



НОВЫЕ

ISSN 1683-4518

ОГНЕУПОРЫ

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ

С Днем Победы!

5

МАЙ 2020

П. П. Оссовский «Салют Победы»

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Главный редактор **КАЩЕЕВ 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, ognemet@misys.ru



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

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

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

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

Подписано в печать 01.06.20. Формат 60×84 1/8.
Бумага мелованная.
Цифровая печать. Усл. печ. л. 8,50.
Заказ

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

Земляной К. Г., Серова Л. В. Механизм разрушения периклазохромитовых огнеупоров под воздействием кислых шлаков.....5

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Завёрткин А. С. Получение огнеупорных материалов из хромитового сырья Карелии и физико-химические процессы при их службе.....12

ТЕПЛОТЕХНИКА

Вильданов С. К., Роголёва Л. В., Пыриков А. Н. О некоторых критериях эффективности комплексных теплоизолирующих и шлакообразующих смесей.....16

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

Ванчурин В. И., Беляков А. В., Джумахмедов Д. Ш., Федотов А. В. Реология формовочных масс для экструдирования заготовок для получения медьсодержащих алюмокремнеземистых катализаторов.....23

Теневич М. И., Шевчик А. П., Фищев В. Н. Влияние добавок титаната алюминия на параметры кристаллической решетки и спекание диоксида циркония.....29

Крючков Ю. Н. Оценка параметров пористой структуры и проницаемости монофракционной керамики.....35

Руми М. Х., Ирмадова Ш. К., Файзиев Ш. А., Уразаева Э. М., Мансурова Э. П., Зуфаров М. А. Получение алюмосиликатных керамических материалов с использованием золы-уноса ТЭС.....37

Абдрахимов В. З., Абдрахимова Е. С. Аналитический анализ влияния алюмосодержащего нанотехногенного сырья на показатели кислотоупоров.....41

Колесников А. С., Кенжибаева Г. С., Ботабаев Н. Е., Кутжанова А. Н., Изтлеуов Г. М., Суйгенбаева А. Ж., Аширбеков Х. А., Колесникова О. Г. Термодинамическое моделирование химических и фазовых превращений в системе шлак от вельцевания – углерод.....45

Марков М. А., Кузнецов Ю. А., Красиков А. В., Слободов А. А., Быкова А. Д., Перевислов С. Н. Особенности формирования керамических покрытий методом микродугового окисления в электролите на основе борной кислоты.....50

Соков В. Н. Интенсификация пенотехнологии энергией электрогидротеплосилового поля. Часть 1. Анализ особенностей генерирования внутреннего давления в пеномассе при внесении в нее энергии электрического тока.....56

Кузин В. В., Григорьев С. Н., Волосова М. А. Микроструктурная модель поверхностного слоя керамики после алмазного шлифования, учитывающая его реальную структуру и условия контактного взаимодействия с упругим телом.....59

Abstracts.....66

REFRACTORIES IN THE HEAT UNITS

Zemlyanoy K. G., Serova L. V. The mechanism of destruction of periclase-chromite refractories under the influence of acidic slag.....5

RAW MATERIALS

Zavertkin A. S. Obtaining refractory materials from chromite raw materials of Karelia and physical and chemical processes in their service.....12

HEAT ENGINEERING

Vildanov S. K., Rogalyova L. V., Pyrikov A. N. About some criteria of efficiency of complex heat-insulating and slag-forming mixtures.....16

SCIENTIFIC RESEARCH AND DEVELOPMENT

Vanchurin V. I., Belyakov A. V., Dzhumamuhamedov D. Sh., Fedotov A. V. Rheology of molding materials for extruding billets to obtain copper-containing alumina-silica catalysts.....23

Tenevich M. I., Shevchik A. P., Fischev V. N. Effect of aluminum titanate additives on crystal structure parameters and sintering of zirconia dioxide.....29

Kryuchkov Yu. N. Evaluation of the parameters of the porous structure and permeability of monofraction ceramics.....35

Rumi M. Kh., Irmatova Sh. K., Fayziev Sh. A., Urazaeva E. M., Mansurova E. P., Zufarov M. A. Production of the aluminosilicate ceramic materials using fly ash from thermal power plants (TPP).....37

Abdrakhimov V. Z., Abdrakhimova E. S. Analytical analysis of the influence of aluminum-containing nanotechnogenic raw materials on the performance of acid-resistant materials.....41

Kolesnikov A. S., Kenzhibayeva G. S., Botabaev N. E., Kutzhanova A. N., Iztleuov G. M., Suigenbayeva A. Zh., Ashirbekov Kh. A., Kolesnikova O. G. Thermodynamic modeling of chemical and phase transformations in a waltz-slag – carbon system.....45

Markov M. A., Kuznetsov Yu. A., Krasikov A. V., Slobodov A. A., Bykova A. D., Perevislov S. N. Features of the formation of ceramic coatings by the method of microarc oxidation in an electrolyte based on boric acid.....50

Sokov V. N. Intensification of foam technology by the energy of the electrohydrothermal force field. Part 1. Analysis of the features of generating internal pressure in the foam mass when electric current energy is introduced into it.....56

Kuzin V. V., Grigor'ev S. N., Volosova M. A. Microstructural model of ceramics surface layer after diamond grinding taking into account its real structure and contact interaction conditions with elastic body.....59

Abstracts.....66

К. т. н. **К. Г. Земляной**¹ (✉), к. т. н. **Л. В. Серова**²

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

² АО «ЕВРАЗ-НТМК», г. Нижний Тагил, Россия

УДК 666.762.453.017:620.193

МЕХАНИЗМ РАЗРУШЕНИЯ ПЕРИКЛАЗОХРОМИТОВЫХ ОГНЕУПОРОВ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ КИСЛЫХ ШЛАКОВ

Исследованы периклазохромитовые огнеупоры после эксплуатации в условиях воздействия кислых шлаков. Показаны микроструктура и механизм коррозии огнеупоров в фаялитовых расплавах. Предложены пути повышения стойкости огнеупоров.

Ключевые слова: периклазохромитовые огнеупоры, футеровка, фаялитовые шлаки, поровая структура, механизм коррозии.

Огнеупоры в системе периклаз – хромит (хромитовая руда) широко используются в футеровке тепловых агрегатов черной металлургии при выплавке легированных и специальных сталей, цветной металлургии (отражательная печь, конвертер медноникелевого производства), а также в футеровке нагревательных печей прокатного производства, вращающихся печей цементного производства и производства полимеров [1–4].

Общим фактором, определяющим выбор периклазохромитовых огнеупоров в разных отраслях промышленности, является кислый характер расплавов и прежде всего шлака, непосредственно воздействующих на рабочий слой футеровки тепловых агрегатов. Поэтому изучение механизма разрушения периклазохромитовых огнеупоров в кислых шлаках является актуальной задачей, позволяющей повысить качество огнеупоров и, соответственно, стойкость футеровки.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Химический состав исследуемых материалов определяли рентгенофлуоресцентным методом на энергодисперсионном спектрометре ARL QUANT'X (Thermo Scientific, США) с применением программы UniQUANT (Rh K α -излучение, мощность трубки 50 Вт, диапазон напряжения 4–50 кВ с шагом 1 кВ, диапазон тока 0–1,98 мА

с шагом 0,02 мА, детектор Si(Li), энергетическое разрешение 150 эВ). Фазовый состав определяли на дифрактометре с вращающимся анодом MiniFlex 600 (Cu K α -излучение, $\lambda = 1,541862$ Å, интервал съемки 3,00–60,00°, шаг сканирования 0,02°) фирмы 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) по методу Чанга (Chung) [5].

Кажущуюся плотность, открытую пористость и водопоглощение (по керосину) определяли согласно ГОСТ 2409–2014 «Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения». Петрографические исследования огнеупорных изделий проводили в отраженном свете микроскопа «Олимпус» при 200-кратном увеличении; при обработке фотографий использовали систему «Сиамс».

Изучали процесс разрушения огнеупоров марки ПХС комбината «Магнезит» на основе плавящихся порошков периклаза и хромитовой руды (хромшпинелида) под действием кислого шлака фаялитового состава (табл. 1). Кроме периклаза огнеупоры содержат твердые растворы шпинелидов с обобщенной формулой (Mg,Fe)O·(Fe,Cr,Al) $_2$ O $_3$, силикаты в виде оливина, форстерита и монтчеллита и обладают конкретной микротрещиноватой структурой [6].

Образец огнеупора был отобран из футеровки после ее эксплуатации в течение 4 мес под воздействием жидкого фаялитового шлака, газовой среды с большим количеством CO, CO $_2$,



К. Г. Земляной

E-mail: kir77766617@yandex.ru

Таблица 1. Химический состав образца ПХС-огнеупора до и после службы (по зонам)

Компонент шлака, мас. %	Зона					Исходный ПХС-огнеупор
	шлаковая корочка	кромка (рабочей зоны)	рабочая	переходная	наименее измененная	
SiO ₂	14,85	12,93	5,40	5,52	5,72	2,68
Fe ₂ O ₃	67,94	63,06	15,25	–	9,68	3,12
Al ₂ O ₃	–	–	5,42	5,51	5,59	5,78
Cr ₂ O ₃	0,159	0,177	5,24	8,58	9,38	10,15
MgO	4,71	7,71	46,99	52,25	56,35	68,42
CaO	0,415	0,381	2,67	3,15	4,25	4,38
CuO	1,9	7,68	4,51	2,41	0,557	–
PbO	0,282	0,246	0,131	0,0985	0,0244	–
ZnO	4,72	2,64	0,435	0,241	0,0985	–
Na ₂ O	–	–	2,13	2,05	2,07	1,12
K ₂ O	0,279	0,183	0,0349	0,0347	0,034	0,035
TiO ₂	0,147	0,219	0,138	0,138	0,135	0,130
SO ₃	3,33	3,69	8,78	6,68	5,72	–

SO₂, SO₃ и водяного пара, а также резких перепадов температур в интервале 1000–1400 °С. Образец огнеупора после эксплуатации показан на рис. 1. Видно, что от кромки рабочей зоны образца выделяются три зоны: рабочая, непосредственно контактирующая с расплавом/гарнисажем, мощностью от 5 до 10 мм; переходная, расположенная за рабочей зоной, мощностью от 20 до 30 мм и наименее измененная. К наименее измененной зоне примыкает неизменная зона, имеющая ту же плотность, но немного отличающаяся от предыдущей зоны цветом. На границах зон наблюдаются трещины, расположенные параллельно поверхности футеровки (см. рис. 1). Химический состав зон приведен в табл. 1. Установлено, что гарнисаж на поверхности огнеупора состоит из смеси огнеупора (MgO, Cr₂O₃) и шлака (Fe₂O₃, SiO₂, CuO, ZnO, PbO, SO₃) с преобладанием шлака. В рабочей зоне наблюдаются соединения железа, меди, свинца, цин-

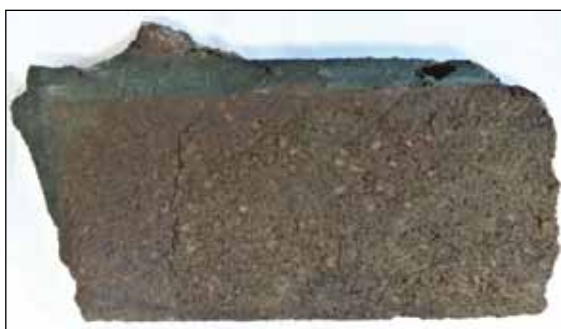


Рис. 1. Макроструктура ПХС-огнеупора после эксплуатации

ка, щелочных металлов, серы и кварца. Причем проникновение оксида меди и серы наблюдается даже в наименее измененной зоне. В то же время содержание оксидов магния и хрома уменьшается в направлении от рабочей зоны.

