



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

4

АПРЕЛЬ 2020

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

БЕЛЯКОВ А. В.	ПЕРЕПЕЛИЦЫН В. А.	ANEZIRIS CHRISTOS G. (ГЕРМАНИЯ)
БОРЗОВ Д. Н.	ПИВИНСКИЙ Ю. Е.	ANTONOVICH VALENTIN (ЛИТВА)
ВЕРЕЩАГИН В. И.	СОКОВ В. Н.	EMAD M. M. EWAIS (ЕГИПЕТ)
ВОРОНИНА О. Б.	СОКОЛОВ В. А.	GARTEN VICTORIA (ГЕРМАНИЯ)
ГОРБАНЕНКО В. М.	СОСКОВЕЦ О. Н.	JACEK SZCZERBA (ПОЛЬША)
ГОРОХОВСКИЙ А. М.	СТОЛИН А. М.	MARTYNENKO VALERY (УКРАИНА)
ДАВЫДОВ С. Я.	СУВОРОВ С. А.	PISCHEK STEFAN PAUL (АВСТРИЯ)
ДОРОГАНОВ В. А.	ТАРАСОВСКИЙ В. П.	RASCHMAN PAVEL (СЛОВАКИЯ)
ЗЕМЛЯНОЙ К. Г.	ФИЛОНОВ М. Р.	SMIRNOV ALEXEY N. (УКРАИНА)
КУЗНЕЦОВ Д. В.	ШЕВЧИК А. П.	STONYS RIMVYDAS (ЛИТВА)
ЛЕБЕДЕВ Ю. Н.	ШЕШУКОВ О. Ю.	WOHRMEYER CHRISTOPH (ГЕРМАНИЯ)
ЛУКИН Е. С.	ЮРКОВ А. Л.	
МОЖЖЕРИН В. А.		

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

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

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



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

Отпечатано с готового оригинал-макета  
в ООО «Первая оперативная типография»  
115114, Москва, 2-й Кожовнический 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 30.04.20. Формат 60x84 1/8.  
Бумага мелованная.  
Цифровая печать. Усл. печ. л. 8,25.  
Заказ

## СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

## RAW MATERIALS

**Соколов В. А., Богатырева Е. В., Гаспарян М. Д.** Состояние и перспективы развития сырьевой базы для производства циркониевых материалов в Российской Федерации...5

**Sokolov V. A., Bogatyreva E. V., Gasparyan M. D.** State and prospects of development of the raw material base for the production of zirconium materials in the Russian Federation...5

## ТЕПЛОТЕХНИКА

## HEAT ENGINEERING

**Шустров Н. Н., Пузач В. Г., Безенков С. А.** Влияние токопроводящих стен варочного бассейна электропечи на распределение потоков энергии.....12

**Shustrov N. N., Puzach V. G., Bezenkov S. A.** The effect of the conductive walls of the cooking furnace of an electric furnace on the distribution of energy flows.....12

## НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

## SCIENTIFIC RESEARCH AND DEVELOPMENT

**Поздравляем юбиляра****Congratulations**

К 80-летию **Владимира Васильевича Примаченко**...19

To the 80th anniversary of **Vladimir Vasilievich Primachenko**...19

**Кашчев И. Д., Земляной К. Г., Доронин А. В.** Разработка технологии получения высокочистых порошков  $Al_2O_3$  на основе сырья Уральского региона.....20

**Kashcheev I. D., Zemlyanoy K. G., Doronin A. V.** Development of a technology for the production of high-purity  $Al_2O_3$  powders based on raw materials from the Ural region....20

**Степнов А. В., Беляев И. В., Баженов В. Е., Павлов А. А., Киреев А. В.** Рециклинг порошка оксида алюминия после плазменного напыления.....24

**Stepnov A. V., Belyaev I. V., Bazhenov V. E., Pavlov A. A., Kireev A. V.** Recycling of alumina powder after plasma spraying.....24

**Шарафеев Ш. М., Погребенков В. М.** Процессы фазообразования в природных силикатах магния различной структуры при их фтораммонийной обработке...28

**Sharafeev Sh. M., Pogrebenkov V. M.** Phase formation processes in natural magnesium silicates of various structures by their ammonium fluoride treatment.....28

**Ломанова Н. А.** Синтез материалов на основе оксида со структурой браунмиллерита системы  $CaO-Bi_2O_3-Fe_2O_3$ ...36

**Lomanova N. A.** Synthesis of oxide-based materials with a brownmillerite structure of the  $CaO-Bi_2O_3-Fe_2O_3$  system...36

**Перевислов С. Н., Марков М. А., Красиков А. В., Быкова А. Д.** Влияние дисперсного состава SiC на физико-механические свойства реакционно-спеченного карбида кремния.....41

**Perevislov S. N., Markov M. A., Krasikov A. V., Bykova A. D.** The effect of the dispersed composition of SiC on the physical and mechanical properties of reaction-sintered silicon carbide.....41

**Аунг Чжо Мое, Лукин Е. С., Попова Н. А.** Структурно-механические свойства композиционного материала электроплавеный корунд – диоксид циркония, модифицированный эвтектической добавкой в системе  $Al_2O_3-MnO-TiO_2$ ...46

**Aung Chzhuo Moe, Lukin E. S., Popova N. A.** Structural and mechanical properties of electrofused corundum – zirconia dioxide-composite material modified with a eutectic additive in the  $Al_2O_3-MnO-TiO_2$  system.....46

**Чернышов Н. С., Кузнецов Ю. А., Марков М. А., Красиков А. В., Быкова А. Д.** Испытания на коррозионную стойкость оксидно-керамических покрытий, сформированных микродуговым окислением.....51

**Chernyshov N. S., Kuznetsov Yu. A., Markov M. A., Krasikov A. V., Bykova A. D.** Corrosion tests of oxide-ceramic coatings formed by microarc oxidation.....51

**Никифоров А. С., Приходько Е. В., Кинжибекова А. К., Карманов А. Е.** Учет влажности огнеупорных материалов при разогреве высокотемпературных агрегатов...56

**Nikiforov A. S., Prihod'ko E. V., Kinzhibekova A. K., Karmanov A. E.** Refractory material moisture metering when heating high-temperature units.....56

## ИНФОРМАЦИЯ И ХРОНИКА

## INFORMATION

**Травицкова А. Н.** X Научно-практическая конференция «Актуальные проблемы огнеупорного производства»...60

**Travitskova A. N.** X Scientific-practical conference «Actual problems of refractory production».....60

**Abstracts**.....65

**Abstracts**.....65

Д. т. н. В. А. Соколов<sup>1</sup> (✉), д. т. н. Е. В. Богатырева<sup>1</sup>, д. т. н. М. Д. Гаспарян<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

<sup>2</sup> ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», Москва, Россия

УДК 622.349.4:553.86(470)

## СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ СЫРЬЕВОЙ БАЗЫ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ЦИРКОНИЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ В РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Приведены области применения циркония, главными из которых являются металлургия, производство огнеупоров и керамики. Указаны источники получения и распределения запасов и ресурсов диоксида циркония в России. Отмечено, что Россия, занимающая четвертое место в мире по запасам циркония, не имеет ни одного промышленно разработанного месторождения с выпуском цирконовой продукции и российские потребители полностью работают на импортном сырье. Показана возможность обеспечения импортонезависимости России по циркониевому сырью за счет ввода в эксплуатацию собственных разведанных россыпных месторождений циркония и вторичного сырья.

**Ключевые слова:** минерально-сырьевая база (МСБ), коренные и россыпные месторождения, циркон, бадделлит, цирконистые и плавнелиты бадделлитокорундовые огнеупоры, остеклованный бакоровый лом, бакоровый концентрат.

Цирконий несмотря на достаточно высокое содержание в земной коре (кларк 0,025 %, выше, чем у никеля, олова, свинца и меди и др.) относится к редким металлам, так как до 50-х годов прошлого века практически не использовался в промышленности. В настоящее время цирконий является единственным из группы тугоплавких редких металлов, производство и потребление которого в виде циркониевой продукции составляют сотни тысяч тонн. К циркониевой продукции, весьма разнообразной по ассортименту и масштабной по объему, кроме металлического циркония и различных цирконийсодержащих сплавов относятся тугоплавкие материалы на основе его оксидов, карбидов и нитридов, а также различные химические соединения в виде солей (сульфатов, карбонатов, оксихлоратов и др.) [1].

В мире основными промышленными источниками циркониевого сырья являются минералы циркон ( $ZrSiO_4$ ) и бадделлит ( $ZrO_2$ ), соотношение запасов которых составляет порядка 95 и 5 % соответственно. Основными видами сырья

для получения циркониевой продукции являются циркониевые концентраты: цирконовый и бадделлитовый, при этом значительная часть циркониевых концентратов применяется в минеральной форме.

Цирконовый концентрат в больших объемах без переработки на другие соединения циркония применяется при производстве огнеупоров, керамики, литейных форм в металлургии др. Цирконовые концентраты — единственный источник получения гафния; в них содержится 0,5–2,0 %  $HfO_2$ .

Бадделлит — природный диоксид циркония отечественного производства, в количестве 80–150 т расходуется в России для производства плавнелитых бадделлитокорундовых огнеупоров и абразивов [2, 3].

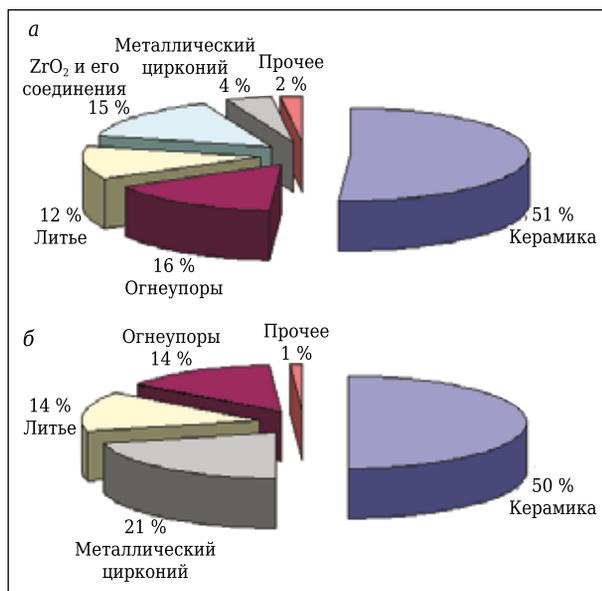
Синтетический диоксид циркония, являющийся одним из продуктов переработки цирконового концентрата, наряду с природным широко применяется в качестве сырья для производства огнеупоров, абразивов (циркониевый электрокорунд), технической керамики, катализаторов, при выращивании кристаллов, для выпуска эмалей и глазурей, получения лигатур, сплавов и др. [1, 4–6].

Данные по потреблению циркона различными отраслями в мире за 2015 г. (рис. 1, а) свидетельствуют, что основным потребителем является керамическая (51 %) и огнеупорная (16 %) промышленность [5, 7]. Значительная часть цирконового концентрата используется для получе-



В. А. Соколов

E-mail: sokolov235@yandex.ru

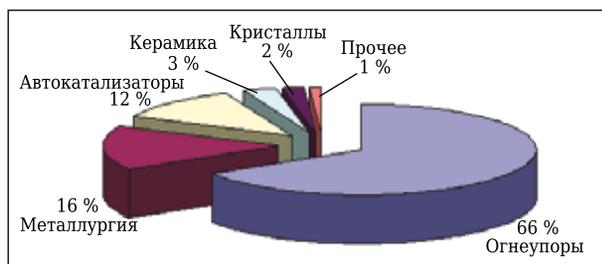


**Рис. 1.** Структура потребления циркона в мире (а) и в России (б)

ния диоксида циркония и его соединений (15 %). В литейном производстве расходуется 12 %, и только 4 % идет на производство металлического циркония.

Керамическая и огнеупорная отрасли также являются основными потребителями циркона в России (рис. 1, б) [5]. При этом в России полностью отсутствует производство диоксида циркония из циркона, а 10–15 % цирконовых концентратов идет на переработку для получения металлического циркония, его сплавов, а также гафния, имеющего важное стратегическое значение. Металлический цирконий, обладающий малым сечением захвата тепловых нейтронов, широко используется в ядерном реакторостроении в качестве оболочек топливных элементов (ТВЭЛов) и как конструкционный материал [1].

Потребление синтетического диоксида циркония в РФ определяется объемами импортных поставок, для которых характерны достаточно резкие колебания. По оценке Инфмайна [8], среднегодовые поставки синтетического диоксида циркония на российский рынок в период 2009–2017 гг. составляли 380–385 т. Россия в



**Рис. 2.** Структура потребления синтетического диоксида циркония в России

данный период уступает по потреблению циркона и диоксида циркония всем развитым промышленным странам, что затрудняет осваивать новые области их применения, которые успешно развиваются за рубежом.

В настоящее время цирконийсодержащее сырье (цирконовый концентрат и диоксид циркония) является одним из самых дефицитных видов редкометалльного минерального сырья. Россия, занимающая четвертое место в мире по запасам циркония, не имеет ни одного промышленно разработанного месторождения с выпуском цирконовой продукции. Для нужд российской промышленности ежегодно импортируется от 6 до 10 тыс. т цирконового концентрата. Российские потребители полностью работают на импортном сырье. За счет импорта из Украины удовлетворяет свою потребность в сырье ОАО «Чепецкий механический завод» (ОАО ЧМЗ), производящий металлический цирконий, а также слитки из циркониевых сплавов, ТВЭЛы для атомной энергетики. В 2017 г. импорт цирконового концентрата в РФ составил 9,7 тыс. т, хотя, по различным оценкам, потребность в нем составляет от 50 до 270 тыс. т в год [2, 9]. Обеспечение же России цирконовым концентратом в объемах приведенных потребностей является весьма проблематичным.

Ситуация с диоксидом циркония также является тяжелой. Тогда как в России имеется единственное в мире бадделеитовое месторождение, на базе которого Ковдорским ГОКом ежегодно производится 7–8 тыс. т бадделеитового концентрата, российским потребителям достается не более 5 %, а 95–98 % продукции экспортируется в Японию, Германию и США. В 2017 г. объем поставок бадделеитового концентрата на внешний рынок составил 6,9 тыс. т [2].

При острейшем дефиците в цирконийсодержащем сырье в России находится 9 % мировых запасов циркония. Ресурсы диоксида циркония, учтенные Государственным балансом полезных ископаемых Российской Федерации, составляют более 2 млн т, из которых в разрабатываемых и осваиваемых объектах заключено 3,1 млн т запасов диоксида циркония. Балансовые запасы диоксида циркония учитываются в 19 месторождениях (14 россыпных и 5 коренных), а также в одном техногенном объекте; при этом в распределенном фонде недр числятся 8 месторождений — 5 россыпных, 2 коренных и одно техногенное [2].

Структурно и качественно МСБ циркония в нашей стране сильно отличается от зарубежной. За рубежом почти все титано-цирконовые россыпные месторождения сосредоточены в прибрежных морских зонах, на них приходится 95 % мировых запасов циркония. В России около половины (48 %) разведанных запасов диоксида циркония заключено в россыпных месторождениях, которые отличаются от зарубежных более сложными горно-геологическими и гидрогеологиче-

скими условиями разработки и худшим технологическим качеством рудных песков, поэтому по условиям локализации рудных тел их освоение требует больших затрат. Долгое время основным недостатком циркон-рутил-ильменитовых россыпей считалась сравнительно большая глубина залегания, что делало невозможным их разработку открытым способом. С применением метода скважинной гидродобычи (СГД) стала возможной добыча рудных песков с больших глубин [11]. Характеристика основных россыпных месторождений, относящихся к циркон-рутил-ильменитовому геолого-минералогическому типу, приведена в табл. 1. Особенности этих месторождений представлены ниже [1, 2, 10–17].

**Туганское месторождение** расположено в 40 км от Томска в зоне с развитой инфраструктурой, на его базе в 2002 г. создан Туганский ГОК «Ильменит». Он стал первым предприятием в России в части реализации программы по производству цирконового концентрата. Рудные пески Южно-Александровского участка месторождения содержат 11 кг/м<sup>3</sup> циркона, залегают на глубине около 7 м и пригодны для открытой добычи. В период 2005–2016 гг. на месторождении велась опытно-промышленная добыча рудных песков, из которых на обогатительной фабрике производили цирконовый и коллективный титановый концентраты, каолиновый продукт, а также кварцевые пески. Цирконовый концентрат опытно-промышленного производства ЗАО ТГОК «Ильменит» по ТУ 1762-002-581914756–2005 содержит, %: ZrO<sub>2</sub> 60,0, TiO<sub>2</sub> 4,0, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1,0, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1. Хотя по содержанию оксидов железа и титана концентрат пока не удовлетворяет требованиям производства плавнелитых бадделейтокорундовых огнеупоров, он может быть достаточно широко применен при получении огнеупоров, керамики и др. Начало промышленной добычи планируется в 2020 г. после реконструкции опытной фабрики с увеличением производительности по добыче и обогащению песков до 500 тыс. т, что позволит получать 3,5 тыс. т цирконового концентрата в год [2]. При промышленной разработке Туганского месторождения планируется производить 15,7 тыс. т цирконового концентрата; ГОК обеспечен запасами на 58 лет [12]. Инвестиционную привлекательность месторождения обуславливает присутствие в его

песках скандия — востребованного металла для аэрокосмической промышленности [13].

**Центральное месторождение** (Тамбовская обл.) по запасам рудных песков одно из крупнейших в мире. Наиболее разведанным и изученным является Восточный участок (длина 7 км, ширина 5 км), имеющий достаточные для проектирования крупного ГОКа высокие концентрации полезных ископаемых компонентов (содержание циркона 7,28 кг/м<sup>3</sup>). При мощности ГОКа по добыче песков до 2 млн м<sup>3</sup>/год ожидаемый выход цирконового концентрата составит 8 тыс. т/год [12]. Следует отметить также высокую заинтересованность в разработке Восточного участка с запасами 1,3 млн т диоксида титана потребителей титановых концентратов (ГПК «Титан», завод «Крымский титан», ВСМПО-АВИСМА) [19].

**Лукояновское месторождение** (Новгородская обл.) является самым богатым по содержанию в рудных песках диоксида циркония. Наиболее разведанной является Итмановская россыпь протяженностью более 6 км при мощности от 2 до 12 м, залегающая на глубине от 5 до 42 м. Итмановская россыпь — самая богатая часть Лукояновского месторождения. Ее запасы составляют примерно 1 млн т оксида титана и более 350 тыс. т оксида циркония и, по данным «Атомредметзолото» — сырьевого холдинга «Росатома», способны надолго удовлетворить потребности атомной энергетики [17]. В 1 м<sup>3</sup> мелкозернистых полевошпат-кварцевых песков россыпи содержится 23 кг циркона, а также 90 кг ильменита с хромитом и гематитом, 7 кг рутила, 1,7 кг лейкоксена. Разработку россыпи предполагалось вести методом СГД и открытым способом на флангах месторождения. Рентабельность предприятия может быть значительно повышена при получении кроме цирконового титановых, хромовых и железорудных концентратов. При проектной мощности обогатительной фабрики 1 млн м<sup>3</sup>/год рудных песков можно получить 20 тыс. т/год цирконового концентрата. Обеспеченность предприятия запасами рудных песков 17 лет [12].

**Бешпагирское месторождение** находится в экономически благоприятном районе (Ставропольский край) с развитой инфраструктурой и в 2006 г. поставлено на баланс в ГКЗ. Прогнозируемые ресурсы месторождения оценены в 4,0 млн т диоксида циркония. Запасы первоочередного

Таблица 1. Характеристика основных россыпных месторождений циркония в России

Месторождение	Запасы ZrO <sub>2</sub> , тыс. т		Доля в запасах РФ, %	Содержание в рудах, кг/м <sup>3</sup>		Другие металлы для попутного извлечения
	A + B + C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>		ZrO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	
Туганское	980,2	0	8,2	7,72	19,7	Ti, Sc
Центральное	830,2	0	6,9	3,12	24,06	Ti
Лукояновское	346,4	42,5	3,2	13,0	5,52	Ti, Cr
Бешпагирское	139,8	26	1,4	7,84	24,73	Ti
Тарское	28,5*	409,5*	4,5	6,37	31,97	Ti, Ta, PЗМ

\*Запасы Тарского и Самсоновского месторождений по категориям B + C<sub>1</sub> и C<sub>2</sub> [15].

участка для освоения составляют 22,535 млн м<sup>3</sup> с содержанием циркона 11,29 кг/м<sup>3</sup>. Промышленное освоение планируется начать с южной части месторождения, наиболее изученной и подготовленной для промышленной добычи. Производительность ГОКа по добыче и переработке с вовлечением забалансовых участков может достигнуть суммарной производительности 6,5 млн м<sup>3</sup>/год песков, из которых планируется извлечь 52,7 тыс. т цирконового концентрата [12].

**Тарское месторождение**, расположенное по соседству с *Самсоновским месторождением* в Омской области, с содержанием циркона 4,7 кг/м<sup>3</sup> входит в десятку богатейших месторождений России по запасам титана и циркония и осваивается с 1992 г. При подтверждении значительных запасов редкоземельных лантановых и цериевых групп месторождение может быть отнесено к весьма перспективным и ценность его возрастет в разы. Опытные партии цирконового концентрата, полученные с применением метода СГД и поставляемые в небольших количествах Тарским ГОКом по ТУ 1762-003-79932362–2007, содержат, %: ZrO<sub>2</sub> 60,0, SiO<sub>2</sub> 37,0, TiO<sub>2</sub> 0,8, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0,2, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2,5, Fe<sub>общ</sub> 0,15 [3]. Широкое применение концентрата такого качества возможно для производства огнеупоров, ферросплавов, абразивов. По данным Минприроды, разведкой Тарского и Самсоновского месторождений занимается Тарский ГОК. Строительство и ввод предприятия по выпуску ильменитового и рутилового концентратов намечено к 2022 г. В качестве попутного продукта планируется производство цирконового концентрата [16].

Приведенные данные свидетельствуют, что основная часть запасов циркона в россыпных месторождениях сконцентрирована в европейской части России (Центральное, Лукояновское и Бешпагирское) и в Сибири (Туганское) (см. табл. 1).

В настоящее время к эксплуатации подготовлено только Туганское месторождение, на долю которого приходится более половины запасов циркон-ильменитовых месторождений. На остальных россыпях требуется проведение дополнительных геологоразведочных работ. Следует отметить, что в мировой практике циркон не добывается как самостоятельный продукт, притом что его содержание невелико. Основную извлекаемую ценность в россыпях составляют титановые минералы — ильменит и рутил. Масштабы разработки россыпей определяются потребностью в титановых минералах, а циркон, хотя и составляет один из основных компонентов, добывается попутно. Поэтому необходимо рассматривать объемы добычи циркона в России в абсолютной прямой зависимости от совместного производства титансодержащих концентратов — ильменитового и рутилового [10].

Общность принадлежности руд вышеуказанных россыпных месторождений к циркон-рутил-

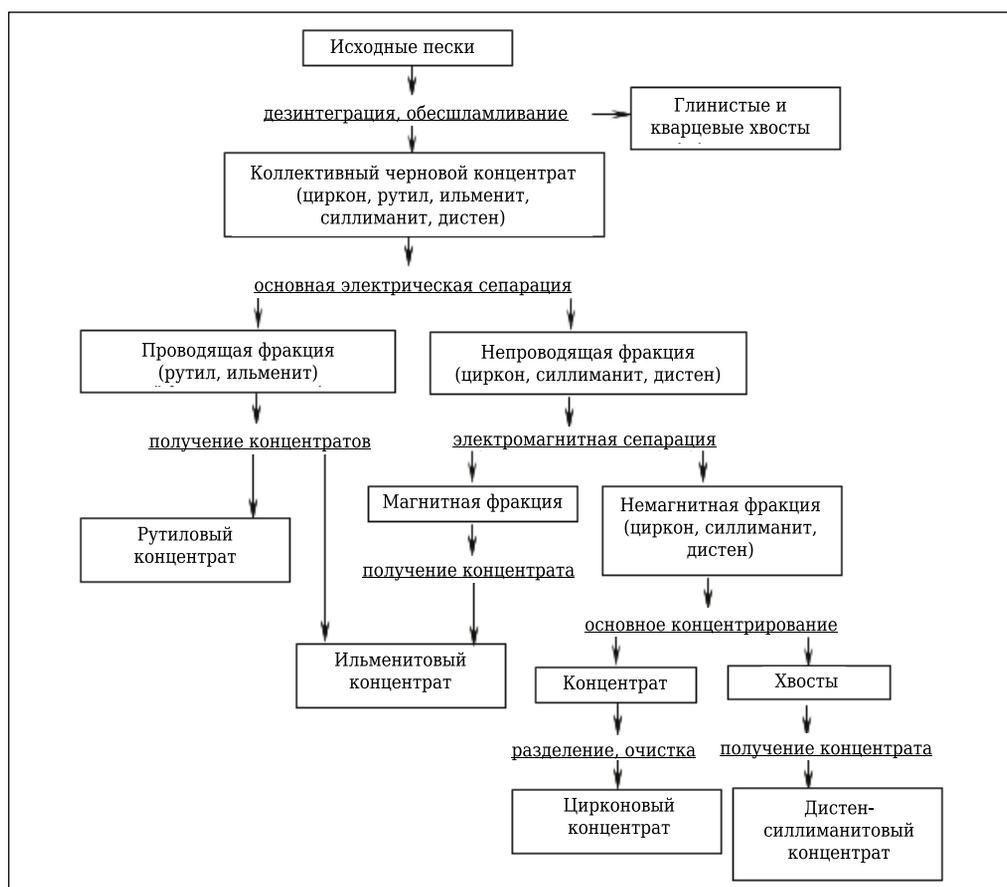
ильменитовому геолого-промышленному типу предполагает общую технологическую схему их переработки. Вариант принципиальной технологической схемы получения цирконового концентрата из россыпных циркон-рутил-ильменитовых песков показан на рис. 3. Наряду с цирконовым концентратом предусмотрено производство рутилового и ильменитового, а также силикатной продукции. Кроме того, исследования, проведенные в ИМГРЭ [10], свидетельствуют о возможности попутного выделения золотосодержащих продуктов при переработке титан-циркониевых песков Бешпагирского месторождения.

Наряду с россыпными в России имеются крупные коренные месторождения циркония, характеристика которых приведена в табл. 2 и в публикациях [2, 12, 14].

**Ковдорское месторождение** (Мурманская обл.) на базе которого, единственного в России, Ковдорский ГОК производит бадделитовый концентрат при разработке бадделит-апатит-магнетитовых руд открытым способом. В месторождении заключено 2,312 млн т балансовых запасов диоксида циркония (19,5 % российских). Руды по содержанию диоксида циркония достаточно бедны (0,15 % ZrO<sub>2</sub>). Получаемый бадделитовый концентрат представляет собой технический диоксид циркония с содержанием ZrO<sub>2</sub> 98 %. В непосредственной близости от коренного месторождения находится Ковдорское техногенное месторождение, которое представлено хвостами обогащения исходных коренных руд, содержащими в среднем 0,33 % ZrO<sub>2</sub> [2]. При освоении техногенного месторождения возможен ежегодный выпуск до 1,5 тыс. т ZrO<sub>2</sub>. По данным [12], Ковдорский ГОК обеспечен запасами на 31 год, и при совместной отработке коренного и техногенного месторождений производство бадделитового концентрата составит 7–8 тыс. т.

За рубежом в месторождениях циркония в щелочных гранитах находится 2 % запасов. Они не рассматриваются в качестве перспективного источника циркония, в то время как в России с этим типом связано более 50 % запасов (Катугинское и Улуг-Танзекское месторождения). В этих месторождениях содержатся значительные запасы циркония — суммарно 6 млн т ZrO<sub>2</sub>, но основными полезными компонентами являются тантал и ниобий, а попутным — цирконий. Поэтому их относят также к тантало-ниобиевым месторождениям.

**Катугинское месторождение** (Забайкальский край), руды которого содержат, %: ZrO<sub>2</sub> 1,58, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0,026, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0,374, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,16, Th<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,22, U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 0,0078. В месторождении сконцентрировано 3,086 млн т, или 26 % российских балансовых запасов диоксида циркония. Здесь развита плащеобразная кора выветривания средней мощностью 2 м. Рыхлые склоновые отложения содержат такую же минерализацию, как и ко-



**Рис. 3.** Принципиальная технологическая схема получения цирконового концентрата и из россыпных циркон-рутил-ильменитовых песков

ренные, и являются объектом первоочередной разработки [12].

Цирконовый концентрат Катугинского месторождения является одним из перспективных российских источников сырья для получения ядерно-чистого циркония, производство которого реализовано в ОАО «Чепецкий механический завод». Потребности завода в концентрате составляют 3000 т/г. Цирконовый концентрат, полученный в результате доводки черного гравитационного концентрата, имеет следующий состав, %: 47,5 Zr, 1,45 Ta, 0,66 Nb, 0,46 Fe, 0,15 Ti, 0,77 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,038 U, 0,077 Th, 0,1 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 0,45 Hf. По содержанию циркония концентрат соответствует требованиям технических условий, однако содержание железа и радионуклидов в нем превышает допустимый уровень на порядок. На установке ОАО ВНИИХТ отработаны технологии дезактивации исходного концентрата, отделения циркония от гафния, ниобия и тантала с получением качественного концентрата, пригодного для переработки в ОАО ЧМЗ [21].

**Улуг-Танзекское месторождение** (Республика Тыва), руды которого относятся к циркон-пирохлор-колумбитовому типу и содержат, %: ZrO<sub>2</sub> 0,40, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0,016, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0,146, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,16, Th<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,0483, U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 0,0139, криолит 0,61, является

забалансовым. Месторождение находится в высокогорном районе со слаборазвитой инфраструктурой. За рубежом месторождения такого типа не разрабатываются и не подготавливаются к разработке [12].

**Зашихинское месторождение** (Иркутская обл.) является полиметаллическим и характеризуется самым высоким среди российских месторождений содержанием оксида тантала в руде (~0,3 %) [22]. Освоением месторождения занимается компания «ТЕХНОИН-ВЕСТ». Компания планирует ввод в эксплуатацию ГОКа на базе месторождения в 2023 г., а химико-металлургического завода по переработке рудной продукции — в 2027 г. Завод, кроме оксидов тантала и ниобия, планирует выпускать цирконовый концентрат [23].

Указанные месторождения из-за постоянной смены собственников, отсутствия финансовых средств и невыполнения государственных целевых комплексных программ в течение десятилетий являются промышленно не освоенными. Однако, оценивая вышеприведенные материалы, следует считать, что Российская Федерация обладает значительной МСБ циркония, достаточной для обеспечения своих внутренних потребностей в этом виде сырья. При этом первоочередным является ввод в промышленную

**Таблица 2. Основные коренные месторождения циркония в России**

Месторождение	Геолого-промышленный тип	Запасы ZrO <sub>2</sub> , тыс. т		Доля в запасах РФ, %	Содержание ZrO <sub>2</sub> в рудах, %	Другие полезные компоненты
		A + B + C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>			
Ковдорское	Бадделейт-апатит-магнетитовый	1095,5	1166,1	18,8	0,15	–
Катугинское	Циркон-пирохлор-криолитовый	361,2	2724,3	25,7	1,58	Ta, Nb, Y, PЗМ
Улуг-Танзекское	Циркон-пирохлор-колумбитовый	1935,4	964,8	24,1	0,4	Ta, Nb, Hf, PЗМ
Зашихинское	Щелочно-гранитный	219,6	62,5	–	0,46	Ta, Nb

эксплуатацию наиболее подготовленного Туганского месторождения с достижением в ближайшие несколько лет планируемой мощности 3,5 тыс. т цирконового концентрата, что позволит частично обеспечить внутренние запасы российских предприятий и снизить импорт.

Разработка и освоение россыпных месторождений — Лукояновского, Центрального и Бешпагирского — позволит удовлетворить текущие потребности отечественной промышленности в цирконовом концентрате, а также потребности титановой промышленности в ильменитовом концентрате для производства титана и его сплавов. Учитывая большие затраты, в первую очередь на основании экономических показателей этих месторождений, требуется определить наиболее перспективные для организации промышленного производства цирконового концентрата и диоксида циркония. Дополнительным резервом для увеличения производства цирконового концентрата являются тантало-ниобиевые Катугинское и Зашихинское месторождения, при разработке которых предусмотрен выпуск циркониевой продукции.

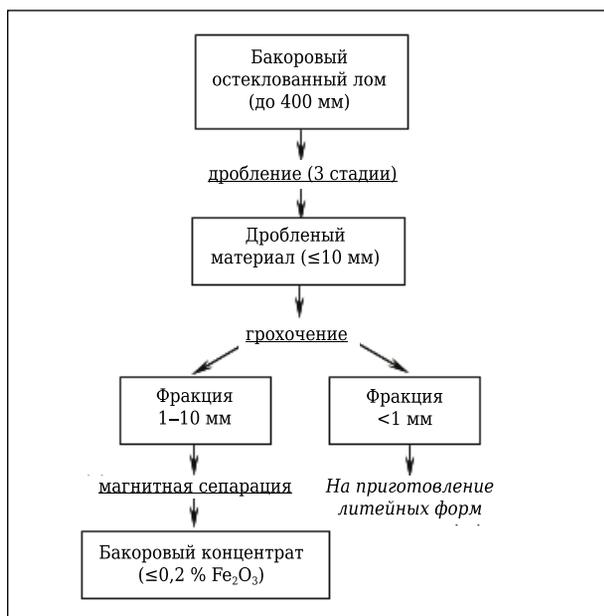
При оценке возможностей удовлетворения потребностей промышленности в циркониевом сырье и при его острейшем дефиците нельзя не

учитывать возможности использования вторичного сырья циркония, образующегося в весьма значительных количествах. В этих условиях особенно важными являются рециклинг циркония и вовлечение в производство новых источников, являющихся промышленными отходами [24].

Из всех областей применения циркониевой продукции производство плавнелитых бадделейтокорундовых огнеупоров для стекольной промышленности — наиболее материалоемкая отрасль, в которой количество цирконийсодержащих отходов достигает многих тысяч тонн. Годовая потребность стекольной промышленности России составляет около 10 тыс. т бакоровых огнеупоров (>50 % поставляется по импорту). Следует отметить, что стекольная промышленность не может работать без бакоровых огнеупоров (собственного производства или импортных). Поэтому образование и накопление лома бакоровых огнеупоров следует считать постоянным процессом.

При производстве 1 т бакоровых огнеупоров марок Бк-33, Бк-37 и Бк-41 расходуется 520–550 кг цирконового концентрата и 79–184 кг диоксида циркония [25]. Бакоровый лом представляет собой куски бадделейтокорундовых огнеупоров с механически неотделимым слоем стекла толщиной 2–5 мм на поверхности. Усредненный химический состав лома, %: ZrO<sub>2</sub> 30–40, SiO<sub>2</sub> 15–18, (RO + R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 2,2–2,6, (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + TiO<sub>2</sub>) ≤ 0,5, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — остальное. Рациональная технологическая схема переработки бакорового лома с рекомендованным оборудованием приведена в работе [25], на рис. 4 показана принципиальная схема. По этой технологии Щербинский завод электроплавленных огнеупоров перерабатывал в небольших объемах остеклованный лом бакоровых огнеупоров для получения бакорового концентрата с усредненным химическим составом, %: ZrO<sub>2</sub> 34,1, SiO<sub>2</sub> 17,7, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 49,5, Na<sub>2</sub>O 1,52, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,2. Завод планировал строительство специального цеха по переработке лома, но эти планы не были реализованы.

В России при централизованном сборе остеклованного лома бакоровых огнеупоров и создании предприятия по его переработке возможно получение до 3–4 тыс. т/год бакорового концентрата с содержанием порядка 34 % ZrO<sub>2</sub>. Его применение вместо цирконового концентрата при получении плавнелитых бакоровых огнеу-



**Рис. 4.** Принципиальная схема переработки лома остеклованных бакоровых огнеупоров

поров, а также в литейном производстве и керамической промышленности позволит значительно снизить экспортное потребление циркона.

Необходимость обеспечения потребностей России в цирконии собственным сырьем обусловлено его применением в различных отраслях, в том числе в атомной промышленности [26]. Цирконий включен в Перечень основных видов стратегического минерального сырья (распоряжение Правительства РФ № 50-р от 16 января 1996 г.). Проблема создания в России титано-циркониевой сырьевой базы является общегосударственной,

так как от решения этой проблемы зависит экономическая и оборонная безопасность страны. Решению этой проблемы может способствовать создание единого координирующего Центра развития редкометалльной промышленности при одной профильной научной организации в Госкорпорации, например «Росатом» [27]. В системном подходе к «редкометалльной» проблеме деятельность такого регулятора должна охватывать оборонным и гражданским госзаказом сферы НИОКР, промышленности, подготовки кадров, научно-технической информации и др.

