10^9$ Hz is considered. Ill. 8. Ref. 26.

Key words: ($\text{BeO} + \text{TiO}_2$)-ceramics, electrophysical properties, impedance, frequency dependence, dielectric constant, dielectric loss tangent.

UDC 669.054.8:666.76(574)

Environmental technology for the integrated disposal of man-made wastes of the metallurgical industry: self-curing, chemically resistant refractory mass

Satbaev B. N., Koketaev A. I., Aimbetova E. O., Shalabaev N. T., Satbaev A. B. // *New Refractories*. — 2019. — No 6. — P. 64–68.

The review of environmental protection technologies for the integrated waste disposal of metallurgical industry was given. The results of studies on obtaining and determining the basic physicochemical properties of a new composition of self-curing, chemically resistant refractory mass are presented. The basis of the mass is the production waste, which is the slag of electrothermal reduction of niobium pentoxide — crushed and purified fused Al_2O_3 (electrocorundum), and the battle of periclase-chromite products. The mass has high chemical resistance, fire resistance, mechanical strength, hardness, wear resistance. Ill. 3. Ref. 16.

Key words: slag electrothermal recovery of niobium pentoxide, the battle of periclase-chromite products, chemically resistant refractories, waste metallurgical production.