Фазовый состав кромки рабочей зоны представлен (мас. %) магнетитом FeO·Fe₂O₃ (60), магнелевым фаялитом Mg_{0,26}Fe_{1,74}[SiO₄] (31), магнезиоферритом (Mg_{0,191}Fe_{0,809})·(Mg_{0,809}Fe_{1,191})O₄ (7), ферритом меди CuFe₂O₄ (3); имеются также следы железистого периклаза (Mg_{0,958}Fe_{0,042})O (до 1 мас. %). Установлено также, что структура зон значительно различается (табл. 2).

Так как пористость ПХС-изделий комбината «Магнезит» составляет 14–15 % (см. табл. 2), изделия после эксплуатации в присутствии кислых шлаков значительно насыщаются легкоплавкими примесями и уплотняются. Следует отметить очень низкую пористость наименее измененной зоны, которая при визуальном осмотре не отличается от неизменной. Более высокая плотность рабочей и переходной зон обусловлена пропиткой примесями, содержащими высокоплотные соединения железа и цветных металлов (см. табл. 1).

Микроструктура образца **исходного ПХС-огнеупора** показана на рис. 2, а, б. Видно, что основными минералами ПХС-огнеупоров являются спеченный периклаз достаточно высокого качества и хромшпинелид. Спеченный периклаз не имеет посторонних включений, зерна округлой формы, прямые связи отсутствуют. Присутствуют также силикаты в виде форстерита, расположенного в виде тонких прослоек между зернами спеченного периклаза, и монтчеллита

Таблица 2. Свойства ПХС-огнеупора до и после службы (по зонам)

Показатель	Зона				Исходный ПХС-огнеупор
	кромка (рабочей зоны)	рабочая	переходная	наименее измененная	
Открытая пористость, %	2,9	5,4	10,1	13,2	14,5
Кажущаяся плотность, г/см ³	4,62	3,50	3,27	3,17	3,15
Водопоглощение, %	0,5	1,2	2,4	3,3	3,6

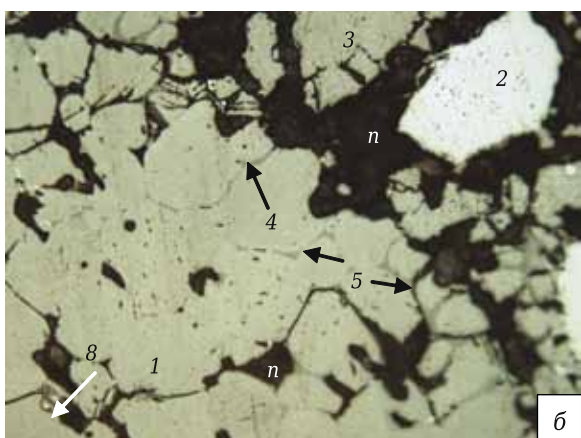
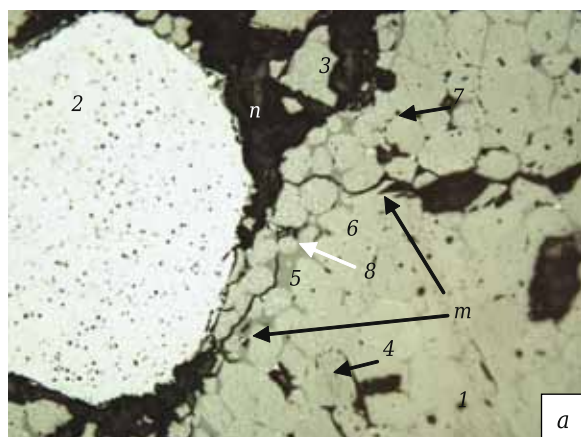


Рис. 2. Микроструктура образца ПХС-огнеупора до эксплуатации: 1 — спеченный периклаз; 2 — хромшпинелид; 3 — вторичные шпинелиды сложного состава; 4 — форстерит; 5 — монтицеллит; 6 — двухкальциевый силикат; 7 — мервинит; 8 — магнезиоферрит; *n* — поры; *m* — термические трещины

в виде линз между зернами периклаза, а также незначительное количество двухкальциевого силиката (ларнита) и мервинита. Хромшпинелид имеет четкие грани; трещины, раковины отсутствуют. В небольшом количестве наблюдаются вторичные шпинели сложного состава, расположенные по краям кристаллов основных фаз и в тонкомолотой составляющей. Агрегаты, сформированные из зерен основных фаз периклаза и хромшпинелида, сцементированы мелкозернистой массой сложного состава, включающей мелкие зерна периклаза, периклазохромит, хромит, силикаты. В образце имеется невысокое содержание магнезиоферрита, так как оксиды железа, присутствующие в природном сырье, при обжиге полностью переходят в магнезиоферрит; при этом его содержание невысокое.

Структура образца разнотекстурированная, достаточно пористая, поры *n* крупные, канального характера. Цвет образца светло-коричневый с яркими зернами шпинели, силикатные прослойки светлые. Следует отметить наличие мелких трещин *m*, указывающих, скорее всего, на нарушение технологии обжига огнеупора. Трещины не

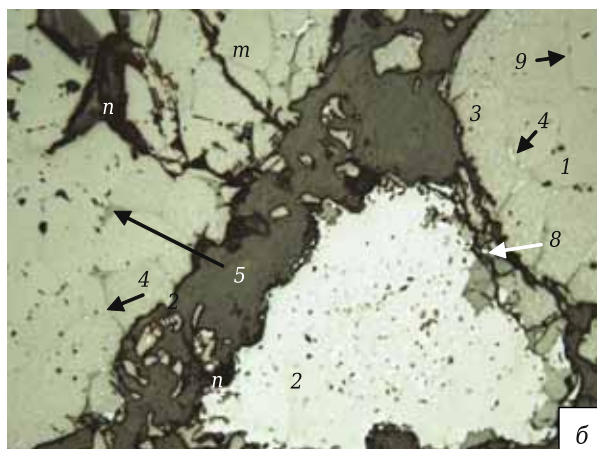
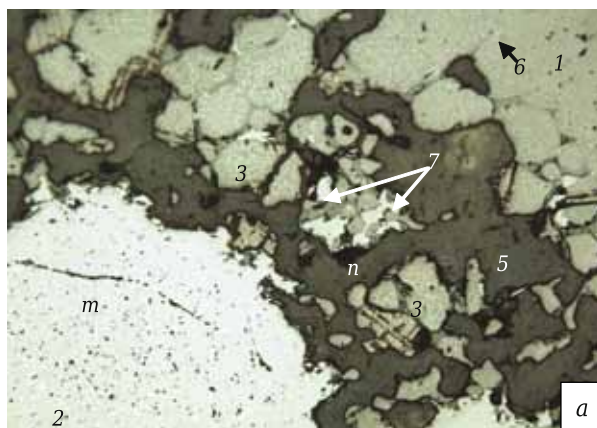


Рис. 3. Микроструктура наименее измененной зоны образца ПХС-огнеупора: 1 — спеченный периклаз; 2 — хромшпинелид; 3 — вторичные шпинелиды сложного состава; 4 — форстерит; 5 — монтицеллит; 6 — двухкальциевый силикат; 7 — мервинит; 8 — магнезиоферрит; 9 — прямые связи в зерне периклаза; *n* — поры; *m* — термические трещины

являются перепрессовочными и расположены в основном по зернам периклаза. Температура обжига была достаточно высокой, что подтверждается структурой образца.

Наименее измененная зона (рис. 3, а, б) имеет светло-коричневый цвет, ее пористость ниже, чем у изделий до службы, что является результатом некоторого уплотнения структуры вследствие спекания под воздействием температуры, газовой среды и пропитки компонентами шлака. Фазовый состав образца представлен минералами огнеупора до службы. Цвет периклаза светло-коричневый, на зернах появляется светло-коричневая корочка, состоящая из отложений силикатов сложного состава и вторичных шпинелидов. Количество силикатов по сравнению с неизменной зоной увеличивается. Высокая температура способствует миграции легкоплавких фаз от рабочей поверхности в объем изделия и формированию прямых связей 9 в зернах периклаза. Зерна хромшпинелида (хромита) изменяют форму и структуру: края зерен становятся неровными, в них появляются трещины *m*, на краях увеличивается количество вторичных

шпинелидов более темного цвета, зерна которых также располагаются вокруг монокристаллов периклаза. Имеются оксиды железа в форме магнезиоферрита δ и магнетита в виде тонких отложений на зернах периклаза (в порах) и отдельных включений на краях зерен хромита. Поры n образца в процессе службы видоизменяются, становятся прерывистыми. Появляются термические трещины t не только в периклазе,

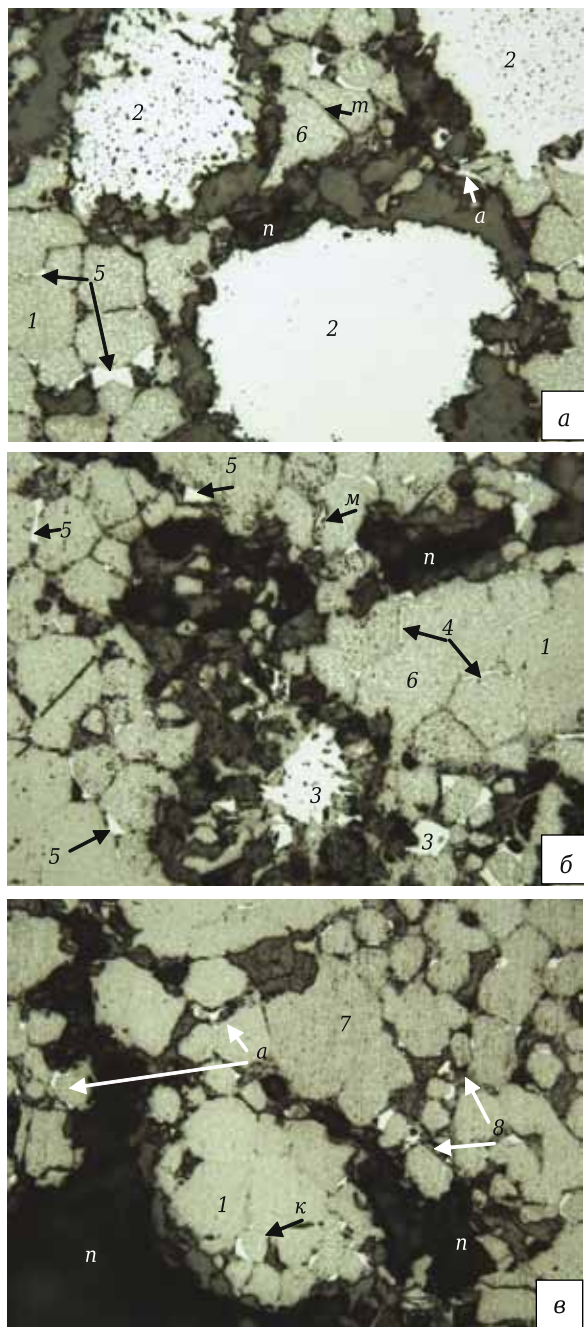


Рис. 4. Микроструктура переходной зоны образца ПХС-огнеупора: 1 — спеченный периклаз; 2 — хромшпинелид; 3 — вторичные шпинелиды сложного состава; 4 — форстерит; 5 — монтичеллит; 6 — двухкальциевый силикат; 7 — мервинит; 8 — магнезиоферрит; n — поры; t — термические трещины; a — оксиды цветных металлов; k — карбиды; m — магнетит

но и в хромшпинелиде. Роль связки выполняют мелкие зерна периклаза, периклазохромита и силикаты. Существенных фазовых изменений в зоне не наблюдается.