### Библиографический список

1. **Быховский, Л. З.** Цирконий и гафний России: современное состояние, перспективы освоения и развития минерально-сырьевой базы / Л. З. Быховский, Л. П. Тигунов, Л. Б. Зубков [и др.]. — М.: РИС ВИМС, 2007. — 127 с. (Минеральное сырье. Сер. геолого-экономическая, № 23).
2. Государственный доклад. О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2016 и 2017 годах. — Москва, 2018.
3. **Соколов, В. А.** Состояние производства и сырьевой базы цирконистых огнеупоров в России / В. А. Соколов // Новые огнеупоры. — 2013. — № 11. — С. 14–17.
4. **Жигачев, А. О.** Керамические материалы на основе диоксида циркония / А. О. Жигачев, Ю. И. Головин, А. В. Умрихин [и др.]. — М.: Техносфера, 2018. — 358 с.
5. **Загайнов, С. В.** Циркон: состояние и перспективы российского рынка / С. В. Загайнов, О. Е. Рейнбах // Социально-экономические явления и процессы. — 2016. — Т. 11, № 12. — С. 44–50.
6. **Белоглазов, И. И.** Изменение постоянной составляющей фазного напряжения при плавке циркониевого корунда / И. И. Белоглазов, А. П. Сулов, А. П. Педро // Цветные металлы. — 2014. — № 5. — С. 86–89.
7. Обзор рынка редких и рассеянных металлов в мире и России, текущее состояние и прогноз развития до 2030 года. — М.: ИнфоМайн, 2014.
8. Обзор проектов по редким металлам России и оценка их реализации. — М.: ИнфоМайн, 2019.
9. **Распопов, Ю. В.** Минерально-сырьевой комплекс России и основные тенденции его развития / Ю. В. Распопов, М. М. Рышков, С. В. Макарюха [и др.] // Разведка и охрана недр. — 2012. — № 9. — С. 23–30.
10. **Левченко, Е. Н.** Прогнозирование технологических свойств титано-циркониевых россыпей России / Е. Н. Левченко. — М.: ИМГРЭ, 2007. — 199 с.
11. **Бабичев, Н. И.** Сквжинная технология добычи титано-цирконовых песков Тарского месторождения / Н. И. Бабичев, А. Н. Николаев, Ю. В. Либер [и др.] // Горная промышленность. — 1998. — № 2. — С. 50–54.
12. **Быховский, Л. З.** Циркониевое сырье России: состояние и перспективы освоения минерально-сырьевой базы / Л. З. Быховский, Л. И. Ремизова, О. С. Чеботарева // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. — 2017. — № 2. — С. 11–18.
13. **Машковцев, Г. А.** МСБ металлов для высоких технологий, проблемы и перспективы ее освоения / Г. А. Машковцев, И. Г. Спиридонов // Научно-практическая

конференция «Минерально-сырьевая база металлов высоких технологий. Воспроизводство. Использование», Москва, ВИМС, 3–4 декабря 2019 г.

14. **ИТС 24-2017.** Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. Производство редких и редкоземельных металлов.
15. <http://omskfli.ru/mineralno-syrevye-resyrsy/titan-itsirkoij.html>.
16. [https://superomsk.ru/news/83675-v\\_omskoy-oblasti.../](https://superomsk.ru/news/83675-v_omskoy-oblasti.../).
17. <https://www.minsoc.ru/FileBase/E2-2011-6-0.pdf>.
18. **Лаломов, А. В.** Создание минерально-сырьевого центра титанового и циркониевого сырья на территории Центральной России / А. В. Лаломов, А. А. Бочнева, Р. М. Чефранов // Молодой ученый. — 2020. — № 2. — С. 326–332.
19. [www.mrcplast.ru/news-news\\_open358646.html](http://www.mrcplast.ru/news-news_open358646.html).
20. <https://news.rambler.ru/other/41895126-po-vtoromu-krugu-rosatom-.../>.
21. **Федоров, В. Д.** Хлорная технология извлечения и разделения циркония и гафния из цирконовых концентратов Катугинского месторождения / В. Д. Федоров, О. А. Аржаткина, С. З. Кабанов [и др.] // ВНИИХТ — 60 лет. Юбилейный сборник трудов. — М.: Леонардо-Дизайн, 2011. — С. 371–379.
22. **Перфильев, В. В.** Перспективы Зашихинского / В. В. Перфильев, А. О. Селезнев, В. Д. Соколов // Редкие земли. — 2017. — № 1 (8). — С. 17–21.
23. <https://news.rambler.ru/other/41628635-zapusk-goka-.../>.
24. **Соколов, В. А.** Цирконийсодержащие отходы и их использование / В. А. Соколов // Вестник МГОУ. Сер. Техника и технология. — 2013. — № 3. — С. 19–22.
25. **Соколов, В. А.** Перспективы использования вторичного цирконийсодержащего сырья при производстве огнеупоров / В. А. Соколов // Новые огнеупоры. — 2013. — № 9. — С. 8–11.
26. **Шаталов, В. В.** Перспективы сырьевого обеспечения ядерной энергетики России цирконием и гафнием до 2030 года / В. В. Шаталов, В. И. Никонов, М. Л. Кочарь // Атомная энергия. — 2008. — Т. 105, вып. 4. — С. 190–194.
27. **Бобылов, Ю. А.** Редкие металлы и новая стратегия ГК «Росатом» / Ю. А. Бобылов // Атомная стратегия. — 2017. — № 7. — С. 17–20. ■

Получено 07.02.20

© В. А. Соколов, Е. В. Богатырева,  
М. Д. Гаспарян, 2020 г.

# ПАМЯТКА ДЛЯ АВТОРОВ

## ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

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

## RULES OF DRAWING UP OF ARTICLES

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

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

### - Список ресурсов

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

### - Политика в отношении исследовательских данных

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

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

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

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

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

### • List of Repositories

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

### • Research Data Policy

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

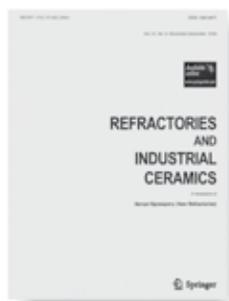
General repositories — for all types of research data — such as figshare and Dryad may also be used.

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

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

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

## ВНИМАНИЕ!



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

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

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

Редакция

К. т. н. Н. Н. Шустров<sup>1</sup>, д. т. н. В. Г. Пузач<sup>1</sup>, С. А. Безенков<sup>2</sup> (✉)<sup>1</sup> ФГБУН «Объединенный институт высоких температур РАН», Москва, Россия<sup>2</sup> АО «НПО Стеклопластик», пос. Андреевка Солнечногорского района Московской обл., Россия

УДК 666.762.42:666.1.031.5

## ВЛИЯНИЕ ТОКОПРОВОДЯЩИХ СТЕН ВАРОЧНОГО БАССЕЙНА ЭЛЕКТРОПЕЧИ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПОТОКОВ ЭНЕРГИИ

Разработан метод моделирования электрического процесса варки стекла, позволяющий получить информацию о единстве электрических и тепловых процессов в стекломассе в электрической стекловаренной печи. Варочный бассейн печи выполнен из токопроводящего хромоксида. Работу выполняли с помощью моделирования на интеграторе ЭГДА, в результате чего были построены два варианта опытных электропечей с различным направлением силовых линий и опытно-промышленная печь производительностью 7 т/сут для варки стекла Е, широко применяемого в производстве стекловолокна.

**Ключевые слова:** электрическая стекловаренная печь (ЭСП), электропроводность, силовые линии, моделирование, эквипотенциали, эквиградиентали.

Продолжительность кампании печей в основном обеспечивается применением более коррозионно-стойких огнеупорных материалов к расплаву стекломассы разного химического состава. Наряду со стекловаренными печами с пламенным обогревом используют электрические стекловаренные печи (ЭСП), которые имеют ряд преимуществ по сравнению с печами с пламенным обогревом [1]:

- большую эффективность электроварки, позволяющую увеличить КПД до 40–60 % по сравнению с 18–20 % в пламенных печах;

- более низкие капитальные затраты за счет увеличенных габаритов печи, отсутствия рекуператоров (регенераторов), дымовых труб и др.;

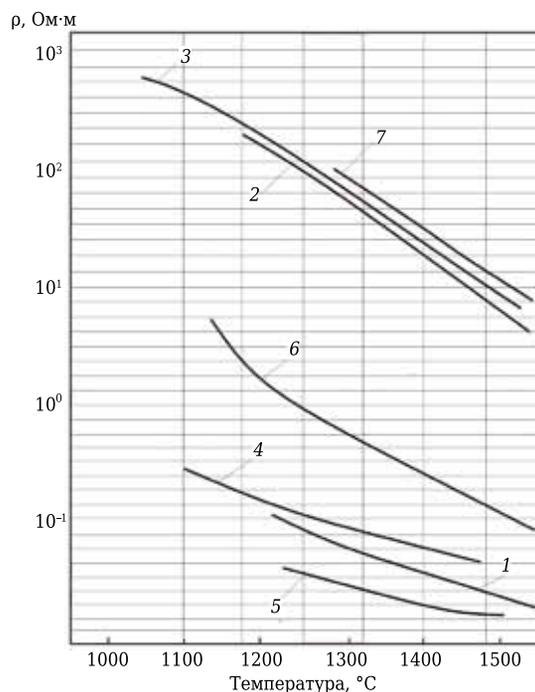
- улучшенные условия труда;

- значительно меньшие вредные выбросы в окружающую среду.

Несмотря на бесспорные преимущества электроварки широкого применения в промышленности она не получила. Одна из причин этого — низкая коррозионная стойкость огнеупорных материалов (в частности, бакора) к воздействию расплавов стекол. Известно [3, 4], что для кладки варочного бассейна применяются огнеупорные материалы на основе оксида хрома как электрических, так и пламенных печей с электрообогре-

вом. Однако огнеупорные материалы на основе оксида хрома (С 1215, ХСУ, ХЦ-45 и др.) имеют удельное электросопротивление  $\rho$ , соизмеримое с  $\rho$  щелочных стекол и значительно большее, чем у бесщелочных [5, 6].

На рис. 1 показана зависимость  $\rho$  огнеупоров, содержащих оксид хрома, от температуры



**Рис. 1.** Температурная зависимость  $\rho$  различных огнеупоров и стекол: 1 — огнеупор С 1215; 2 — бакор-41; 3 — С 1300; 4 — ХЦ-45; 5 — стекло А; 6 — стекло Е; 7 — бакор-33



С. А. Безенков

E-mail: bezenkovsergej@yandex.ru

(кривые 1–4), а также для сравнения огнеупоров с высоким удельным сопротивлением (кривые 2, 3, 7), стекол бесщелочного Е (кривая 6) и щелочного А (кривая 5) [2]. Анализ кривых показывает, что  $\rho$  хромсодержащих огнеупорных материалов значительно ниже, чем у бесщелочного стекла, и практически на одном уровне со щелочным стеклом. Это вызывает затруднение при их использовании в ЭСП и при дополнительном электроподогреве. По данным [2], огнеупоры для печей должны обладать высоким электрическим сопротивлением при рабочих температурах. Однако значительные преимущества хромсодержащих огнеупоров по сравнению с бакоровыми делают целесообразным их применение при кладке варочного бассейна ЭСП.

В соответствии с общей задачей изучения особенностей технологии варки бесщелочных стекол в ЭСП для случаев, когда бассейн ЭСП выложен из материала с высоким электросопротивлением, т. е. когда  $\rho$  стекла  $\gg$   $\rho$  огнеупора, потребовалось исследовать электрическое поле и распределение потоков энергии с учетом проводимости стен бассейна печи. Соизмеримость электросопротивления стен варочного бассейна и стекломассы вызывает нежелательные явления, такие как перераспределение потока мощности, максимальное выделение тепла у стен, создание замкнутого электрического контура, что усиливает коррозию огнеупорного материала и увеличивает потерю мощности.

Для изучения этих нежелательных явлений рассмотрен механизм взаимодействия электрического и термического полей в общем случае. Для этой цели применена аналоговая модель, при использовании которой одни и те же дифференциальные уравнения описывают совершенно разные физические процессы. Наиболее известной из этих аналогий, находящей широкое применение в моделировании, является электрогидродинамическая аналогия (ЭГДА) [5]. Поскольку интеграторы применяются при расчете не только гидродинамических, но и тепловых явлений, то представляется возможным применять методы ЭГДА и при изучении процессов, сопровождающих электроварку стекла. Для этого необходимо разработать методы расчета электрического поля в бассейне ЭСП с однофазным и трехфазным питанием и применить их непосредственно на модели.

При электроварке стекла через стекломассу проходят токи, в результате чего выделяется джоулево тепло с разной интенсивностью удельной мощности  $P$ , которая пропорциональна квадрату плотности тока  $j^2$  и удельному электрическому сопротивлению  $\rho$ :

$$P = \kappa \rho j^2. \quad (1)$$

Кроме того, в стекломассе происходят сложные физико-химические процессы, следствием

которых является изменение удельного сопротивления под влиянием мощности:

$$\rho = \rho(P). \quad (2)$$

Решив систему уравнений (1) и (2), путем исключения  $j$  получим

$$P = P(j). \quad (3)$$

При работе на интеграторе ЭГДА принято изображать электрическое поле в виде силовых и эквипотенциальных линий, полученных на электропроводящей бумаге, поэтому моделирование взаимодействия электрического и термического полей представлено в виде линий аналогично силовым и эквипотенциальным. При условии, что ток и мощность представлены графически в виде линий, из уравнения (3) имеем следующее: линии  $j = \text{const}$  будут совпадать с линиями  $P = \text{const}$ . Поскольку процесс варки стекла сложный, то в соответствии с уравнением (1) приближенно можно считать, что распределение выделенной энергии соответствует распределению температур и, следовательно, линии  $P = \text{const}$  являются изотермами, т. е.

$$T = T(P). \quad (4)$$

Температурное поле расплава описывается уравнением Пуассона

$$\Delta^2 T = \frac{-q_v}{\lambda}, \quad (5)$$

где  $\Delta^2$  — оператор Лапласа;  $q_v$  — удельная объемная мощность;  $\lambda$  — теплопроводность.

В любом случае, чтобы определить изотермы в расплаве, нужно знать распределение источников нагрева — это правая часть уравнения (5).

Известны случаи, когда изотермы в точности совпадают с линиями постоянной удельной мощности (если теплопроводность расплава постоянна). Эти случаи практически важны, например, для электрода, расположенного в центре цилиндрического бассейна с неискажающими стенами. Линии постоянной мощности и изотермы представляют собой одно и то же семейство линий — концентрические окружности. Из решения уравнения Пуассона (5) для этого варианта можно определить функцию  $T(P)$  по выражению (4) и использовать ее для расчета распределения температур по распределению удельных мощностей в расплавах.

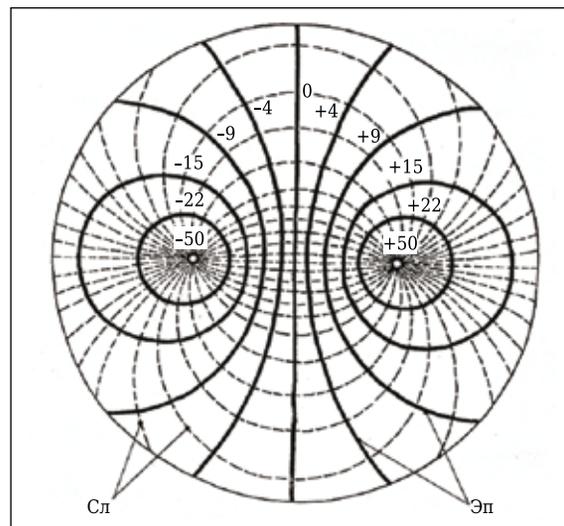
Однако не все принятые допущения полностью соблюдаются. В первом приближении можно утверждать, что в бассейнах для электрической варки стекла линии постоянной мощности совпадают с эквиградиенталями, представляющими собой линии равного модуля напряженности и являющиеся аналогом линий постоянной мощности (изотерм). Это, по существу, формирует единство электрических и тепловых

процессов при электроварке, а это означает наличие нового электротермического поля. Кроме изотерм существуют еще линии, ортогональные к ним, являющиеся во всех точках касательными к векторам термического градиента. По ним распространяются тепловые потоки. Назовем эти линии линиями теплового потока. Из приведенной выше идентичности между изотермами и эквиграденталями следует, что должен существовать электрический аналог линиям теплового потока. Таким аналогом являются изоклины, т. е. линии равного угла наклона напряженности электротермического поля.

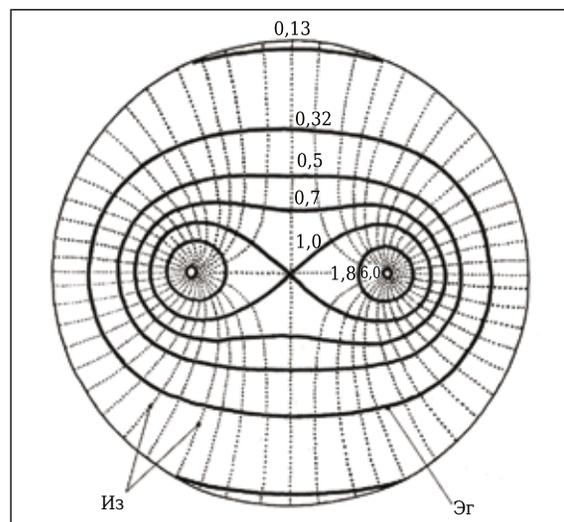
Приведенная аналогия была положена в основу разработки метода расчета и моделирования при изучении распределения удельной мощности. Используя разработанный метод на интеграторе ЭГДА, можно найти семейство эквипотенциалей и силовых линий, иллюстрирующее распределение электрического поля между двумя стержневыми электродами однофазной системы. Для решения этой задачи была изготовлена двойная модель, состоящая из двух частей: верхней (рабочая) и нижней (вспомогательная). На модели была использована электропроводящая бумага, края которой соединены между собой электропроводным клеем высокой проводимости. Прикладывая напряжения разного значения к электродам на электропроводящей бумаге, получаем картину эквипотенциалей и силовых линий путем измерения напряжений на другой модели с инвертированными граничными условиями (вместо эквипотенциалей — силовые линии и наоборот). Затем эти картины совмещены в одной диаграмме.

На рис. 2 показана диаграмма распределения эквипотенциалей и силовых линий для двух электродов без влияния ограждающих поверхностей, которая отражает картину распределения электрического поля от  $-50$  до  $+50$  В/м. Диаграмма распределения удельной мощности показывает наличие двух областей выделения джоулева тепла, которая отражает структуру электротермического поля двухэлектродной системы без влияния ограждающей стенки с непроводящей стенкой с помощью эквиграденталей и изотерм. Эквиградентали показывают, что наибольшее выделение тепла происходит непосредственно у электродов, а зона одинаковой температуры охватывает как электроды, так и прилегающую область в соответствии с расположением эквипотенциалей.

Иная картина наблюдается при учете влияния ограждающих поверхностей с непроводящей стенкой вокруг электродов. На рис. 3 показана структура электротермического поля двухэлектродной системы с непроводящей стенкой. Диаграмма распределения удельной мощности показывает наличие двух областей выделения джоулева тепла, она отображает



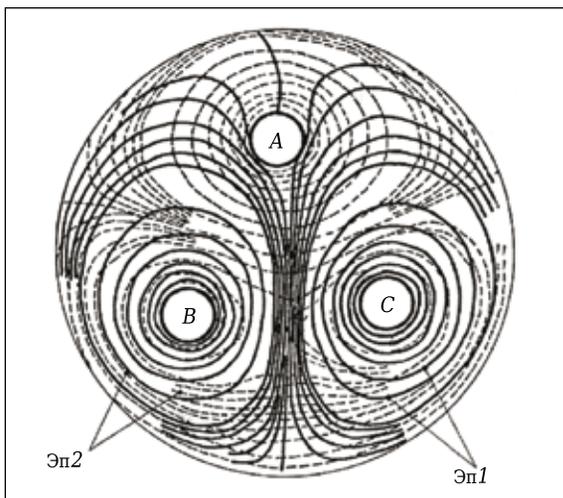
**Рис. 2.** Диаграмма распределения эквипотенциалей и силовых линий двухэлектродной системы без влияния ограждающей стенки: Эп — эквипотенциалы; Сл — силовые линии; цифры на кривых — напряженность электрического поля, В/м



**Рис. 3.** Структура электротермического поля двухэлектродной системы с непроводящей стенкой: Эг — экви-градентали; Из — изоклины; цифры на кривых — напряженность электрического поля, В/м

структуру электротермического поля двухэлектродной системы с непроводящей стенкой с помощью эквипотенциалей и изоклин. Экви-градентали показывают, что наибольшее выделение тепла происходит непосредственно у электродов, а зона одинаковой температуры охватывает как электроды, так и прилегающую область в соответствии с расположением экви-граденталей.

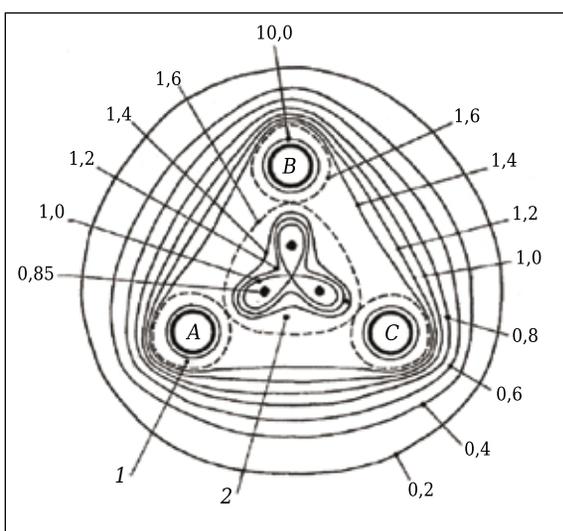
Используя разработанный метод для трех-фазной системы, построено семейство эквипотенциалей и силовых линий для трех электродов так же, как и для однофазной системы. На рис. 4 показана диаграмма распределения эквипотенциалей двух моментов времени, разли-



**Рис. 4.** Диаграмма распределения эквипотенциалей для двух моментов времени: А, В, С — электроды; Эп1, Эп2 — эквипотенциали с интервалом 10 (1) и 2 % (2)

чающихся на 1/4 периода. Эквипотенциали следуют друг за другом с разницей 10 % от фазного напряжения. На рис. 4 они показаны силовыми линиями, а штриховыми линиями показано 10 % эквипотенциалей в зонах со слабым полем с разницей 2 %.

Реализовав граничные условия для той же двойной модели, что и для однофазной системы, получим диаграмму распределения эквипотенциалей, которая показывает распределение удельной мощности для системы из трех электродов с непроводящей стенкой (рис. 5). На диаграмме показаны две области выделения джоулева тепла: первая область охватывает все электроды и каждый в отдельности, вторая расположена на разных расстояниях от всех электродов.

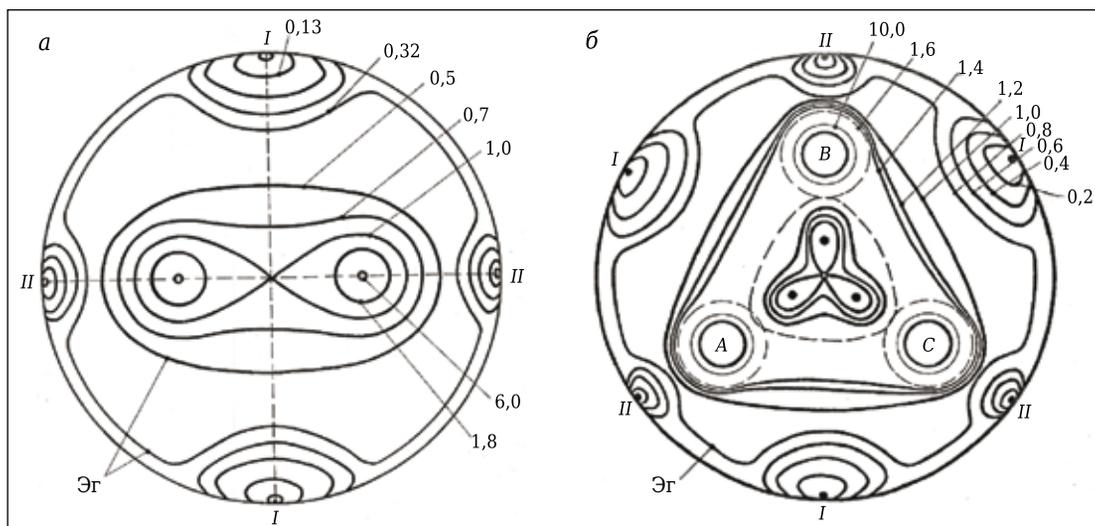


**Рис. 5.** Распределение линий постоянной удельной мощности двухэлектродной системы с непроводящими стенками: А, В, С — электроды; 1, 2 — области выделения тепла; цифры на кривых — напряженность электрического поля, В/м

Пространственное расположение электрического поля (плотность тока) характеризует интенсивность преобразования электрического тока в тепло. Там, где градиенты малы, наблюдается низкая интенсивность прямого выделения тепла. Эти зоны получают тепло в результате конвективного обмена и теплопроводности стекломассы; при этом электрическая энергия превращается в тепло неравномерно в разных элементах объема. На эквиградиентальных линии тока одинаково уплотнены — это области, в которых тепло выделяется с одинаковой скоростью, а для адиабатического режима эти линии совпадают с изотермами. Мгновенные значения обобщенных изотерм совпадают с эквиградиентальными; при этом энергия системы питания преобразуется в энергию обобщенного электротермического поля, структура которого выражена посредством эквиградиенталей и изоклин.

Для выявления полного механизма энергетического процесса необходимо иметь информацию потоков реактивной мощности в объеме. Эту информацию дает диаграмма распределения линий постоянной удельной мощности (изотерм) и линий постоянного тока (изоклин), которые показаны на рис. 3 и 5. Энергетическая диаграмма печи с изолированной стенкой построена на основе разработанного метода, с проводящими стенками — по методу качественного анализа на основе исследований, приведенных в публикации [8]. Основная особенность диаграммы для печи с проводящей стенкой, учитывающей локализацию реактивной мощности в печи, связана с тем, что образуются симметрично расположенные узлы или пучности поля, в которых происходит попарное объединение силовых линий поля. В этих областях увеличивается концентрация изоклин, а также появляются новые группы изотерм. В результате происходит существенное перераспределение обобщенного термического поля и тепловых потоков, для изменения которых возникает необходимость разрывов проводящей стенки между электродами. На рис. 6, а, б показано, что введение диэлектрических разрывов будет наиболее эффективно в узлах I-I, так как оно сопровождается обратной коммутацией изоклин и уменьшением локальных тепловых полей.

Эксперименты, проведенные на моделях, показали зависимости перераспределения электрических параметров в зависимости от проводимости ограждающих поверхностей. Традиционный подход к разработке конструкций ЭСП не учитывает этих особенностей, которые приносят дополнительные затруднения при стабилизации теплового режима, вызывают увеличение проводимости ограждающих стен ЭСП; при этом  $\rho$  огнеупора становится соизмеримым с  $\rho$  стекломассы.



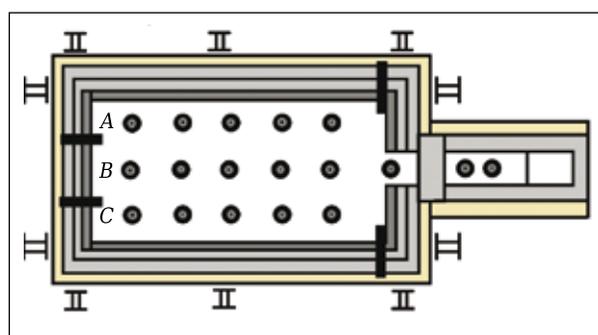
**Рис. 6.** Энергетическая диаграмма двух- (а) и трехэлектродной (б) систем с проводящей стенкой: I, II — узлы локального выделения энергии; Эг — эквиградиентали; A, B, C — электроды

Проведенные исследования были положены в основу конструкции ЭСП для варки алюмоборосиликатного стекла Е следующего химического состава, %:  $\text{SiO}_2$  53,0,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,4,  $\text{B}_2\text{O}_3$  10,0,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  15,0,  $\text{CaO}$  17,0,  $\text{MgO}$  4,0,  $\text{F}_2$  0,3,  $\text{R}_2\text{O}$  0,5,  $\text{TiO}_2$  0,08. Основной задачей при варке стекла такого химического состава является предотвращение прохождения электрического тока по замкнутому контуру варочного бассейна, выполненного из огнеупора на основе хромоксида С 1215, для чего необходимо было соблюдать следующие условия:

- электроды по периметру бассейна вдоль стенок должны быть одной фазы;
- в стенах бассейна необходимо установить разрывы контура между разноименными фазами электродов с помощью изолирующих вставок из огнеупора с большим электросопротивлением. Эти условия необходимо выполнить для устранения выделения энергии в узлах между фазами электродов (см. рис. 6, б) и преждевременного разрушения огнеупора.

Эти условия были положены в основу разработки конструкций опытных ЭСП с использованием теплоизолирующих вставок из огнеупора ZC-1300, установленных в разрывах огнеупора С 1215 между разноименными фазами. Изложены [7] конструктивные особенности двух ЭСП для варки стекла Е производительностью 3 т/сут с продольным и поперечным направлением силовых линий и разрывами проводящего контура. Результат эксплуатации этих печей в течение 10 мес показал (после остановки) хорошее состояние огнеупора С 1215 и сильное разъедание изолирующих вставок огнеупора ZC-1300, что потребовало дальнейшего усовершенствования конструкции этих печей.

На основании проведенных исследований была разработана опытно-промышленная ЭСП производительностью 7 т/сут для варки стекла типа Е (рис. 7). Варочный бассейн печи выполнен



**Рис. 7.** Опытно-промышленная ЭСП производительностью 7 т/сут для варки стекла типа Е

из токопроводящего огнеупора С 1215, по периметру которого установлены донные электроды, присоединенные к одноименной фазе питания. Изолирующие вставки из огнеупора ZC-1300 установлены по торцевым стенкам бассейна между разноименными фазами питания электродов.

При эксплуатации печи были достигнуты следующие показатели: производительность 6,2 т/сут; съем стекломассы 980 кг/м<sup>2</sup>; удельный расход 2 кВт/кг стекла; выработочные свойства стеклянных шариков стабильны; производительность одного питателя 110–130 кг/сут; никаких локальных перегревов внутри бассейна не наблюдалось.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработан метод моделирования электрического процесса варки стекла, позволяющий получить информацию о единстве электрических и тепловых процессов в стекломассе. Метод основан на получении сеток эквиградиенталей и изоклин обобщенного электротермического поля на проводящей бумаге при однофазном и трехфазном питании электродов.

2. С помощью разработанного метода получена на модели картина обобщенных потоков мощностей с разным расположением электродов.

3. Разработан способ изображения распределения удельной мощности в проводящей среде с однофазным и трехфазным питанием цилиндрических электродов с учетом проводимости стен.

4. Оценено эквивалентное (межэлектродное) сопротивление стекломассы, характеризующее процесс, возникающий при введении разрыва электропроводящей стенки бассейна печи.

5. Проведенные экспериментальные исследования показали, что для устранения локального выделения тепла вдоль ограждающих стен необходимо исключить прохождение тока по

электропроводящим стенам бассейна печи. Для этого вдоль боковых стен необходимо установить изолирующие вставки из менее электропроводного огнеупора между разноименными фазами или расположить электроды вдоль боковых стен с одноименной фазой. Это позволит избежать преждевременного разрушения хромоксидного огнеупора.

6. По результатам этих исследований спроектирована и построена опытно-промышленная ЭСП производительностью 7 т/сут для варки стекла Е с использованием огнеупора С 1215 с малым электросопротивлением. Положительные результаты эксплуатации ЭСП показали возможность применения в ней токопроводящих огнеупоров.

#### Библиографический список

1. **Шустров, Н. Н.** Электрорварка алюмомагнезиальных стекол : науч. изд. / Н. Н. Шустров, Ю. Н. Писцов, Б. Н. Красильщиков // Физико-химические процессы и оборудование при стекловарении для производства стекловолокна. — М. : ВНИИСПВ, 1979. — С. 63–75.
2. **Станек, Я.** Электрическая варка стекла / Я. Станек. — М. : Легкая индустрия, 1979. — 247 с.
3. **Трунова, Т. Н.** Расчет удельного электрического сопротивления расплавов стекол / Т. Н. Трунова, Л. А. Бахвалов // Стекло и керамика. — 1981. — № 1. — С. 11, 12.
4. **Попов, О. Н.** Служба плавлено-литых хромалоцирконовых огнеупоров в промышленных стекловаренных печах / О. Н. Попов, В. П. Фролова // Исследование в области огнеупоров в промышленных стекловаренных печах. — М. : ГИС, 1984. — С. 59–66.
5. **Тетельбау, И. М.** Электрическое моделирование / И. М. Тетельбау. — М. : Энергия, 1963. — 237 с.
6. **Degtyareva, E. V.** New refractories for the glass furnaces of the glass-fiber sector / E. V. Degtyareva, I. G.

Orlova, Yu. I. Kolosov, Yu. N. Pistsov // Refractories. — 1977. — Vol. 18, № 9/10. — P. 610–616.

**Дегтярева, Э. В.** Новые огнеупоры для ванн стекловаренных печей производства стекловолокна / Э. В. Дегтярева, И. Г. Орлова, Ю. И. Колосов, Ю. Н. Писцов // Огнеупоры. — 1977. — № 10. — С. 57–62.

7. **Shustrov, N. N.** Experience of using chromium oxide materials in electric glass-melting furnaces / N. N. Shustrov, V. G. Puzach, S. A. Bezenkov // Refract. Ind. Ceram. — 2018. — Vol. 59, № 5. — P. 441–444.

**Шустров, Н. Н.** Опыт применения хромоксидных материалов в электрических стекловаренных печах / Н. Н. Шустров, В. Г. Пузач, С. А. Безенков // Новые огнеупоры. — 2018. — № 10. — С. 54–57.

8. **Матвеевич, М. Т.** Магнитный поток и его преобразование / М. Т. Матвеевич. — М. : Изд. АН СССР, 1946. — 354 с. ■

Получено 16.12.19

© Н. Н. Шустров, В. Г. Пузач,  
С. А. Безенков, 2020 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

 Coalesce Research Group

## 3<sup>rd</sup> European Congress on Material Science & Nanotechnology

24–25 сентября, 2020 | Париж, Франция

<https://coalesceresearchgroup.com/conferences/materialresearch>

## К 80-летию ВЛАДИМИРА ВАСИЛЬЕВИЧА ПРИМАЧЕНКО

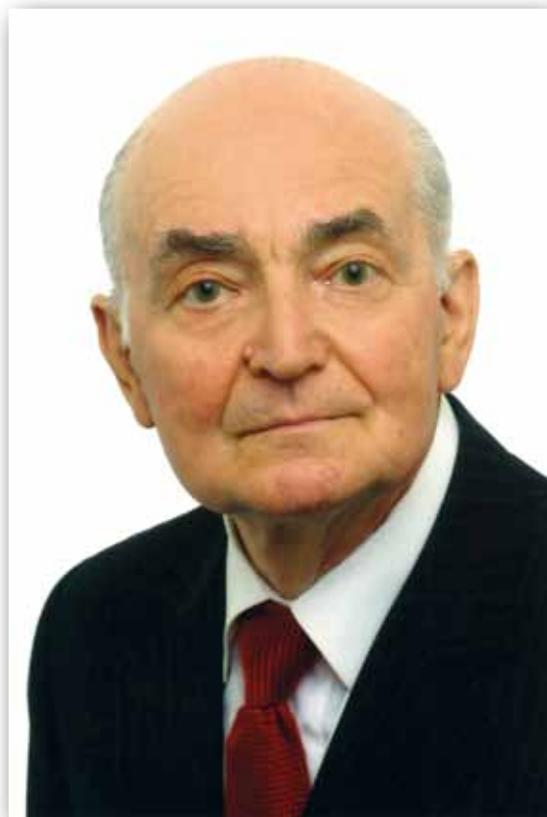
**17** апреля исполнилось 80 лет крупному ученому в области технологии тугоплавких неметаллических материалов доктору технических наук, заслуженному деятелю науки и техники Украины **Владимиру Васильевичу Примаченко**.

С 1972 г. Владимир Васильевич Примаченко работает в АО «УкрНИИО имени А. С. Бережного» сначала старшим научным сотрудником, с 1974 по 1991 г. — заведующим лабораторией, с 1991 по 2016 г. — директором института, а с 2016 г. по настоящее время — главным научным сотрудником.