Переходная зона (рис. 4, а–в) имеет более плотную структуру, чем наименее измененная, что вызвано воздействием высоких температур и газовой фазы (SO_3 , CO , CO_2 , пары R_2O). Размеры пор n уменьшаются, изменяется их форма. Основными минералами переходной зоны являются периклаз и крупные зерна хромшпинелида (хромита). Продолжается поверхностное перерождение периклаза под воздействием фаялита шлака. Отдельные зерна хромита имеют трещиноватую структуру с пониженным показателем преломления — результат диффузии катионов железа из шлака с образованием оксидов железа, заполняющих трещины и поры в кристаллах периклаза и хромита. Оксиды железа по отражательной способности можно отнести к магнетиту Fe_3O_4 (m). Начинается миграция трехвалентных катионов из хромшпинелида, уменьшается их количество (см. табл. 1). Следует отметить присутствие в образце хромита высокого качества, зерна которого мало подвержены изменениям. Крупные зерна сцементированы мелкозернистой массой сложного состава, включающей периклаз, периклазохромит, хромит, силикаты (форстерит, монтичеллит), а также вторичные шпинели сложного состава $(Mg, Fe)O \cdot (Al, Fe)_2O_3$, образованные при взаимодействии зерен периклаза с хромшпинелидом.

Экстремальные условия службы огнеупора приводят к началу миграции в футеровку оксидов металлов, которые конденсируются по краям зерен периклаза и шпинелида и в порах. Увеличивается количество включений магнетита m с высокой отражательной способностью, которые располагаются по периферии кристаллов основных компонентов и в порах. Появляются также карбиды железа k , расположенные по краям кристаллов и в трещинах.

Рабочая зона (рис. 5) состоит из двух хорошо различимых подзон: *незначительно пропитанной* расплавами металла и шлака (рис. 5, а) и *пропитанной* (рис. 5, б). Структура незначительно пропитанной подзоны продолжает изменяться при дальнейшем воздействии высоких температур и проникновении легкокипящих компонентов в жидком и газообразном состоянии, а также продуктов горения (SO_2 , SO_3 , CO , CO_2 , R_2O). В результате подзона становится рыхлой, изменяется форма пор — они становятся округлыми, закрытыми, уменьшаются в размерах. Основную массу представляют агрегаты периклаза и хромшпинелида (первичного и вторичного). Кристаллы спеченного периклаза приобретают рыхлую структуру, уменьшаются в размерах, на поверхности образуются корочки из железистых силикатов магния. Роль

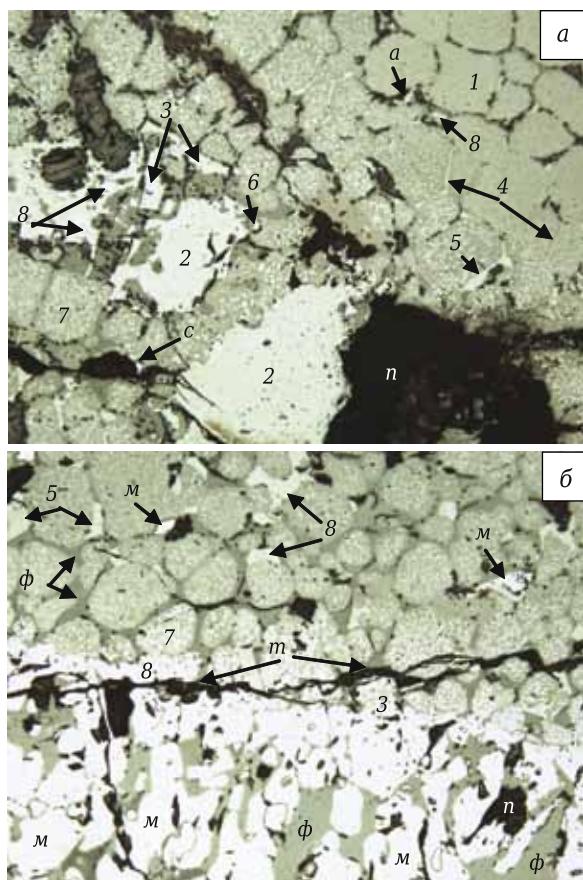


Рис. 5. Микроструктура рабочей зоны образца ПХС-огнеупора: 1 — спеченный периклаз; 2 — хромшпинелид; 3 — вторичные шпинелиды сложного состава; 4 — форстерит; 5 — монтичеллит; 6 — двухкальциевый силикат; 7 — мервинит; 8 — магнезиоферрит; n — поры; t — структурная трещина; a — оксиды цветных металлов; ф — фаялит; м — магнетит; с — корольки металла

связки в незначительно пропитанной подзоне выполняют мелкие зерна периклаза и периклазохромита, сцементированные силикатной связкой, состоящей из форстерита, монтичеллита и вторичных шпинелей сложного состава $(\text{Mg,Fe})\text{O} \cdot (\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$, образованных при взаимодействии периклаза с компонентами хромшпинелида. Содержание SiO_2 увеличивается, при этом на поверхности зерен периклаза формируется более тугоплавкая фаза Ca_2SiO_4 . Продолжается растворение хромшпинелида, зерна хромита становятся рыхлыми, пористыми, изменяются их форма и очертание; увеличивается количество трещин. Экстремальные условия службы огнеупора в рабочей зоне приводят к активному взаимодействию фаялита с огнеупорными фазами и миграции ферритов и оксидов цветных металлов a в структуру огнеупора. Увеличиваются количество и размер включений с высокой отражательной способностью — магнетита м и металла с.

В пропитанной подзоне процесс миграции расплава металла и шлака (фаялита и силикатов) приводит к пропитке огнеупора (см. рис. 5, б), растворению периклаза и хромита и, как

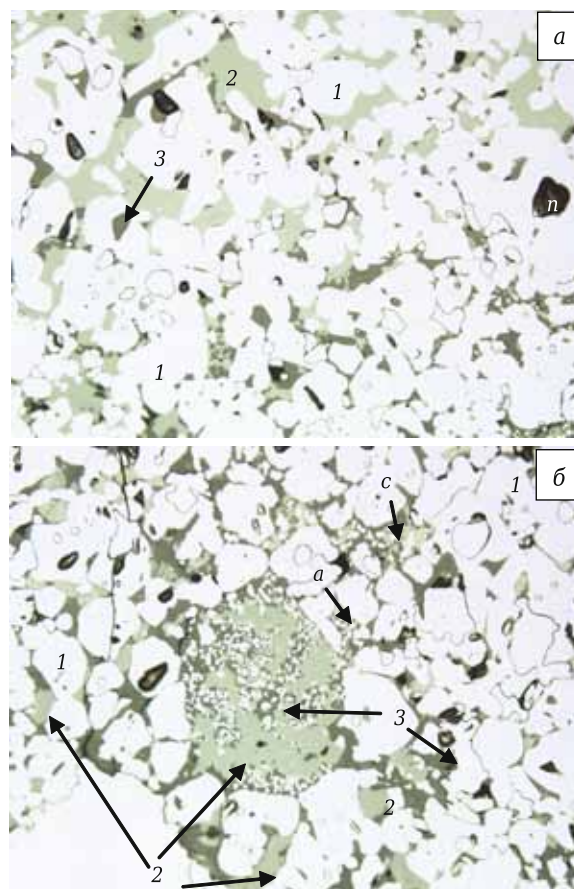


Рис. 6. Микроструктура шлаковой корочки рабочей зоны (гарнисажа): 1 — феррит и магнетит; 2 — фаялит; 3 — сульфферрит; n — поры; a — оксиды цветных металлов; с — корольки металла

следствие, к образованию сплошной трещины t по границе пропитанной подзоны. Появляются корольки металла с с высокой отражательной способностью.

Износ футеровки на контакте с расплавами металла и шлака происходит вследствие их проникновения по поровой структуре в объем огнеупора, в котором происходит взаимодействие шлаковых компонентов Fe_2O_3 , SiO_2 , R_2O с огнеупорными минералами в условиях сложной газовой среды (SO_3 , CO, CO_2 , O_2) с образованием легкоплавких соединений, вновь переходящих в расплав. Из рис. 5, б видно, что пропитанная подзона резко отделяется трещиной t, разделяющей обе подзоны и образовавшейся из-за разных термомеханических свойств подзон при перепаде температур в ходе охлаждения футеровки. Пропитанная подзона состоит из магнетита, ферритов и оксидов цветных металлов, железистого периклаза, отдельных зерен периклаза и хромита. Структура сцементирована легкоплавкими силикатными расплавами.

Шлаковая корочка рабочей зоны (гарнисаж, рис. 6, а, б) образуется в результате взаимодействия огнеупора с мигрирующими оксидами шлака, металлом и газовой фазой; присутству-

ют замкнутые поры округлой формы. Структура зоны плотная, состоит из магнетита, ферритов магния, кремния и цветных металлов, оксидов железа и цветных металлов α . Следует отметить также присутствие единичных видоизмененных зерен шпинелида, представляющих собой конгломерат первичного и вторичного хромшпинелида. Цементирующая фаза представлена легкоплавкими силикатными расплавами.

Таким образом, проведенные исследования показали, что воздействие на ПХС-огнеупоры кислых шлаков, легкоплавких примесей, газов (CO , SO_2) приводит к образованию зонной структуры огнеупора. Зоны значительно различаются по химическому и фазовому составам, структуре и физическим свойствам, в частности по ТКЛР. В результате колебания температуры в процессе эксплуатации теплового агрегата на границах зон возникают тепловые напряжения, приводящие к образованию трещин, направленных параллельно поверхности футеровки, и к пропитке огнеупора расплавами и газами. Развитие трещин приводит к скалыванию слоев материала и уменьшению его толщины. Такое термическое скалывание является основным механизмом разрушения периклазохромитовой футеровки.

Следует отметить, что в процессе пропитки расплав разделяется на фракции по признаку температуры плавления («химолит» расплава) и более легкоплавкие примеси проникают практически на всю толщину футеровки. Даже наименее измененная зона, которая визуально кажется неповрежденной, насыщается сульфатными соединениями и цветными металлами. Это подтверждается низкой пористостью этой зоны (намного более низкой, чем у исходных огнеупоров, см. табл. 2).

Понимание механизма коррозии ПХС-огнеупоров под действием кислых шлаков является основой для определения путей повышения стойкости огнеупоров. Поскольку разрушение огнеупора на первом этапе происходит за счет его пропитки по порам, он должен обладать низкой пористостью. Крупные поры (>10 мкм) особенно опасны, так как в них легко проникают примеси. Напротив, мелкие поры способствуют релаксации напряжений при перепаде температуры в процессе эксплуатации футеровки. Независимо от размера пор большое значение имеют их взаимное расположение и связность в единую систему, характеризующуюся газопроницаемостью, которая должна быть наименьшей. Пористость огнеупорных изделий зависит также от зернового состава смеси, условий прессования, температуры обжига, состава сырья и т. д. Уменьшить пористость огнеупора за счет изменения технологических параметров производства довольно сложно и дорого; при этом пористость периклазохромитовых изделий можно снизить только на несколько процентов. Иссле-

дования [7–10] подтвердили, что существенно снизить открытую пористость для повышения стойкости при рассмотренном выше механизме износа огнеупорных изделий можно за счет пропитки огнеупора соединениями, разлагающимися в процессе нагревания с выделением тонкодисперсных огнеупорных фаз (например, сульфатом магния, оксидами хрома и циркония, углеродом). Следует отметить, что крупные поры легче поддаются насыщению, чем мелкие. Другие исследования [11, 12] показывают также большое влияние сульфата магния на ряд свойств огнеупоров, в том числе и периклазохромитовых.

Повышение стойкости ПХС-огнеупоров к кислым шлакам возможно проектированием состава и структуры огнеупорных изделий специально для эксплуатации в условиях воздействия низковязких (вследствие высокого содержания легкоплавких соединений) кислых шлаков, для чего необходимо:

- снизить количество свободного оксида магния в изделиях;
- организовать поиск и подбор фаз с высокой коррозионной стойкостью по отношению к расплавам в системе $\text{FeO-SiO}_2\text{-CuO-PbO-SO}_3\text{-ZnO-R}_2\text{O}$;
- снизить открытую пористость и средний размер пор огнеупорных изделий за счет:
 - подбора зернового и вещественного составов шихты, обеспечивающих максимальную плотность укладки и степень спекания исходных порошков;
 - подбора режимов обжига для образования большого числа прямых сростков кристалл-кристалл и закрытой пористости, а также снижения количества стеклофазы;
 - уменьшения количества и размера открытых пор (<10 мкм), а также модифицирования их поверхности материалами, снижающими смачивание огнеупоров железосодержащими расплавами за счет их насыщения растворами / расплавами прекурсоров, которые при разложении заполняют поры огнеупорными фазами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Основной причиной коррозии ПХС-огнеупоров в кислых фаялитовых шлаках является их пропитка по поровой структуре жидкими и газообразными продуктами плавки, увеличивающая площадь химического взаимодействия корродиентов с огнеупором. Цветные и щелочные металлы, присутствующие в продуктах плавки, существенно снижают вязкость расплавов и ускоряют пропитку.

2. Химическая коррозия ПХС-огнеупоров в фаялитовых шлаках быстрее происходит по силикатной стеклофазе и тонкодисперсной части ших-

ты (спеченному периклазу) с их полным перерождением в железисто-силикатно-магнезиальную стеклофазу. Крупные зерна хромита имеют наименьшую скорость растворения, которая проходит по механизму диффузии из зерен катионов железа и ускоряется в присутствии в газовой фазе соединений серы и щелочных металлов.

3. Процессы коррозии совместно с градиентом температуры по толщине огнеупорного изделия приводят к образованию зон с разными химическим составом и теплофизическими

свойствами. Мощность зон зависит от градиентов концентраций и температуры, по границам которых происходит термическое скалывание огнеупора при перепадах температур в процессе эксплуатации футеровки.

4. Установлено образование в шлаковой корочке сульфидоферритных соединений переменного состава.

5. Предложены пути повышения стойкости ПХС-огнеупоров к воздействию фаялитовых шлаков.

Библиографический список

1. **Кащеев, И. Д.** Каталог-справочник. Огнеупоры: материалы, изделия, свойства и применение. В 2 кн. Кн. 1 / И. Д. Кащеев, М. Г. Ладыгичев, В. Л. Гусовский. — М.: Теплоэнергетик, 2003. — 336 с.
2. **Кащеев, И. Д.** Каталог-справочник. Огнеупоры: материалы, изделия, свойства и применение. В 2 кн. Кн. 2 / И. Д. Кащеев, М. Г. Ладыгичев, В. Л. Гусовский. — М.: Теплоэнергетик, 2003. — 320 с.
3. **Кащеев, И. Д.** Свойства и применение огнеупоров: справ. изд-е / И. Д. Кащеев. — М.: Теплоэнергетик, 2004. — 352 с.
4. **Ижорин, М. Н.** Сооружение промышленных печей. Т. 2. Строительство печей / М. Н. Ижорин, Ю. П. Сторожков. — М.: Теплотехник, 2006. — 720 с.
5. **Hubbard, C. R.** The reference intensity ratio for computer simulated powder patterns / C. R. Hubbard, E. H. Evans, D. K. Smith // J. Appl. Cryst. — 1976. — Vol. 169, № 9. — P. 169–174.
6. **Кащеев, И. Д.** Химическая технология огнеупоров / И. Д. Кащеев, К. К. Стрелов, П. С. Мамыкин. — М.: Интернет Инжиниринг, 2007. — 752 с.
7. **Pat. USN 3789096.** Method of impregnating porous refractory bodies with inorganic chromium compound / Church P. K., Knutson O. J.; filling date 28.12.1967.
8. **Коледа, В. В.** К вопросу упрочнения нитридокремневой керамики методом пропитки / В. В. Коледа, В. М. Свистун, Л. В. Дорошенко [и др.] // Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов. Жаропрочные керамические материалы: науч.-техн. конф.: тез. докл. — М.: ВНИИМИ, 1990. — Ч. 1. — С. 60.
9. **Кащеев, И. Д.** Влияние пропитки магнезитовых огнеупоров на их шлакоустойчивость / И. Д. Кащеев, П. С. Мамыкин // Труды ВостИО. № 11. — М.: Metallurgia, 1971. — С. 134–138.
10. **Кащеев, И. Д.** Влияние растворимых солей хрома на спекание окиси магния: сб. науч. тр. УПИ «Керамика, огнеупоры и шлаки». № 199 / И. Д. Кащеев, П. С. Мамыкин, В. А. Перепелицын, Л. Я. Долгушина. — Свердловск, 1971. — С. 74–78.
11. **Wang, B.** Influence of impregnation by magnesium sulfate solution on properties of magnesia – chrome bricks / B. Wang, R. Yu, S. Shi // Naihuo Cailiao / Refractories. — 2008. — Vol. 42, № 4. — P. 279–281.
12. **Yong-Yue, D.** Influence of chrome-bearing sols vacuum impregnation on the properties of magnesia-chrome refractory / D. Yong-Yue, W. Hou-Zhi, Z. Hui-Zhong // Ceram. Int. — 2008. — Vol. 34, № 3. — P. 573–580. ■

Получено 10.02.20

© К. Г. Земляной, Л. В. Серова, 2020 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



26th International Conference on
Advanced Materials,
Nanotechnology and Engineering

June 22-23, 2020 | Brisbane, Australia

Advanced Materials 2020

УДК 553.461(470.22):666.762.4.001.8

ПОЛУЧЕНИЕ ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ХРОМИТОВОГО СЫРЬЯ КАРЕЛИИ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ИХ СЛУЖБЕ

Исследованы минеральный и химический составы хромитового сырья Карело-Кольского региона, установлены физико-химические процессы получения огнеупорных материалов из хромитового концентрата, определено фазо- и структурообразование при сушке, обжиге и в процессе службы. Установлена зависимость некоторых свойств огнеупоров от их вещественного, зернового и фазового составов.

Ключевые слова: хромитовые породы, оксид хрома, обогащение, наполнитель, огнеупорный материал.

ВВЕДЕНИЕ

Целенаправленный поиск руд хрома в промышленных масштабах в Карело-Кольском регионе начали проводить только в последнее время. Районы залегания хромитовых руд Карелии (Бураковско-Аганозерский) и Кольского полуострова (Большая Варака, Сопчезерское месторождение) сопоставимы по строению и металлогении с широко известными рудоносными массивами Кеми (Финляндия), Бушвельд (ЮАР), Стилуостер (США) [1]. Хромшпинелид является главным рудоносным минералом этих месторождений и относится к железной разновидности с содержанием Cr_2O_3 45–52 %.

Прогнозные ресурсы хромитовых руд в Карело-Кольском регионе оцениваются в несколько сотен миллионов тонн. Хромитовые руды применяют для изготовления хромомagneзитовых и магнезитохромитовых огнеупоров, основой которых служат периклаз и хромшпинелиды. Эти огнеупоры нашли широкое применение в связи с заменой динаса в сводах и в других элементах кладки сталеплавильных печей. Своды электроплавильных печей, выполненные из магнезитохромита, по сравнению с динасовыми допускают повышение температуры в плавильном пространстве примерно на 100 °С, что облегчает выплавку легированных сталей, увеличивая кампанию печей.

СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА

Название хромит можно отнести как к минералу состава $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O} \cdot (\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_3$, так и к горной породе,

содержащей более 80 % этого минерала. Этой формуле соответствуют также минералы хромпикотит и хромшпинелид. Хромшпинелиды встречаются почти исключительно в магматических ультраосновных породах в виде вкраплений и сплошных скоплений. К вредным примесям, снижающим огнеупорность хромита, относятся змеевик (гидросиликат магния), оливин, хромсодержащие хлориты. Примеси хлорит или гидроалюмосиликат магния присутствуют в породе вместе со змеевиком.