В 1991 г. по инициативе и под руководством В. В. Примаченко проведена большая работа по совершенствованию структуры научной и производственной частей института, объединению их в результате в единую структуру, что обеспечило стабильную работу трудового коллектива в условиях полного хозрасчета и самофинансирования.

В 1971 г. Владимир Васильевич защитил кандидатскую диссертацию, которая посвящена исследованию и разработке технологии корундовых теплоизоляционных огнеупоров для эксплуатации в различных тепловых агрегатах. В 1996 г. он защитил докторскую диссертацию на тему «Физико-химические основы и новая технология производства крупногабаритных огнеупоров — вибролитье», которая послужила фундаментом для создания в институте научной школы по вибролитью огнеупоров. Под руководством Владимира Васильевича способ вибролитья постоянно совершенствуется на основе новейших достижений науки и техники. Кроме того, под руководством В. В. Примаченко создан ряд конкурентоспособных на мировом рынке огнеупоров для доменных печей, воздухонагревателей, коксовых печей, сталеразливочных ковшей, индукционных, стекловаренных печей и других тепловых агрегатов.

В. В. Примаченко принимает участие в подготовке в институте кадров высшей квалификации. Под его научным руководством подготовлено и защищено 6 диссертаций на соискание ученой степени кандидата технических наук. Результаты научно-технологических исследований Владимира Васильевича изложены в соавторстве в 543 печатных работах, которые опубликованы в специализированных изданиях не только в Украине, но и в странах ближнего и дальнего зарубежья (Германии, Австрии, Канаде, Китае, Японии, Бразилии). Новизна технических решений, использованных при проведении научно-технологических разработок, выполненных под руководством и при участии



В. В. Примаченко, подтверждена 165 авторскими свидетельствами СССР и патентами Украины. В 2005 г. В. В. Примаченко присвоено почетное звание «Заслуженный деятель науки и техники Украины» за весомый вклад в развитие отечественной науки в области материаловедения.

Владимир Васильевич поддерживает тесную связь с промышленными предприятиями, высшими учебными заведениями, академическими и отраслевыми научно-исследовательскими институтами, придает большое значение развитию дружеских отношений и международному научно-техническому сотрудничеству с научными организациями, предприятиями и фирмами ближнего и дальнего зарубежья.

За высокий профессионализм и личные качества — трудолюбие, высокую работоспособность, скромность и уважительное отношение к людям Владимир Васильевич пользуется заслуженным авторитетом и уважением в коллективе института, а также среди специалистов огнеупорной, металлургической и других отраслей промышленности.

**Коллектив института, а также редакционная коллегия журнала «Новые огнеупоры» поздравляют юбиляра и желают ему крепкого здоровья, дальнейших успехов во всех начинаниях, семейного благополучия, счастья, радости и добра.**

Д. Т. Н. И. Д. Кашеев<sup>1</sup>, К. Т. Н. К. Г. Земляной<sup>1</sup> (✉), А. В. Доронин<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ФГБОУ ВО «Уральский федеральный университет»,  
г. Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> ООО «Гидрохромуум», г. Екатеринбург, Россия

УДК 661.862.2-492:[666.321:669.243.72

## РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЧИСТЫХ ПОРОШКОВ $Al_2O_3$ НА ОСНОВЕ СЫРЬЯ УРАЛЬСКОГО РЕГИОНА

Настоящая статья посвящена комплексному использованию техногенного и природного глиноземистого сырья с целью извлечения ценных компонентов при одновременном решении экологических проблем. Проведен анализ процесса гранулирования каолина Уральского региона с добавлением водного раствора серной кислоты и последующим обжигом гранул. Рассмотрено сернокислотное выщелачивание каолинсодержащего сырья при разных концентрациях кислоты и длительности получения осадка. Проведена аттестация полученных порошков гидроксида алюминия.

**Ключевые слова:** каолин, метакаолин, гидроксид алюминия, серная кислота, выщелачивание, осаждение.

**В** современных условиях реализация концепции «инновации для экономического развития — IFED» все сильнее связана с проблемами комплексной безотходной переработки природных ресурсов и вовлечения многотоннажных промышленных отходов в экологически чистые безотходные инновационные технологии. Одним из перспективных направлений инновационного процесса является полная переработка промышленных отходов в рамках региональных хозяйственных комплексов [1–3]. Цель работы — определение оптимальных параметров подготовки каолинитсодержащих отходов промышленности для последующего гидрохимического разделения оксидов.

В последние годы как в РФ, так и за рубежом проявляется большой интерес к переработке алюминийсодержащего сырья кислотными способами, так как они позволяют уже в начале технологического процесса относительно просто осуществить отделение  $Al_2O_3$  от кремнезема, а также получить специальные виды глиноземсодержащего сырья для керамической, электро-технической и металлургической промышленности [4]. Этот метод обеспечивает комплексную безотходную переработку сырья и может оказаться экологически выгодным при переработке низкосортного сырья.

Известны исследования по разработке способов получения сульфата алюминия из каолинов и глин [5, 6]. Сущность большинства способов сводится к обжигу сырья при 750–850 °С и выщелачиванию обожженного продукта раствором серной кислоты при температуре кипения пульпы. Пульпу разбавляют и фильтруют. Раствор упаривают и кристаллизуют готовый сульфат алюминия. Недостаток этого способа заключается в необходимости измельчать глинистое сырье перед обжигом. В процессе обжига образуется много пыли, удаляющейся с дымовыми газами. При высоких температурах обжига может образовываться труднорастворимое в серной кислоте соединение — муллит, что приводит к потере глинозема с нерастворимым кеком.

В настоящей работе предлагается метод постадийной сульфатизации каолинов, заключающийся в спекании гранул с частью серной кислоты с последующим их проточным выщелачиванием остатками кислоты [7–9]. Постадийная сульфатизация позволяет уменьшить запыленность производственных помещений и пылеунос при обжиге, значительно снизить потери кислоты при спекании. Прочные пористые спеки получают в процессе выщелачивания проточным методом в аппаратах непрерывного действия с высоким извлечением  $Al_2O_3$ . Таким образом, эффективно решается одна из наиболее трудных задач — отделение алюмосодержащего раствора от шлама.

Разложение обожженного каолина осуществляется раствором серной кислоты разной концентрации. Г. М. Бунич, Е. И. Хазанов считают оптимальной концентрацией серной кислоты 70 %



К. Г. Земляной

E-mail: kir77766617@yandex.ru

[10], В. М. Кузнецов [11] — 48 %. Авторы статьи [12] пришли к выводу, что концентрация серной кислоты не влияет на извлечение  $Al_2O_3$  из руды. При исследовании разложения украинских глин растворами серной кислоты концентрацией от 10 до 50 % И. Е. Ададунов [13] установил, что с увеличением концентрации кислоты степень извлечения алюминия повышается от 80 до 100 %. Энергия активации (67,4 кДж/моль) сульфатизации, полученная авторами для каолинов Челябинской области, соответствует результатам, полученным в других исследовательских работах. С точки зрения промышленного производства противоточное выщелачивание уплотненного слоя метакаолина является альтернативой однопоточному выщелачиванию тонкодисперсного каолина. Поэтому было исследовано влияние дисперсности гранул (диаметром от 1 до 15 мм) на процесс выщелачивания при тех же параметрах, что и в исследованиях с тонкодисперсным метакаолином [14].

На извлечение компонентов в основном влияют концентрация и объем кислоты, а также отношение твердое : жидкое в процессе выщелачивания. При малых концентрациях и объеме кислоты степень извлечения компонентов низкая, а при повышенных монотонно возрастает. Это объясняется тем, что при малых концентрациях и объеме кислота не полностью растворяет и смачивает целевые компоненты.

В результате анализа имеющихся литературных и практических данных была предложена следующая поэтапная схема процесса сернокислотного выщелачивания каолинсодержащих продуктов:

- удаление влаги — сушка исходного сырья при 110 °С;
- помол в шаровой мельнице до полного прохода через сито с размером ячейки 0,063 мм;
- гранулирование измельченного сырья с введением водного раствора  $H_2SO_4$  до размера гранул 10–15 мм;
- обжиг гранул при 650–800 °С;
- сернокислотное выщелачивание сырья по реакции  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 3H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 2SiO_2 + H_2O$ ;
- фильтрование растворов и промывание осадка;
- сушка и термообработка полученного осадка.

В качестве исходного сырья в работе использовали кварц-каолиновую смесь Полетаевского месторождения, дистиллированную воду (ГОСТ 6709–72) и техническую серную кислоту (ГОСТ 2184–2013). Химический состав каолинитсодержащего материала, мас. %:  $Al_2O_3$  19,8,  $SiO_2$  67,3,  $Fe_2O_3$  0,86,  $TiO_2$  0,43,  $CaO$  0,56,  $MgO$  0,4,  $R_2O$  3,05;  $\Delta t_{чрл}$  6,91.

Химический состав исследуемых проб определяли эмиссионным спектральным методом анализа с индуктивно-связанной плазмой на приборе Optima 4300 DV фирмы Perkin Elmer, США. Фазовый состав и параметры кристалли-

ческой решетки образцов определяли рентгенофазовым методом (РФА). Съемку рентгенограмм порошкообразных образцов проводили на дифрактометре с вращающимся анодом Miniflex 600 ( $Cu K_\alpha$ -излучение,  $\lambda = 1,541862 \text{ \AA}$ , интервал съемки 3,00–90,00 град, шаг сканирования 0,02 град) Rigaku – Carl Zeiss (Япония) с программами управления и сбора данных MiniFlex Guidance и пакетом обработки данных PDXL Basic. Идентификацию дифракционных максимумов проводили с использованием банка данных JSPDS, полуколичественную оценку содержания фаз — с использованием корундового числа RIR (Reference Intensity Ratio).

Подготовка каолинсодержащего продукта к процессу кислого выщелачивания включала:

- получение водного раствора  $H_2SO_4$  концентрацией 7–15 %;
- гранулирование сырья на связке из разбавленных растворов  $H_2SO_4$  на тарельчатом грануляторе. Предварительная обработка серной кислотой при гранулировании заключалась в предварительном взаимодействии кислоты с глинистыми минералами и облегчении их разложения в процессе термообработки;
- классификацию полученных гранул на фракции 10–15, мельче 10 и крупнее 15 мм. Гранулы размерами 10–15 мм являются оптимальными для процесса мокрого выщелачивания. Фракция мельче 10 мм возвращается в процесс гранулирования в качестве затравки, фракция крупнее 15 мм разрушается и повторно возвращается в процесс гранулирования;
- термообработку гранул при 350–800 °С для разрушения кристаллической решетки глинистых минералов.

Результаты фазового анализа термообработанных продуктов приведены в таблице. Предварительная обработка раствором кислоты позволяет снизить количество первичных алюмосодержащих фаз после термообработки при 700 °С и увеличить выход метакаолинита, имеющего скрытокристаллическое, почти аморфное строение.

Сернокислотное выщелачивание сырья проводили по вышеприведенной реакции кислотного выщелачивания при соотношении жидкое : твердое = 1 : 1 ÷ 1 : 3, концентрации выщелачивающих растворов серной кислоты 15–40 %, температуре выщелачивания 30–80 °С и длительности выщелачивания  $\tau$  10–150 мин. После выщелачивания пробу охлаждали, фильтровали с трехкратной промывкой осадка и отправляли на сушку. Типичные результаты выщелачивания представлены ниже:

Раствор $H_2SO_4$ , мас. %	100	50	30	30	25	15	25	25	25
$\tau$ , мин.....	60	60	60	60	60	60	40	50	120
Содержание кека, мас. %.....	9,0	8,8	9,6	8,4	8,4	8,8	10,2	10,0	8,6

Наиболее эффективно выщелачивание при введении в смесь метакаолинита (состав № 3, см.

**Фазовый состав гранулированных образцов до и после термообработки**

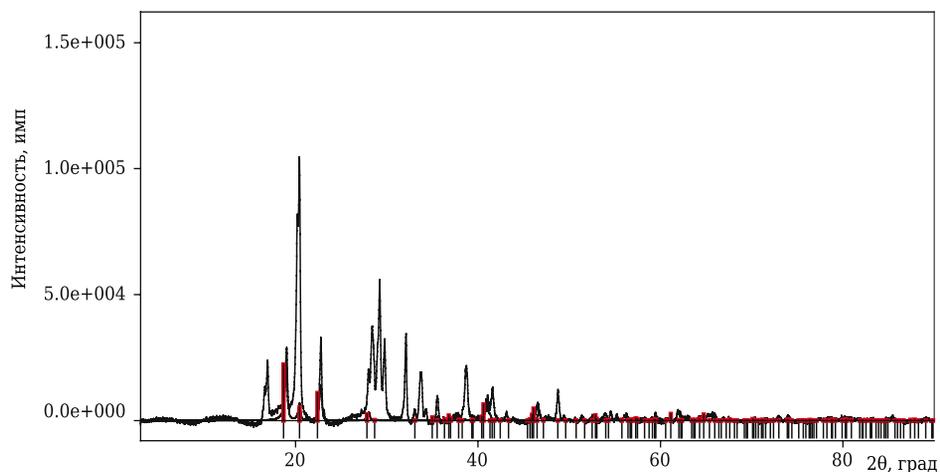
Состав	Состав	Фаза	Содержание фазы, мас. %
<i>Образцы до термообработки</i>			
№ 1	Продукт исходный (сырой)	Каолинит	31,0
		Кварц, SiO <sub>2</sub>	43,00
		Микроклин	3,00
		Мусковит	23,00
<i>Образцы после термообработки при 350 / 700 °С</i>			
№ 2	Продукт + 7 %-ная H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Каолинит	31,0 / -
		Мусковит	22,0 / -
		α-SiO <sub>2</sub>	1,0 / -
		Сульфат алюминия	- / 15,7
№ 3	Продукт + 10 %-ная H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Кварц	42,0 / 42,7
		Каолинит	31,0 / -
		Мусковит	20,0 / -
		α-SiO <sub>2</sub>	1,5 / -
№ 4	Продукт + 15 %-ная H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Сульфат алюминия	- / 19,1
		Кварц	43,0 / 44,0
		Каолинит	31,0 / 1,0
		Мусковит	19,0 / 2,0
		α-SiO <sub>2</sub>	1,5 / -
		Сульфат алюминия	- / 13,5
		Кварц	43,0 / 45,0

таблицу), полученного при гранулировании с добавлением 10 %-ного раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, но более оптимальным является состав № 4 с добавкой 15 %-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и τ = 50 мин. При увеличении τ до 120 мин осадка остается меньше, но при этом снижается производительность процесса. Типичные результаты химического анализа полученных нерастворенных кеков и растворов показывают, что полностью Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> растворить не удается. Состав кека, мас. %: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5,2, SiO<sub>2</sub> 91,6. Состав раствора, мг/л: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 24317,8, CaO 208,4, FeO 293,5, TiO<sub>2</sub> 177,9, K<sub>2</sub>O 429,4, MgO 123,7, Na<sub>2</sub>O 74,1, SO<sub>3</sub> 139065,4, SiO<sub>2</sub> 15,5.

Из раствора дробным осаждением при различном pH осаждали двухвалентные катионы (Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>), а затем осаждали гидроксид алюминия водным раствором аммиака (pH 3,7–4,5 при 45–60 °С). Одновалентные катионы остаются в растворе и выделяются на последней стадии очистки рабочего раствора. После каждого осаждения раствор фильтруется, осадок

промывается и сушится; далее раствор поступает на следующую стадию осаждения. Осадок гидроксида алюминия промывали и сушили при 110 °С, определяли его химический и фазовый (рис. 1) составы, а также проводили дериватографические исследования для определения температуры дальнейшей термообработки (рис. 2). Химический состав полученного гидроксида алюминия, мас. %: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 64,6, SiO<sub>2</sub> 0,1, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,14, R<sub>2</sub>O 0,1, RO 0,4, TiO<sub>2</sub> 0,06; Δ*m*<sub>прк</sub> 34,4.

Из рис. 1 и 2 видно, что полученный продукт является гидроксидом алюминия в форме гиббсита с содержанием примесей 1,07 мас. % (на прокаленное вещество); в основном это оксиды щелочных металлов и оксид железа (III). Повышенное содержание примесей связано с несовершенством лабораторной системы очистки, которое будет устранено на полупромышленном и промышленном оборудовании. Разложение гидроксида заканчивается к температуре 740 °С, а кристаллизация оксида алюминия происходит выше 1200 °С.



**Рис. 1.** Рентгенограмма полученного гидроксида алюминия; — гиббит

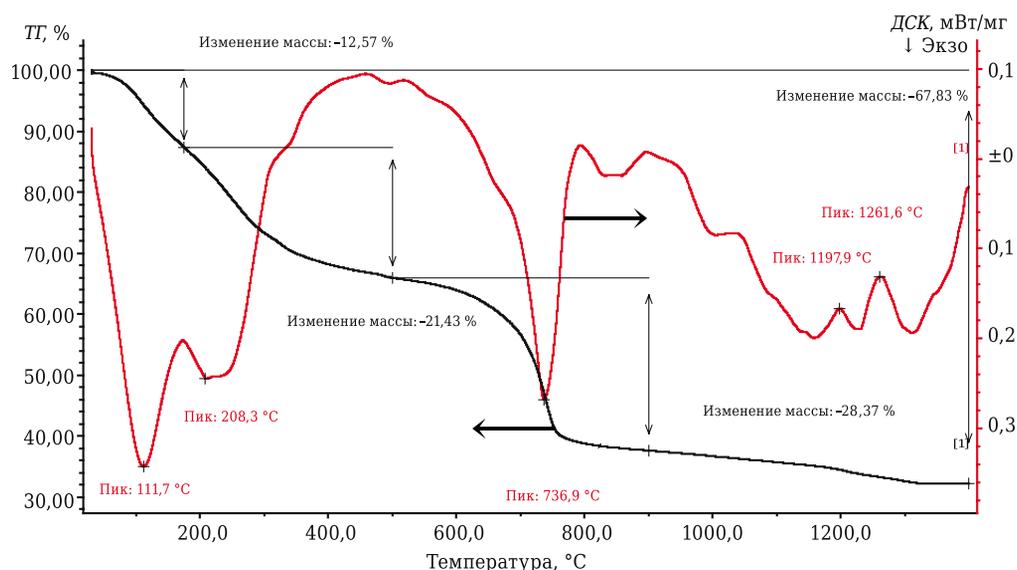


Рис. 2. Дериwатoгpамма гидpoксида алюминия, полученного из гидpoхимического пepeдeла

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность разработки технологии получения чистого гидpoксида алюминия на основе сырья Уральского региона — природной кварц-каолинитовой смеси. Продукт используется в качестве сырья для получения активных к спеканию

порошков для керамической, электротехнической и металлургической промышленности. Определены химический и фазовый составы, температура разложения синтетического гидpoксида, получаемого в гидpoхимическом пepeдeле.

### Библиографический список

1. **Панов, Д. С.** Изучение комплексной переработки красных шламов с выделением скандиевого концентрата / Д. С. Панов, И. В. Логинова // Наследие В. И. Вернадского. — 2009. — № 9. — С. 253.
2. **Распопов, Д. С.** Восстановление оксидов железа при пирометаллургической переработке красных шламов / Д. С. Распопов, В. П. Корнеев, В. В. Аверин, Д. В. Зиновьев // Новые огнеупоры. — 2013. — № 1. — С. 41–45.
3. **Будон, С. В.** Гидрохимическая переработка красных шламов АО «Алюминий Казахстана» / С. В. Будон, А. Т. Ибрагимов, О. И. Михайлова, В. В. Медведев // Записки Горного института. — 2013. — Т. 202. — С. 44–47.
4. **Kashcheev, I. D.** Acidic methods of alumina production (Review) / I. D. Kashcheev, K. G. Zemlyanoi, K. O. Stepanova // Refract. Ind. Ceram. — 2019. — Vol. 60, № 3. — P. 237–242.
5. **Кащеев, И. Д.** Кислотные способы получения глинозема / И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной, К. О. Степанова // Новые огнеупоры. — 2019. — № 6. — С. 3–9.
6. **Пустильник, Г. И.** Кислотные способы переработки низкокачественного алюминийсодержащего сырья / Г. И. Пустильник, И. З. Певзнер. — М.: Цветметинформация, 1978. — 53 с.
7. **Кутлер, И. Н.** Комплексный азотнокислотный способ переработки каолиновых глин / И. Н. Кутлер, Х. Р. Исмагов, Ю. А. Лайнер [и др.] // Металлургия цветных и редких металлов. — М., 1967. — С. 181–187.
8. **Запольский, А. К.** Опыт освоения в опытно-заводских условиях некоторых технологических процессов серноокислотного метода переработки каолинов и глин / А. К. Запольский // Бюл. научно-технического совета по производству глинозема и алюминия (Будапешт). — 1976. — № 3. — С. 153–156.
9. **Гладушко, Л. В.** Разложение каолинов Владимирского месторождения серной кислотой / Л. В. Гладушко, В.

- С. Сажин, А. К. Запольский // Хим. пром-сть Украины. — 1967. — № 6. — С. 9–12.
9. **Гладушко, Л. В.** Непрерывный способ получения сульфата алюминия из каолинов // Технология коагулянтов / Л. В. Гладушко, А. К. Запольский, Б. Я. Бобошко. — Л.: Химия, 1974. — С. 79–82.
10. **Бунин, Г. М.** Характеристика и обзор получения глинозема из различных видов сырья / Г. М. Бунин, Е. И. Хазанов // Легкие металлы. — 1932. — № 4. — С. 18–29.
11. **Кузнецов, В. М.** Производство серноокислого глинозема / В. М. Кузнецов. — М.: ОНТИ, 1932. — Приводится по: Позин, М. Е. Технология минеральных солей. Т. 1. — Л.: Химия, 1970. — 659 с.
12. **Плотников, В. А.** Получение глинозема из глин электрохимическим путем / В. А. Плотников, Д. П. Зосимович, И. М. Подорван // Журн. хим. пром-ти. — 1934. — № 10. — С. 50–54.
13. **Ададуpов, И. Е.** Растворимость глин Донбасса в серной кислоте и очистка серноокислого глинозема хлорированием (при производстве серноокислого глинозема) / И. Е. Ададуpов // Журнал хим. пром-ти. — 1928. — № 17. — С. 941, 942.
14. **Kashcheev, I. D.** Possibility of preparing aluminosilicate fillers based on kaolin and technogenic materials / I. D. Kashcheev, K. G. Zemlyanoi, K. O. Stepanova // Refract. Ind. Ceram. — 2017. — Vol. 58, № 5. — P. 566–572.

**Кащеев, И. Д.** Возможность получения алюмосиликатных заполнителей на основе каолина и техногенных материалов / И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной, К. О. Степанова // Новые огнеупоры. — 2017. — № 10. — С. 31–37. ■

Получено 05.02.20  
© И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной,  
А. В. Доронин, 2020 г.

А. В. Степнов<sup>1</sup>, д. т. н. И. В. Беляев<sup>2</sup> (✉), к. т. н. В. Е. Баженов<sup>3</sup>,  
А. А. Павлов<sup>2</sup>, А. В. Киреев<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ООО «Центр плазменного напыления», г. Владимир, Россия

<sup>2</sup> ФГБОУ ВО «Владимирский государственный университет имени А. Г. и Н. Г. Столетовых», г. Владимир, Россия

<sup>3</sup> ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

<sup>3</sup> ООО «Технологии плазменного напыления», г. Владимир, Россия

УДК 661.862.22-492.2:504.064.4

## РЕЦИКЛИНГ ПОРОШКА ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ПОСЛЕ ПЛАЗМЕННОГО НАПЫЛЕНИЯ

Исследована возможность повторного использования порошковых отходов  $Al_2O_3$ , образующихся при изготовлении керамических огнеупорных изделий методом плазменного напыления. Установлено, что исследуемые отходы представляют собой обособленные частицы и спекшиеся конгломераты частиц  $\alpha$ - и  $\gamma$ - $Al_2O_3$ , а также оксиды железа в виде  $Fe_2O_3$  и  $Fe_3O_4$ . Показано, что для повторного использования отходы необходимо освободить от конгломератов  $Al_2O_3$  и оксидов железа путем просеивания через сита и магнитного сепарирования. Экспериментально доказано, что после такой обработки порошок может быть повторно использован для нанесения покрытий и изготовления изделий методом плазменного напыления без снижения их качества.

**Ключевые слова:** плазменное напыление, порошковые отходы  $Al_2O_3$ , магнитная сепарация, рециклинг.

### ВВЕДЕНИЕ

Важными задачами любого производства являются снижение затрат на исходные сырьевые материалы и повышение коэффициента их использования. Одним из способов решения этих проблем является повторное использование собственных отходов производства. Это позволяет не только уменьшить себестоимость продукции, но и повысить экологическую чистоту производства.

При изготовлении керамических изделий из чистого  $Al_2O_3$  методом плазменного напыления около 40 мас. % исходного порошка для напыления уходит в отходы. Основная масса этих отходов представляет собой частицы  $Al_2O_3$ , прошедшие через плазму, но не подвергшиеся удару об оправку (мастер-модель). В технической литературе отсутствуют достоверные сведения о гранулометрическом и фазовом составе этих отходов, а также о наличии в них посторонних вредных примесей. Все это не позволяет прямо без какой-либо подготовки использовать имею-

щиеся порошковые отходы в технологии плазменного напыления.

В настоящей работе исследовали возможность повторного использования отработанного порошка  $Al_2O_3$  в технологиях плазменного напыления.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве материала для плазменного напыления изделий использовали  $\alpha$ - $Al_2O_3$  — электрокорунд белый марки 25А в виде дробленого порошка со средним размером частиц 32 мкм (рис. 1). Для реализации процесса плазменного напыления

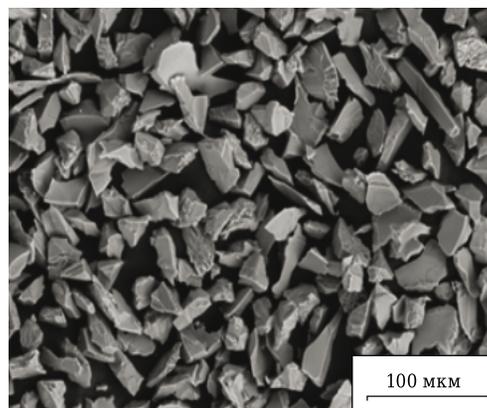


Рис. 1. Порошок, применяемый для изготовления плазменно-напыленных изделий

✉  
И. В. Беляев  
E-mail: belyaev-iv54@yandex.ru

использовали установку УПН-350 (Россия). Плазмообразующим газом являлся сжатый воздух. Параметры плазменного напыления были постоянными: ток дуги плазмотрона 125–130 А, напряжение 200–210 В, давление плазмообразующего газа (воздуха) 0,5 МПа, дистанция напыления 200 мм, скорость перемещения плазмотрона вдоль напыляемой поверхности 20 мм/с. Технология плазменного напыления подробно описана в публикациях [1–5].

Объектом исследования являлись порошковые отходы плазменного напыления, скапливающиеся в промышленных циклонах. Анализ химического и примесного составов порошковых отходов, а также металлографические исследования проводили с применением рентгенофлуоресцентного спектрометра ARL ADVANT' X (ThermoScientific, США) и установки Vega 3 SBN (Teskan, Чехия) с приставкой Oxford (США). Количественный фазовый анализ проводили при помощи рентгеновского дифрактометра D8 Advance (Bruker AXS, Германия) в программе TOPAS в Co  $K_{\alpha}$ -излучении. Гранулометрический состав порошковых отходов определяли рассеивом порошковых отходов на стандартных ситах.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Металлографическими исследованиями установлено, что отработанный порошок  $Al_2O_3$  после плазменного напыления сильно отличается от исходного (см. рис. 1) и представляет собой набор различающихся по форме и размерам частиц, а также бесформенные конгломераты. Основную часть отходов составляют самостоятельные частицы, большинство из которых имеют круглую форму (рис. 2). Гранулометрический состав порошковых отходов неоднороден, размеры частиц и конгломератов сильно отличаются друг от друга. Для получения количественных данных

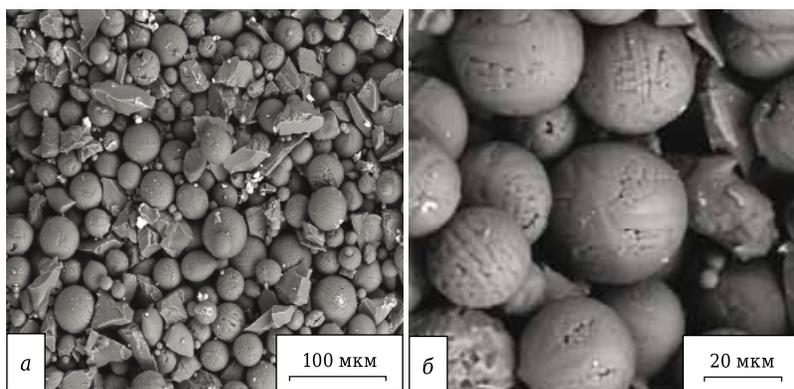


Рис. 2. Отходы порошка  $Al_2O_3$  после плазменного напыления: а —  $\times 500$ ; б —  $\times 2000$

о гранулометрическом составе отработанного порошка проводили ситовый анализ. Для сравнения такой же анализ проводили для исходного порошка  $Al_2O_3$ . Результаты приведены в таблице.

Как видно из таблицы, основную массу порошковых отходов плазменного напыления (почти 75 %) составляют частицы  $Al_2O_3$  фракции мельче 50 мкм. Эта фракция порошковых отходов была использована в качестве исходного материала для изготовления огнеупорных контейнеров методом плазменного напыления. Однако выяснилось, что полученные изделия не обладают требуемой огнеупорностью и уже при 1250 °С размягчаются и теряют форму.

Для выяснения причин этого явления был проведен анализ химического и фазового составов порошковых отходов. Как показал EDS-анализ, порошковые отходы плазменного напыления кроме алюминия и кислорода содержат также железо (рис. 3). Результаты рентгенофлуоресцентного

#### Результаты исследования гранулометрического состава исходного порошка $Al_2O_3$ и порошковых отходов плазменного напыления

Объект исследования	Содержание, мас. %, фракции, мкм			
	<50	50–63	63–100	>100
Исходный порошок	100	–	–	–
Порошковые отходы плазменного напыления	74,8	19,8	4,6	0,8

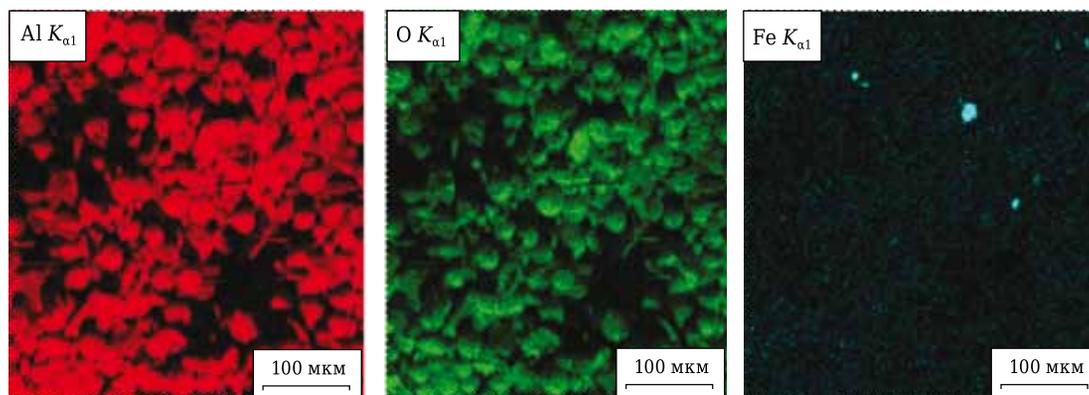


Рис. 3. Отходы порошка  $Al_2O_3$  в характеристическом излучении алюминия, кислорода и железа

анализа показали также присутствие в составе порошковых отходов примесей железа. По данным рентгенофазового анализа, в состав отходов входят  $\alpha$ - и  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а также оксиды железа в виде  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (рис. 4).

Присутствие оксидов железа в порошковых отходах плазменного напыления связано, вероятно, с абразивным действием летящих с большой скоростью частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (корунда), которые «сдирают» частицы железа с внутренней поверхности циклона. Поскольку плазмообразующим газом является воздух, то эти частицы железа быстро окисляются. Таким образом, порошковые отходы плазменного напыления представляют собой композицию, состоящую из смеси оксидов алюминия и железа. Использование такой композиции в качестве исходного порошка для изготовления плазменно-напыленных керамических изделий методом плазменного напыления приводит к тому, что при повышен-

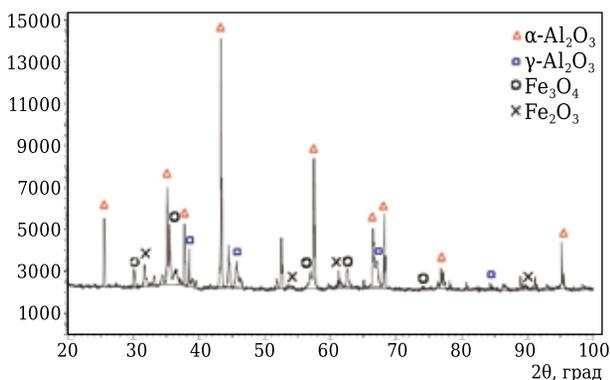


Рис. 4. Дифрактограмма порошковых отходов плазменного напыления



Рис. 5. Равновесная диаграмма состояния системы  $\text{FeO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  [9]

ных температурах  $\text{Al}_2\text{O}_3$  начинает взаимодействовать с оксидом железа. В результате этого взаимодействия образуются легкоплавкие соединения, снижающие огнеупорность конечного изделия [6–8]. Возможность образования таких легкоплавких соединений можно видеть из равновесной диаграммы состояния системы  $\text{FeO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  (рис. 5).

Для устранения вредного влияния оксидов железа порошковые отходы плазменного напыления подвергали магнитной сепарации, в результате чего была выделена магнитная фракция рыжевато-коричневого цвета. Количество этой фракции составляло более 1 мас. % от общего количества порошковых отходов, подвергнутых магнитной сепарации. Состав этой фракции по данным количественного рентгенофазового анализа, мас. %:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  13,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  87. Видно, что основу магнитной фракции составляет магнетит ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).

Рентгенограмма просеянных через сито с размером ячейки 50 мкм и подвергнутых магнитной сепарации порошковых отходов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  показана на рис. 6. Видно, что просеянные через сито с размером ячейки 50 мкм и подвергнутые магнитной сепарации порошковые отходы плазменного напыления не содержат оксидов железа. Основную массу полученного таким образом порошкового материала составляет корунд. Этот материал использовали в качестве исходного порошка для изготовления огнеупорных форм-контейнеров методом плазменного напыления. Режимы плазменного напыления и дальнейшая технология изготовления огнеупорных форм-контейнеров оставались неизменными. Испытания показали, что полученные изделия полностью отвечают предъявляемым к ним требованиям.

Таким образом, порошковые отходы плазменного напыления после разделения по фракциям и проведения магнитной сепарации могут быть повторно использованы для изготовления

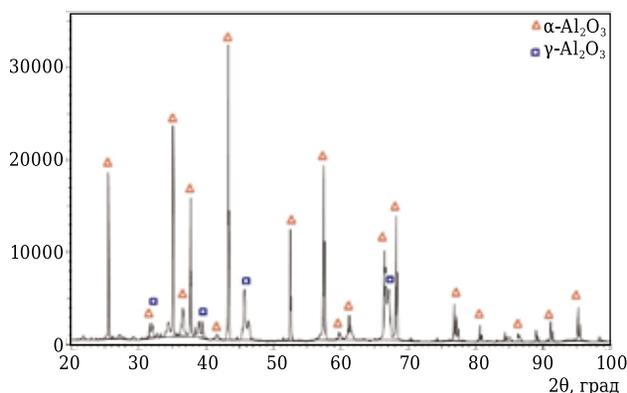


Рис. 6. Дифрактограмма просеянных через сито с размером ячейки 50 мкм и прошедших магнитную сепарацию порошковых отходов плазменного напыления

керамических изделий и покрытий методом плазменного напыления без снижения их качества. Результаты проведенных исследований позволили авторам настоящей статьи разработать ресурсосберегающую технологию изготовления керамических  $Al_2O_3$ -изделий методом плазменного напыления.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Образующиеся при изготовлении плазменно-напыленных изделий порошковые отходы  $Al_2O_3$  имеют неоднородный гранулометрический состав и содержат повышенное количество вредных примесей. Основная масса частиц  $Al_2O_3$  представляет собой корунд, имеет круглую форму и размер менее 50 мкм. В состав порошковых отходов входят также конгломераты спекшихся частиц  $Al_2O_3$ , а также примеси оксидов железа, содержание которых более чем в 3 раза превышает допустимые значения. Это не позволяет

повторно использовать образующиеся порошковые отходы в технологии плазменного напыления.