Для производства огнеупоров пригодны руды с содержанием Cr_2O_3 не менее 33 %; руды с меньшим содержанием Cr_2O_3 для производства огнеупоров непригодны [2]. Наиболее ценными из хромитовых месторождений России являются Донское на восточном склоне южной части Урала и Сарановское на Западном Урале. Хромшпинелидная часть руд этих месторождений представлена хромпикотитом, а нерудная часть — смесью змеевика и хлорита. Другими загрязняющими примесями уральских хромитовых месторождений являются халцедон, гематит, карбонаты, их руды различаются по физическим свойствам и структуре в природном состоянии. Сарановская руда имеет массивную каменную структуру, а руда Донского месторождения содержит порошкообразные и рыхлые руды; перед использованием их обогащают до содержания Cr_2O_3 48 %. Магнезиальношпинелидные материалы применительно к выплавке стали и других сплавов изучали отечественные ученые [1–4]. Хромитовые руды Бураковско-Аганозерского месторождения Карелии и других месторождений Карело-Кольского региона относятся к бедным по содержанию Cr_2O_3 месторождениям, требующим обогащения.

Технологические испытания руды проведены на пробе массой 600 кг в Кольском научном центре РАН. Была предложена гравитационная схема



А. С. Завёрткин

E-mail: talanova@krc.karelia.ru

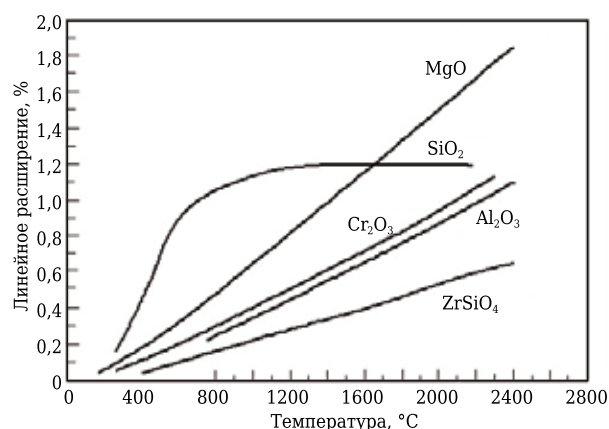
обогащения с перемелыванием концентрата электромагнитной сепарацией. В пробах руды, на которых проводили технологические исследования, содержалось, мас. %: Cr_2O_3 26,5, Al_2O_3 7,0, SiO_2 25,3, MnO 0,02, MgO 6,96, CaO 4,97, K_2O 0,39, Na_2O 0,20, $\text{Fe}_{\text{общ}}$ 12,8. В результате обогащения хромитовой руды был получен и испытан при производстве форстеритопериклазовых огнеупоров хромитовый концентрат с содержанием Cr_2O_3 47,5 мас. %. Установлено, что хромитовый концентрат может быть использован для получения плавящихся хромомагнезитовых огнеупоров и шпинелей. Синтезированные магнезиальноглиноземистые и хромоалюмомагниево-шпинели [5] могут быть использованы при выплавке стали в вакуумных индукционных печах, а для тиглей этих печей — химически чистые оксиды магния, кальция, алюминия, циркония и некоторые их композиции.

Чистый циркон (см. рисунок) обладает низким линейным расширением, поэтому заслуживает внимания, хотя в большинстве стран для футеровки индукционных тигельных печей при плавке чугуна используют главным образом кварцит с увеличением объема в пределах 5 % после 3-ч выдержки при 1400 °C. Однако считается, что только глиноземистые и магнезиальные массы будут применяться в будущем, так как остальные футеровочные массы имеют некоторые недостатки, ограничивающие их дальнейшее применение.

В последнее время для изготовления высококачественных огнеупоров используют химически синтезированные соединения, разработаны методы синтеза и применения хроматов и бихроматов магния для изготовления огнеупорных изделий. Кроме того, интенсивно ведутся поиски технологии производства изделий на основе хромглиноземшпинелида [6, 7]. Производственные испытания хромоксидных огнеупоров разной плотности подтвердили их высокую коррозионную стойкость к бесщелочному алюмоборосиликатному стеклу. Использование хромоксидных огнеупоров позволяет в 3 раза увеличить срок службы печей и улучшить качество стекла [8].

Установлен оптимальный состав термостойкой керамики на основе хромита магния с общим соотношением молярных долей MgO и Cr_2O_3 в шихте 0,6, размер зерен крупной фракции Cr_2O_3 0,25–0,60 мм. Полученный материал на основе хромита магния обладает высокими термостойкостью и другими техническими показателями [9].

Исследован ряд периклазовых и периклазохромосодержащих огнеупоров в печах ПЖВ (плавка в жидкой ванне, металлургия меди). Максимальную стойкость могут обеспечить плавящиеся хромотопериклазовые огнеупоры с добавкой Al_2O_3 [10]. Установлено, что наибольшую стойкость в футеровке печей ПЖВ показывают периклазохромитовые огнеупоры, изготовленные из плавящегося материала. Разработана технология получения плавящегося хромотопериклаза, используемого



Линейное расширение различных материалов

для изготовления плавящихся периклазохромитовых огнеупоров по ТУ 14-8-368–81 [11].

Хромитовые огнеупоры с высоким содержанием Cr_2O_3 используют в виде набивных масс или штучных огнеупорных изделий. Магнезитовые огнеупоры на основе оксида магния с добавкой кремнезема, глинозема, оксидов железа, кальция или хрома отличаются высокой стойкостью против воздействия основных шлаков. Сырьем для изготовления таких огнеупоров служит магнезит или очищенный оксид магния.

Из опыта школы уральских исследователей (П. С. Мамыкина, К. К. Стрелова и других) известно, что для получения магнезиальношпинелидных огнеупоров с максимальной термостойкостью оптимальное соотношение хромита и спекшегося магнезита составляет 30:70, а шлакоустойчивость огнеупора повышается с уменьшением содержания в нем хромита до 20 мас. %. При службе в сводах сталеплавильных печей магнезитохромитовые изделия с 20–30 % хромита более стойкие, чем с большим его содержанием, и включают 60 % периклаза, 12 % магнезиоферрита, 17 % хромшпинелида, 6 % форстерита и 5 % монтичеллита. Что касается зернового состава шихты, то в ней отсутствуют фракции хромита мельче 0,5 мм, а магнезит вводят в виде фракции мельче 1,0 мм. Термостойкие изделия периклазохромитового состава содержат 50 % фракции крупного магнезита и 50 % фракции тонкоизмельченной смеси хромита и магнезита.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Обожженное сырье мололи и готовили шихту с добавкой пластификатора (концентрата сульфитно-дрожжевой бражки). Из шихты под давлением 150 МПа прессовали образцы диаметром 36 и высотой 50 мм, которые обжигали при 1700 °C. Состав шихты: 75 мас. % плавящегося периклазохромита фракции 4–1 мм и 25 мас. % связующего. Для сравнения в качестве связующего использовали [2] смесь из 75 % хромита и 25 % спеченного магнезита. Образцы прессова-

ли под давлением 170 МПа и обжигали при 1770 °С в течение 4 ч.

Возможность использования хромитового концентрата (10 мас. %), полученного из руды месторождения Большая Варака Кольского полуострова, была проверена при производстве форстеритохромитовых огнеупоров с применением в составе шихты 20 мас. % спеченного магнезита с добавкой 70 % оливинита Ковдорского месторождения. В качестве временной спекающей добавки применяли поливиниловый спирт в количестве 8 мас. % (сверх 100 %) [1].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ

Свойства обожженных образцов: предел прочности при сжатии 52 МПа, открытая пористость 12 %, температура начала деформации под нагрузкой 0,2 МПа 1680 °С, термостойкость 7 теплосмен (1300 °С – вода), ТКЛР $12,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, газопроницаемость 13 нПм. Химический состав образцов, мас. %: SiO_2 1,75, Fe_2O_3 5,7, Al_2O_3 2,4, CaO 1,45, MgO 77, Cr_2O_3 12,5. Минеральный состав, мас. %: периклаз с включениями вторичного шпинелида сложного состава 89, остаточный шпинелид 6, силикаты в виде монтчеллита, форстерита и $\beta\text{-}2\text{CaO-SiO}_2$ 4. Стойкость изделий за плавку 0,7–0,75 мм.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ СЛУЖБЕ ПЕРИКЛАЗОШПИНЕЛИДНЫХ ИЗДЕЛИЙ

При одностороннем нагреве огнеупорных изделий происходит их насыщение компонентами плавки, богатыми оксидами железа. Изделия при этом приобретают зональное строение и состоят из трех зон: наименее измененной, переходной (с измененной структурой) и рабочей (с изменением химического состава и структуры).

Основные изменения происходят прежде всего в рабочей зоне, особенно в той области, которая контактирует с расплавом металла и шлака рабочего пространства печи. Как правило, эта область имеет плотную структуру, а ее излом — металлический блеск и состоит из шпинелидов сложного состава; отдельные частицы (зерна) хромита и периклаза не различаются. Средняя область рабочей зоны складывается из периклаза и шпинелидов, но зерна хромита также отсутствуют, а на их месте наблюдаются поры. Верхняя область рабочей зоны (самая холодная) складывается из хромита, периклаза и силикатов форстерита и монтчеллита. Эта область рабочей зоны такая же плотная, как и область, контактирующая с расплавами металла и шлака. Содержание оксидов железа в области контакта с расплавами металла и шлака составляет 38 мас. %, содержание MgO и Cr_2O_3 в сумме 8,5 %, CaO и SiO_2 в сумме 6,5 %.

Изменение химического состава огнеупора происходит в результате миграции расплава под влиянием градиента температур и других факторов. При этом силикатные расплавы мигрируют в направлении от высоких температур к более низким, а железо-марганцевые составы — к высоким

температурам. В средней части переходной зоны огнеупора пористость и размер пор увеличиваются. Колебания температуры в печи повышают напряжение в огнеупорной кладке, вызывая появление трещин и сколов части изделий. Магнезитохромитовые изделия изнашиваются преимущественно в результате этих сколов, а не вследствие оплавления, как динасовые огнеупоры, однако под действием высоких температур и реагентов плавильного пространства они тоже оплавляются.

Износ огнеупоров оплавлением зависит от основности шлака. Если шлак кислый, то происходит перенос материала огнеупора в шлак (плавление). При воздействии основных шлаков граница огнеупор – шлак долго остается неизменной и лишь при высоких температурах (1700 °С) поверхность огнеупора оплавляется.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы минеральный и химический составы хромовой руды Бураковско-Аганозерского месторождения Карелии в сопоставлении с минеральным и химическим составами хромитовой руды Кольского полуострова (Большая Варака) и хромитовых концентратов, полученных в процессе обогащения руд этих месторождений.

Разработана двухстадийная гравитационно-магнитная схема обогащения руды, по которой получен хромитовый концентрат с содержанием Cr_2O_3 47 % (Naihuo Cailiao, извлечение 67,38 %). Технологические разработки противогригных материалов для отливок из чугуна и стали показали возможность применения хромитового концентрата и хромитовой руды Карело-Кольского региона при получении огнеупорных и формовочных материалов, а также перспективность проведения дальнейшей разработки карельских месторождений хромитовых руд.

С точки зрения получения максимальной термостойкости магнезитохромитового огнеупора хромит — наиболее желательный компонент в смеси с магнезитом. Ни спеченный магнезит, ни хромит отдельно не термостойки, однако их сочетание при высоких температурах создает в магнезитохромитовых огнеупорах микротрещиноватую структуру, что и обуславливает их высокую термостойкость.

Периклазохромитовые изделия из обычных магнезитовых порошков и обогащенного хромита обладают повышенной температурой начала деформации под нагрузкой (1630 °С) и термостойкостью 10 теплосмен. При соотношении тонкомолотого обогащенного магнезита и хромита 90:10 термостойкость изделий повышается до 14 теплосмен. Периклазошпинелидные огнеупоры из обогащенного хромита содержат 7–8 % силикатов вместо 11 % у традиционных (рядовых) изделий.

Оксид хрома образует с магнезитом весьма стабильную шпинель (хромомagneзитовую), которая благодаря высокой энергии связи в восстановительной среде и вакууме более устойчива, чем

чистый периклаз [15]. В периклазошпинелидных изделиях из обогащенных материалов содержится 4–5 % силикатов вместо 8–12 % в огнеупорах, полученных из обычных порошков, а также в них (из обогащенных материалов) формируется высококачественная структура с содержанием более 50 % прямых межзеренных связей между высокоогнеупорными минералами. В структурных элементах таких огнеупоров преобладают межзеренные связи типа периклаз – вторичная шпинель – периклаз.

Библиографический список

1. **Кононов, М. Е.** Огнеупоры из минерального сырья Карело-Кольского региона / М. Е. Кононов. — Апатиты : КНЦ РАН, 1994. — 188 с.
2. **Стрелов, К. К.** Технология огнеупоров / К. К. Стрелов, П. С. Мамыкин. — М. : Металлургия, 1978. — 375 с.
3. **Соловушкова, Г. Э.** Современный уровень и тенденция развития производства огнеупоров для черной металлургии / Г. Э. Соловушкова, Л. А. Сопот // Огнеупоры. — 1988. — № 11. — С. 51–56.
4. **Katorgin, G. M.** Prospects for supplying raw materials to the refractories industry / G. M. Katorgin, V. M. Lobov // Refractories. — 1988. — Vol. 29, № 6. — P. 723–726. <https://doi.org/10.1007/BF01280345>.
5. **Каторгин, Г. М.** Перспективы обеспечения сырьем огнеупорной промышленности / Г. М. Каторгин, В. М. Лобов // Огнеупоры. — 1988. — № 12. — С. 17–20.
6. **Rutman, D. S.** Prospective refractory materials for vacuum electrometallurgy / D. S. Rutman, E. V. Belyaeva, V. I. Sizov // Refractories. — 1987. — Vol. 28. — P. 357–361. <https://doi.org/10.1007/BF01400023>.
7. **Рутман, Д. С.** Перспективные огнеупорные материалы для вакуумной электрометаллургии / Д. С. Рутман, Е. В. Беляева, В. И. Сизов // Огнеупоры. — 1987. — № 7. — С. 4–7.
8. **Селиверстов, Н. Ф.** Тез. докл. Всесоюзного науч.-техн. семинара «Совершенствование производства огнеупоров и условий их эксплуатации в крупнотоннажных «ВИП» / Н. Ф. Селиверстов, А. В. Смирнов, В. Н. Тутов. — Сатка : Ин-т «Черметинформация», 1984. — С. 1–24.
9. **Kashcheev, I. D.** A study of masses based on chemically synthesized materials in the system $MgO-Cr_2O_3$ / I. D. Kashcheev, V. P. Semyannikov, Yu. I. Savchenko [et al.] // Refractories. — 1984. — Vol. 25. — P. 98–102. <https://doi.org/10.1007/BF01387400>.
10. **Boyarina, I. L.** Tests of chromic oxide refractories in equipment for the manufacture of glass fiber / I. L. Boyarina, V. P. Kravchenko, P. P. Krivoruchko [et al.] // Refractories. — 1987. — Vol. 28. — P. 414–418.
11. **Боярина, И. Л.** Испытания хромоксидных огнеупоров в установках получения стекловолокна / И. Л. Боярина, В. П. Кравченко, П. П. Криворучко [и др.] // Огнеупоры. — 1987. — № 7. — С. 50–54. <https://doi.org/10.1007/BF01400036>.
12. **Kuliev, V. Kh.** Optimizing the composition of thermal-shock resistant ceramics based on magnesium chromite / V. Kh. Kuliev // Refractories. — 1989. — Vol. 30. — P. 267–271. <https://doi.org/10.1007/BF01281488>.
13. **Кулиев, В. Х.** Оптимизация состава термостойкой керамики на основе хромата магния / В. Х. Кулиев // Огнеупоры. — 1989. — № 5. — С. 8–11.

Спекание смесей вплоть до 1750 °С идет за счет удаления открытых пор. Добавка хромита к магнезиту способствует спеканию лишь при введении его в небольших количествах, уменьшающихся с повышением температуры. Это уменьшение определяется количеством хромшпинелида (~2,5 % от предельно возможной концентрации), растворенного в периклазе при данных условиях. Однако при 1750 °С и введении 20 % хромита пористость материала достаточно низкая и составляет 2,5–3,0 %.

14. **Кожухметов, С. М.** Исследование стойкости футеровки печи ПЖВ на БГМК / С. М. Кожухметов, В. К. Якушев, И. В. Басина // Комплексное использование минерального сырья. — 1984. — № 3. — С. 46–48.
15. **Slovikovskii, V. V.** Life of refractories in service in a furnace for melting in a molten bath / V. V. Slovikovskii, G. V. Birkle, V. I. Eroshkina [et al.] // Refractories. — 1986. — Vol. 27. — P. 67–71. <https://doi.org/10.1007/BF01398294>.
16. **Словиковский, В. В.** Стойкость огнеупоров при службе в печах ПЖВ / В. В. Словиковский, Г. В. Биркле, В. И. Ерошкина [и др.] // Огнеупоры. — 1986. — № 1. — С. 56–60.
17. Огнеупорные изделия, материалы и сырье : справ. ; под ред. А. К. Карклита. — М. : Металлургия, 1991. — 416 с.
18. **Голов, А. Н.** Комплексное использование сырьевых ресурсов Сопчезерского месторождения хромитов : тез. 2-й междунар. науч. конф. 12–16 сентября 2005 г. «Проблемы рационального использования природного и техногенного сырья Баренцева региона в технологии строительных и технических материалов» / А. Н. Голов, Г. П. Мироевский, Н. Н. Гришин [и др.]. — Петрозаводск, 2005. — С. 41–43.
19. **Гришин, Н. Н.** Утилизация отходов первичной переработки хромитовых руд : тез. 2-й междунар. науч. конф. 12–16 сентября 2005 г. «Проблемы рационального использования природного и техногенного сырья Баренцева региона в технологии строительных и технических материалов» / Н. Н. Гришин, О. А. Ракаев, О. А. Белогурова, Т. А. Морозова. — Петрозаводск, 2005. — С. 43–46.
20. Научно-техническая конференция для огнеупорщиков Польской Народной Республики // Огнеупоры. — 1973. — № 1. — С. 58–61.
21. **Bugaev, N. F.** Periclase-spinel refractories from beneficiated materials / N. F. Bugaev, S. M. Zubakov // Refractories. — 1973. — Vol. 14. — P. 79–82. <https://doi.org/10.1007/BF01295599>.
22. **Бугаев, Н. Ф.** Периклазошпинелидные огнеупоры из обогащенных материалов / Н. Ф. Бугаев, С. М. Зубаков // Огнеупоры. — 1973. — № 2. — С. 10–14.
23. **Degtyareva, E. V.** The sintering and deformation of products from fine-ground mixtures of magnesite and chromite / E. V. Degtyareva, I. S. Kainarskii, Ya. Z. Shapiro, N. V. Gul'ko // Refractories. — 1973. — Vol. 14. — P. 621–626. <https://doi.org/10.1007/BF01285678>.
24. **Дегтярёва, Э. В.** Исследование спекания и деформации сырца из тонкомолотых смесей магнезита и хромита / Э. В. Дегтярёва, И. С. Кайнарский, Я. З. Шаниро, Н. В. Гулько // Огнеупоры. — 1973. — № 10. — С. 24–30. ■

Получено 20.01.20
© А. С. Завёрткин, 2020 г.

К. т. н. С. К. Вильданов^{1,2,3} (✉), к. т. н. Л. В. Роголёва³,
д. т. н. А. Н. Пыриков^{2,3}

¹ ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

² ООО «ОгнеупорТрейдГрупп», Москва, Россия

³ МАНЭБ, Санкт-Петербург, Россия

УДК 669.046.581.4:621.746.047

О НЕКОТОРЫХ КРИТЕРИЯХ ЭФФЕКТИВНОСТИ КОМПЛЕКСНЫХ ТЕПЛОИЗОЛИРУЮЩИХ И ШЛАКООБРАЗУЮЩИХ СМЕСЕЙ

Рассчитана суммарная теплопроводность комплексной теплоизолирующей и шлакообразующей смеси с учетом конвективной составляющей теплопроводности, а также теплопроводности жидкого оксидного раствора, образованного при плавлении ингредиентов комплексной смеси. Показано, что теплопроводность комплексной смеси при температуре применения 1823 К сохраняется на достаточно низком уровне — порядка 18,8 Вт/(м·К). Сформулированы критерии эффективности комплексной смеси на различных этапах ее применения, включающих подачу смеси в сталеразливочный ковш, совместную подачу в сталеразливочный и промежуточный ковши и изложницы. Установлено, что использование комплексной смеси в сталеразливочном ковше снижает скорость охлаждения металла в 1,5 раза. Критерием эффективности применения комплексной смеси в промежуточном ковше как теплоизолятора является уровень отрицательного отклонения температуры от среднего значения ряда последовательных измерений 4 °С. Критериями эффективности комплексной смеси как шлакообразователя в промежуточном ковше являются повышение в оксидном растворе концентрации Al_2O_3 при увеличении количества плавов в серии и снижение концентрации FeO до равновесных значений порядка 0,5 мас. %. При достаточном количестве жидкого оксидного раствора, образованного компонентами комплексной смеси, науглероживания жидкого металла свободным углеродом, содержащимся в смеси, не происходит.

Ключевые слова: комплексная теплоизолирующая и шлакообразующая смесь, конвективная теплопроводность, теплопроводность жидкого оксидного раствора, сталеразливочный ковш, промежуточный ковш, науглероживание.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время все большее распространение получают комплексные металлургические смеси, например такие, которые сочетают свойства эффективного теплоизолятора и интенсивного шлакообразователя. Такие смеси применяют в основном при разливке стали на МНЛЗ и в изложницы. Смеси подают непосредственно на поверхность жидкого расплава [1–8].