Установлено, что после разделения по фракциям и проведения магнитной сепарации порошковые отходы  $Al_2O_3$  уже не содержат примесей оксидов железа и могут быть повторно использованы для изготовления керамических изделий и покрытий методом плазменного напыления без снижения их качества. Результаты проведенных исследований позволили разработать ресурсосберегающую технологию изготовления таких изделий и покрытий.

\*\*\*

*Исследование выполнено в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы» по научному проекту № ФЦПР1185/19 (Соглашение № 075-15-2019-1838).*

## Библиографический список

1. **Матрёнин, С. В.** Техническая керамика / С. В. Матрёнин, А. И. Слосман. — Томск : Изд-во ТПУ, 2004. — 75 с.
2. **Кудинов, В. В.** Нанесение покрытий напылением. Теория, технология, материалы : уч. для вузов / В. В. Кудинов, Г. В. Бобров. — М. : Машиностроение, 1992. — 432 с.
3. **Фролов, В. Я.** Техника и технологии нанесения покрытий : уч. пособие / В. Я. Фролов, В. С. Клубниккин, Г. К. Петров, Б. А. Юшин. — СПб. : Изд-во Политех. ун-та, 2008. — 387 с.
4. **Хасуи, А.** Наплавка и напыление / А. Хасуи, О. Моригаки. — М. : Машиностроение, 1985. — 239 с.
5. **Кащеев, И. Д.** Свойства и применение огнеупоров : справ. изд. / И. Д. Кащеев. — М. : Теплотехник, 2004. — 352 с.

6. Новая керамика ; под ред. П. П. Будникова. — М. : Стройиздат, 1969. — 309 с.

7. Керамика высокоогнеупорных окислов ; под ред. Д. Н. Полубояринова и Р. Я. Попильского. — М. : Металлургия, 1977. — 304 с.

8. Физико-химические свойства окислов ; под ред. Г. В. Самсонова. — М. : Металлургия, 1978. — 472 с.

9. **Allibert, M.** Slag Atlas / M. Allibert, H. Gaye ; 2nd ed. — Düsseldorf : Verlag Stahleisen, 1995. — 634 p. ■

Получено 23.12.19

© А. В. Степнов, И. В. Беляев, В. Е. Баженов,  
А. А. Павлов, А. В. Киреев, 2020 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

**Международная конференция и выставка «Нанотехнологии Франции»**

**24–26 июня 2020 г.** **Париж, Франция**



The International Nanotech & Nanoscience Conference & Exhibition

# NANOTECH FRANCE 2020

24 - 26 June 2020 | Paris, France

Nanotechnology for a better world

[www.setcor.org/conferences](http://www.setcor.org/conferences)

Ш. М. Шарафеев, д. т. н. В. М. Погрбенков (✉)

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

УДК 661.846.652.017:620.181

## ПРОЦЕССЫ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В ПРИРОДНЫХ СИЛИКАТАХ МАГНИЯ РАЗЛИЧНОЙ СТРУКТУРЫ ПРИ ИХ ФТОРАММОНИЙНОЙ ОБРАБОТКЕ

Исследованы особенности фтораммонийной обработки форстерита, энстатита, талька, а также процессы фазообразования, протекающие при обжиге фторированных минералов. Установлено, что структурный кремнезем минералов взаимодействует с гидродифторидом аммония с образованием гексафторосиликата аммония, сублимационное удаление которого обеспечивает обескремнивание минералов и их деструкцию. В результате обжига профторированных минералов происходит их структурная перестройка с образованием силикатов и фторосиликатов магния островного строения.

**Ключевые слова:** форстерит, энстатит, тальк, фтораммонийная обработка, гексафторосиликат аммония (ГФСА).

### ВВЕДЕНИЕ

Магнезиальносиликатные керамические и огнеупорные материалы, основной кристаллической фазой которых является энстатит  $Mg_2[Si_2O_6]$  или форстерит  $Mg_2[SiO_4]$ , находят широкое применение в различных областях науки и техники наряду с традиционными материалами на основе глин и каолинов. Этому способствуют значительное разнообразие минеральных силикатов и гидросиликатов магния, а также их относительно высокая распространенность в земной коре.

В настоящее время достигнуты значительные успехи в получении форстеритовой и энстатитовой керамики на основе синтетического сырья с помощью твердофазного синтеза из чистых оксидов, а также золь-гель методов [1–3]. Подобные способы применимы для производства ограниченного числа изделий, обладающих исключительными свойствами (лазерные материалы, электроизоляционные детали ответственных узлов). Основу большей части материалов (электрокерамика, огнеупоры, пропанты), выпускаемых промышленностью, представляет природное минеральное сырье [4].

Традиционно магнезиальносиликатную электрокерамику получают обжигом сырьевых смесей, содержащих тальк  $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$ . При нагреве до 900–1000 °С тальк разлагается на метасиликат магния и свободный кремнезем в виде кристобалита:



Избыточное количество кристобалита в энстатитовых и форстеритовых материалах негативно влияет на эксплуатационные свойства керамики. Вводимые в сырьевые массы глинистые компоненты и оксиды двухвалентных металлов (CaO, BaO, ZnO) вступают во взаимодействие со свободным кремнеземом с образованием легкоплавкого расплава, который при охлаждении образует стеклофазу [5, 6].

В технологии форстеритовых огнеупоров широко используется различное магнезиальносиликатное сырье, содержащее оливины, серпентины и тальк. Дошихтовка этих материалов оксидом магния или магнезитом производится как для увеличения выхода форстерита вследствие протекания реакции между  $MgO$  и  $SiO_2$ , образующимся при термическом разложении минералов, так и для связывания примесей ( $Fe_2O_3$ , CaO и др.) в более огнеупорные фазы для получения качественных материалов [7].

При получении магнезиальносиликатной керамики на основе природного сырья существует проблема управления фазовым составом материалов из-за образования избыточного  $SiO_2$  относительно стехиометрии конечных целевых кристаллических фаз. Эта проблема в настоящее время решается путем дошихтовки сырье-



В. М. Погрбенков  
E-mail: chtd@tpu.ru

вых масс оксидом магния и его солями, а также стеклообразующими добавками.

Альтернативным способом управления фазовым составом материалов на основе силикатов является регулирование содержания SiO<sub>2</sub> в сырьевых материалах. Этот способ основан на взаимодействии силикатных пород с расплавленным гидродифторидом аммония (ГДФА), который активно взаимодействует с примесным кварцем, а также со структурным кремнеземом силикатов с образованием комплексов — фторосиликатов аммония (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> и (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>SiF<sub>7</sub>. Эти соединения легко сублимируются при 320 °С [8], обеспечивая обескремнивание компонентов минеральных систем.

В настоящее время установлены закономерности процессов, протекающих при фторировании некоторых силикатов и гидросиликатов магния с ГДФА, находящимся в избытке относительно полного фтораммонийного разложения минералов до фторидов металлов и фторометаллатных комплексов. Установлено [9], что магнезиальные силикаты достаточно легко вступают в реакцию с ГДФА уже при комнатной температуре, при этом скорость реакции фторирования резко увеличивается при плавлении ГДФА. Основными продуктами взаимодействия являются (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MgF<sub>4</sub> и (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>. Отмечается [10], что структура и химический состав силикатов магния практически не влияют на процесс их взаимодействия с ГДФА, однако указывается [11], что характер процессов фторирования зависит от структуры минералов. Этот вопрос требует уточнения и системного изучения.

Использование продуктов фторирования силикатов магния возможно при получении разных видов керамики и керамических пигментов [12, 13]. Интерес в настоящее время представляют модифицированные ионами фтора биокерамика и стеклокерамические биоконпозиты [14, 15], фторсодержащая форстеритовая электрокерамика [16], а также люминофоры в системе MgO–SiO<sub>2</sub>–MgF<sub>2</sub> [17, 18].

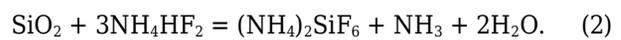
Потенциально метод фтораммонийного воздействия на природные минералы позволит получать магнезиальносиликатные материалы с заданными химическим и фазовым составами. Исследование процессов фторирования различных силикатов магния с целью регулиро-

вания химического состава сырья и фазового состава конечных керамических материалов является актуальным.

## МЕТОДЫ АНАЛИЗА И ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Фазовый состав материалов исследовали на дифрактометре XRD-7000S (Shimadzu, Япония), элементный состав, морфологию и размер частиц — на сканирующем электронном микроскопе JSM-6000 (JEOL, Япония) с приставкой для энергодисперсионной спектроскопии. Термические исследования проводили на приборе STA 449 F3 Jupiter (Netzsch, Германия) при скорости нагрева 15 °С/мин. В качестве объектов исследования были выбраны материалы, содержащие силикаты магния разной структуры: островной (форстерит), цепочечной (энстатит) и слоистой (тальк). Химический и минеральный составы материалов приведены в табл. 1.

Поскольку количество примесных минералов в используемом сырье небольшое, расчеты составов смесей минералов с ГДФА проводили в предположении того, что в реакции фторирования участвует только структурный SiO<sub>2</sub> с образованием гипотетических нестехиометрических соединений промежуточного состава с заданным мольным отношением SiO<sub>2</sub> : MgO:



Компонентный состав исследуемых смесей приведен в табл. 2. Материалы предварительно измельчали сухим способом до получения дисперсных порошков с удельной поверхностью 0,5–0,7 м<sup>2</sup>/г, измеренной на приборе Quantachrome NOVA 2200 e. С учетом того что ГДФА проявляет высокую химическую активность в расплавленном состоянии (T<sub>пл</sub> = 127 °С) [19], фторирование проводили путем термообработки смесей минеральных порошков с ГДФА при 180 °С в течение 1 ч. После измельчения профторированного материала нелетучие продукты фторирования отделяли от гексафторосиликата аммония (ГФСА) путем сублимации последнего при 400 °С в течение 4 ч. Полученный материал в виде прессованных дисков обжигали в камерной электропечи с карбидкремниевыми нагревателями при 1100–1300 °С с выдержкой 2 ч при конечной температуре.

Таблица 1. Химический и минеральный составы сырьевых материалов

Материал	Химический состав, мас. %							Минеральный состав
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	Δm <sub>прк</sub>	
Онотский тальк	64,53	2,15	0,66	28,00	0,03	0,02	4,62	Тальк, примеси кварца
Энстатитовый концентрат (Памир)	60,72	0,08	4,45	34,61	0,02	0,07	0,05	Энстатит
Форстеритовый концентрат (Памир)	43,54	0,05	1,30	54,55	0,03	0,01	0,52	Форстерит, примеси талька

Таблица 2. Компонентный состав смесей минералов с ГДФА

Смесь	ГДФА : минерал, моль/моль	SiO <sub>2</sub> : MgO в конечных продуктах, моль/моль	Содержание в шихте, мас. %	
			минерал	ГДФА
<i>Форстерит</i>				
F-0	0,0	0,50	100,0	0,0
F-1	0,3	0,45	89,2	10,8
F-2	0,6	0,40	80,4	19,6
F-3	0,9	0,35	73,3	26,7
F-4	1,2	0,30	67,3	32,7
F-5	1,5	0,25	62,2	37,8
<i>Энстатит</i>				
E-0	0,0	1,00	100,0	0,0
E-1	0,3	0,90	85,4	14,6
E-2	0,6	0,80	74,6	25,4
E-3	0,9	0,70	66,2	33,8
E-4	1,2	0,60	59,5	40,5
E-5	1,5	0,50	54,0	46,0
<i>Тальк</i>				
T-0	0,0	1,33	100,0	0,0
T-1	1,5	1,17	81,6	18,4
T-2	3,0	1,00	68,9	31,1
T-3	4,5	0,83	59,6	40,4
T-4	6,0	0,67	52,6	47,4
T-5	7,5	0,50	47,0	53,0

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

В исследуемых системах минералов с ГДФА возможно протекание реакций, различающихся глубиной фторирования и конечными продуктами реакций. Оценку термодинамической возможности протекания наиболее вероятных реакций фторирования проводили путем расчета изобарно-изотермического потенциала  $\Delta G_T^0$  согласно [20], результаты расчетов представлены в табл. 3. Полученные значения  $\Delta G_T^0$  свидетельствуют о возможности протекания реакций между исследуемыми силикатами магнезия и ГДФА выше температуры его плавления (400 К).

На рис. 1 показаны результаты синхронного термического анализа для смесей с мольным отношением минерал : ГДФА, равным 1 : 1. Общим для этих смесей является отсутствие

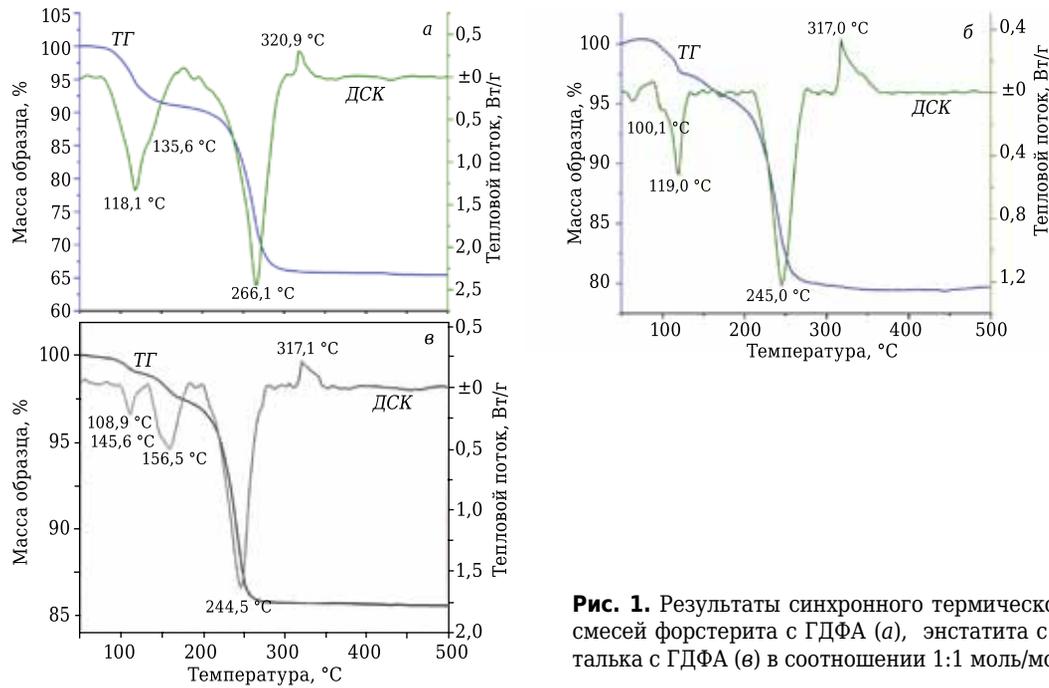
экзотермических эффектов, соответствующих взаимодействию минералов с ГДФА. Это обусловлено тем, что процесс взаимодействия силикатов с ГДФА протекает непрерывно в широком температурном диапазоне, вследствие чего на кривых термического анализа не наблюдается четко выраженных экзотермических эффектов, что согласуется с ранее полученными данными [11, 19].

Для смеси форстерита с ГДФА (см. рис. 1, а) наблюдается сложный по форме эндотермический эффект в диапазоне 80–170 °С с минимумом при 118,1 °С, сопровождающийся уменьшением массы на 9,04 %. Этот эффект является результатом наложения следующих эндотермических эффектов: плавления ГДФА, а также удаления из системы газообразных продуктов реакции фторирования (аммиака и воды). Сложный эндотермический эффект в смеси энстатита с ГДФА (см. рис. 1, б) в диапазоне 71–131 °С с минимумом при 119,0 °С является следствием наложения эффектов плавления ГДФА и удаления газообразных аммиака и воды. Уменьшение массы образца (6,01 %) происходит практически непрерывно со слабо выраженными ступенями на кривой ТГ.

Для смеси талька с ГДФА (см. рис. 1, в) наблюдается ступенчатое уменьшение массы (суммарное  $\Delta m = 3,51 \%$ ), что сопровождается двумя эндотермическими эффектами. Первый эндотермический эффект в диапазоне 80–130 °С с минимумом при 108,9 °С обусловлен удалением воды, образовавшейся вследствие активного взаимодействия ГДФА с тальком в твердой фазе. В его структуре присутствуют гидроксильные группы, которые при взаимодействии минерала с фторирующим агентом высвобождаются в виде H<sub>2</sub>O. Присутствие воды в системе способствует растворению ГДФА и перекристаллизации его в виде фторида аммония NH<sub>4</sub>F вследствие гидролиза [19]. Эндотермический эффект в диапазоне 130–180 °С с минимумом при 156,5 °С соответствует плавлению фторида аммония с разложением, а также удалению газообразных продуктов реакции из системы.

Таблица 3. Значение  $\Delta G_T^0$ , кДж/моль, реакций фторирования при различных температурах

№ п/п	298 К	400 К	500 К	600 К	700 К	800 К
$2MgO \cdot SiO_2 + 3NH_4HF_2 = 2MgO + (NH_4)_2SiF_6 + NH_3 + 2H_2O$						
1	38,8	-8,2	-53,0	-96,7	-139,3	-180,8
$MgO \cdot SiO_2 + 1,5NH_4HF_2 = 0,5(2MgO \cdot SiO_2) + 0,5(NH_4)_2SiF_6 + 0,5NH_3 + H_2O$						
2	-8,2	-31,8	-54,3	-76,3	-97,8	-118,9
$MgO \cdot SiO_2 + 3NH_4HF_2 = MgO + (NH_4)_2SiF_6 + NH_3 + 2H_2O$						
3	11,1	-35,8	-80,8	-124,6	-167,4	-209,3
$3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O + 3NH_4HF_2 = 3(MgO \cdot SiO_2) + (NH_4)_2SiF_6 + NH_3 + 3H_2O$						
4	-35,7	-101,5	-164,9	-227,3	-228,7	-349,2
$3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O + 7,5NH_4HF_2 = 1,5(2MgO \cdot SiO_2) + 2,5(NH_4)_2SiF_6 + 2,5NH_3 + 6H_2O$						
5	-60,4	-196,8	-327,7	-456,1	-582,1	-705,8
$3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O + 12NH_4HF_2 = 3MgO + 4(NH_4)_2SiF_6 + 4NH_3 + 9H_2O$						
6	-2,2	-209,0	-407,2	-601,1	-791,0	-977,0

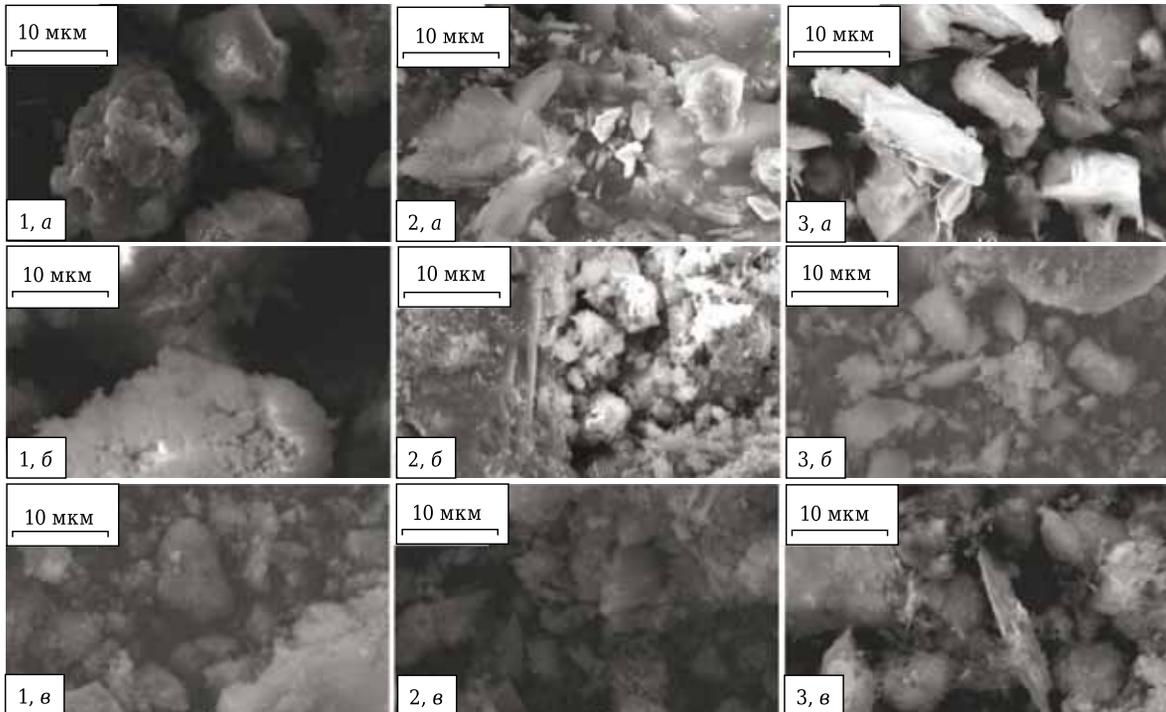


**Рис. 1.** Результаты синхронного термического анализа смесей форстерита с ГДФА (а), энстатита с ГДФА (б) и талька с ГДФА (в) в соотношении 1:1 моль/моль

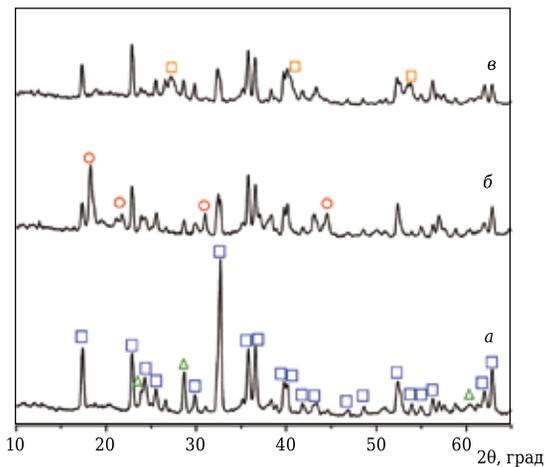
Для всех исследованных смесей общим является интенсивный эндотермический эффект с минимумом при 240–260 °С, который сопровождается высокими потерями массы образцов (от 11 до 25 %). Этот эффект связан с сублимацией ГФСА [21], в этом интервале температур происходит также ступенчатое разложение фтормагниевого аммиачного комплекса [10]. Экзотермический эффект на кривых ДСК с максимумом при 318–320 °С, который не сопровождается изменением массы, связан с кристаллизацией

фторида магния после разложения  $(\text{NH}_4)_2\text{MgF}_4$  [10].

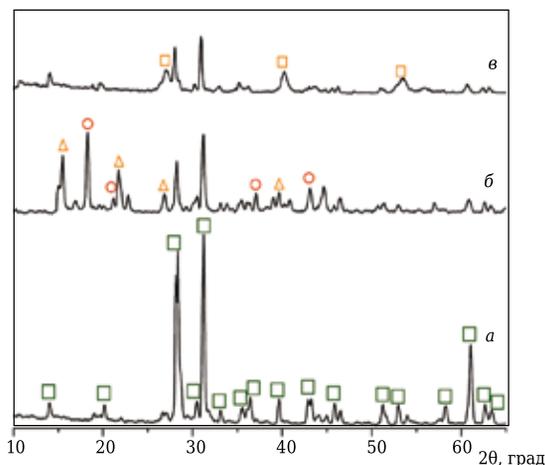
Наиболее интенсивно взаимодействуют с ГДФА поверхностные слои зерен минералов, которые подвергаются разрушающему действию фторирующего агента с образованием ГФСА. Сублимация ГФСА из продуктов фторирования обеспечивает обескремнивание минералов [22], значительно разрушая их при этом, что приводит к аморфизации поверхностных слоев отдельных зерен, а также к образованию мелкодисперсных частиц (рис. 2). Кроме того, ГФСА



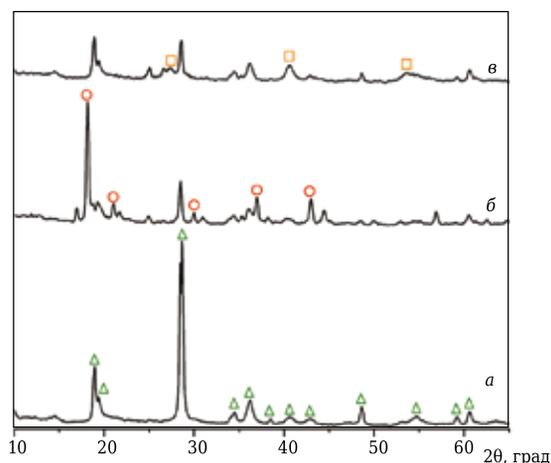
**Рис. 2.** Микрофотографии исходных минералов (а), образцов после фторирования (б) и образцов после сублимации ГФСА (в): 1 — форстерит; 2 — энстатит; 3 — тальк



**Рис. 3.** Дифрактограммы состава F-3 на основе форстерита: а — исходный форстерит; б — после фторирования; в — после сублимации ГФСА; □ — форстерит; Δ — тальк; ○ — ГФСА; □ — фторид магния



**Рис. 4.** Дифрактограммы состава E-3 на основе энстатита: а — исходный энстатит; б — после фторирования; в — после сублимации ГФСА; □ — энстатит; ○ — ГФСА; Δ — гептафторосиликат аммония; □ — фторид магния



**Рис. 5.** Дифрактограммы состава T-3 на основе талька: а — исходный тальк; б — после фторирования; в — после сублимации ГФСА; Δ — тальк; ○ — ГФСА; □ — фторид магния

оказывает дополнительное деструктивное воздействие на минеральные частицы, поскольку способен выступать в качестве фторирующего агента при температурах, близких к температуре сублимации [23].

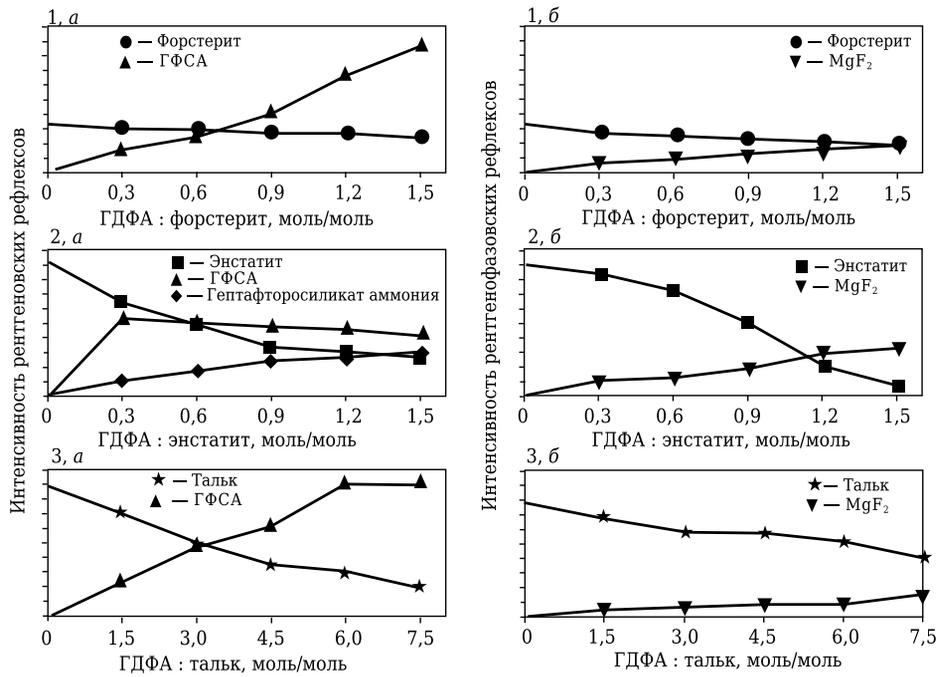
По результатам рентгенофазового анализа (рис. 3–5), основным фиксируемым продуктом реакции взаимодействия форстерита и талька с ГДФА является ГФСА, количество которого возрастает с увеличением содержания в шихте ГДФА. В результате фторирования энстатита образуется смесь фторосиликатов аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  и  $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7$ . При этом увеличение содержания ГДФА в шихте приводит к интенсификации образования гептафторосиликата аммония за счет роста количества в реакционном пространстве фторирующего агента.

После фтораммонийной обработки минералов наблюдается уменьшение их рентгеновских рефлексов на дифрактограммах (рис. 6), связанное с деструкцией и аморфизацией исходных силикатов. Таким образом, минералы подвергаются разрушению с сохранением части минеральной фазы.

После стадии сублимационной очистки в полученных материалах было зафиксировано появление фазы слабозакристаллизованного фторида магния (о чем свидетельствуют уширенные рефлексы на дифрактограммах), который образовался при разложении первичного продукта реакции — тетрафтормагната аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{MgF}_4$ . Отсутствие рефлексов  $(\text{NH}_4)_2\text{MgF}_4$  на дифрактограммах после фторирования может быть связано с малым ее количеством или рентгеноаморфным состоянием, а также с возможностью образования рентгеноаморфной смеси  $(\text{NH}_4)_2\text{MgF}_4$  и  $\text{NH}_4\text{MgF}_3$  [24].

При обжиге оставшейся после сублимационной очистки от ГФСА минеральной части продуктов фторирования силикатов магния происходят кристаллизация аморфных фаз и образование термодинамически устойчивых соединений. Обескремнивание минералов с помощью ГДФА привело после обжига к образованию периклаза в составах на основе фторированных форстерита и энстатита (табл. 4). Фторид магния участвует в образовании кристаллической фазы норбергита  $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{MgF}_2$ , а также оказывает флюсующее действие при обжиге силикатных материалов и входит в состав расплава, который при охлаждении склонен к образованию рентгеноаморфной стеклофазы [25].

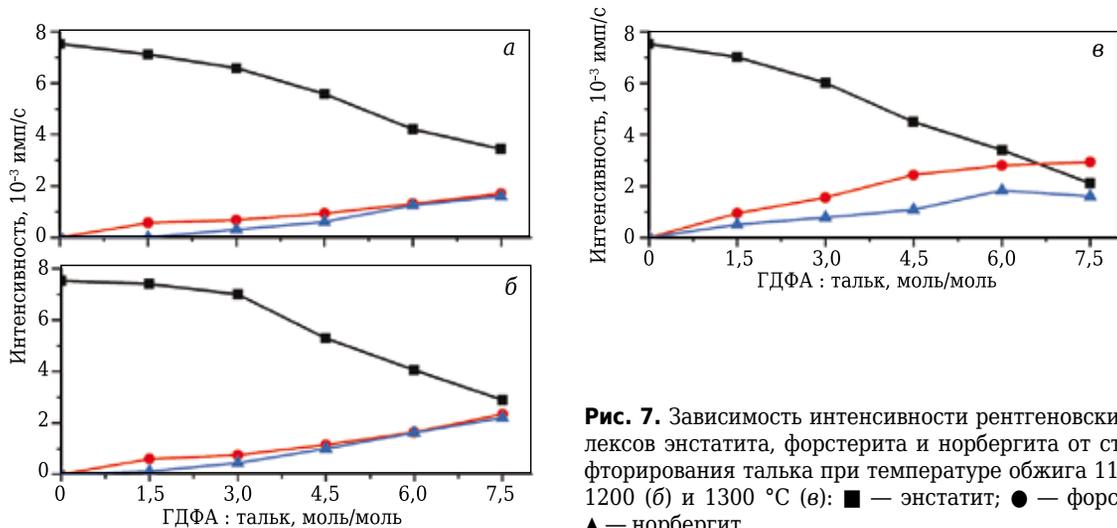
Для материалов на основе фторированного талька после обжига характерным является образование смеси островных силикатов (форстерита и норбергита) с энстатитом; при этом повышение температуры обжига и степени фторирования талька приводит к увеличению количества островных силикатов и фторси-



**Рис. 6.** Зависимость интенсивностей рентгеновских рефлексов кристаллических фаз от отношения ГДФА : минерал в исходной смеси: *a* — после стадии фторирования; *б* — после сублимации ГФСА; 1 — форстерит; 2 — энстатит; 3 — тальк

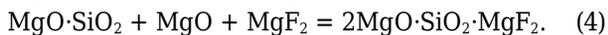
**Таблица 4. Фазовый состав обожженных при разной температуре материалов на основе форстерита и энстатита, подвергнутых фтораммонийной обработке**

Состав	1100 °С	1200 °С	1300 °С
<i>Составы на основе форстерита</i>			
F-0	Форстерит	Форстерит	Форстерит
F-1	Форстерит	Периклаз, форстерит	Периклаз, форстерит
F-2	Форстерит	Периклаз, форстерит	Периклаз, форстерит
F-3	Периклаз, форстерит, норбергит	Периклаз, форстерит, норбергит	Периклаз, форстерит
F-4	Периклаз, форстерит, норбергит	Периклаз, форстерит, норбергит	Периклаз, форстерит, норбергит
F-5	Периклаз, форстерит, норбергит	Периклаз, форстерит, норбергит	Периклаз, форстерит, норбергит
<i>Составы на основе энстатита</i>			
E-0	Энстатит	Энстатит	Энстатит
E-1	Энстатит, форстерит	Энстатит, форстерит	Энстатит, форстерит
E-2	Энстатит, форстерит	Энстатит, форстерит	Энстатит, форстерит
E-3	Энстатит, периклаз, норбергит	Периклаз, форстерит, норбергит	Периклаз, форстерит, норбергит
E-4	Энстатит, периклаз, норбергит	Периклаз, форстерит, норбергит	Периклаз, норбергит
E-5	Периклаз, норбергит	Периклаз, норбергит	Периклаз, норбергит



**Рис. 7.** Зависимость интенсивности рентгеновских рефлексов энстатита, форстерита и норбергита от степени фторирования талька при температуре обжига 1100 (*a*), 1200 (*б*) и 1300 °С (*в*): ■ — энстатит; ● — форстерит; ▲ — норбергит

ликатов (рис. 7). Отсутствие периклаза обусловлено его взаимодействием с энстатитом с образованием силикатов магния островной структуры:



Образование фторсиликатов гумитовой группы (с общей формулой  $n\text{Mg}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{MgF}_2$ , где  $4 \geq n \geq 1$ ) свидетельствует о высокой реакционной способности продуктов, полученных после фтораммонийной обработки минералов. Согласно [26, 27] синтез подобных веществ путем твердофазной реакции из соответствующих оксидов в присутствии фторида магния протекает при умеренных температурах (1300–1400 °С), однако при этом требуется длительная выдержка от 12 до 48 ч.

### Библиографический список

1. **Стрельникова, И. Е.** Получение высококачественного форстерита методом алкоксотехнологии / И. Е. Стрельникова, Е. Е. Гринберг, А. В. Беляков [и др.] // Физическая мезомеханика. — 2004. — Т. 7. — № Спец. 2. — С. 97–100.
2. **Малявский, Н. И.** Новый метод золь-гель синтеза ортосиликатов / Н. И. Малявский, В. В. Зверева // Вестник МГСУ. — 2013. — № 10. — С. 140–146.
3. **Fathi, M. H.** Mechanochemical synthesis and characterization of nanostructure forsterite bioceramics / M. H. Fathi, M. Kharaziha // Int. J. Mod. Phys. B. — 2008. — Vol. 22. — P. 3082–3091. DOI: 10.1142/S0217979208047948.
4. **Балкевич, В. Л.** Техническая керамика / В. Л. Балкевич. — М. : Стройиздат, 1984. — 256 с.
5. **Аветиков, В. Г.** Магнезиальная электротехническая керамика / В. Г. Аветиков, Э. И. Зинько. — М. : Энергия, 1973. — 184 с.
6. **Белинская, Г. В.** Технология электровакуумной и радиотехнической керамики / Г. В. Белинская, Г. А. Выдрин. — М. : Энергия, 1977. — 336 с.
7. **Кащеев, И. Д.** Химическая технология огнеупоров / И. Д. Кащеев, К. К. Стрелов, П. С. Мамыкин. — М. : Интернет Инжиниринг, 2007. — 752 с.
8. **Вакалова, Т. В.** Физико-химические особенности синтеза муллита в смесях кварцпирофиллитовой породы со фторирующим компонентом / Т. В. Вакалова, В. В. Кравченко, В. В. Горбатенко // Новые огнеупоры. — 2014. — № 4. — С. 27–32.
9. **Макаров, Д. В.** Взаимодействие различных минералов с гидродифторидом аммония / Д. В. Макаров, Д. П. Нестеров // Минералогия техногенеза. — 2007. — Т. 8. — С. 165–176.
10. **Нестеров, Д. П.** Взаимодействие оксида и силикатов магния с гидродифторидом аммония / Д. П. Нестеров, Д. В. Макаров, В. Т. Калинин // Журнал неорганической химии. — 2006. — Т. 51, № 5. — С. 780–784.
11. **Куриленко, Л. Н.** О фторировании кремнийсодержащих минералов гидродифторидом аммония / Л. Н. Куриленко, Н. М. Лапташ, Е. Б. Меркулов, В. Ю. Глу-

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Способ фтораммонийной обработки магнезиальных силикатов с различным типом кристаллической структуры (форстерита, энстатита, талька) является эффективным технологическим приемом управления фазовым составом материалов на их основе с увеличением магнезиальной составляющей за счет удаления структурного и примесного  $\text{SiO}_2$  из компонентов минеральных систем.