Комплексные теплоизолирующие и шлакообразующие смеси по химическому составу могут быть классифицированы по показателю основности A , выражаемому, например, как $A = (CaO + MgO + Na_2O + K_2O)/SiO_2$. При этом по аналогии, хотя и довольно условной, принятой

для характеристики шлаков, смеси можно классифицировать следующим образом: нейтральные с A , близким к 1; кислые с $A < 1$; основные с $A > 1$. В этой связи A смеси является не формальной величиной, а, скорее, важным энергетическим показателем, от величины которого значительно меняются такие физические свойства смесей, как теплопроводность, вязкость, плотность и некоторые другие, как в твердой, так и в жидкой фазе.

Синергетическим результатом эффективной работы комплексных смесей при их применении является обеспечение низких тепловых потерь с открытой поверхности расплава стали, формирование устойчивого жидкоподвижного слоя оксидного раствора, образованного при плавлении неорганической части смеси и препятствующего процессам окисления кислородом воздуха жидкого железа и легирующих ингредиентов стали. Кроме того, расплавленная часть комплексной смеси не должна оказывать



С. К. Вильданов
E-mail: svildanov@mail.ru

существенного агрессивного воздействия на футеровку, например промежуточного ковша. Жидкий оксидный раствор компонентов смесей должен обладать свойствами поглотителя неметаллических включений. При разливке низкоуглеродистых и легированных марок стали важным является вопрос о возможном растворении свободного углерода, содержащегося в смесях в жидкой стали. И, наконец, между жидкой фазой оксидного раствора, образованного компонентами смеси, и твердой фазой комплексной смеси должно устанавливаться оптимальное соотношение.

Сложности в разработке комплексных смесей состоят в рациональном сочетании взаимно противоположных свойств смесей, обусловленных их химическим составом. Смесей с $A < 1$ (кислые смеси) оказываются эффективными теплоизоляторами, а смеси с $A > 1$ (основные смеси) проявляют большее сродство к неметаллическим включениям в стали и дают более жидкоподвижный оксидный раствор; смеси с $A = 1$ (нейтральные смеси) занимают промежуточное положение.

Учитывая изложенное, представляется актуальным детальное изучение действия комплексных смесей и формулирование критериев эффективности их применения в сталеразливочных и промежуточных ковшах, а также в изложницах.

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ КОМПЛЕКСНОЙ СМЕСИ

Расчеты теплопроводности неорганических многокомпонентных смесей проводились и ранее [9–11], но при сравнительно невысоких температурах — до 900 °C [12]. Расчет теплопроводности комплексной смеси выполнен для материала Изотерм-1600-В-3 следующего химического состава, мас. %: SiO₂ 75,0, Al₂O₃ 10,0, CaO 2,8, MgO 2,0, (Na₂O + K₂O) 4,9, C 5. Для этого материала $A = 0,13$.

Установлено [13], что теплопроводность насыпного слоя теплоизолирующего и шлакообразующего комплексного материала Изотерм-1600 в интервале 300–600 °C подчиняется экспоненциальному закону. Представляет интерес провести оценку теплопроводности комплексной смеси при температурах ее применения — порядка 1823 К. Для этого рассмотрим следующую модель. Примем, что теплопроводность при 1823 К λ_{1823} является суммой теплопроводности твердой составляющей смеси $\lambda_{\text{ТВ}}$ и части смеси, находящейся в расплавленном состоянии, $\lambda_{\text{Ж}}$, т. е.

$$\lambda_{1823} = \lambda_{\text{ТВ}} + \lambda_{\text{Ж}}. \quad (1)$$

Поскольку комплексная смесь является порошкообразным пористым материалом, а температура применения весьма значительна, то

составляющая суммы $\lambda_{\text{ТВ}}$, в свою очередь, есть сумма теплопроводности:

$$\lambda_{\text{ТВ}} = \lambda^* + \lambda_{\text{КОНВ}}, \quad (2)$$

где λ^* — теплопроводность комплексной смеси в отсутствие конвекции; $\lambda_{\text{КОНВ}}$ — конвективная составляющая теплопроводности смеси в горизонтальном слое.

Согласно [14] для многокомпонентных огнеупорных систем, в которых теплопроводность отдельных составляющих различается не более чем в 10 раз, λ^* можно представить в виде произведения

$$\lambda^* = \prod_{i=1}^k \lambda_i^{v_i}, \quad (3)$$

где λ_i — теплопроводность i -й компоненты смеси; v_i — объемная доля i -й компоненты смеси.

Для материала Изотерм-1600-В-3 примем, что весь Al₂O₃ в его составе смеси присутствует в виде муллита 3Al₂O₃·2SiO₂, весь CaO — в виде CaSiO₃, весь MgO — в виде MgSiO₃, весь Na₂O — в виде Na₂Si₂O₅, углерод — в виде отдельной фазы графита; воздуха; остальное — стеклофаза. Для материала Изотерм-1600-В-3 соотношение (3) выразится как

$$\lambda^* = \lambda_1^{v_1} \lambda_2^{v_2} \lambda_3^{v_3} \lambda_4^{v_4} \lambda_5^{v_5} \lambda_6^{v_6} \lambda_7^{v_7}, \quad (4)$$

где λ_i и v_i — теплопроводность и объемная доля SiO₂, 3Al₂O₃·2SiO₂, CaSiO₃, MgSiO₃, Na₂Si₂O₅, C, воздуха соответственно.

Из-за отсутствия надежных экспериментальных данных по теплопроводности этих фаз значения теплопроводности CaSiO₃, MgSiO₃, Na₂Si₂O₅ рассчитывали как аддитивные функции теплопроводности чистых компонентов CaO, SiO₂, MgO, Na₂O. Результаты расчета теплопроводности и объемной доли фазы для температуры 1823 К приведены ниже:

λ_1	λ_2	λ_3	λ_4	λ_5	λ_6	λ_7	v_1	v_2	v_3	v_4	v_5	v_6	v_7
8,50	6,90	8,10	8,30	8,60	0,20	0,10	0,45	0,06	0,02	0,01	0,03	0,03	0,40

Расчет λ^* при 1823 К дает величину 1,3 Вт/(м·К).

Для оценки $\lambda_{\text{КОНВ}}$ комплексной смеси необходим анализ критериальных уравнений. Согласно [15] в слое пористого материала, к которому относится комплексная смесь, расположенного горизонтально к источнику тепла (жидкий металл — расплав), естественная конвекция может развиваться при значении критерия Релея $Ra > Ra_{\text{кр}} = 40$. Оценку этой величины для нашего случая дает соотношение

$$Ra^* = Gr \cdot Pr^* \cdot Da, \quad (5)$$

где Ra^* — модифицированный критерий Релея; Gr — критерий Грасгофа, $Gr = g\beta\Delta T\delta^3/\nu^2$; Pr^* — модифицированный критерий Прандтля, $Pr^* = \nu/a^*$; Da — критерий Дарси, $Da = K/\delta^2$; $g = 9,8$ м/с²; T — температура; $\beta = 1/T$; δ — толщина слоя комплексной смеси; ν — кинематическая вязкость воздуха; $a^* = \lambda^*/C_p\rho_{\text{каж}}$; C_p — теплоемкость; K — газопроницаемость;

$\rho_{\text{каж}}$ — кажущаяся плотность газа, $\rho_{\text{каж}} = MP/RT$; M — молекулярная масса газа; P — давление газа; R — универсальная газовая постоянная.

Наиболее сложным как в теоретическом обосновании, так и в выводе полуэмпирических и эмпирических соотношений является описание теплопроводности жидкой составляющей (оксидного раствора) комплексной смеси, образованной в результате ее плавления на границе раздела фаз металлический расплав – оксидный раствор. Охарактеризуем химический состав оксидного раствора ионной долей соответствующих катионов, поскольку эта система является раствором с общим анионом. Под ионной долей x_i подразумеваем отношение числа ионов данного сорта n_i к общему числу ионов $\sum_{i=1}^k n_i$ того же знака. При таком выражении концентрации, очевидно, ионная доля анионов кислорода тождественно равна 1:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^k n_i}. \quad (6)$$

Рассматривая оксидный раствор как катионно-анионную смесь катионов кремния, алюминия, магния, кальция и натрия и т. д. и анионов кислорода, по аналогии с соотношением (3) можно записать

$$\lambda_{\text{ж}} = \prod_{i=1}^k \lambda_{\text{ж},i}^{x_i}, \quad (7)$$

где $\lambda_{\text{ж},i}$ — теплопроводность i -го компонента оксидного раствора; x_i — ионная доля i -го катиона в оксидном растворе.

Для расчета теплопроводности по формуле (7) принимали значения теплопроводности чистых оксидов при температуре их плавления. Эти значения получены экстраполяцией известных данных при более низких температурах [16, 17]. Для дальнейшего расчета примем: $\lambda^* = 1,3$ Вт/(м·К); $K = 10^{-6}$ м²; $M = 0,029$ кг; $R = 8,31 \cdot 10^3$ Дж/(кмоль·К); $P = 10^5$ Па; $\nu = 11,8 \cdot 10^{-6}$ м²/с при 1823 К; $\rho_{\text{каж}} = 0,191$ кг/м³ при 1823 К; $\delta = 0,1$ м; Nu^* при $40 < Ra^* < 400$ равен $0,4^{\sqrt{Ra^*}} - 1,5$; $\lambda_{\text{конв}} = \lambda^* Nu^*$ [18, 19].

Для расчета $\lambda_{\text{ж}}$ провели экстраполяцию известных данных по теплопроводности чистых оксидов, составляющих комплексную смесь, на температуру их плавления. Из расчета исключен свободный углерод, поскольку его концентрация в оксидном растворе равна нулю. Кроме того, приняли, что сумма концентраций ($Na_2O + K_2O$) есть концентрация Na_2O . Результаты расчета теплопроводности оксидов при температурах их плавления и ионных долей соответствующих катионов приведены ниже:

$\lambda_{\text{ж},1}$	$\lambda_{\text{ж},2}$	$\lambda_{\text{ж},3}$	$\lambda_{\text{ж},4}$	$\lambda_{\text{ж},5}$	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5
9,5	8,5	12,0	17,0	18,0	0,73	0,12	0,03	0,03	0,09

Теплопроводность оксидного раствора выразится следующим образом:

$$\lambda_{\text{ж}} = \lambda_{\text{ж},1}^{x_1} \lambda_{\text{ж},2}^{x_2} \lambda_{\text{ж},3}^{x_3} \lambda_{\text{ж},4}^{x_4} \lambda_{\text{ж},5}^{x_5}, \quad (8)$$

где $\lambda_{\text{ж},i}$ и x_i — теплопроводность чистых оксидов смеси при температуре их плавления и ионные доли соответствующих катионов.