Процесс фторирования приводит к значительной деструкции минеральных зерен при образовании и последующем сублимационном удалении ГФСА. При обжиге образовавшихся аморфных силикатов магния нестехиометрического состава происходит их структурная перестройка в кристаллические силикаты островного строения, количество и состав которых зависят от степени фторирования.

- щенко // Электронный журнал «Исследовано в России». — 2002. — Т. 5. — С. 1465–1471.
12. **Pogrebenkov, V. M.** Production of ceramic pigments with diopside structure from talc / V. M. Pogrebenkov, M. B. Sedelnikova, V. I. Vereshchagin // Glass and Ceramics. — 1998. — № 55. — P. 148–150. DOI: 10.1007/BF02694728.
  13. **Pogrebenkov V. M.** Ceramic pigments based on natural minerals / V. M. Pogrebenkov, M. B. Sedelnikova // Glass and Ceramics. — 2002. — № 59. — P. 396–399. DOI: 10.1023/A:1022536525362.
  14. **Shumkova, V. V.** Hydroxyapatite-wollastonite bioceramics / V. V. Shumkova, V. M. Pogrebenkov, A. V. Karlov [et al.] // Glass and Ceramics. — 2000. — № 57. — P. 350–353. DOI: 10.1023/A:1007198521974.
  15. **Pogrebenkov, V. M.** Apatite-diopside bioglass ceramic composites / V. M. Pogrebenkov, V. V. Shumkova, V. V. Pogrebenkova // Glass and Ceramics. — 2004. — № 61. — P. 87–89. DOI: 10.1023/B:GLAC.0000034054.03048.d7.
  16. **Вахула, Я. И.** Исследование модификации структуры порошка форстерита фтор-ионами / Я. И. Вахула, И. Д. Борщизин, И. В. Луцук // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. — 2010. — № 1 (43). — С. 56–59.
  17. **Казинкин, О. Н.** Неорганические люминофоры / О. Н. Казинкин, Л. Я. Марковский, И. А. Миронов [и др.]. — Л. : Химия, 1975. — 192 с.
  18. **Shamshurin, A. V.** Decay kinetics of  $\text{Mn}^{2+}$  ion luminescence in Mg, Zn and Cd silicates and fluorides / A. V. Shamshurin, E. A. Zhikhareva, E. V. Malinka // Functional Materials. — 2005. — Vol. 12, № 2. — P. 240–243.
  19. **Крайденко, Р. И.** Фтораммонийное разделение многокомпонентных силикатных систем на индивидуальные оксиды : автореф. дис. ... канд. хим. наук : 05.17.02 / Крайденко Роман Иванович. — Томск, 2008. — 21 с.
  20. **Бабушкин, В. И.** Термодинамика силикатов / В. И. Бабушкин, Г. М. Матвеев, О. П. Мчедлов-Петросян ; под общ. ред. О. П. Мчедлова-Петросяна. — М. : Стройиздат, 1972. — 351 с.
  21. **Федин, А. С.** Исследование процесса сублимации гексафторосиликата аммония / А. С. Федин, Ф. А. Воро-

шилов, А. С. Кантаев, О. А. Ожерельев // Известия Томск. Политехн. ун-та. — 2013. — Т. 323, № 3. — С. 23–27.

22. **Andreev, V. A.** Studying the utilization techniques of ammonium hexafluorosilicate / V. A. Andreev, A. S. Buinovskiy, A. N. Dyachenko, R. I. Kraidenko // Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. — 2007. — Vol. 311, № 3. — P. 31–34.

23. **Melnichenko, E. I.**  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  evaporation in the presence of  $\text{SiO}_2$  / E. I. Melnichenko, G. F. Krysenko, M. N. Melnichenko // Russian Journal of Inorganic Chemistry. — 2006. — Vol. 51, № 1. — P. 27–31. DOI: 10.1134/S0036023606010050.

24. **Subias, G.** Phase transition and crystal structures of  $(\text{NH}_4)_2\text{MgF}_4$  / G. Subias, E. Palacios, J. Blasco, J. Garcia-Ruiz // J. Phys. : Condens. Matter. — 1996. — Vol. 8. — P. 8971–8982.

25. **Анфилогов, В. Н.** Строение и свойства силикатно-галогенидных расплавов : монография / В. Н. Анфилогов, И. Б. Бобылев, Г. И. Анфилогова, Н. А. Зюзева. — М. : Наука, 1990. — 109 с.

26. **White, T. J.** Electron microscope study of the humite minerals: I. Mg-rich specimens / T. J. White, B. G. Hyde // Phys. Chem. Miner. — 1982. — Vol. 8. — P. 55–63. DOI: 10.1007/BF00309014.

27. **Hinz, W.** Phase equilibrium data for the system  $\text{MgO-MgF}_2\text{-SiO}_2$  / W. Hinz, P. O. Kunth // Am. Mineral. — 1960. — Vol. 45. — P. 1198–1210.

Получено 21.01.20  
© Ш. М. Шарафеев,  
В. М. Погребенков, 2020 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ





Materials Congress 2020

*21st World Congress on*

**Materials Science and Engineering**

June 22-23, 2020 Rome, Italy

<https://materialsscience.insightconferences.com/>

**Тематика конгресса включает:**

- 2D-материалы
- Адаптивные нанотрубчатые архитектуры
- Технологии углеродных наноматериалов
- Углеродные нанотрубки
- Керамические материалы и стекло
- Алмазные наночастицы
- Новые области материаловедения
- Фуллерены
- Функциональные наноматериалы
- Графеновые материалы
- Наночастицы оксида графена
- Многостенные нанотрубки
- Наноструктуры и нанотехнологии
- Диоксид циркония

№ 4 2020

НОВЫЕ ОГНЕУПОРЫ ISSN 1683-4518

35

УДК 666.3:615.453.2

## СИНТЕЗ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА СО СТРУКТУРОЙ БРАУНМИЛЛЕРИТА СИСТЕМЫ $\text{CaO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$

Глицин-нитратным горением синтезирован однофазный материал на основе сложного оксида  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ , допированного висмутом. Характеризация методами рентгеновской дифрактометрии, гелиевой пикнометрии, сканирующей электронной микроскопии и элементного анализа показала, что материал изоструктурен браунмиллериту. По результатам комплексного термического анализа совместно с масс-спектрометрией, оптимальная температура синтеза материала составляет около  $650\text{ }^\circ\text{C}$ , и он обладает термической устойчивостью в широком интервале температур. Методом дилатометрии определены температура начала спекания и ТКЛР материала.

**Ключевые слова:** материалы системы  $\text{CaO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ , глицин-нитратное горение, феррит кальция, структура браунмиллерита.

### ВВЕДЕНИЕ

Материалы на основе феррита кальция  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  с практической точки зрения представляют интерес как проводники смешанного типа и могут использоваться при производстве кислородных мембран, электродов для твердых топливных элементов (SOFC), литий-ионных аккумуляторов, фотокатализаторов [1–3].

Феррит кальция  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  относится к семейству браунмиллерита с общей формулой  $A_{n+1}B_nB'O_{3n+2}$ , где  $A$  — Ca, Sr, Ba;  $B, B'$  — Fe, Al, Mn и другие ионы соответствующих размеров;  $n$  — число октаэдрических слоев в элементарной ячейке [4]. Структура может рассматриваться как перовскитоподобная с упорядоченными вакансиями кислорода вдоль направления (101). Если представить общую формулу в виде гомологического ряда  $A_nB_nO_{3n-1}$ , то структура браунмиллерита будет соответствовать крайнему компоненту с  $n = 2$  [4]. Некоторые сложные оксиды со структурой браунмиллерита при повышении температуры могут претерпевать искажение с образованием структуры простого перовскита, что является результатом перераспределения кислородных вакансий и выравнивания средней длины связи металл – кислород [3].

При комнатной температуре  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  имеет ромбическую симметрию (пространственная группа  $Pnma$ ;  $a = 5,4\text{ \AA}$ ,  $b = 14,8\text{ \AA}$ ,  $c = 5,6\text{ \AA}$  [5]) и при  $700\text{ }^\circ\text{C}$  претерпевает фазовое превращение  $Pnma \rightarrow Imma$  [6]. Соединение  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  является антиферромагнетиком  $G$ -типа с температурой магнитного упорядочения (точка Нееля)  $452\text{ }^\circ\text{C}$  [6], а также может проявлять свойства слабого ферромагнетика.

Методы синтеза материалов на основе сложных оксидов со структурой браунмиллерита, в том числе висмутсодержащих, описаны в публикациях [1–3, 6–8]. Как правило, материалы получают при достаточно высоких температурах и длительной выдержке, что существенно увеличивает размер частиц. Актуальной задачей является поиск нанокристаллических материалов на основе  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ , состав которых не будет существенно изменять его функциональные характеристики, но позволит проводить синтез в температурном диапазоне, в котором не происходит структурных трансформаций.

Как известно, введение в реакционную смесь даже небольшого количества какой-либо легкоплавкой добавки значительно повышает скорость транспортных процессов [9]. Во многих публикациях (в частности, [8, 10–15]) показано, что кристаллизация сложных висмутсодержащих оксидов, в том числе перовскитоподобных, происходит вблизи температуры плавления двумерной неавтономной поверхностной фазы на основе оксида висмута, при которой активизируется массоперенос по границам зерен. Возможность получения материалов на основе  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  с небольшим содержанием висмута требует уточнения.



Н. А. Ломанова  
E-mail: natus@mail.ioffe.ru

Цель настоящей работы — исследование особенностей формирования материалов на основе сложного оксида  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ , допированного висмутом, полученных методом глицин-нитратного горения при различных условиях.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов использовали нитрат кальция  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , 5-водный нитрат висмута  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 9-водный нитрат железа  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  и глицин  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$  в соотношении, задаваемом формулой  $\text{Ca}_{1,9}\text{Bi}_{0,1}\text{Fe}_{2,0}\text{O}_{5+6}$ .

Для понижения температуры горения и, соответственно, уменьшения размера кристаллитов в материалах синтез проводили с дефицитом содержания топливного компонента (глицина). Соотношения молей глицина  $G$  и нитрат-ионов  $N$  составляли  $G/N = 0,3$  и  $G/N = 0,6$ , при которых горение глицина осуществляется за счет его окисления нитратами. Для приготовления исходной смеси нитраты растворяли в дистиллированной воде с добавкой 10 мл 65 %-ного раствора  $\text{HNO}_3$ . В полученный раствор вводили глицин и смесь термостатировали при  $170^\circ\text{C}$  до изменения окраски вследствие комплексообразования. Полученные растворы выпаривали до самовоспламенения примерно при  $340$  и  $620^\circ\text{C}$  соответственно. Температуру горения смеси определяли пирометром Meterk WT900. Продукты горения, представляющие собой порошок бурого цвета, термообработывали в режиме нагрев – изотермическая выдержка при  $350$  и  $650^\circ\text{C}$  в течение 1 ч при каждой температуре.

Микроструктуру и элементный состав исследовали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионного микроанализа (сканирующий электронный микроскоп FEIQuanta 200 с приставкой EDAX). Фазовый состав определяли на дифрактометре XRD-7000, Shimadzu (излучение  $\text{Co K}\alpha$ ,  $\lambda = 1,78897 \text{ \AA}$ ). Параметры элементарной ячейки рассчитывали в программном пакете PDWin4.0, размеры кристаллитов — по формуле Шеррера. Пикнометрическую плотность определяли на гелиевом пикнометре Ultra Pycnometer 1000 Quanta Chrome.

Термическое поведение материала исследовали методом синхронного термического анализа, включающего дифференциально-сканирующую калориметрию (ДСК) и термогравиметрию (ТГ) совместно с масс-спектрометрией (МС) в диапазоне  $25\text{--}900^\circ\text{C}$  в воздушной среде со скоростью нагрева  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$  (анализатор STA 429 фирмы Netzsch). Изменение линейного размера определяли методом дилатометрии на воздухе при скорости нагрева  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$  (дилатометр DIL 402 E фирмы Netzsch). Использовали образец в форме таблетки, предварительно термообработанный при  $500^\circ\text{C}$ .

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны дифрактограммы образцов продуктов горения, полученных при  $G/N = 0,3$  и  $G/N = 0,6$  в исходных смесях и последовательно термообработанных при  $350$  и  $650^\circ\text{C}$ . Данные рентгенофазового анализа (РФА) показывают, что формирование целевого продукта происходит в процессе горения глицин-нитратной смеси. Фазовый состав продуктов горения после сушки при  $100^\circ\text{C}$  и последующей термообработки при  $350^\circ\text{C}$  включает рентгеноаморфное вещество, фазу типа  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  (PDF 47-1744) и карбонат  $\text{CaCO}_3$ . Доля рентгеноаморфной фазы выше в образце с  $G/N = 0,3$ . Присутствие в реакционной системе  $\text{CaCO}_3$  показывает, что в процессе горения произошло разложение нитрата кальция с образованием  $\text{CaO}$  и дальнейшим формированием  $\text{CaCO}_3$  при участии  $\text{CO}_2$  воздуха.

Изменение размера кристаллитов  $d$  основной фазы в зависимости от температуры синтеза показано на рис. 2. На начальной стадии синтеза различие величин  $d$  материалов незначительно и обусловлено горением исходных смесей при разных температурах. При дальнейшей термообработке  $d$  образца, полученного при  $G/N = 0,6$ , растет, по-видимому, вследствие рекристаллизации. В образце с  $G/N = 0,3$  роста размера кристаллитов практически не наблюдается (см. рис. 2).

На рис. 3 показаны данные масс-спектрометрии и комплексного термического анализа (ДСК/ТГ) образца с  $G/N = 0,6$ . Эндотер-

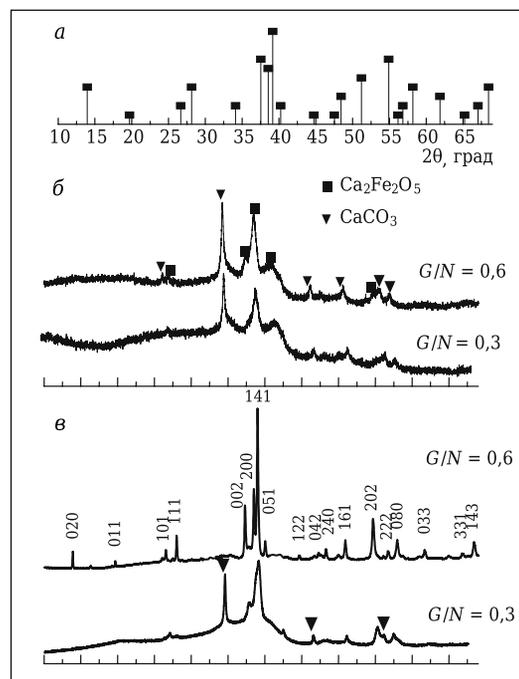


Рис. 1. Дифрактограммы образцов, полученных при  $G/N = 0,3$  и  $G/N = 0,6$ , в исходной смеси (а) и после термообработки при  $350$  (б) и  $650^\circ\text{C}$  (в)

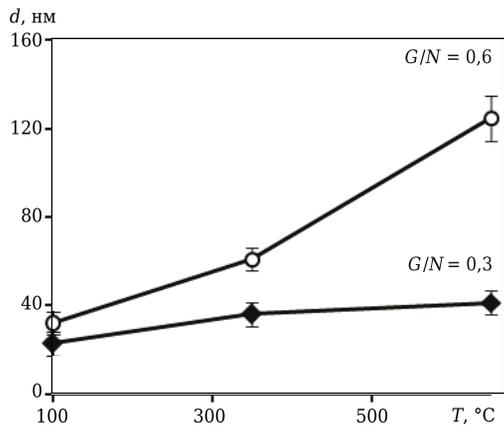


Рис. 2. Зависимость среднего размера кристаллитов  $d$  от температуры синтеза  $T$

мический пик на кривой ДСК при 450 °C соответствует точке Нееля  $T_N$  (см. рис. 3, б). Частичное замещение иона кальция на висмут не влияет на температуру магнитного упорядочения материала ( $T_N = 452$  °C для  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  [6]). Резкая потеря массы на кривой ТГ, сопровождающаяся выделением  $\text{CO}_2$  ( $M = 44$ ) на масс-спектре (см. рис. 3, а) при температуре около 630 °C, связана с декарбонизацией образца. Для получения материалов с минимальным размером кристаллитов завершающую стадию термообработки целесообразно проводить, по-видимому, вблизи этой температуры. Отсутствие заметных эндотермических эффектов на кривой ДСК в диапазоне 650–1000 °C позволяет считать, что материал, полученный при  $G/N = 0,6$ , является термически устойчивым в достаточно широкой температурной области и поэтому может быть синтезирован с различной степенью дисперсности.

В соответствии с данными термического анализа завершающую стадию синтеза проводили при 650 °C. По данным РФА-образец с  $G/N = 0,6$  после термообработки при этой температуре являлся однофазным (см. рис. 1). Существенное повышение величины  $d$  у этого образца показывает, что вещество примесных фаз расходовалось на увеличение доли основного продукта (см. рис. 2). На дифрактограмме образца с  $G/N = 0,3$  кроме основной фазы присутствуют рефлексы  $\text{CaCO}_3$  и значительная доля рентгеноаморфной фазы. Присутствие примесных фаз различных структурных типов, по-видимому, приводит к созданию пространственных ограничений, затрудняющих массоперенос в реакционной системе и формирование однофазного материала, что подтверждается также отсутствием замет-

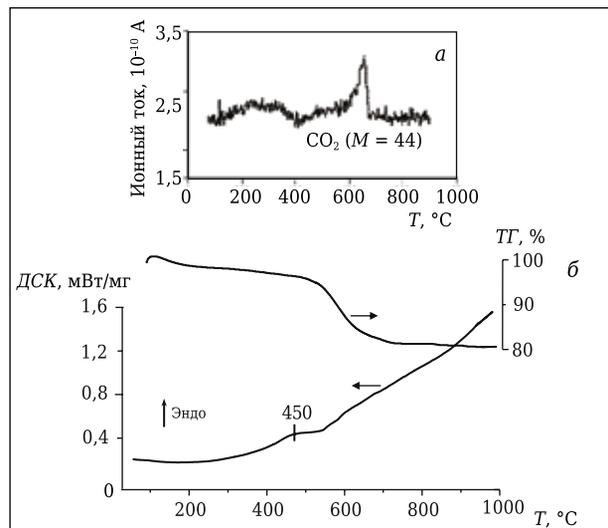


Рис. 3. Результаты масс-спектрометрии (а) и кривые ДСК/ТГ (б) продукта горения, полученного при  $G/N = 0,6$

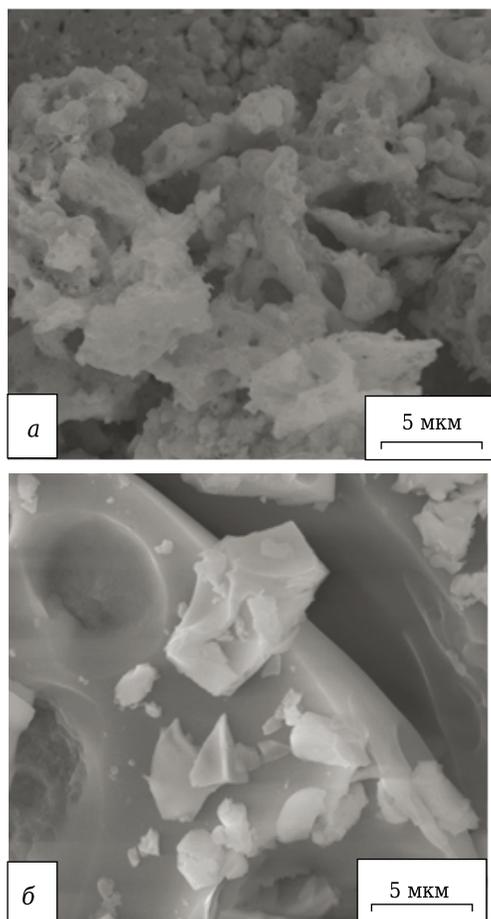
ного роста размеров кристаллитов основной фазы (см. рис. 2).

Рефлексы основной фазы в образцах проиндексированы ( $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ , PDF 47-1744), объем элементарной ячейки  $V$  указан в таблице. При частичном замещении ионов  $\text{Ca}^{2+}$  ( $r_{\text{Ca}^{2+(\text{VIII})}} = 1,12$  Å [16]) на ион большего радиуса  $\text{Bi}^{3+}$  ( $r_{\text{Bi}^{3+(\text{VIII})}} = 1,17$  Å [16]) величина  $V$  повышается незначительно. Вместе с тем параметры элементарной ячейки показывают, что полученные сложные оксиды изоструктурны браунмиллериту.

Данные об элементном анализе состава основной фазы, пикнометрической  $\rho_{\text{расп}}$  и рентгеновской  $\rho_{\text{хрд}}$  плотности, а также рассчитанной с учетом их значений пористости  $P$  образцов приведены в таблице. Состав образца с  $G/N = 0,6$  достаточно хорошо соответствует стехиометрическому и имеет большую величину  $P$ , что может быть связано с более интенсивным образованием газообразных продуктов в процессе горения смеси при более высокой температуре (см. таблицу). Пониженная величина  $P$  образца с  $G/N = 0,3$  может указывать на большую степень контактирования частиц. Это подтверждают также SEM-изображения (рис. 4). Видно, что образец с  $G/N = 0,6$  состоит из пористых агрегатов, а частицы образца с  $G/N = 0,3$  имеют существенно более высокую степень агломерации. Совместные данные РФА, элементного анализа и электронной микроскопии образцов показывают, что синтез при низкой температуре горения глицин-нитратной смеси приводит к простран-

Характеристика материалов

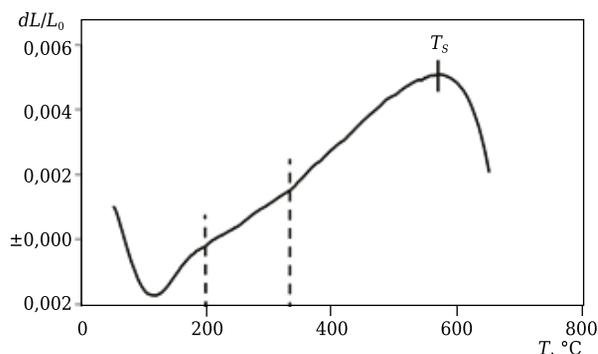
$G/N$	Фаза	$V, \text{Å}^3$	$\rho_{\text{расп}}, \text{г/см}^3$	$\rho_{\text{хрд}}, \text{г/см}^3$	$P, \%$	$T_N, \text{°C}$	$T_S, \text{°C}$	$\alpha, 10^{-6} \text{K}^{-1}$
0,3	$\text{Ca}_{1,6\pm 0,10}\text{Bi}_{0,12\pm 0,05}\text{Fe}_{1,7\pm 0,10}\text{O}_{5+6}$	447,2	3,70	3,74	1	–	–	–
0,6	$\text{Ca}_{1,75\pm 0,10}\text{Bi}_{0,10\pm 0,05}\text{Fe}_{1,9\pm 0,10}\text{O}_{5+6}$	447,6	3,70	3,97	7	450	610	16
–	$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	446,3 [1]	–	4,02	–	452 [5]	–	13 [1]



**Рис. 4.** Микроструктура образцов, полученных при  $G/N = 0,3$  (а) и  $G/N = 0,6$  (б), в исходной смеси и после термообработки при  $650\text{ }^\circ\text{C}$

ственной агрегации компонентов, затрудняющей формирование однофазного материала.

Однофазный материал на основе сложного оксида  $\text{Ca}_{1,75}\text{Bi}_{0,1}\text{Fe}_{1,9}\text{O}_{5+6}$ , полученный при  $G/N = 0,6$ , был исследован методом дилатометрии (рис. 5). Температурная зависимость изменения линейного размера  $dL/L_0$  показывает, что до  $120\text{ }^\circ\text{C}$  происходит усадка образца, связанная



**Рис. 5.** Дилатометрический анализ образца, полученного при  $G/N = 0,6$ . Указан интервал определения величины  $\alpha_t$

с удалением сорбированной воды. Температура начала спекания материала  $T_s$ , определенная по максимуму кривой  $dL/L_0$ , и величина ТКЛР  $\alpha_t$ , определенная в диапазоне  $200\text{--}320\text{ }^\circ\text{C}$ , указаны в таблице. Можно видеть, что частичное замещение кальция на висмут незначительно повышает величину  $\alpha_t$  по сравнению с известной [1] для  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ , что позволяет использовать полученный материал в аналогичных условиях эксплуатации. В целом величины  $T_s$  и  $\alpha_t$  коррелируют с приведенными в работе [8] для сложных перовскитоподобных оксидов системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--CaO--Fe}_2\text{O}_3$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом глицин-нитратного горения получен однофазный поликристаллический материал на основе сложного оксида  $\text{Ca}_{1,75}\text{Bi}_{0,1}\text{Fe}_{1,9}\text{O}_{5+6}$  со структурой браунмиллерита с размером кристаллитов  $(124 \pm 10)$  нм. Установлено, что оптимальная температура его синтеза составляет около  $650\text{ }^\circ\text{C}$  и материал является термически устойчивым до температур не ниже  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . Определено, что характер спекания материала коррелирует с имеющимися данными о сложных перовскитоподобных оксидах системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--CaO--Fe}_2\text{O}_3$ .

## Библиографический список

1. **Shaula, A. L.** Ionic conductivity of brownmillerite-type calcium ferrite under oxidizing conditions / A. L. Shaula, Y. V. Pivak, J. C. Waerenborgh [et al.] // *Solid State Ionics*. — 2006. — Vol. 177. — P. 2923–2930. DOI: 10.1016/j.ssi.2006.08.030.
2. **Vavilapalli, D. S.** Photoactive brownmillerite multiferroic  $\text{KBiFe}_2\text{O}_5$  and its potential application in sunlight-driven photocatalysis / D. S. Vavilapalli, K. Srikanti, R. Mannam [et al.] // *ACS Omega*. — 2018. — Vol. 3. — P. 16643–16650. DOI: 10.1021/acsomega.8b01744.
3. **Amorim, B. F.** Synthesis of stoichiometric  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  nanoparticles by high-energy ball milling and thermal annealing / B. F. Amorim, M. A. Morales, F. Bohn [et al.] // *Physica B*. — 2016. — Vol. 488. — P. 43–48. DOI: 10.1016/j.physb.2016.01.029.

4. **Безносиков, Б. В.** Кристаллы типа браунмиллерита. Кристаллохимия, прогноз новых соединений [препринт]. № 840Ф / Б. В. Безносиков, К. С. Александров. — Красноярск : Рос. акад. наук. Сиб. отд-ние, Ин-т физики им. Л. В. Киренского. ИФ СО РАН, 2007. — 27 с.
5. **Krüger, H.** High-temperature structural phase transition in  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  studied by in-situ X-ray diffraction and transmission electron microscopy / H. Krüger, V. Kahlenberg, V. Petricek [et al.] // *J. Solid State Chem.* — 2009. — Vol. 182. — P. 1515–1523. DOI:10.1016/j.jssc.2009.03.027.
6. **Azzoni, C. B.** New insights into the magnetic properties of  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  ferrite / C. B. Azzoni, M. C. Mozzati, V. Massarotti [et al.] // *Solid State Sci.* — 2007. — Vol. 9. — P. 515–520. DOI:10.1016/j.solidstatesciences.2007.04.013.

7. **Dhankhar, S.** Synthesis and characterization of polycrystalline brownmillerite cobalt doped  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  / *S. Dhankhar, G. Bhalerao, K. Baskar, Sh. Singh* // AIP Conference Proceedings. — 2016. — Vol. 1731. — P. 140032. DOI: 10.1063/1.4948198.

8. **Ломанова, Н. А.** Формирование нанокристаллов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-5}$  в условиях глицин-нитратного горения / *Н. А. Ломанова, М. В. Томкович, А. В. Осипов* [и др.] // Журнал общей химии. — 2019. — Т. 89, № 9. — С. 1448–1456. DOI: 10.1134/S0044460X19090191.

9. **Gusarov, V. V.** The thermal effect of melting in polycrystalline systems / *V. V. Gusarov* // Thermochim. Acta. — 1995. — Vol. 256, № 2. — P. 467–472. DOI: 10.1016/0040-6031(94)01993-Q.

10. **Lomanova, N. A.** Influence of synthesis temperature on  $\text{BiFeO}_3$  nanoparticles formation / *N. A. Lomanova, V. V. Gusarov* // Nanosystems: Phys. Chem. Math. — 2013. — Vol. 4, № 5. — P. 696–705.

11. **Kovalenko, A. N.** Thermodynamics and kinetics of non-autonomous phase formation in nanostructured materials with variable functional properties / *A. N. Kovalenko, E. A. Tugova* // Nanosystems: Phys. Chem. Math. — 2018. — Vol. 9, № 5. — P. 641–662. DOI: 10.17586/2220-8054-2018-9-5-641-662.

12. **Карпов, О. Н.** Формирование нанокристаллов  $\text{Nd}_{(1-x)}\text{Bi}_x\text{FeO}_3$  в условиях глицин-нитратного синтеза

/ *О. Н. Карпов, М. В. Томкович, Е. А. Тугова* // Журнал общей химии. — 2018. — Т. 88, № 10. — С. 1692–1698. DOI: 10.1134/S0044460X18100177.

13. **Patel, R.** Tunable multiferroic properties of cerium doped bismuth ferrite / *R. Patel, P. Sawadh* // Nanosystems: Phys. Chem. Math. — 2019. — Vol. 10, № 3. — P. 255–265. DOI: 10.17586/2220-8054-2019-10-3-255-265.

14. **Ломанова, Н. А.** Получение нанокристаллических керамических материалов на основе перовскитоподобных оксидов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-6}$  / *Н. А. Ломанова, А. В. Осипов, В. Л. Уголков* // Новые огнеупоры. — 2019. — № 10. — С. 33–37.

15. **Almjasheva, O. V.** The minimum size of oxide nanocrystals: phenomenological thermodynamic vs crystal-chemical approaches / *O. V. Almjasheva, N. A. Lomanova, V. I. Popkov* [et al.] // Nanosystems: Phys. Chem. Math. — 2019. — Vol. 10, № 4. — P. 428–437. DOI: 10.17586/2220-8054-2019-10-4-428-437.

16. **Shannon, R. D.** Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomite distances in halides and chalcogenides / *R. D. Shannon* // Acta Cryst. — 1976. — A32. — P. 751–757. ■

Получено 10.01.20  
© Н. А. Ломанова, 2020 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ





International  
Colloquium on  
Refractories

**63-й Международный коллоквиум  
по огнеупорам 2020**  
«Огнеупоры для высокотемпературных технологий»

16–17 сентября 2020 г.

г. Аахен, Германия

**Тематика коллоквиума включает следующие разделы:**

- Сталь	- Керамика
- Чугун	- Химия и нефтехимия
- Цветные металлы	- Производство энергии
- Цемент	- Защита окружающей среды
- Стекло	- и переработка отходов

[www.ic-refractories.eu](http://www.ic-refractories.eu)

Д. т. н. С. Н. Перевислов<sup>1</sup>, к. т. н. М. А. Марков<sup>2</sup>, к. х. н. А. В. Красиков<sup>2</sup>,  
А. Д. Быкова<sup>2</sup> (✉)

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

<sup>2</sup> НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей», Санкт-Петербург, Россия

УДК 666.3:546.281'261].004.12

## ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОГО СОСТАВА SiC НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕАКЦИОННО-СПЕЧЕННОГО КАРБИДА КРЕМНИЯ

Методом реакционного спекания получены плотные керамические материалы на основе карбида кремния с высоким уровнем механических свойств. Показано влияние разного дисперсного состава порошков карбида кремния на микроструктуру, размер зерен после спекания, а также физико-механические свойства.

**Ключевые слова:** карбид кремния, реакционное спекание, физико-химические свойства, реакционно-спекенный карбид кремния.

### ВВЕДЕНИЕ

Карбид кремния является материалом, обладающим чрезвычайно широким комплексом свойств, таких как высокая прочность и теплопроводность, низкий ТКЛР, стабильный уровень механических свойств в широком температурном интервале, стойкость к окислению до критических температур и высокая твердость, что позволяет использовать SiC в качестве износостойких, высокотвердых материалов, работающих в экстремальных условиях значительных температур и агрессивных сред [1, 2].

Материалы на основе SiC получают разными способами: горячим прессованием, жидкофазным и реакционным спеканием. Максимальные свойства достигаются при использовании метода горячего прессования, однако из-за высокой энергоемкости и технологической сложности производства он не нашел широкого применения [3]. Наиболее технологичным является метод реакционного спекания, которым получают материалы с меньшим уровнем механических характеристик, но имеющим ряд преимуществ: возможность использования более дешевых крупных исходных порошков, низкие температуры спекания, получение практически безусадочных изделий. Это позволяет использовать

метод реакционного спекания для изготовления деталей любой сложности и конфигурации в промышленном масштабе [4]. Цель настоящей работы — получение высокоплотных керамических SiC-материалов методом реакционного спекания путем подбора оптимального дисперсного состава порошков SiC.

### ОБЪЕКТ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Реакционно-спекенный (самосвязанный) SiC получают пропиткой жидким кремнием пористых заготовок, включающих частицы первичного карбида кремния SiC<sup>I</sup> и углерод, за счет растворения углерода и его транспорта через расплав кремния, а также кристаллизации на поверхности первичных частиц вторичного карбида кремния SiC<sup>II</sup> [5, 6]. Известно [7], что для максимальной упаковки частиц при формовании изделий необходимо использовать порошки SiC разного гранулометрического состава. Составы исследуемых материалов приведены в табл. 1. Углерод в количестве 15 мас. % (сверх 100 %) вводили во все составы материала на стадии перемешивания исходных компонентов. Размер частиц порошка SiC определяли на лазерном анализаторе дисперсности MasterSizer 2000:  $d_{0,5}$  M40 составлял 27,8 мкм, M28 14,8 мкм, M5 3,7 мкм.

Порошки SiC в необходимом соотношении перемешивали в барабанном смесителе с техническим углеродом, смесь пластифицировали и гранулировали. Из полученной шихты методом полусухого формования прессовали образцы размерами 5×5×45 мм, которые сушили и про-



А. Д. Быкова  
E-mail: bykova.ad@gmail.com

Таблица 1. Составы исследуемых материалов

Номер состава	Содержание карбида кремния, мас. %		
	M40	M28	M5
1	50	30	20
2	60	40	—
3	60	—	40
4	60	30	10
5	70	30	—
6	50	20	30
7	70	—	30
8	80	—	20
9	50	50	—
10	50	10	40

питывали кремнием при 1600 °С в атмосфере вакуума. Спеченные образцы поступали на пескоструйную обработку для удаления излишков кремния с поверхности.

Плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания. Пористость измеряли с помощью оптического микроскопа Meiji Techno IM 7200 и компьютерного анализатора изображения, модуль упругости — с применением возбуждения резонансных колебаний на установке «Звук-130», прочность при трехточечном изгибе — на установке AG-300kNX, Shimadzu, твердость и критический коэффициент интенсивности напряжений (трещиностойкость) — с применением пирамиды Виккерса и измерением размера диагоналей отпечатка и исходящих из его углов трещин на микротвердомере ПМТ-3М. Микроструктуру образцов исследовали на оптическом микроскопе Meiji Techno IM 7200.

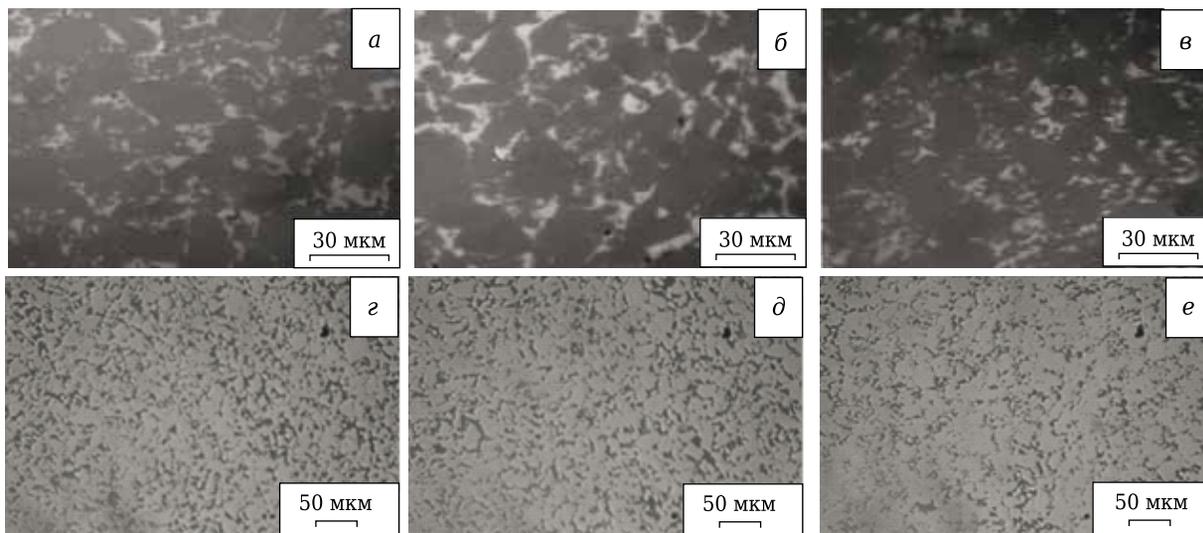
### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Реакционное спекание SiC-материалов включает формование заготовок из смеси частиц SiC и углерода. Пористые заготовки пропитывают жидким Si, в результате чего проходит син-

тез вторичного карбида кремния по реакции  $Si(ж) + C(тв) = SiC^{II}(тв)$ .

В процессе спекания происходит контактное (на границе раздела фаз Si–C) взаимодействие кремния и углерода с образованием вторичного карбида кремния при температуре около 1200 °С. Выше 1420 °С кремний переходит в жидкое состояние, растворяя углерод и насыщая им кремниевый расплав с образованием  $SiC^{II}$ , до предела растворимости кремния в карбиде кремния. Затем из расплава начинают выкристаллизовываться зерна  $SiC^{II}$  в межзеренном пространстве первичных частиц  $SiC^I$  [8–12]. Микроструктура SiC-материала характеризуется присутствием зерен  $SiC^I$  (темная фаза), зерен  $SiC^{II}$  (15–20 об. %), в межзеренном пространстве — первичных частиц и твердого раствора на основе кремния (2–5 об. %) (см. рисунок, а–в). Тем самым заполняется все поровое пространство до получения плотного монолитного материала [13–20]. Остаточный кремний  $Si_{ост}$  ухудшает высокотемпературные свойства материала (температура эксплуатации изделий не выше 1200 °С). При 1300 °С керамика начинает разупрочняться и практически полностью теряет прочность при 1400 °С [21].

Значительный уровень механических свойств может быть достигнут у материалов, характеризующихся высокой плотностью (близкой к теоретической) и низким содержанием дефектов (трещин, пор). Для реакционно-спеченного SiC при условии практически беспористого материала определяющими факторами, влияющими на его плотность, являются исходный размер частиц SiC, правильность выбранного дисперсного состава, оптимальное давление формования заготовок. Это обеспечивает получение материалов с максимальной плотностью, достигающих наивысшего уровня механических характеристик (табл. 2, 3).



Микроструктура реакционно-спеченных SiC-материалов (а–в) и травленых шлифов реакционно-спеченных SiC-материалов (z–e): а, z — состав 1; б, d — состав 2; в, e — состав 10

Таблица 2. Плотность  $\rho$ , модуль упругости  $E_{упр}$  и предел прочности при изгибе  $\sigma_{изг}$  SiC-материалов (составов 1–10, см. табл. 1), полученных при разном давлении формования заготовок

Давление, МПа	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\rho (\pm 0,02), \text{ г/см}^3$										
25	3,02	3,02	3,05	3,03	3,03	3,05	3,07	3,03	3,04	3,08
50	3,04	3,05	3,08	3,04	3,03	3,07	3,08	3,03	3,05	3,09
75	3,05	3,05	3,09	3,05	3,05	3,08	3,09	3,06	3,06	3,11
100	3,07	3,06	3,10	3,06	3,05	3,09	3,10	3,07	3,07	3,12
$E_{упр} (\pm 10), \text{ ГПа}$										
25	362	368	378	365	352	384	387	365	378	389
50	370	378	388	373	361	385	399	372	379	395
75	381	387	391	379	366	388	403	382	381	403
100	387	389	396	386	373	395	405	391	384	409
$\sigma_{изг} (\pm 10), \text{ МПа}$										
25	315	310	281	288	292	295	249	316	309	324
50	382	335	310	309	300	342	284	338	313	344
75	347	353	339	328	324	361	320	342	327	374
100	385	371	395	377	384	381	358	350	346	400

Таблица 3. Механические свойства реакционно-спеченных SiC-материалов

Номер состава	Предел прочности при сжатии $\sigma_{сж} (\pm 15), \text{ МПа}$	Трещиностойкость $K_{Ic} (\pm 0,2), \text{ МПа}$	Твердость по Виккерсу $HV (\pm 0,2), \text{ ГПа}$
1	1650	3,4	20,7
2	1587	3,0	20,8
3	1818	3,5	21,0
4	1602	3,2	21,0
5	1851	3,6	21,0
6	1778	3,4	20,8
7	1703	3,4	20,8
8	1567	3,0	21,0
9	1801	3,4	20,5
10	2030	4,0	20,7

Таблица 4. Физические свойства реакционно-спеченных SiC-материалов

Номер состава	Размер зерен SiC <sup>I</sup> $d_{0,5}, \text{ мкм}$	Длина пор, мкм		Пористость $P_{общ}^*, \text{ об. \%}$
		$l_{min}$	$l_{max}$	
1	21,1	1,1	21,8	19,2
2	25,9	1,5	20,6	20,8
3	20,8	2,1	19,6	18,7
4	24,7	2,0	25,7	20,5
5	27,4	1,6	23,4	21,2
6	20,6	1,5	19,4	18,5
7	23,6	1,2	20,9	20,1
8	26,4	1,4	22,0	21,1
9	24,4	1,4	23,4	20,3
10	19,3	1,1	15,4	17,4

\* Указана после вытравливания кремния и вторичного карбида кремния в концентрированной щелочной среде.

При минимальном давлении формования (25 МПа) спеченные материалы характеризуются повышенной пористостью и, как следствие, высоким содержанием Si<sub>ост</sub>. На  $E_{упр}$  и  $\sigma_{изг}$  сильно влияет количество остаточного кремния, охрупчивающего материал и ослабляющего его механические свойства (см. табл. 2). Наилучшие свойства спеченных материалов достигнуты при оптимальном давлении формования заготовки, поэтому дальнейший комплекс свойств определяли при давлении формования заготовок 100 МПа.

Максимальную плотность имеет материал состава 10 при практически равном содержании порошка SiC марок М40 и М5 и небольшом количестве (10 мас. %) М28. Для образцов состава 10 характерны высокие механические свойства:  $E_{упр} = (409 \pm 10) \text{ ГПа}$ ,  $\sigma_{изг} = (400 \pm 10) \text{ МПа}$ ,  $\sigma_{сж} = (2030 \pm 15) \text{ МПа}$ . Показатели  $\sigma_{изг}$ ,  $\sigma_{сж}$ ,  $K_{Ic}$  и  $HV$  сильно зависят от содержания Si<sub>ост</sub>; при его минимальном количестве (максимальной плотности — материал состава 10) достигается высокий уровень механических характеристик (см. табл. 3). Разрушение материалов имеет интеркристаллитный характер (трещина проходит вдоль зерен, по более слабой межзеренной фазе), что характерно также для разрушения материалов на основе карбида бора, полученных реакционным спеканием [22].

Для анализа размера частиц SiC<sup>I</sup>, размера и объемного количества пор образцы подвергли травлению для удаления SiC<sup>II</sup> и Si<sub>ост</sub> концентрированным раствором гидроксида натрия в течение 10–15 ч. Микрофотографии травленых шлифов показаны на рисунке, *г–е*, физические свойства реакционно-спеченных SiC-материалов приведены в табл. 4.

Сравнивая жидкофазно-спеченные [23, 24], горячепрессованные карбидкремниевые [25], спеченные нитридыкремниевые [26], реакционно-спеченные материалы на основе карбида бора [27] и твердофазно-спеченные материалы в системах MoSi<sub>2</sub>–SiC–ZrB<sub>2</sub> [28] и SiC–B<sub>4</sub>C–Me<sup>d</sup>B<sub>2</sub> [29, 30] с реакционно-спеченными SiC-материалами (табл. 5), можно отметить высокий уровень механических свойств последних в сочетании с более экономичной технологией производства. Это определяет широкий спектр применения реакционно-спеченных SiC-материалов: узлы трения (подшипники скольжения, детали пар трения), лопатки ГТД, работающие в экстремальных условиях высоких температур и агрессивных сред, сопла для пескоструйной обработки, абразивоустойчивые, коррозионно-стойкие, высокотемпературные изделия, а также бронематериалы.

Таблица 5. Физико-механические свойства реакционно-спеченных материалов на основе SiC и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Материал	Метод получения	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$E_{упр}$ , ГПа	$\sigma_{изг}$ , МПа	$K_{1с}$ , МПа·м <sup>1/2</sup>	HV, ГПа
SiC	Реакционное спекание	3,05–3,10	380–410	380–400	3,5–4,0	20–21
SiC	Жидкофазное спекание	3,20–3,25	420–450	500–550	4,5–5,0	21–22
SiC	Горячее прессование	3,25	450–480	600–650	5,0–5,5	24–26
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Жидкофазное спекание	3,15–3,18	430–450	600–650	5,0–5,2	16–17
B <sub>4</sub> C	Реакционное спекание	2,60–2,65	380–420	350–380	3,2–3,5	28–30
MoSi <sub>2</sub> -SiC-TiB <sub>2</sub>	Твердофазное спекание	4,60–4,80	550–580	350–380	4,5–5,0	26–27
SiC-B <sub>4</sub> C-ZrB <sub>2</sub>	Твердофазное спекание	5,20–5,40	560–600	350–380	4,5–5,0	25–26

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Путем подбора оптимального дисперсного состава шихты получены высокоплотные керамические SiC-материалы ( $\rho = 3,12$  г/см<sup>3</sup>) методом реакционного спекания. Максимальными механическими свойствами ( $E_{упр} = (409 \pm 10)$  ГПа,  $\sigma_{изг} = (400 \pm 10)$  МПа,  $\sigma_{сж} = (2030 \pm 15)$  МПа) обладает материал, содержащий 50 мас. % порошка SiC марки M40, 10 мас. % марки M28 и 40 мас. % мар-

ки M5. Высокие коррозионные и износостойкие свойства реакционно-спеченных SiC-материалов позволяют использовать их в качестве узлов трения (подшипников скольжения, деталей пар трения), работающих в экстремальных условиях высоких температур и агрессивных сред. Благодаря повышенной твердости и низкой плотности этот материал нашел широкое применение при производстве бронематериалов.

**Библиографический список**

1. **Гнесин, Г. Г.** Бескислородные керамические материалы / Г. Г. Гнесин. — Киев : Техника, 1987. — 152 с.
2. **Гнесин, Г. Г.** Карбидокремниевые материалы / Г. Г. Гнесин. — М. : Металлургия, 1977. — 216 с.
3. **Гаршин, А. П.** Керамика для машиностроения / А. П. Гаршин, В. М. Гропянов, Г. П. Зайцев, С. С. Семенов. — М. : Научтехлитиздат, 2003. — 384 с.
4. **Гаршин, А. П.** Реакционноспеченные карбидокремниевые материалы конструкционного назначения. Физико-механические и триботехнические свойства / А. П. Гаршин, С. Г. Чулкин. — СПб. : Изд. Политех. ун-та, 2006. — 84 с.
5. **Параносенков, В. П.** Конструкционные материалы на основе самосвязанного карбида кремния / В. П. Параносенков, А. А. Чикина, М. А. Андреев // Огнеупоры и техническая керамика. — 2006. — № 7. — С. 37–40.
6. **Параносенков, В. П.** Самосвязанный карбид кремния ОТМ-923 / В. П. Параносенков, А. А. Чикина, И. Л. Шкарупа // Огнеупоры и техническая керамика. — 2004. — № 2. — С. 23–25.
7. **Гаршин, А. П.** Структура и свойства конструкционных износостойких материалов на основе карбида кремния, полученных методом реакционного спекания : дис. ... докт. техн. наук / Гаршин Анатолий Петрович. — СПб., 2000. — 267 с.
8. **Chakrabarti, O. P.** Influence of free silicon content on the microhardness of RBSiC / O. P. Chakrabarti, P. K. Das, J. Mukerji // Ceram. Forum Int. — 1997. — Vol. 74, № 2. — P. 98–101.
9. **Федорук, Р. М.** Исследования влияния добавок графита и удельной поверхности кремния на теплопроводность и другие свойства реакционносвязанных карбидокремниевых изделий / Р. М. Федорук, В. В. Примаченко, Л. К. Савина [и др.] // Сборник научных трудов / УкрНИИО. — 2004. — Т. 104. — С. 31–38.
10. **Kim, H. W.** Effect of oxidation on the room-temperature flexural strength of reaction-bonded silicon carbides / H. W. Kim, H. E. Kim, H. Song, J. Ha // J. Am. Ceram. Soc. — 1999. — Vol. 82, № 6. — P. 1601–1604.
11. **Huang, Q.-W.** High-temperature strength and toughness behaviors for reaction-bonded SiC ceramics

- below 1400 °C / Q.-W. Huang, L.-H. Zhu // Mater. Lett. — 2005. — Vol. 59, № 14/15. — P. 1732–1735.
12. **Lu, Zh.** Microstructure, porosity and resistivity in reaction-bonded silicon carbide / Zh. Lu, L. Ziong, J. Gao, Zh. Jin // Xi'an jiaotong daxue xuebao. — 1999. — Vol. 33, № 4. — P. 48–51.
13. **Sangsuwan, P.** Reaction-bonded silicon carbide by reactive infiltration / P. Sangsuwan, J. A. Orejas, J. E. Gatica [et al.] // Ind. Eng. Chem. Res. — 2001. — Vol. 40, № 23. — P. 5191–5198.
14. **Wang, Y.-X.** The fabrication of reaction-formed silicon carbide with controlled microstructure by infiltrating a pure carbon preform with molten Si / Y.-X. Wang, Sh.-H. Tan, D.-L. Jiang // Ceram. Int. — 2004. — Vol. 30, № 3. — P. 435–439.
15. **Scafe, E.** Mechanical behavior of silicon-silicon carbide composites / E. Scafe, G. Giunta, L. Fabbri [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 1996. — Vol. 16, № 7. — P. 703–713.
16. **Дьячкова, Л. Н.** К вопросу о получении карбидокремниевых материалов методом реакционного спекания / Л. Н. Дьячкова, Е. В. Звонарев, В. М. Шелехина, М. А. Исупов // Инженерно-физический журнал. — 1997. — Т. 70, № 2. — С. 260–263.
17. **Параносенков, В. П.** Конструкционные материалы на основе самосвязанного карбида кремния / В. П. Параносенков, А. А. Чикина, М. А. Андреев // Огнеупоры и техническая керамика. — 2006. — № 7. — С. 37–40.
18. **Параносенков, В. П.** Самосвязанный карбид кремния ОТМ-923 / В. П. Параносенков, А. А. Чикина, И. Л. Шкарупа // Огнеупоры и техническая керамика. — 2004. — № 2. — С. 23–25.
19. **Гаршин, А. П.** Реакционно-спеченные карбидокремниевые материалы конструкционного назначения. Физико-механические и триботехнические свойства / А. П. Гаршин, С. Г. Чулкин. — СПб. : Изд. Политех. ун-та, 2006. — 84 с.
20. **Гаршин, А. П.** Влияние некоторых технологических параметров на формирование структуры материалов на основе реакционно-спеченного карбида кремния / А. П. Гаршин, Ю. Н. Вильк // Огнеупоры и техническая керамика. — 1996. — № 8. — С. 2–8.

21. **Вильк, Ю. Н.** Некоторые свойства материалов на основе самосвязанного карбида кремния и возможности их применения / Ю. Н. Вильк, А. П. Гаршин // Огнеупоры и техническая керамика. — 1996. — № 7. — С. 11–14.

22. **Perevislov, S. N.** Evaluation of the crack resistance of reactive sintered composite boron carbide-based materials / S. N. Perevislov // Refract. Ind. Ceram. — 2019. — Vol. 60, № 3. — P. 168–173.

**Перевислов, С. Н.** Оценка трещиностойкости реакционно-спеченных композиционных материалов на основе карбида бора / С. Н. Перевислов // Новые огнеупоры. — 2019. — № 3. — С. 49–54.

23. **Perevislov, S. N.** Production of ceramic materials based on SiC with low-melting oxide additives / S. N. Perevislov, A. S. Lysenkov, D. D. Titov [et al.] // Glass and Ceramics. — 2019. — Vol. 75, № 9/10. — P. 400–407.

24. **Frolova, M. G.** Molding features of silicon carbide products by the method of hot slip casting / M. G. Frolova, A. V. Leonov, Y. F. Kargin [et al.] // Inorganic Materials: Applied Research. — 2018. — Vol. 9, № 4. — P. 675–678.

25. **Perevislov, S. N.** Hot-pressed ceramic SiC–YAG materials / S. N. Perevislov, A. S. Lysenkov, D. D. Titov, M. V. Tomkovich // Inorganic Materials. — 2017. — Vol. 53, № 2. — P. 220–225.

26. **Lysenkov, A. S.** Composite material Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/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. 012036.

27. **Perevislov, S. N.** Materials based on boron carbide obtained by reaction sintering / S. N. Perevislov, A. S.

Lysenkov, D. D. Titov [et al.] // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. — IOP Publishing. — 2019. — Vol. 525, № 1. — P. 012074.

28. **Markov, M. A.** Preparation of MoSi<sub>2</sub>–SiC–ZrB<sub>2</sub> structural ceramics by free sintering / M. A. Markov, S. S. Ordan'yan, S. V. Vikhman [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2019. — Vol. 60, № 4. — P. 385–388.

**Марков, М. А.** Получение конструкционной керамики в системе MoSi<sub>2</sub>–SiC–ZrB<sub>2</sub> свободным спеканием / М. А. Марков, С. С. Орданьян, С. В. Вихман [и др.] // Новые огнеупоры. — 2019. — № 8. — С. 34–37.

29. **Ordan'yan, S. S.** Physicochemical basis of creating new ceramics with participation of boron-containing refractory compounds and its practical implementation / S. S. Ordan'yan, V. I. Rummyantsev, D. D. Nesmelov, D. V. Korablev // Refract. Ind. Ceram. — 2012. — Vol. 53, № 2. — P. 108–111.

**Орданьян, С. С.** Физико-химический базис создания новой керамики с участием борсодержащих тугоплавких соединений и практика его реализации / С. С. Орданьян, В. И. Румянцев, Д. Д. Несмелов, А. Д. Корблёв // Новые огнеупоры. — 2012. — № 3. — С. 153–156.

30. **Ordan'yan, S. S.** Revisiting the structure of SiC–B<sub>4</sub>C–Me<sup>n</sup>B<sub>2</sub> systems and prospects for the development of composite ceramic materials based on them / S. S. Ordan'yan, D. D. Nesmelov, D. P. Danilovich, Y. P. Udalov // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. — 2017. — Vol. 58, № 5. — P. 545–551. ■

Получено 17.01.20

© С. Н. Перевислов, М. А. Марков, А. В. Красиков, А. Д. Быкова, 2020 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Ceramics 2020

6<sup>th</sup> International Conference and Expo on

## CERAMICS AND COMPOSITE MATERIALS

Международная конференция и выставка по  
КЕРАМИКЕ И КОМПОЗИТНЫМ  
МАТЕРИАЛАМ

8–9 июня 2020 г. г. Франкфурт, Германия

Тематика:

- Биокерамика и ее клиническое применение
- Инновационная обработка керамики
- Передовая керамика: синтез, свойства и применение
- Характеристика и моделирование материалов
- Передовые материалы для преобразования солнечной энергии
- Сверхвысокотемпературный керамический матричный композит
- Современные композитные материалы
- Структурные керамические композиты
- Сверхвысокотемпературные композиты
- Инновационные волокна

[www.ceramics.insightconferences.com](http://www.ceramics.insightconferences.com)



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

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

УДК 666.3:546.623-31-419.8].017:620.186

## СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА ЭЛЕКТРОПЛАВЛЕННЫЙ КОРУНД – ДИОКСИД ЦИРКОНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ ДОБАВКОЙ В СИСТЕМЕ $Al_2O_3-MnO-TiO_2$

Приведены результаты исследований структурно-механических свойств алюмоциркониевой композитной керамики с различным соотношением  $Al_2O_3$  (белый электроплавленный корунд F-1000) и 3Y-TZP (тетрагональный поликристаллический  $ZrO_2$ , стабилизированный 3,0 мол. %  $Y_2O_3$ ). Керамика получена по технологии полусухого формования с последующим свободным спеканием. По данным микроструктурных исследований, введение в состав керамики эвтектической добавки приводит к формированию специфической структуры материала по типу «композит в композите». Показано, что повышение содержания эвтектической добавки в алюмооксидной матрице увеличивает относительную плотность композита от 93,5 до 98,8 %. Изменения состава и микроструктуры керамики влияют на ее механические свойства.

**Ключевые слова:** корундовая керамика, композит, электроплавленный корунд (ЭПК), эвтектическая добавка, частично стабилизированный диоксид циркония.

**П**лотная корундовая керамика по сравнению со всеми другими оксидными материалами наиболее широко используется во многих областях техники [1]. Применение корундовой керамики обусловлено высокими физико-механическими, термическими и электрофизическими свойствами. Наилучшими свойствами обладает корундовая керамика с беспористой мелкокристаллической микроструктурой с размерами кристаллов 3–5 мкм.

Все корундовые материалы, как правило, содержат добавки, которые позволяют регулировать температуру спекания и формировать структуру керамики, что определяет ее свойства. Наиболее широко используется добавка MgO в количестве до 0,3 мас. %, которая образует с  $Al_2O_3$  твердый раствор. Это обеспечивает равномерный рост кристаллов во всех направлениях, что и приводит к формированию структуры с изометрическими кристаллами. Однако введение MgO не снижает температуру спекания керамики; она составляет примерно 1750 °C [2].

В последние годы для снижения температуры спекания начали применять субмикронные порошки добавок эвтектических составов оксидных систем. Добавки имеют разные составы и температуры образования эвтектического расплава и, вводимые в сравнительно небольших количествах (2–5 мас. %), за счет образования расплава обеспечивают спекание керамики по жидкофазному механизму. При этом, как правило, температура спекания не превышает 1600 °C, расплав распределяется на поверхности частиц  $Al_2O_3$  в виде тонких пленок, стягивая частицы в плотную упаковку. При охлаждении расплав кристаллизуется в виде дисперсных фаз. В результате получается плотная керамика с равнокристаллитной структурой и высокими физико-механическими показателями. Все рассматриваемые виды плотной корундовой керамики изготавливаются с использованием различных видов глинозема, измельченных вместе с добавками до высокой дисперсности [3].

В настоящей работе исследована возможность получения корундовой композитной керамики при использовании в качестве исходного материала электроплавленного корунда, который никогда для этих целей не использовался. Его применение в качестве исходного компонента матрицы вместо глинозема позволит получить плотный материал, который должен обладать повышенной твердостью (до 22 ГПа), износостойкостью с сохранением размера зерен на уровне



Е. С. Лукин  
E-mail: lukin.1938@mail.ru

исходных. Получение высоких значений прочности, трещиностойкости и износостойкости материала можно рассматривать как перспективу для изготовления из него функциональной керамики, в том числе бронематериалов.

### ЦЕЛЬ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В настоящей работе исследовали условия спекания композитного материала электроплавленный корунд — частично стабилизированный диоксид циркония, модифицированного эвтектической добавкой в системе  $Al_2O_3$ – $MnO$ – $TiO_2$ , а также некоторые свойства полученных образцов этого материала (плотность, пористость, прочность при изгибе, микротвердость). Объекты исследования: порошок белого электрокорунда (ЭПК) марки F-1000 со средним размером частиц 10 мкм; нанопорошок  $ZrO_2$  состава 94,64 мас. %  $ZrO_2$  (стабилизированный 3,0 мол. %  $Y_2O_3$ ), полученный методом обратного гетерофазного осаждения в среде гидроксида аммония с последующей термообработкой; эвтектическая добавка состава 30 мас. %  $Al_2O_3$  – 17 мас. %  $MnO$  – 53 мас. %  $TiO_2$ , полученная методом термолиза гомогенной шихты из  $Al(OH)_3$  квалификации х. ч.,  $Mn(CO_3)$  квалификации х. ч. и  $TiO_2$  в форме анатаза квалификации х. ч. (с учетом потерь при прокаливании). Температура образования расплава 1390 °С.

### МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

В экспериментах использовали составы ЭПК+10, 20, 30 мас. %  $ZrO_2$  (3,0 мол. %  $Y_2O_3$ ) + 2 и 5 мас. % эвтектической добавки в системе  $Al_2O_3$ – $MnO$ – $TiO_2$ . Смеси получали перемешиванием исходных порошков в валковой мельнице в корундовых стаканах при соотношении шары : порошок = 3 : 1 в течение 2 ч в среде этанола (диаметр шаров 8 мм, материал шаров — диоксид циркония). Образцы в форме дисков диаметром 20 и толщиной 4 мм и балочек размерами 50×6×5 мм изготавливали холодным одноосным прессованием под давлением 100 МПа. Режим спекания: температура от 1450 до 1550 °С, выдержка при спекании 2 ч.

Плотность и пористость спеченных образцов определяли методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде с точностью  $\pm 0,01$  г/см<sup>3</sup>. Механические исследования выполняли на шлифованных образцах-балочках. Поверхность образцов шлифовали с помощью алмазных порошков. Испытания выполняли на специализированной испытательной машине. Микроструктуру образцов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) VEGA 3 (Tescan, Словения), микротвердость измеряли на микротвердомере ПМТ-3 с алмазной пирамидой при нагрузке 0,981 Н (ГОСТ 9450).

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

На рис. 1 показана структура исходных порошков. Видно, что ЭПК (см. рис. 1, а) представляет собой полидисперсную смесь из частиц (монокристаллов) размерами 3–15 мкм. Порошок  $ZrO_2$  имеет сферическую форму и размеры 60–100 нм (см. рис. 1, б). Порошок эвтектической добавки (см. рис. 1, в) представляет собой полидисперсную смесь из субмикронных частиц размерами 0,5–1,5 мкм. Порошки смешивали в различном соотношении, исследуемые составы приведены в табл. 1.

Результаты спекания алюмоциркониевых композитов, модифицированных эвтектической добавкой, приведены в табл. 2. Как видно, наиболее высокие значения прочности достигаются при спекании композита, содержащего 20 %  $ZrO_2$  и 5 % эвтектической добавки, при 1550 °С; при более низких температурах спекания прочностные характеристики материала несколько ниже.

Введение наночастиц  $ZrO_2$  в матрицу ЭПК повышает плотность и микротвердость ком-

Таблица 1. Состав композитной шихты, %

Обозначение состава	ЭПК	$ZrO_2$	Эвтектика
Z <sub>0</sub>	98	–	2
Z <sub>1</sub>	88	10	2
Z <sub>2</sub>	78	20	2
Z <sub>3</sub>	58	30	2
Z <sub>4</sub>	75	20	5
Z <sub>5</sub>	65	30	5

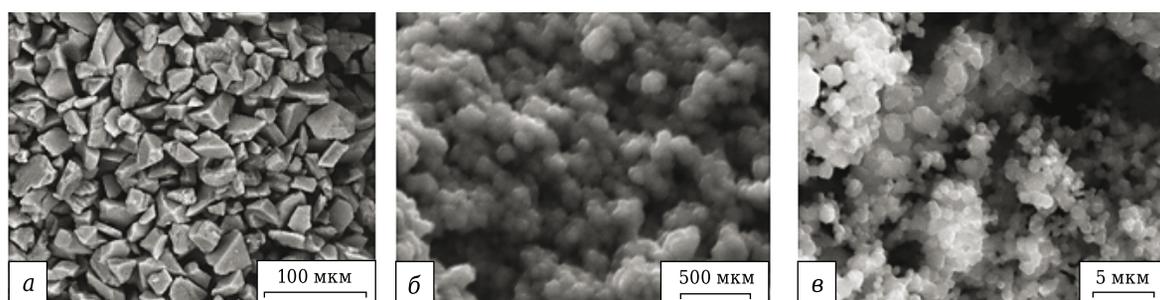


Рис. 1. СЭМ-фотографии исходных порошков: а — ЭПК марки F-1000; б —  $ZrO_2$ ; в — эвтектическая добавка в системе  $Al_2O_3$ – $MnO$ – $TiO_2$

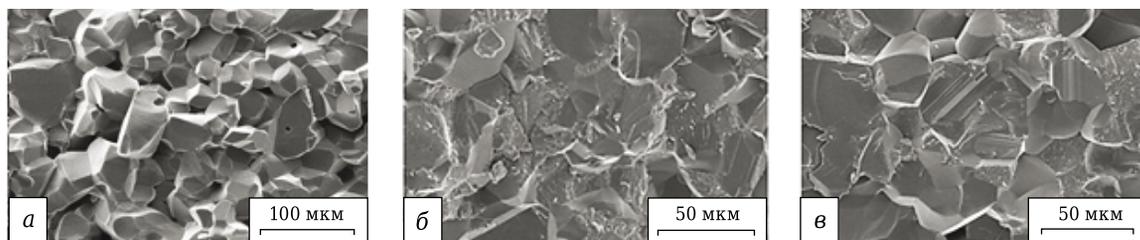
позита. Такое активирующее влияние объясняется увеличением площади межчастичных контактов, которое обусловлено введением нанодисперсного  $ZrO_2$  при равной концентрации эвтектической добавки, что в конечном итоге приводит к увеличению плотности спеченного композита. При введении в матрицу ЭПК 20 мас. % наночастиц  $ZrO_2$  материал спекается до образования плотного поликристаллического тела (рис. 2, б). Его твердость почти в 2 раза выше, чем у образцов, спеченных из ЭПК с 5 % эвтектической добавки без  $ZrO_2$ . Однако дальнейшее увеличение его количества приводит к росту

напряжений в компактированных образцах и образованию в них трещин (рис. 2, в). В результате значительно возрастает неоднородность свойств полученных образцов при общем ухудшении механических характеристик. Использование разных режимов спекания показало (см. табл. 2), что для достижения наилучших механических характеристик материала требуется температура спекания 1550 °С.

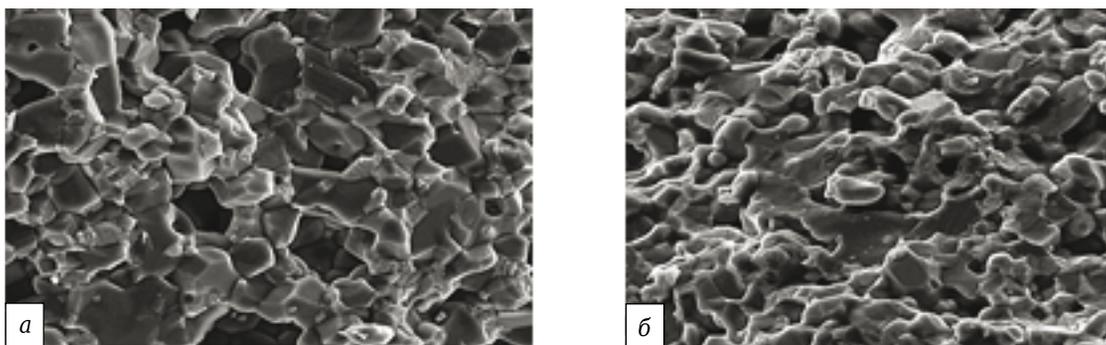
Структура компактов из ЭПК, модифицированных 2 и 5 % эвтектической добавки  $Al_2O_3$ - $MnO$ - $TiO_2$ , практически не различается (рис. 3). Отдельные зерна электрокорунда связаны между

**Таблица 2. Режим спекания и свойства спеченных образцов композитных материалов**

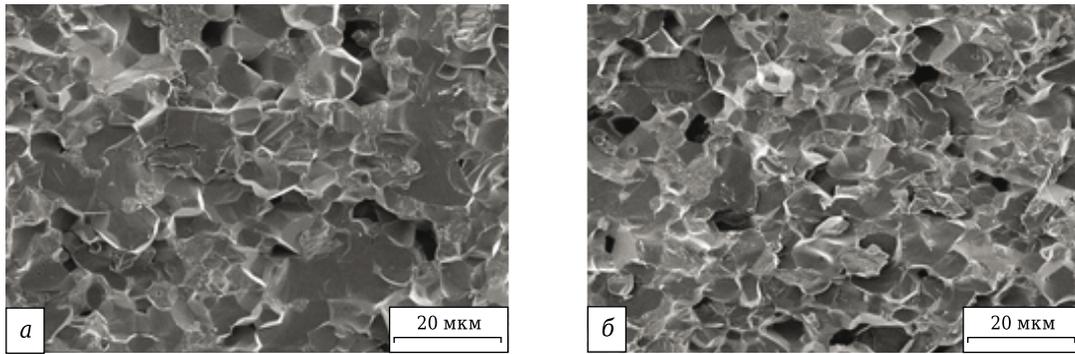
Состав (см. табл. 1)	Плотность прессовки, г/см <sup>3</sup>	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Пористость, %	Предел прочности при изгибе, МПа	Микротвердость, ГПа
<i>Температура спекания 1450 °С</i>					
Z <sub>1</sub>	2,26	3,12	14,7	105±10	–
Z <sub>2</sub>	2,35	3,18	12,4	106±10	–
Z <sub>3</sub>	2,40	3,45	11,9	118±10	–
Z <sub>4</sub>	2,50	3,74	9,2	183±10	12,8
Z <sub>5</sub>	2,50	3,95	10,1	168±10	11,7
<i>Температура спекания 1500 °С</i>					
Z <sub>1</sub>	2,30	3,49	9,6	170±10	12,9
Z <sub>2</sub>	2,40	3,58	8,1	187±10	14,5
Z <sub>3</sub>	2,42	3,85	3,9	196±10	18,6
Z <sub>4</sub>	2,42	4,08	0,9	335±10	20,4
Z <sub>5</sub>	2,46	4,07	1,6	259±10	19,8
<i>Температура спекания 1550 °С</i>					
Z <sub>0</sub>	2,20	3,58	11,5	107±10	11,2
Z <sub>1</sub>	2,22	3,68	6,5	187±10	17,5
Z <sub>2</sub>	2,42	3,86	5,8	196±10	16,9
Z <sub>3</sub>	2,44	4,05	1,2	224±10	21,1
Z <sub>4</sub>	2,49	4,22	0,2	420±10	21,6
Z <sub>5</sub>	2,47	4,20	0,8	373±10	21,3



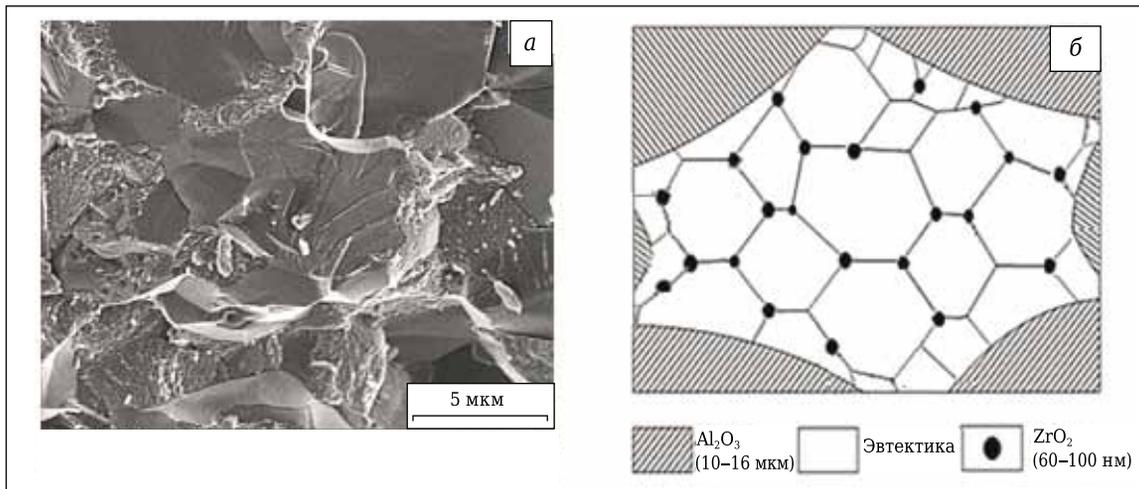
**Рис. 2.** СЭМ-фотографии образцов, спеченных при 1550 °С (скол): а — ЭПК + 10 %  $ZrO_2$  + 5 % эвтектической добавки; б — ЭПК + 20 %  $ZrO_2$  + 5 % эвтектической добавки; в — ЭПК + 30 %  $ZrO_2$  + 5 % эвтектической добавки



**Рис. 3.** СЭМ-фотографии образцов, спеченных при 1550 °С (скол): а — ЭПК + 2 % эвтектической добавки; б — ЭПК + 5 % эвтектической добавки



**Рис. 4.** СЭМ-фотографии образцов, спеченных при 1550 °С (скол): а — ЭПК + 20 % ZrO<sub>2</sub> + 2 % эвтектической добавки; б — ЭПК + 20 % ZrO<sub>2</sub> + 5 % эвтектической добавки



**Рис. 5.** СЭМ-фотография спеченного образца состава ЭПК + 20 % ZrO<sub>2</sub> + 5 % эвтектической добавки (а) и схематическое изображение структуры материала типа «композит в композите» (б)

собой титансодержащими фазами в виде тонких (не более 1,5 мкм) прослоек. Пористость (черный фон) этих образцов значительно выше, чем у образцов из алюмоциркониевой матрицы. Структура образцов, спеченных из ЭПК с ZrO<sub>2</sub>, модифицированных 2 и 5 мас. % эвтектической добавки, также не различаются (рис. 4). Образцы имеют однородную равнокристаллическую структуру.

Анализ микроструктуры образцов показывает, что нанозерна ZrO<sub>2</sub>, плакированные соединениями титана, в процессе сжатия при 1550 °С более подвижны относительно друг друга, чем зерна ЭПК. Это позволяет достичь более плотной укладки их в материале. Более высокая активность ZrO<sub>2</sub>, чем корунда, позволяет связать зерна электрокорунда за счет образования между ними промежуточных слоев по типу «композит в композите» (рис. 5).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы процесс спекания порошка белого электрокорунда F-1000 и нанопорошка ZrO<sub>2</sub> с эвтектической добавкой в системе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–

MnO–TiO<sub>2</sub>, а также свойства компактов (спеков). Получены как поликристаллические, так и композиционные материалы на основе электрокорунда. Изучено влияние концентрации нанодиоксида циркония, а также плакирования порошка электрокорунда эвтектическим расплавом на некоторые свойства получаемых спеков.

Установлено, что спекание электрокорунда в присутствии наночастиц ZrO<sub>2</sub>, стабилизированного 3,0 мол. % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, происходит при прочих равных условиях более успешно и получаемые при этом образцы отличаются более высокой плотностью, твердостью и более низкой пористостью, чем образцы из электроплавленного корунда с эвтектической добавкой. Однако использование однофазных материалов для изготовления поликристаллических образцов не позволяет добиться хороших технических характеристик. Поэтому наиболее перспективным направлением дальнейшего конструирования материалов на основе электроплавленного корунда является создание различных композиций. Таким образом, введение в состав мате-

риала нанодиоксида циркония (3,0 мол. %  $Y_2O_3$ ) в присутствии спекающей добавки на основе эвтектики приводит к формированию специфической структуры материала по типу «композит в композите».

По результатам проведенных исследований предполагается разработка рекомендаций по практическому применению полученных таким способом материалов.

\*\*\*

Исследования выполнены при финансовой поддержке Минобрнауки России, в рамках соглашения № 14.574.0158 «Разработка технологии получения новых функциональных керамоматричных композиционных материалов, с улучшенными электрофизическими и термомеханическими свойствами для оборонной, электронной и авиакосмической промышленности» (ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы») с исполь-

зованием оборудования Центра коллективного пользования «РХТУ им. Д. И. Менделеева».

#### Библиографический список

1. **Lukin, E. S.** Aluminum oxide and ceramics based on it: 21st century materials / E. S. Lukin, E. V. Anufrieva, N. A. Makarov [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2008. — Vol. 49, № 2. — P. 142–145.

**Лукин, Е. С.** Оксид алюминия и керамика на его основе — материалы XXI века / Е. С. Лукин, Е. В. Ануфриева, Н. А. Макаров [и др.] // Новые огнеупоры. — 2008. — № 3. — С. 155–160.

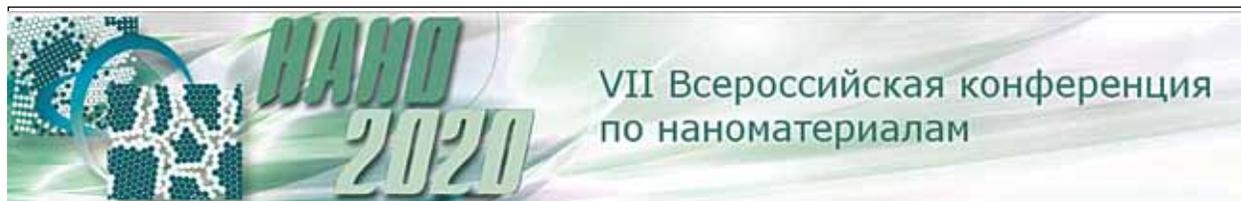
2. **Лукин, Е. С.** Прочная керамика на основе оксида алюминия и диоксида циркония / Е. С. Лукин, Н. А. Попова, Н. И. Здвижкова [и др.] // Стекло и керамика. — 1993. — № 10. — С. 25–29.

3. **Лукин, Е. С.** Новые виды корундовой керамики с добавками эвтектических составов / Е. С. Лукин, Н. А. Макаров, Н. А. Попова [и др.] // Конструкции из композиционных материалов. — 2001. — № 3. — С. 28–37. ■

Получено 17.03.20

© Аунг Чжо Мое, Е. С. Лукин, Н. А. Попова, 2020 г.

#### НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



18–22 мая 2020 г.

ИМЕТ РАН, Москва

**Цель конференции:** обсуждение вопросов материаловедения наноструктурных материалов, включающих в том числе, объемные наноматериалы, пленки и покрытия, нанотрубки, нановолокна и нанопроволоки, нанопорошки и нанокластеры.

#### ТЕМАТИКА

**Секция 1** — Фундаментальные основы синтеза нанопорошков

**Секция 2** — Наноструктурные пленки и покрытия в конструкционных и функциональных материалах

**Секция 3** — Объемные наноматериалы

**Секция 4** — Инновационные применения нанотехнологий (энергетика, машиностроение, медицина и др.) и развитие методов аттестации наноматериалов

Тел.: (499) 135 7743, (499) 135 4425

Факс: (499) 135 8680

E-mail: nano@imetran.ru

Сайт: www.nano.imetran.ru

<http://nano2020.imet-db.ru/>

К. т. н. **Н. С. Чернышов**<sup>1</sup>, д. т. н. **Ю. А. Кузнецов**<sup>1</sup>, к. т. н. **М. А. Марков**<sup>2</sup>,  
к. т. н. **А. В. Красиков**<sup>2</sup>, **А. Д. Быкова**<sup>2</sup> (✉)

<sup>1</sup> ФГБОУ ВО «Орловский государственный аграрный университет имени Н. В. Парахина», г. Орёл, Россия

<sup>2</sup> НИЦ «Курчатовский институт» — ЦНИИ КМ «Прометей», Санкт-Петербург, Россия

УДК 621.794.61.017:620.193.4

## ИСПЫТАНИЯ НА КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ ОКСИДНО-КЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ, СФОРМИРОВАННЫХ МИКРОДУГОВЫМ ОКСИДИРОВАНИЕМ

Представлены результаты экспериментальных исследований коррозионной стойкости алюминия и его сплавов, модифицированных керамическими покрытиями на основе метода микродугового оксидирования, в некоторых агрессивных средах. Рассмотрен механизм разрушения покрытия. Даны рекомендации по увеличению коррозионной стойкости.

**Ключевые слова:** коррозионная стойкость, алюмооксидно-керамические покрытия, микродуговое оксидирование (МДО), алюминиевые сплавы, магнетронное распыление.

### ВВЕДЕНИЕ

**А**люминиевые сплавы обладают такими важными эксплуатационными свойствами, как высокая прочность в сочетании с малой плотностью, удовлетворительная коррозионная стойкость, высокая теплопроводность. Поэтому эти сплавы нашли широкое применение в машиностроении, в том числе для изготовления деталей современных легких двигателей, контактирующих с охлаждающими химически активными жидкостями. Применительно к деталям системы охлаждения двигателей из алюминиевых сплавов существует несколько стандартных способов борьбы с коррозией:

– снижение агрессивности среды путем введения в нее ингибиторов — замедлителей коррозионных процессов;

– защита поверхности материалом, не поддающимся коррозии.

Известно, что микродуговое оксидирование (МДО) алюминиевых сплавов приводит к формированию оксидно-керамических покрытий с высокими функциональными характеристиками. В частности, такие покрытия являются химически инертными и не проводят электрический ток [1–10]. Наиболее широкое применение в

промышленном МДО алюминиевых сплавов получил комбинированный силикатно-щелочной электролит типа  $\text{KOH} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SiO}_3$ . Однако вследствие физических особенностей МДО-процесса в покрытиях неизбежно формируется высокая открытая пористость [11, 12]. Поры могут быть сквозными, т. е. доходящими до основного металла подложки, или замкнутыми. Алюминиевые детали с модифицированной МДО поверхностью могут подвергаться коррозионному разрушению из-за проникновения агрессивной среды в сквозные поры оксидно-керамического покрытия [1, 5, 13, 14].

Цель настоящей работы — определение коррозионного воздействия некоторых агрессивных сред на алюминиевый сплав с пористым защитным керамическим покрытием, сформированным МДО в силикатно-щелочном электролите.

### ОБЪЕКТ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

МДО алюминиевых сплавов проводили на установке микродугового оксидирования ИПТ-1000. Установка состоит из источника питания и блока управления, электролитической ванны с системой крепления деталей и защитного ограждения. Электрическая часть установки включает силовой блок, блок управления и измерения параметров процесса. Для проведения МДО был выбран стандартный силикатно-щелочной электролит следующего состава: содержание гидроксида калия  $C_{\text{KOH}} = 2$  г/л, силиката натрия



А. Д. Быкова  
E-mail: bykova.ad@gmail.com

$C_{Na_2SiO_3} = 9$  г/л, остальное — вода. Процесс проводили в условиях постоянного анодного тока плотностью  $20$  А/дм<sup>2</sup>, продолжительность процесса  $2$  ч, толщина защитных покрытий  $90$ – $100$  мкм.

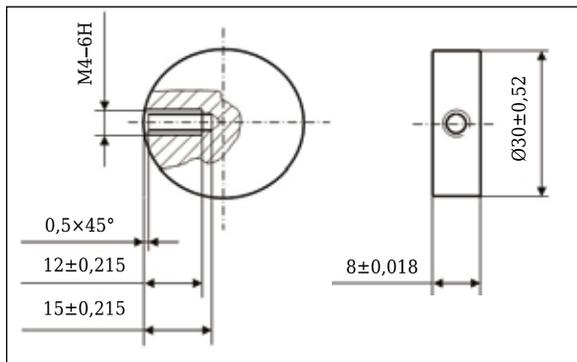
Для коррозионных испытаний в среде «соляного» тумана выбран алюминиевый сплав АК9ч, который в настоящее время наиболее широко применяют для изготовления деталей системы охлаждения автомобильных двигателей. Испытания проводили в лабораторном автоклаве А-10 MINI согласно ГОСТ 9.308. Для проведения экспериментов использовали водные коррозионные растворы с разным содержанием NaCl (см. таблицу), а также с введением  $0,5$  мас. % концентрированной уксусной кислоты  $CH_3COOH$ . Образцы для коррозионных испытаний изготавливали по схеме, показанной на рис. 1.

Перед экспериментом резьбовые отверстия в образцах зачищали и изолировали эпоксидным клеем ЭДП. Образцы обезжиривали ацетоном, изолировали лентой ФУМ при помощи синтетических нитей, размещали в приспособлении таким образом, чтобы они равномерно омывались средой и не контактировали между собой и с автоклавом, а затем помещали в автоклав. Для определения влияния коррозионных растворов на образцы их извлекали из автоклава  $1$  раз в сутки на протяжении всей продолжительности эксперимента  $600$  ч. Коррозионные поражения образцов исследовали при помощи микроскопа МИМ-6, линейные размеры контролировали при помощи рычажного микрометра МР-25 и вихретокового толщиномера ВТ-201.

Для коррозионных испытаний в щелочной среде был выбран алюминиевый сплав высокой чистоты А5 с содержанием алюминия не менее  $99,5$  мас. %. Испытания образцов размерами  $50 \times 20 \times 2$  мм проводили в  $5$  %-ном водном рас-

**Условия проведения автоклавных исследований**

Режим	Концентрация NaCl, %	Температура среды, °С
1	3	20
2	10	20
3	10	90
4	17	90



**Рис. 1.** Размер образцов для исследования коррозионной стойкости покрытий

творе NaOH. Магнетронное распыление осуществляли на установке «Магна ТМ5». Принцип метода заключается в катодном распылении мишени в плазме магнетронного разряда – диодного разряда в скрещенных полях.

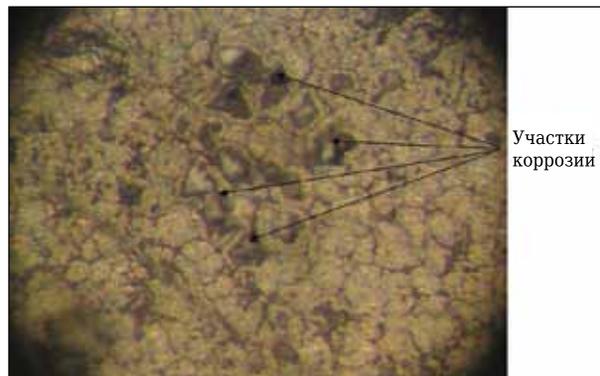
Фазовый состав покрытий изучали на рентгеновском дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия), морфологию покрытий — методами сканирующей электронной микроскопии на исследовательском комплексе TESCAN Vega. Массу образцов измеряли на аналитических весах AND GH-252 с точностью измерения  $10^{-4}$  г.

**РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ**

**Коррозионная стойкость в «соляном» тумане**

Исследования в течение  $600$  ч по режиму № 1 показали, что поверхности образцов с покрытием со сквозной пористостью  $3$ – $4$  % до и после испытаний практически не различаются. В то же время на поверхности образцов без покрытия было отмечено начало коррозии (рис. 2).

В ходе испытаний, проведенных по режиму № 2, было установлено, что уже после  $500$  ч испытаний у образцов с оксидно-керамическими покрытиями зарождаются мельчайшие коррозионные «язвы» на ребрах (рис. 3), что можно объяснить краевым эффектом при формирова-



**Рис. 2.** Начало коррозии поверхности образца без оксидно-керамического покрытия.  $\times 10$



**Рис. 3.** Коррозионные язвы на ребрах образца с оксидно-керамическим покрытием.  $\times 10$

нии покрытия. Коррозия образцов без покрытия носила более выраженный характер с образованием коррозионных язв по всей исследуемой поверхности.

При проведении эксперимента по режиму № 3 уже после 80 ч испытаний образцов с покрытием при 10-кратном увеличении было отмечено изменение рельефа поверхности с появлением маленьких бугорков; отчетливо регистрировалось изменение линейных размеров образцов за счет коррозии металлической основы и образования нерастворимых продуктов коррозии под оксидно-керамическим покрытием. Наибольшее количество коррозионных язв отмечалось на ребрах образцов, являющихся концентраторами напряжений [1, 9, 15], в то же время на плоскости коррозионных разрушений было меньше. Дальнейшее увеличение линейных размеров образцов регистрировалось на протяжении всего эксперимента, но разрушение покрытия не произошло. К концу испытаний на режиме № 3 линейные размеры образцов увеличились на 44–52 мкм.

Испытания по режиму № 4 выявили интенсификацию процесса коррозии образцов с оксидно-керамическим покрытием. Последовательность и характер коррозии по режимам № 4 и 3 не различались, но скорость коррозии

по режиму № 4 была выше. Начало изменения линейных размеров образцов произошло уже спустя 48 ч пребывания в автоклаве. Через 480 ч испытаний был зарегистрирован частичный отрыв участков покрытия от алюминиевой основы (рис. 4), спустя 500 ч произошло разрушение покрытия в зонах вздутий под воздействием продуктов коррозии основы (рис. 5). При этом наибольшее увеличение линейного размера (высота «мениска») перед разрушением покрытия составляло 76–80 мкм; диаметр отслоившихся участков покрытия в среднем 1,3–1,8 мм. Результаты рентгеноструктурного анализа продуктов коррозии алюминиевой основы, обнаруженных под отслоившимся покрытием, показали присутствие гидроксида алюминия.

Из анализа проведенных исследований алюминиевого сплава с оксидно-керамическим покрытием очевидно, что МДО повышает его коррозионную стойкость. Разрушение покрытия происходит из-за давления, создаваемого продуктами коррозии алюминиевой основы, возникшими в результате проникновения агрессивной среды сквозь поры в покрытие. Таким образом, для повышения коррозионной стойкости алюминиевого сплава с защитным оксидно-керамическим покрытием, сформированным МДО, необходимо стремиться к уменьшению пористости покрытия.

#### Коррозионная стойкость в щелочной среде

На основе анализа работ [16, 17] были рассмотрены технологические аспекты получения тонких фторопластовых пленок на МДО-покрытиях методом магнетронного распыления. В ходе предварительных экспериментов пленки формировали на плоских полированных кремниевых пластинах с последующим напылением титанового покрытия. На рис. 6 показан скол кремниевой пластины в поперечном сечении, на котором можно наблюдать прослойку из фторопласта толщиной порядка 1 мкм. Аналогичная толщина фторопласта была сформирована на МДО-покрытиях. Следует отметить, что визуализация пленки микроскопическим методом непосредственно в поперечном сечении

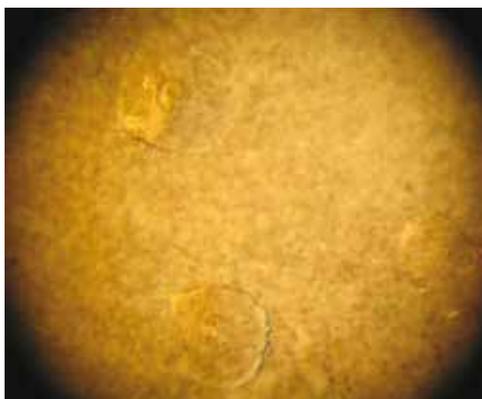


Рис. 4. Частичный отрыв участков покрытия от металлической основы. ×20

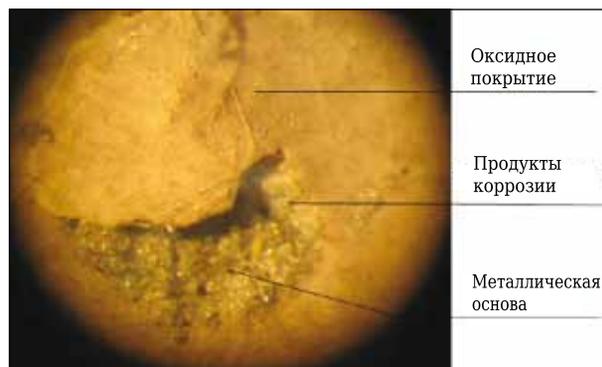


Рис. 5. Коррозионные язвы на ребрах образца с оксидно-керамическим покрытием. ×10

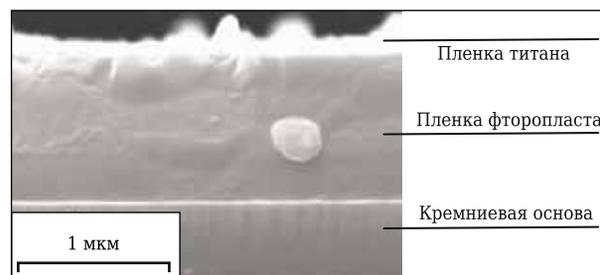
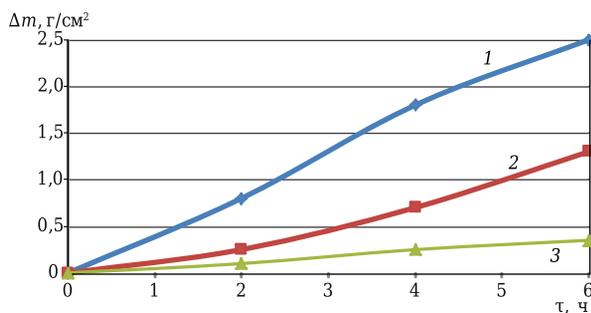


Рис. 6. Формирование пленки фторопласта методом магнетронного распыления; визуализация на кремниевой пластине



**Рис. 7.** Зависимость потери массы  $\Delta m$  образцов алюминиевого сплава А5 от продолжительности  $\tau$  коррозионных испытаний в щелочной среде: 1 — образец без покрытия; 2 — с МДО-покрытием; 3 — МДО-покрытие и фторопластовая пленка

МДО-покрытия весьма затруднительна ввиду ее малой толщины и высокой способности фторопласта к истиранию в процессе изготовления и полировки металлографического шлифа. На рис. 7 показаны результаты коррозионных испытаний алюминия А5 без покрытия, а также с защитными композиционными покрытиями.

В среде с рассматриваемой концентрацией щелочи наблюдается интенсивное растворение алюминия. Присутствие МДО-покрытия существенно тормозит развитие коррозии. Очевидно, что взаимодействие щелочи с алюминием осуществляется исключительно через поровые каналы оксидного слоя. Результат — медленное вытравливание алюминия и нарушение адгези-

онной границы основа – покрытие, вследствие чего через 3 ч коррозионных испытаний происходят расслоение и разрушение оксидно-керамического покрытия. Наилучшие результаты демонстрирует МДО-покрытие с пленкой фторопласта, который заполняет открытые поры оксидных слоев и уменьшает зону взаимодействия алюминия со щелочью.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате анализа проведенных исследований алюминиевого сплава с оксидно-керамическим покрытием установлено, что МДО повышает его коррозионную стойкость. Разрушение покрытия происходит из-за давления, создаваемого продуктами коррозии алюминиевой основы, в результате проникновения агрессивной среды в поры покрытия.

Экспериментально определено, что МДО алюминия приводит к улучшению антикоррозионных свойств алюминиевых сплавов в щелочной среде. Дополнительная коррозионная защита обеспечивается формированием пленки фторопласта толщиной 1 мкм в результате магнетронного распыления на поверхности оксидно-керамического покрытия.

\*\*\*

*Представленный материал получен в рамках реализации гранта Российского научного фонда по соглашению № 18-73-00025 (второй год выполнения проекта).*

## Библиографический список

- Kolomeichenko, A. V.** Investigation of corrosion resistance of aluminum alloy products with protective coatings formed by plasma electrolytic oxidation / A. V. Kolomeichenko, N. S. Chernyshov, N. V. Titov, V. N. Logachev // Surf. Eng. Appl. Electrochem. — 2017. — Vol. 53, № 4. — P. 322–326. DOI: 10.3103/S1068375517040081.
- Кузнецов, Ю. А.** Технологические методы повышения долговечности деталей машин / Ю. А. Кузнецов, И. Н. Кравченко, А. А. Севрюков, М. А. Глинский // Технология металлов. — 2019. — № 5. — С. 34–40.
- Chen, P.-Y.** Nanoscale oxide layer prepared by plasma oxidation on single-crystalline aluminum film / P.-Y. Chen, C.-C. Wu, Y.-T. Fan, S.-D. Lin // Proceedings of the IEEE 16th International Conference on Nanotechnology (IEEE-NANO), Sendai, Japan, 22–25 August 2016. — P. 809–811. DOI:10.1109/nano.2016.7751449.
- Xiang, N.** Effects of current density on microstructure and properties of plasma electrolytic oxidation ceramic coatings formed on 6063 aluminum alloy / N. Xiang, R.-G. Song, J.-J. Zhuang [et al.] // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. — 2016. — Vol. 26, № 3. — P. 806–813. DOI: 10.1016/S1003-6326(16)64171-7.
- Kuznetsov, Yu. A.** Formation of wear and corrosion-resistant ceramic coatings by combined technologies of spraying and micro-arc oxidation / Yu. A. Kuznetsov, M. A. Markov, A. V. Krasikov [et al.] // Russ. J. Appl. Chem. — 2019. — Vol. 92, № 7. — P. 875–882. DOI: 10.1134/S1070427219070012.

- Kuznetsov, Yu. A.** Combined technology of production of ceramic coatings / Yu. A. Kuznetsov // Welding International. — 2005. — Vol. 19, № 11. — P. 894–896.
- Коломейченко, А. В.** Восстановление деталей из алюминиевых сплавов пайкой с последующим упрочнением микродуговым оксидированием / А. В. Коломейченко, Н. С. Чернышов // Ремонт, восстановление, модернизация. — 2004. — № 8. — С. 27, 28.
- Коломейченко, А. В.** Микродуговое оксидирование как способ восстановления и упрочнения деталей машин / А. В. Коломейченко, В. Н. Логачёв, Н. С. Чернышов // Инженерия поверхности и реновация изделий : матер. 2-й Междунар. науч.-техн. конф. — Киев : АТМ Украины, 2002. — С. 73–76.
- Markov, M. A.** Study of the microarc oxidation of aluminum modified with silicon carbide particles / M. A. Markov, S. N. Perevislov, A. V. Krasikov [et al.] // Russ. J. Appl. Chem. — 2018. — Vol. 91, № 4. — P. 543–549. DOI: 10.1134/S107042721804002X.
- Markov, M. A.** Formation of wear- and corrosion-resistant coatings by the microarc oxidation of aluminum / M. A. Markov, A. D. Bykova, A. V. Krasikov [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2018. — Vol. 59, № 2. — P. 207–214. DOI: 10.1007/s11148-018-0207-3.
- Суминов, И. В.** Микродуговое оксидирование (теория, технология, оборудование) / И. В. Суминов, А. В. Эпельфельд, В. Б. Людиг [и др.]. — М. : ЭКОМЕТ, 2005. — 368 с.

12. **Markov, M. A.** Formation of porous ceramic supports for catalysts by microarc oxidation / M. A. Markov, A. V. Krasikov, I. V. Ulin [et al.] // Russ. J. Appl. Chem. — 2017. — Vol. 90, № 9. — P. 1417–1424. DOI: 10.1134/S1070427217090075.

13. **Kuznetsov, Yu. A.** Investigation of internal stresses in thin layer oxide coatings on aluminum alloys / Yu. A. Kuznetsov, A. V. Kolomeichenko, V. V. Goncharenko, I. N. Kravchenko // Mater. Sci. Forum. — 2019. — Vol. 968. — P. 153–160. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.968.153>.

14. **Коломейченко, А. В.** К вопросу о коррозионной стойкости МДО-покрытий в агрессивных средах / А. В. Коломейченко, Н. С. Чернышов, В. З. Павлов // Техника и оборудование для села. — 2013. — № 6. — С. 33–35.

15. **Чернышов Н. С.** Внутренние напряжения в деталях из алюминиевого сплава АК9ч, восстановленных пайкой с использованием припоя ПА-12 / Н. С. Черны-

шов // Агротехника и энергообеспечение. — 2014. — № 1. — С. 155–159.

16. **Grytsenko, K. P.** Protective applications of vacuum-deposited perfluoropolymer films / K. P. Grytsenko, Yu. V. Kolomzarov, O. E. Belyaev // Schrader Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. — 2016. — Vol. 19, № 2. — P. 139–148. DOI: 10.15407/spqeo19.02.139.

17. **Bodas, D. S.** Deposition of PTFE thin films by RF plasma sputtering on <100> silicon substrates / D. S. Bodas, A. B. Mandale, S. A. Gangal // Appl. Surf. Sci. — 2005. — Vol. 245, № 1–4. — P. 202–207. DOI: 10.1016/j.apsusc.2004.10.023. ■

Получено 23.12.19

© Н. С. Чернышов, Ю. А. Кузнецов, М. А. Марков, А. В. Красилов, А. Д. Быкова, 2020 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

**27-я международная выставка технологий и оборудования для керамической промышленности «Будущее керамики»**  
28 сентября – 2 октября 2020 г.  
г. Римини, Италия

**ТЕСНАРГИЛЛА**

**Секторы отрасли:**

1. Сырье и массы, химические изделия и добавки
2. Добыча сырья, его подготовка, взвешивание и дозирование
3. Прессование и литье
4. Сушка, обжиг и тепловые системы
5. Глазури и краски
6. Изделия и оборудование
8. Обработка и хранение
9. Сортировка, упаковка
10. Качество и управление производственным процессом
11. Обработка поверхности, инструменты для финишной обработки
12. Лабораторное и измерительное оборудование
13. Защита окружающей среды, очистка промышленных стоков
14. Устройства безопасности
15. Приспособления для применения сжатого воздуха, электричества, электронной и нагревательной системы
16. Огнеупорные материалы, ролики, сталеразливочные изделия и плиты
17. Инструменты, запасные части
18. Проектирование, консультационные услуги, торговые ассоциации, различные организации

[www.technargilla.it](http://www.technargilla.it)

Д. т. н. **А. С. Никифоров** (✉), к. т. н. **Е. В. Приходько**, к. т. н. **А. К. Кинжибекова**,  
доктор PhD **А. Е. Карманов**

*Павлодарский государственный университет имени С. Торайгырова,  
г. Павлодар, Республика Казахстан*

УДК 666.76:669.046.412].004.942

## УЧЕТ ВЛАЖНОСТИ ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ РАЗОГРЕВЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ АГРЕГАТОВ

Описана специфика процесса сушки футеровки высокотемпературных агрегатов, в частности, проанализирована средняя скорость сушки. Адекватность предлагаемых математических зависимостей подтверждается путем сравнения результатов, полученных расчетным путем, и экспериментальных данных, полученных на лабораторном стенде. Результаты исследований можно использовать при разработке графика разогрева высокотемпературных агрегатов после капитального ремонта для удаления влаги.

**Ключевые слова:** огнеупорные материалы, сушка, высокотемпературные агрегаты (ВТА), футеровка, коэффициент предельного содержания влаги.

### ВВЕДЕНИЕ

**С**ушка высокотемпературных агрегатов (ВТА) — это удаление влаги (свободной и химически связанной) из материалов футеровки, попадающей в нее при изготовлении материалов или во время их хранения и монтажа. При разогреве кладки появляется водяной пар, который изначально содержится в футеровочных материалах. Это происходит за счет того, что резкий нагрев приводит к быстрому парообразованию и пар, проходя через зазоры в огнеупорных изделиях, размягчает швы между ними. При сушке огнеупорных бетонов и набивных масс с высокой скоростью возможно появление взрывных трещин. Более того, при быстром разогреве футеровки возможна ситуация, при которой пар от нагретых участков будет конденсироваться в зонах кладки с более низкой температурой.

Большой интерес представляет удаление свободной влаги (при температуре около 100 °С), так как именно на этой стадии идет значительное увеличение давления внутри огнеупорного материала вследствие парообразования, которое может вызвать растрескивание, или даже взрывного скола [1]. Исследования показывают [2, 3], что в процессе сушки возникают дополнительные нагрузки за счет давления пара, значения которого могут достигать 2 МПа, что до-

статочно для разрушения монолитной бетонной футеровки.

Стандарты, определяющие скорость подъема температуры футеровки в процессе сушки, еще не разработаны. Сложность заключается в многообразии используемых огнеупорных материалов, различных толщинах и количествах слоев футеровки, а также во множестве способов разогрева и др. Так, в статье [4] приводятся данные по сушке огнеупорного бетона, наносимого с помощью торкрет-машины, и наливной футеровки. Коэффициенты диффузии этих двух способов различаются примерно в 10 раз, в то время как расчетное время высыхания рабочего слоя футеровки различается в 5–7 раз. По этой причине при разогреве футеровки ВТА используют графики разогрева, разработанные предприятием-изготовителем для конкретного агрегата, или правила, полученные на основании опыта эксплуатации.

В качестве примеров сушки ВТА можно упомянуть публикации [5, 6], в которых описаны сушка и разогрев ВТА по графикам, предоставленным заводом — изготовителем огнеупорных материалов, и задача обслуживающего персонала сводилась лишь к корректировке тепловой мощности источника энергии на основании показаний датчиков температуры. В обоих примерах изменение тепловой мощности производится автоматически; для этого применены два контроллера с возможностью установки верхней и нижней температурных границ, подключаемых к термодарам. При достижении верхней границы подается сигнал на отключение горелочного устройства, при достижении нижней границы — сигнал на включение горелки [6].



А. С. Никифоров  
E-mail: aleke4599@mail.ru

Однако даже графики, предоставляемые заводом-изготовителем, не являются оптимальными. Основная задача изготовителя — максимально продолжительная работа огнеупорных материалов в ВТА. Выдаваемые при этом графики сушки и разогрева должны избегать предельных скоростей сушки. Цель предприятий, эксплуатирующих ВТА, напротив, максимальное сокращение времени, порой даже с превышением нормируемых показателей для огнеупорных материалов. Так, в литературе [7] приводится пример сокращения времени сушки и разогрева футеровки ВТА от рекомендуемых 43 до 22 ч, полностью исключив при этом выдержку при температуре около 100 °С. Это привело к необходимости непрерывного мониторинга температуры футеровки вследствие ее ускоренного разрушения в результате несоблюдения графика сушки.

Исследования показывают, что сокращение срока сушки возможно при снижении плотности используемых огнеупоров. Высокая пористость позволяет образуемому при сушке пару проходить сквозь огнеупор с меньшими препятствиями и способствует снижению давления пара даже при высоких скоростях разогрева. Для изготовления футеровки высокой пористости (и меньшей плотности) применяют специальные добавки, вводимые в огнеупорный материал на стадии его изготовления. Так, авторы статьи [8] исследовали влияние добавок активных соединений, увеличивающих проницаемость образцов и препятствующих их разрушению во время нагрева. Но изменение свойств огнеупорного материала для повышения скорости сушки, как отмечено в статье [8], кроме положительного эффекта приводит к снижению прочности, изменению текучести и увеличению срока схватывания. С учетом того, что прочность огнеупоров является определяющим параметром при выборе скорости разогрева после проведения сушки и скорость повышения температуры пропорциональна прочности огнеупора, способ повышения скорости сушки за счет введения добавок в виде активных соединений не является общеприменимым и может быть использован только для определенных условий.

Сушку футеровки можно разделить на два этапа: внешнюю диффузию, при которой влага с поверхности футеровки испаряется в окружающую среду, и внутреннюю диффузию, при которой влага перемещается внутри футеровки от ее внутренних слоев к внешней поверхности. Процесс перемещения влаги продолжается в течение всего периода сушки. На испарение влаги с поверхности футеровки влияют следующие факторы: исходная влажность футеровки; температура, при которой осуществляется сушка; скорость движения сушильных газов и др. При этом скорость сушки не является постоянной

величиной на протяжении всего процесса сушки. Когда содержание влаги уменьшается до определенного значения, скорость сушки снижается. Скорость, при которой наступает этот переход, при обычных условиях сушки является примерно постоянной величиной для каждого огнеупорного материала. Этот переход называется коэффициентом предельного содержания влаги. Период сушки, наступающий после критического значения, проходит при уменьшающемся коэффициенте предельного содержания влаги [9]. Период сушки при постоянном коэффициенте предельного содержания влаги связан с соотношением объема футеровки и внешней поверхности, с которой происходит испарение влаги. Поэтому у разных ВТА с одинаковой вместимостью и футеровкой из одинаковых материалов может быть различная скорость сушки вследствие разных площадей поверхности.

Если говорить о количестве влаги, то футеровка ВТА включает влажность набивных огнеупорных масс (5–9 %), традиционных плотных огнеупорных бетонов с 25–30 % цемента при монтаже (10–12 %), низкоцементных бетонов (5–7 %) [10]. Очевидно, что монолитные футеровки имеют большее начальное количество влаги, чем футеровки из штучных огнеупоров. Это объясняет значительное количество работ, посвященное наливным футеровкам. Но кирпичная кладка кроме влаги, поглощаемой огнеупорами из атмосферы, содержит достаточно большое количество воды, вносимой с раствором, на котором она ведется. Поэтому необходимость расчета сушки важна для любой футеровки.

Следует отметить, что моделирование процессов сушки как в математическом, так и в физическом плане представляет достаточно трудную задачу. Сложность заключается в большом количестве факторов, влияющих на процесс сушки. Физическое моделирование предполагает использование топливных горелок, которыми, как правило, осуществляется разогрев, что вызывает ряд технических проблем при создании экспериментальных стендов. Поэтому физические модели ограничиваются изучением сушки отдельного элемента футеровки при его разогреве в электропечи [2, 4].

Таким образом, представляет интерес исследование задач, связанных как с математическим описанием процесса сушки футеровки, так и с моделированием на физической модели, включающей разогрев футеровки газовой горелкой и изучение сушки элементов футеровки ВТА.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Произведем математическое описание процесса сушки для определения ее средней скорости с целью практического применения и адаптации в реальных условиях. Для определения средней

скорости сушки примем ряд допущений. Будем считать, что в период сушки температура материала футеровки неизменна и вся теплота, передаваемая футеровке, идет на испарение влаги. Исходя из этого, можно записать следующее равенство:

$$q_{\text{прих}} = j_c r, \quad (1)$$

где  $q_{\text{прих}}$  — плотность теплового потока прихода теплоты, Вт/м<sup>2</sup>;  $j_c$  — интенсивность сушки, кг/с;  $r$  — скрытая теплота парообразования, кДж/кг.

Обозначим скорость сушки через  $N$ :

$$N = \frac{dW}{d\tau}, \quad (2)$$

где  $dW$  — количество удаляемой из материала влаги, %;  $d\tau$  — период времени сушки, с.

Таким образом, формулу (1) можно записать в виде [9]:

$$q_{\text{прих}} = \rho R N r, \quad (3)$$

где  $\rho$  — плотность сухого материала футеровки, кг/м<sup>3</sup>;  $R$  — отношение объема к поверхности, м.

Откуда можно выразить величину скорости сушки  $N$ :

$$N = \frac{q_{\text{прих}}}{\rho R r}. \quad (4)$$

Зная скорость сушки, можно рассчитать время, необходимое для сушки, по формуле (2).

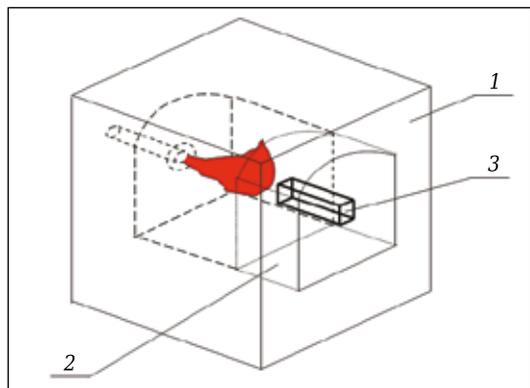


Рис. 1. Стенд для определения влажности огнеупорного образца

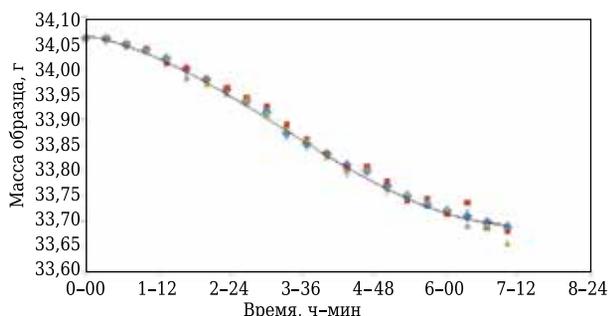


Рис. 2. График снижения массы шамотного образца при сушке

Анализ приведенных формул показывает, что при этом не учитывается ряд факторов, влияющих на тепловую работу футеровки: пористость высушиваемых материалов, наличие связующего и т. д. Для корректного применения формул на практике необходимо проверить адекватность методики расчета времени сушки экспериментальным способом. Для этого был разработан стенд, состоящий из муфельной печи 1 (рис. 1). Выходное окно печи закрыто кладкой из элементов шамотного кирпича 2. В кладке 2 имеется исследуемый образец 3. При проведении опытов печь разогревают до температуры (110±5) °С и исследуют сушку образца. Основное отличие сушки исследуемого образца таким способом заключается в том, что кладка 2 с исследуемым элементом 3 моделирует сушку футеровки ВТА: осуществляется разогрев с внутренней стороны средой с температурой (110±5) °С, при этом с внешней стороны находится окружающая среда для выхода влаги из футеровки. Образец располагается в толще кладки и со всех сторон окружен элементами кладки, в которых также идут процессы сушки.

Исследована скорость сушки образцов шамотного огнеупора при (110±5) °С. График снижения массы шамотного образца в течение первых 7 ч показан на рис. 2. На графике можно выделить три стадии: начальную стадию сушки, период постоянной скорости сушки и период падающей скорости. Скорость сушки в период постоянной скорости составляет в среднем 0,0025 %/ч.

Расчет скорости сушки  $N$  произведем по формуле (4) для вышеприведенных условий. Измерив температуру на внешней стороне поверхности кладки, можно оценить плотность теплового потока с поверхности кладки. Например, при температуре на поверхности 50 °С плотность теплового потока с поверхности составит 250 Вт/м<sup>2</sup>. Приняв скрытую теплоту испарения в 2258 кДж/кг и плотность шамотного материала равной 2000 кг/м<sup>3</sup>, получаем среднюю скорость сушки при указанных условиях 0,0031 %/ч. Таким образом, разница в результатах при практических замерах меньше значения, полученного расчетным путем, не более чем на 20 %.

В промышленности сушка ВТА часто осуществляется при значительно больших значениях теплового потока. Это объясняется тем, что при сушке пламенем от горелок или электрической дугой нет возможности выдерживать уровень температуры около 100 °С. При этом сам процесс сушки идет со значительной составляющей вынужденной конвекции за счет работы топливной горелки. В этой связи возникает необходимость проведения дополнительных экспериментов с моделированием процесса сушки при открытом пламени. Исследовательский стенд был усовершенствован и электроразогрев был заменен на разогрев от газовой го-

релки посредством сжигания пропан-бутановой смеси (50 % пропана и 50 % бутана). На стенде с использованием газовой горелки были проведены замеры скорости сушки в период постоянной скорости, среднее значение которой составило 0,00375 %/ч. Скорость сушки при использовании газовой горелки оказалась в 1,5 раза выше скорости сушки при электронагреве. Сравнение экспериментально полученной скорости сушки шамота со скоростью сушки, определенной по формуле (4), показывает, что разность между этими значениями не более 17,5 %. На основании проведенного исследования можно сделать вывод о возможности применения формулы (4) для расчета времени сушки футеровки действующих ВТА.

Произведем расчет скорости и времени сушки для сталеразливочного ковша вместимостью 25 т. При сжигании пропан-бутановой смеси в качестве топлива плотность теплового потока

через футеровку составит 18 кВт/м<sup>2</sup>. С учетом толщины периклазоуглеродистого слоя (135 мм) и плотности материала (3000 кг/м<sup>3</sup>) получаем скорость сушки, равную 0,07 %/ч. При данной скорости для удаления влаги в количестве 0,38 % требуется 5,43 ч. Полученное значение можно использовать при разработке графика разогрева ВТА после капитального ремонта для удаления влаги при температуре 100 °С.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментальные испытания показывают, что разность расчетного метода и экспериментально полученных данных на стенде при сушке шамота электронагревом не более 17,5 %, а при сушке при сжигании пропан-бутановой смеси — не более 20 %. Таким образом, возможно использование полученных математических зависимостей для практического применения.

## Библиографический список

1. **Innocentini, M. D. M.** Vaporization process and pressure build-up during dewatering of dense refractory castables / M. D. M. Innocentini, M. F. S. Miranda, F. A. Cardoso, V. C. Pandolfelli // J. Am. Ceram. Soc. — 2003. — Vol. 86, № 9. — P. 1500–1503.
2. **Ramal, F. T.** Water content and its effect on the drying behavior of refractory castables, refractories / F. T. Ramal, Jr. R. Salomao, V. S. Pandolfelli // Applications and News. — 2005. — Vol. 10, № 3. — P. 10–13.
3. **Salomao, R.** The particle size distribution effect on the drying efficiency of polymeric fibers containing castables / R. Salomao // Ceram. Int. — 2008. — № 34. — P. 173–180.
4. **Zabolotskii, A. V.** Mathematical modeling of the movement of moisture in refractory concrete and gunni bodies during drying / A. V. Zabolotskii, L. M. Aksel'rod, R. A. Donich [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2017. — Vol. 57, № 6. — P. 578–584. <https://doi.org/10.1007/s11148-017-0026-y>.
5. **Заболотский, А. В.** Математическое моделирование движения влаги в огнеупорных бетонах и торкрет-массах во время сушки / А. В. Заболотский, Л. М. Аксельрод, Р. А. Донич [и др.] // Новые огнеупоры. — 2016. — № 12. — С. 6–12.

5. **Baboo, Prem.** Secondary reformer refractory dry out operation / Prem Baboo // Int. J. Eng. Res. Technol. (IJERT). — 2019. — Vol. 8, № 5. — P. 536–545.
6. Проект сушки огнеупорной антикоррозионной защиты оборудования серного потока «Соликамскбумпром». <http://wellons.pro/en/articles/drying-project-refractory-sulfur-flow-plant-jsc-solikamskbumprom>.
7. **Jenkins, Jim.** Important considerations for refractory dryouts, startups & shutdowns 2011 sulfur recovery symposium in vail, CO / Jim Jenkins, Andy Piper, Jeff Proctor. — Brimstone STS Limited — September 13–16, 2011. — P. 3–15.
8. **Luz, A. P.** Drying behavior optimization of dense refractory castables by adding a permeability enhancing active compound / A. P. Luz, M. H. Moreira, C. Wöhrmeyer [et al.] // Ceram. Int. — 2019. — Vol. 45, № 7. — P. 9048–9060.
9. **Лыков, А. В.** Теория сушки / А. В. Лыков. — М.: Энергия, 1968. — 600 с.
10. **Тимошенко, Д. А.** Сушка футеровки тепловых агрегатов / Д. А. Тимошенко, Е. Е. Коломыцев // Новые огнеупоры. — 2013. — № 12. — С. 12–14. ■

Получено 30.11.19

© А. С. Никифоров, Е. В. Приходько, А. К. Кинжибекова, А. Е. Карманов, 2020 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



26<sup>th</sup> International Conference on  
Advanced Materials,  
Nanotechnology and Engineering

June 22-23, 2020 | Brisbane, Australia

Advanced Materials 2020



УДК 061.3:666.76.001.8

## X НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ «Актуальные проблемы огнеупорного производства»

*В Санкт-Петербурге 24–25 октября 2019 г. состоялась X научно-практическая конференция «Актуальные проблемы огнеупорного производства», организатор конференции — Ассоциация производителей и потребителей огнеупоров «Санкт-Петербургский научно-технический центр». На конференции были представлены доклады, посвященные научным исследованиям и разработкам в области технологии огнеупоров и нормативно-правовой базе в области огнеупоров, а также национальной стандартизации.*

**В** работе конференции приняли участие производители и потребители огнеупоров, производители лабораторного оборудования, представители испытательных лабораторий и научных организаций: АО «Боровичский комбинат огнеупоров», АО ЕВРАЗ НТМК, Богдановичское ОАО «Огнеупоры», ИП Волжин Евгений Викторович, ОАО «Первоуральский динасо-

вый завод», ОАО «Сухоложский огнеупорный завод», ООО «Боровский кварцит», ООО «Кералит», ООО «Нормдокс», ООО «Огнеупор», ООО «Огнеупорные технологии», ООО «Полипласт-УралСиб», ООО «Стройинвест», ООО «Торговый дом «Техэкспо», ООО НПФ «Керамбет-Огнеупор», ООО «Циркоа-РУС», ООО «Имерис Алюминейтс», ПАО «Ново-

комбинат», Поссель Эрцконтор Екатеринбург и ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)».

С приветственной речью к участникам конференции обратился генеральный директор Ассоциации СПб НТЦ к. т. н. Б. П. Александров. Он ознакомил присутствующих с тематикой конференции. Доклады были сгруппированы по тематическим разделам «Нормативно-правовая база в области огнеупоров» и «Научные исследования и разработки».

В ходе конференции были представлены следующие доклады:

### Ассоциация производителей и потребителей огнеупоров «Санкт-Петербургский научно-технический центр» — 15 лет работы

(И. И. Козелкова, Ассоциация «СПб НТЦ»)

Ассоциация была создана на базе отдела стандартизации, сертификации и качества огнеупоров Всесоюзного института огнеупоров (ВИО). Основная цель создания ассоциации — проведение работ в области стандартизации огнеупоров. Ассоциация приступила к работе в августе 2004 г. и в 2019 г. отметила свое 15-летие. С января 2005 г. ассоциации «СПб НТЦ» Росстандартом поручено ведение секретариата ТК/МТК 009 «Огнеупоры», занимающегося работами в области стандартизации огнеупоров и методов их испытаний на государственном и междуна-

родном уровнях. С декабря 2006 г. в Глобальной дирекции ИСО официально зарегистрирован представитель ТК/МТК 009 «Огнеупоры» с правом голосования по стандартам, которые разрабатывает ТК ИСО 33.

В настоящее время ассоциация:

- проводит работы по стандартизации огнеупоров и методов их испытаний;
- формирует предложения к программе национальной стандартизации, осуществляет размещение пакета документов в системе ФГИС в процессе разработки и пересмотра национальных стандартов;
- осуществляет экспертизу стандартов организаций и технических условий, работы по повышению качества и конкурентоспособности продукции, обследованию производств и технологических процессов и информационные работы, в том числе перевод и техническое редактирование иностранных стандартов.

За 15 лет было разработано и пересмотрено более 80 стандартов и изменений к ним. На сегодняшний день фонд стандартов, закрепленный за ассоциацией, включает 144 стандарта. В



А. Н. Травицкова  
E-mail: [refinfo@mail.ru](mailto:refinfo@mail.ru)



настоящее время ассоциация является держателем подлинников ТУ, распространяющихся на огнеупоры, и обладает правом на распространение и актуализацию этих ТУ. С 2018 г. в связи с прекращением ОАО ВостИО работ в области стандартизации ассоциации переданы права держателя подлинников ТУ, разработанных ОАО ВостИО.

**Подход к выбору методики лабораторных исследований в процессе разработки новых видов материалов (Е. А. Агапов, И. А. Гвоздева, В. К. Курбанова, АО БКО, Центр совершенствования технологии и производства)**

Боровичский комбинат огнеупоров — старейшее огнеупорное предприятие страны, родина отечественных огнеупоров. Структура предприятия включает карьер по добыче огнеупорной глины, участки подготовки огнеупорных заполнителей, в том числе участок плавки, и полную технологическую цепочку производства, сортировки и упаковки огнеупорных изделий. В структуре предприятия находятся аккредитованная центральная заводская лаборатория, а также центр совершенствования технологии и производства (ЦСТИП), занимающийся непосредственно разработками и внедрением новых видов продукции в производство. ЦСТИП обладает широким спектром возможностей, включающим проектирование, разработку продуктов и методов исследования, а также совместную интеллектуальную деятельность с институтами и

другими научными и исследовательскими центрами. Современное лабораторное и полупромышленное оборудование позволяет проводить углубленные исследования сырьевых материалов и вновь разрабатываемых продуктов, а также работы по оптимизации их состава.

Большое внимание уделяется изучению условий эксплуатации продукции на предприятии-заказчике. Для этого в большинстве случаев технические специалисты выезжают на предприятие для оценки условий и консультаций с цеховыми службами и техническими специалистами. Проводится постоянный мониторинг службы продукции, по результатам которого оцениваются ее качество и необходимость корректировки состава. Для совершенствования этой работы отделом информационных технологий АО БКО разработана специальная программа мониторинга. На крупных предприятиях-заказчиках постоянно находится торговый представитель АО БКО для более продуктивного взаимодействия.

Наряду со стандартными лабораторными испытаниями нормативных показателей продукции по ГОСТ (4071, 31040, 7875 и т. д.), ISO (2478, 1893, 3187 и т. д.), DIN 51045 и EN 993 разрабатываются специальные методические инструкции по оценке эксплуатационных характеристик и методов контроля готовой продукции. Уже разработано и зарегистрировано 46 подобных инструкций, большинство из них для моделирования в лабораторных условиях режимов эксплу-

атации продукции на предприятии-заказчике. Наиболее часто используются методика определения щелочеустойчивости (№ М 194-87-17) и статический метод определения устойчивости огнеупоров к расплавам агрессивных сред (№ М 194-21-19). Разрабатываются методики определения эксплуатационных характеристик торкрет-масс.

Цель всех проводимых исследований — улучшение эксплуатационных характеристик поставляемых огнеупорных материалов в условиях заказчика. Широкий парк лабораторного оборудования в совокупности с кадровым потенциалом дает возможность глубоко и комплексно подходить к решению вопросов, возникающих у заказчиков в процессе подбора и эксплуатации продукции АО БКО.

#### **Автоматизация процессов как инструмент повышения эффективности работы систем менеджмента (И. В. Рябухин, ООО «Нормдокс»)**

Производство огнеупорных материалов является наукоемкой отраслью, которая требует ноу-хау. Поэтому сегодня для российских предприятий отрасли недостаточно располагать только сырьевой базой. Соответствие международным стандартам является жизненно необходимым условием конкурентоспособности на рынке огнеупоров.

Автоматизация в области систем менеджмента позволяет предприятиям обеспечить стабильный рост прибыли и упрочение позиций на международных и национальных рынках. Это можно достигнуть также путем использования инструментария автоматизированной системы для эффективной реализации и внедрения основополагающих принципов систем менеджмента, декларированных в стандартах ISO 9001. Говоря об инструментарии, мы обращаем внимание в первую очередь на функциональность автоматизации ключевых процессов систем менеджмента: планирование и проведение аудитов и мониторингов, работу с несоответствиями и «хорошими практиками», разработку и внедрение корректирующих действий, реализацию проектов улучшения и управления рисками, что, в частности, является гарантией успешного внедрения и реализации принципа процессного подхода.

#### **Информационные технологии и стандартизация. Процессы отделов стандартизации и их автоматизация — назревшая необходимость функционирования современного предприятия (Р. Т. Гайфутдинов, ООО «Нормдокс»)**

В условиях реализуемых многими холдингами программ цифровизации нельзя упускать области стандартизации и систем менеджмента. Не менее важно, что автоматизация в этих областях является действительно полезной и приводит к значительным положительным эффектам. Ис-

пользование специализированных корпоративных информационных систем в области стандартизации позволяет сформировать единый фонд актуальных и легитимных нормативных и технических документов и активно управлять ими. Сотрудники получают оперативный доступ к документам и специализированные инструменты для работы с ними.

Компания «Нормдокс» предоставляет комплексное решение, позволяющее организации решить все вопросы автоматизации, связанные с качеством. Такой подход может позволить огнеупорным предприятиям России занять ведущее место на мировом рынке.

#### **Изделия легковесные теплоизоляционные марки ТЛ как новый продукт на отечественном рынке (С. В. Андрущенко, ООО «Стройинвест»)**

Разработаны ультралегковесные изделия марок ШЛ-0,4, ШТЛ-0,6, МКРЛ-0,8 и ТЛ-400, которые могут быть использованы в рабочем слое футеровки печей, на которую не действуют расплавы, истирающие усилия и механические удары, или в промежуточной (защищенной) теплоизоляции в агрегатах черной и цветной металлургии, энергетике, стекольной, цементной или нефтехимической отраслях промышленности. Изделия предназначены для теплоизоляции сооружений, промышленного оборудования при температуре изолируемой поверхности от 900 до 1250 °С в зависимости от марки изделия (ШЛ-0,4 при 1150 °С, ШТЛ-0,6 и ШЛ-0,6 при 1150 °С, МКРЛ-0,8 при 1250 °С, ТЛ-400 при 900 °С). Изделия относятся к группе негорючих материалов и могут быть использованы для противопожарной защиты стальных, железобетонных и деревянных конструкций, а также в жилищном и гражданском строительстве — там, где требуется эффективное энергосбережение. Допускается использование изделий в других отраслях промышленности при условии соответствия технических требований к необходимому материалу требуемым техническим характеристикам.

#### **Универсальные органические связующие для брикетирования металлургических материалов повышенной влажности (С. Г. Кедина, ООО «Полипласт-УралСиб»)**

Универсальное органическое связующее для брикетирования металлургических материалов повышенной влажности позволяет изготавливать окускованный материал с заданными металлургической технологией свойствами, такими как линейный размер, геометрическая форма, однородность фракционного и компонентного составов, механическая прочность, стойкость к истиранию и атмосферостойчивость. Использование нового типа связующего при брикетировании магнезиального сырья хромитового концентрата и углеродсодержащих материалов позволило зна-

чительно улучшить прочностные свойства брикета, снизив при этом количество используемого связующего. В результате брикеты, полученные на основе сухих связующих марки ТД, обладали достаточной прочностью, легко транспортировались, не содержали вредных примесей и при этом сохраняли и улучшали свои прочностные свойства при хранении в естественных условиях.

#### **Новые разработки компаний Zircoa, Inc. и Dyson Technical Ceramics в области керамики из диоксида циркония (Т. А. Дьячек, ООО «Циркоа-РУС»)**

Изделия из  $ZrO_2$  отличаются исключительной чистотой при температуре 1900 °С и выше, несмачиваемостью, эрозионной стойкостью, прочностью и термостойкостью. Материал используют в основном при производстве вставок в стаканы-дозаторы, верхних и нижних стаканов-дозаторов, распылительных форсунок для металлических порошков, вставок в плиты шибберных затворов, тиглей и огнеупорных засыпок. Компания «Циркоа-РУС» представила новые разработки в области керамики из  $ZrO_2$ . В настоящее время запущен в производство улучшенный состав для распылительных форсунок (сливных стаканов) для производства металлических порошков, пуансоны для производства алюминиевой тары (Black Diamond — инженерная керамика) и порошок моноклинного циркония повышенной текучести. Проходит испытания улучшенный состав плит для шибберных затворов. Следует отметить также успешную непрерывную работу футеровки реакторов технического углерода, продолжающуюся в течение четырех лет.

#### **Фазовый состав, структура и некоторые свойства материалов на основе ВКВС боксита композиционного материала состава в системе $Al_2O_3-SiO_2-SiC$ (П. В. Дякин, ООО НПФ «Керамбет-Огнеупор»)**

Цель работы — изучение фазового состава, структуры и некоторых свойств материала на основе ВКВС композиционного состава боксит – SiC после обжига в интервале 1000–1400 °С и обжига в туннельной печи. В первую очередь, используя дилатометрическое исследование, установили четыре характерных интервала температур, соответствующих тепловому расширению (до 800 °С), интервалы спекания, сопровождаемого усадкой (800–1150 °С), и муллитизации, сопровождаемой ростом (1150–1400 °С) и спеканием муллитизированного материала (1400–1500 °С). Установлено, что после обжига при 1400–1640 °С материал содержит 38–42 % муллита, 50–55 % корунда, остальное — стеклофаза и соединения титана. В образцах с 15 % SiC после обжига в туннельной печи содержание муллита составило 65–70 %, корунда 10–15 %, стеклофазы 15 %.

Изучено влияние дисперсности добавки SiC в композиционные ВКВС боксита в системе  $Al_2O_3-SiO_2-SiC$  на их свойства после обжига в интервале 1000–1400 °С. Максимальные значения предела прочности при изгибе  $\sigma_{изг}$  110–130 МПа были достигнуты при температуре обжига образцов 1200 °С, предел прочности при сжатии  $\sigma_{сж}$  образцов всех составов после обжига при 1200 °С составил 200–425 МПа. На образцах с содержанием SiC 10 и 30 % и дисперсностью SiC от 3 до 200 мкм изучили влияние продолжительной (60-ч) термообработки при 1300–1390 °С. Вследствие высокотемпературного кристаллохимического превращения  $SiC \rightarrow SiO_2$  процесс окисления образцов сопровождался увеличением их массы в пределах 2,8–7,7 % и ростом линейных размеров на 3,4–8,1 %. Предложен метод оценки степени окисления SiC в композиционном материале; в зависимости от состава образцов этот показатель находился в пределах 50–100 %. Максимальные значения  $\sigma_{изг}$  и  $\sigma_{сж}$  SiC-содержащих образцов достигли 80 и 390 МПа соответственно.

Изучены реологические свойства ВКВС боксита композиционного состава как исходной, так и с содержанием 15 % SiC, а также с добавками 1 и 2 % металлического Si. Определен их тиксотропно-дилатантный характер течения. Установлено, что в интервале 1300–1400 °С при снижении открытой пористости до 2,7 % в 1,6 % материалов с добавкой Si замедляется или тормозится процесс окисления SiC или Si. В процессе неизотермического нагрева образцов, содержащих от 10 до 30 % SiC, отмечены определенная степень окисления SiC и замедление процесса муллитизации материала.

#### **Высокопористая корундовая керамика, полученная методом химического вспенивания шликера (к. т. н. В. В. Козлов, СПбГТИ (ТУ))**

Изделия из пористой корундовой керамики обладают высокой огнеупорностью и химической устойчивостью к воздействию агрессивных шлаков и расплавов черных и цветных металлов, инертны к воздействию кислот и щелочей, обладают низкой теплопроводностью. Корундовая и пористая керамика отличается устойчивостью к эрозионному действию потоков жидкостей и газов, в том числе при высоких температурах, и может широко применяться в качестве фильтрующих элементов для очистки воздуха, фильтрации горячих химически агрессивных газов, в устройствах продувки металлов газами, для очистки сточных вод промышленных предприятий, а также фильтрации питьевой воды (в стационарных и мобильных водоочистительных станциях).

Полученная вспененная керамика с содержанием  $Al_2O_3$  от 88,5 до 95,5 % и добавкой микрокремнезема (от 0 до 7,4 %) обладает от-

крытой пористостью 66,3–57,0 %, кажущейся плотностью 1,29–1,56 г/см<sup>3</sup>,  $\Delta m_{\text{прк}}$  (1400 °С) от 12,1 до 14,3 %, пределом прочности при изгибе 50–70 кг/см<sup>2</sup>, усадкой (1400 °С) от 4,5 до 13,5 %.

**Опыт СПбГТИ (ТУ) в разработке и апробации программ повышения квалификации работников металлургических предприятий в области технологии производства и эксплуатации огнеупорных материалов и изделий для металлургических процессов**

(к. т. н. В. Н. Фищев, СПбГТИ (ТУ))

СПбГТИ (ТУ) разрабатывает и апробирует программы повышения квалификации работников металлургических предприятий в области технологии производства и эксплуатации огнеупорных материалов и изделий для металлургических процессов. Участники, имеющие среднее профессиональное или высшее образование и успешно освоившие программу повышения квалификации, получают удостоверение о повышении квалификации, а участники, не имеющие профессионального образования, получают сертификат об участии в консультационном семинаре. Реализованы следующие программы. Программа «Технология производства и эксплуатации наноструктурных огнеупорных материалов и изделий для металлургических процессов», 150 ч (кафедры ХТТНиСМ и САПРиУ) реализована в ОАО «Северсталь». Программа направлена на формирование профес-

сиональных компетенций в области технологий производства и эксплуатации наноструктурных огнеупорных материалов металлургического назначения и включает специализированные учебные блоки (модули), формирующие знания и умения, необходимые специалисту для эффективной работы. Программа «Огнеупорные бетонные сухие смеси, массы и изделия применительно к их назначению», 18 ч (кафедра ХТТНиСМ), а также программа «Технология производства и эксплуатации инновационных огнеупорных материалов и изделий для металлургических процессов», 40 ч (кафедры ХТТНиСМ и САПРиУ) реализованы в ПАО НЛМК. Программы направлены на формирование профессиональных компетенций в области технологий производства и эксплуатации инновационных огнеупорных материалов и изделий для металлургии и включают специализированные учебные блоки, формирующие знания и умения, необходимые специалисту для эффективной работы. В программах учтены требования профессионального стандарта «Специалист по огнеупорным работам в металлургическом производстве» для трудовой функции С/01.7 «Определение организационных и технических мер по проведению огнеупорных работ в производственных подразделениях металлургических производств». ■

Получено 03.03.20  
© А. Н. Травицкова, 2020 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

## ISSN 2021 — 15-я Международная конференция по углеродным нанотехнологиям

18–19 января 2021 г. Бангкок, Таиланд



[www.waset.org](http://www.waset.org)

## ABSTRACTS

UDC 622.349.4:553.86(470)

### **State and prospects of development of the raw material base for the production of zirconium materials in the Russian Federation**

Sokolov V. A., Bogatyreva E. V., Gasparyan M. D. // *New Refractories*. — 2020. — No 4. — P. 5–11.

Areas of application of zirconium, the main of which are metallurgy, the production of refractories and ceramics are given. The sources of production and distribution of reserves and resources of zirconium dioxide in Russia are indicated. It is noted that Russia, which occupies the fourth place in the world in terms of zirconium reserves, does not have any industrially developed deposits with zirconium production, and Russian consumers are fully working on imported raw materials. The possibility of ensuring the import independence of Russia in zirconium raw materials by commissioning their own explored placer deposits of zirconium and secondary raw materials is shown. Ill. 4. Ref. 27. Tab. 2.

**Key words:** mineral resource base (MRB), primary and placer deposits, zircon, baddeleyite, zirconium and fused-cast baddeleyite-corundum refractories, vitrified bacor scrap, bacor concentrate.

UDC 666.762.42:666.1.031.5

### **The effect of the conductive walls of the cooking furnace of an electric furnace on the distribution of energy flows**

Shustrov N. N., Puzach V. G., Bezenkov S. A. // *New Refractories*. — 2020. — No 4. — P. 12–18.

A method for modeling the electric glass melting process, which allows obtaining information about the unity of electric and thermal processes in the glass mass in an electric glass melting furnace has been developed. The furnace's cooking pool is made of conductive chromoxide. The work was carried out using modeling on the EGDA integrator, as a result of which two versions of experimental electric furnaces with different directions of power lines and a pilot industrial furnace with a capacity of 7 tons per day for melting E glass, widely used in the manufacture of fiberglass, were built. Ill. 7. Ref. 8.

**Key words:** electric glass melting furnace (EGMF), electrical conductivity, power lines, modeling, equipotentials, equigradientals.

UDC 661.862.2-492:[666.321:669.243.72

### **Development of a technology for the production of high-purity Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders based on raw materials from the Ural region**

Kashcheev I. D., Zemlyanoy K. G., Doronin A. V. // *New Refractories*. — 2020. — No 4. — P. 20–23.

This article is devoted to the integrated use of technogenic and natural aluminous raw materials in order to extract valuable components while solving environmental problems. The analysis of the granulation process of kaolin in the Ural region with the addition of an aqueous solution of sulfuric acid and subsequent firing of granules is carried out. Sulfuric acid leaching of kaolin-containing raw materials at various acid concentrations and the duration

of the precipitate was considered. The obtained aluminum hydroxide powders were certified. Ill. 2. Ref. 14. Tab. 1.

**Key words:** kaolin, metakaolin, aluminum hydroxide, sulfuric acid, leaching, precipitation.

UDC 661.862.22-492.2:504.064.4

### **Recycling of alumina powder after plasma spraying**

Stepnov A. V., Belyaev I. V., Bazhenov V. E., Pavlov A. A., Kireev A. V. // *New Refractories*. — 2020. — No 4. — P. 24–27.

The possibility of reuse of powder Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> waste formed in manufacturing of ceramic refractory products by plasma spraying is studied. It was found that the powder aluminum oxide waste of plasma spraying are individual  $\alpha$  and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles and their conglomerates and also includes iron oxides in the form of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. The majority of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles were rounded in shape. It was shown that in order to reuse the powder waste of plasma spraying, it is necessary to purify them from Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> conglomerates and iron oxides. For this purpose, powder waste should be sifted through a sieve with a mesh size of 50  $\mu$ m and subjected to magnetic separation. It was established experimentally that such a powder can be reused for applying coating and fabricating products by plasma spraying in retaining their quality. Ill. 6. Ref. 9. Tab. 1.

**Key words:** plasma spraying, powder Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> waste, magnetic separation, recycling.

UDC 549.6-047.37.017:620.181

### **Phase formation processes in natural magnesium silicates of various structures by ammonium fluoride treatment**

Sharafiev Sh. M., Pogrebenkov V. M. // *New Refractories*. — 2020. — No 4. — P. 28–35.

The processes of forsterite, enstatite and talc treatment by ammonium fluoride have been studied. The phase-formation processes occurring during firing of fluorinated minerals were studied. It was established that structural silica of minerals reacts with ammonium hydrodifluoride with the formation of ammonium hexafluorosilicate. The sublimation of ammonium hexafluorosilicate leads to remove structural silica from minerals with partial destruction of their structure. The firing of fluorinated minerals leads to their structural transformation with the formation of magnesium nesosilicates and fluoro-nesosilicates. Ill. 7. Ref. 27. Tab. 4.

**Key words:** forsterite, enstatite, talc, ammonium fluoride treatment, ammonium hexafluorosilicate (AHFS).

UDC 666.3:615.453.2

### **Synthesis of oxide-based materials with a brownmillerite structure of the CaO–Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system**

Lomanova N. A. // *New Refractories*. — 2020. — No 4. — P. 36–40.

The single-phase material based on the complex oxide Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> doped with bismuth was synthesized by

glycine-nitrate combustion. Characterization by X-ray diffractometry, helium pycnometry, scanning electron microscopy, and elemental analysis showed that the material is isostructural to brownmillerite. According to the results of complex thermal analysis together with mass spectrometry, the optimum temperature for the synthesis of the material is about 650 °C and it has thermal stability in a wide temperature range. Using the dilatometry method, the sintering temperature and the thermal expansion coefficient of the material are determined. Ill. 5. Raf. 16. Tab. 1.

**Key words:** materials of the CaO–Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system, glycine-nitrate combustion, calcium ferrite, brownmillerite structure.

UDC 666.3:546.281'261].004.12

**The effect of the dispersed composition of SiC on the physical and mechanical properties of reaction-sintered silicon carbide**

Perevislov S. N., Markov M. A., Krasikov A. V., Bykova A. D. // *New Refractories*. — 2020. — No 4. — P. 41–45.

We obtain dense ceramic materials of silicon carbide by reaction sintering, with high mechanical properties. The effect of different dispersed composition of silicon carbide powders on the microstructure, grain size after sintering, as well as physical and mechanical properties is shown. Ill. 1. Ref. 30. Tab. 5.

**Key words:** silicon carbide, reaction sintering, physical and mechanical properties, reaction-sintered silicon carbide.

UDC 666.3:546.623-31-419.8].017:620.186

**Structural and mechanical properties of electrofused corundum – zirconia dioxide-composite material modified with a eutectic additive in the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MnO–TiO<sub>2</sub> system**

Aung Chzhuo Moe, Lukin E. S., Popova N. A. // *New Refractories*. — 2020. — No 4. — P. 46–50.

The results of studies of the structural and mechanical properties of aluminum-zirconium composite ceramics with different ratios of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (white electrofused corundum F-1000) and 3Y-TZP (tetragonal polycrystalline ZrO<sub>2</sub> stabilized with 3,0 mol. % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) obtained by semi-dry molding followed by free sintering are presented. According to microstructural studies, the introduction of a

eutectic additive in the composition of ceramics leads to the formation of a specific structure of the material of the type «composite in composite». It was shown that an increase in the content of the eutectic additive in the alumina matrix increases the relative density of the composite from 93.5 to 98,8 %. Changes in the composition and microstructure of ceramics affect its mechanical properties. Ill. 5. Ref. 3. Tab. 2.

**Key words:** corundum ceramics, composite, electrofused corundum, eutectic additive, partially stabilized zirconium dioxide.

UDC 621.794.61.017:620.193.4

**Corrosion tests of oxide-ceramic coatings formed by microarc oxidation**

Chernyshov N. S., Kuznetsov Yu. A., Markov M. A., Krasikov A. V., Bykova A. D. // *New Refractories*. — 2020. — No 4. — P. 51–55.

The results of experimental studies of the corrosion resistance of aluminum and its alloys modified with ceramic coatings based on the microarc oxidation method in some aggressive environments are presented. The mechanism of destruction of the coating is considered. Recommendations on increasing corrosion resistance are given. Ill. 7. Ref. 17. Tab. 1.

**Key words:** corrosion resistance, alumina-ceramic coatings, microarc oxidation (MAO), aluminum alloys, magnetron sputtering.

UDC 666.76:669.046.412].004.942

**Refractory material moisture metering when heating high-temperature units**

Nikiforov A. S., Prihod'ko E. V., Kinzhibekova A. K., Karmanov A. E. // *New Refractories*. — 2020. — No 4. — P. 56–59.

The specifics of the drying process of the lining of high-temperature units are described, in particular, the average drying rate is analyzed. The adequacy of the proposed mathematical dependencies is confirmed by comparing the results obtained by calculation, and experimental data obtained at the laboratory bench. The research results can be used to develop a schedule for heating high-temperature units after major repairs to remove moisture. Ill. 2. Ref. 10.

**Key words:** refractory materials, drying, high-temperature units (HTU), lining, moisture limit coefficient.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

**Ceramitec 2021**  
Technologies · Innovations · Materials

- 16–19 ноября 2021 г.
- г. Мюнхен, Германия

Hot spot for the ceramics industry

[www.ceramitec.com](http://www.ceramitec.com)