Результаты расчета параметров критериальных уравнений и составляющих теплопроводности приведены ниже:

Gr	Da	Pr*	Ra*	Nu*	$\lambda_{\text{конв}}$	$\lambda_{\text{ж}}$
$6,3 \cdot 10^7$	10^{-4}	$18,1 \cdot 10^{-3}$	114,3	2,8	6,9	10,6

Окончательно получаем теплопроводность комплексной смеси при 1823 К: $\lambda_{1823} = \lambda^* + \lambda_{\text{конв}} + \lambda_{\text{ж}} = 1,3 + 6,9 + 10,6 = 18,8$ Вт/(м·К). Полученное значение теплопроводности при температуре применения позволяет говорить о том, что комплексная смесь сохраняет довольно низкую суммарную теплопроводность, являясь эффективным теплоизолятором. Величину суммарной теплопроводности можно принять за критерий ее теплоизолирующей способности.

Комплексная смесь в сталеразливочном ковше

Применение смеси в сталеразливочном ковше обусловлено не только сохранением части физического тепла металла в ковше и, как следствие этого, снижением скорости охлаждения металла, но и уменьшением теплового воздействия расплава на крышку сталеразливочного ковша. Кроме того, применение смеси дает возможность сохранить жидкоподвижность шлака до конца разливки и кантовки, предотвратить замерзание остатков металла и шлака на элементах футеровки сталеразливочного ковша и продувочных устройств. В табл. 1 приведены сравнительные данные по средним перепадам температуры стали в промежуточном ковше с использованием комплексной смеси одновременно в сталеразливочном и промежуточном ковшах, а также только в промежуточном ковше без применения комплексной смеси в сталеразливочном ковше.

Как видно из табл. 1, применение комплексной смеси в сталеразливочном ковше является эффективным приемом сохранения физического тепла жидкой стали в процессе разливки металла. Так, среднее снижение температуры жидкой стали в промежуточном ковше во время разливки плавов с использованием комплексной смеси Изотерм-1600 в сталеразливочных ковшах составило 16,4 °С, без использования комплексной смеси в сталеразливочных ковшах 21,4 °С.

Прямым доказательством эффективности применения смесей в сталеразливочном ковше является сравнение экспериментальных данных по скорости охлаждения стали в ковше с

Таблица 1. Перепады температуры в промежуточном ковше $T_{\text{пр.к}}$ с применением комплексной смеси в сталеразливочном $T_{\text{АКОС}}$ и промежуточном ковше

Использование комплексной смеси в сталеразливочном и промежуточном ковшах					Использование комплексной смеси только в промежуточном ковше				
номер плавки в серии	$T_{\text{АКОС}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{пр.к}}, ^\circ\text{C}$ (max)	$T_{\text{пр.к}}, ^\circ\text{C}$ (min)	$\Delta T_{\text{пр.к}}, ^\circ\text{C}$	номер плавки в серии	$T_{\text{АКОС}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{пр.к}}, ^\circ\text{C}$ (max)	$T_{\text{пр.к}}, ^\circ\text{C}$ (min)	$\Delta T_{\text{пр.к}}, ^\circ\text{C}$
1	1600	1553	1535	18	1	1616	1561	1545	16
2	1600	1556	1536	20	2	1588	1555	1539	16
3	1592	1558	1538	20	3	1590	1556	1531	25
4	1590	1558	1534	24	4	1589	1553	1542	13
5	1590	1555	1545	10	5	1586	1549	1531	18
1	1596	1569	1556	13	6	1590	1544	1521	23
2	1585	1559	1551	8	1	1617	1561	1535	26
3	1588	1558	1550	8	2	1601	1556	1516	40
4	1590	1552	1541	11	3	1603	1558	1538	20
5	1590	1554	1534	20	4	1583	1558	1542	16
6	1590	1555	1543	12	5	1593	1557	1538	19
7	1590	1548	1526	22	6	1599	1546	1526	20
8	1583	1568	1540	28	1	1604	1562	1530	32
1	1597	1546	1533	23	2	1603	1559	1542	17
2	1590	1552	1538	14	3	1583	1554	1535	19
3	1588	1551	1534	17	4	1589	1555	1539	16
4	1598	1552	1536	16	5	1588	1554	1530	24
5	1589	1547	1542	5	6	1586	1559	1533	26
6	1590	1566	1537	29	7	1593	1559	1530	29
1	1601	1544	1526	18	8	1582	1558	1541	17
2	1590	1544	1530	14	9	1598	1564	1544	20
					10	1599	1556	1536	20

применением комплексной теплоизолирующей и шлакообразующей смеси и без ее применения. Эксперимент проводили на сталеразливочных ковшах малой вместимости (от 3 до 15 т) в условиях литейного производства машиностроительного завода. Испытания показали, что при разливке жидкой стали теплоизолирующая смесь (в виде и остаточной твердой фазы, и части жидкой фазы) остается в сталеразливочном ковше и после завершения разливки при кантовке полностью удаляется, не оставляя наплывов и борозд на его футеровке. Эффективность применения смеси на ковшах малой вместимости приведена в табл. 2 и показана на рис. 1. Как следует из табл. 2, условия испытания ковшей со смесью более жесткие, чем в контрольном эксперименте без применения смеси. Сталь в ковше со смесью характеризуется более высо-

Таблица 2. Динамика изменения температуры металла в сталеразливочном ковше с применением комплексной смеси и без ее применения

Без применения материала Изотерм-1600		С применением материала Изотерм-1600	
время, мин	температура, $^{\circ}\text{C}$	время, мин	температура, $^{\circ}\text{C}$
14–20	1621	13–45	1636
14–24	1596	13–52	1605
14–27	1580	14–00	1580
14–30	1563	14–06	1566
14–32	1550	14–10	1553

кой начальной температурой 1636°C (1621°C в контроле) — температурой после скачивания первичного шлака — и более длительным периодом пребывания жидкого металла в ковше 25 мин (12 мин в контроле).

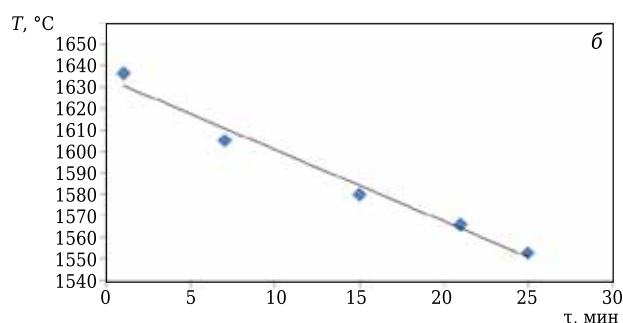
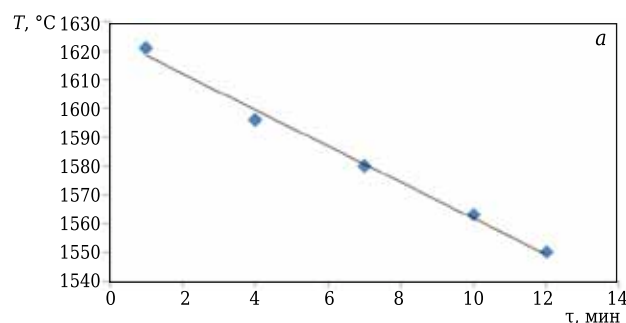


Рис. 1. Зависимость температуры T жидкого металла от длительности τ его пребывания в сталеразливочном ковше: а — без применения материала Изотерм-1600; б — с применением материала Изотерм-1600. Точки в поле рис. 1 — температура металла при измерении термопарой; линия — результат обработки экспериментальных данных в линейном приближении (метод наименьших квадратов); параметры регрессии для рис. 1, а: $T = -6,25\tau + 1531$, $R = -0,87$, для рис. 1, б: $T = -3,32\tau + 1633$, $R = -0,87$

Потери температуры в контрольной плавке (без применения материала Изотерм-1600) за 12 мин составили 71 °С; средняя скорость снижения температуры в ковше 5,9 °С/мин. Потери температуры в опытной плавке (с применением материала Изотерм-1600) за 25 мин составили 83 °С; средняя скорость снижения температуры в ковше 3,3 °С/мин. Таким образом, снижение средней скорости охлаждения металла в ковше с применением материала Изотерм-1600 составляет 56 %.

Комплексная смесь в промежуточном ковше

При применении комплексной смеси в промежуточном ковше помимо устранения тепловых потерь на излучение и конвекцию с открытой поверхности расплава смесь предохраняет металл от вторичного окисления кислородом воздуха и осуществляет ассимиляцию неметаллических включений. Типичные изменения температуры при последовательных измерениях в промежуточном ковше приведены в табл. 3. Как видно, применение комплексной смеси в промежуточном ковше обеспечивает среднее снижение температуры $(T_{cp} - T_{min})/7$ на 4 °С. Такие значения

Таблица 3. Изменение температуры при последовательных измерениях в промежуточном ковше

Номер плавки	$T_{ст.к.}$, °С	$T_{пр.к.}$, °С (по замерам)	$T_{ср.пр.к.}$, °С	$(T_{cp} - T_{min})$, °С
1	1567	1538, 1543, 1536, 1543, 1543, 1539	1540	2
2	1570	1542, 1545, 1542, 1537, 1532	1540	8
3	1570	1537, 1544, 1546, 1543, 1538	1542	5
4	1570	1557, 1556, 1555, 1554, 1550	1554	4
5	1568	1554, 1555, 1554, 1552	1554	2
6	1567	1556, 1552, 1551, 1545	1551	6
7	1564	1533, 1537, 1536, 1531	1534	3

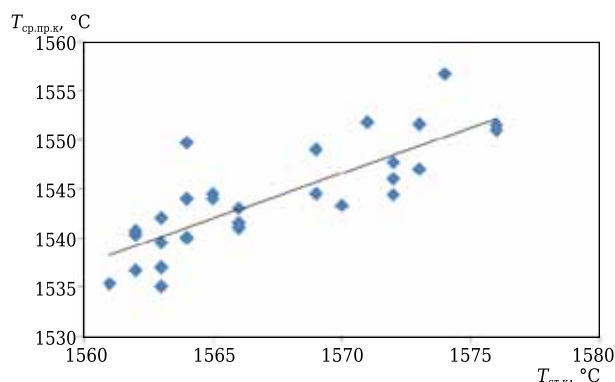


Рис. 2. Зависимость средней температуры металла в промежуточном ковше от температуры металла в сталеразливочном ковше после внепечной обработки

перепадов температур полностью обеспечивают стабильность разливки стали.

Очевидно, что температура в сталеразливочном ковше после окончания внепечной обработки связана с температурой, измеряемой в промежуточном ковше в течение разливки. Но характер такой зависимости неочевиден. На рис. 2 показаны результаты обработки 30 плавов, на которых фиксировали температуру стали в сталеразливочном ковше $T_{ст.к.}$ и средние значения измерений температуры (4–6 замеров) в промежуточном ковше $T_{ср.пр.к.}$ по ходу разливки. Видно, что эта зависимость носит явно выраженный линейный характер. Уравнение регрессии имеет вид: $T_{ср.пр.к.} = 0,93 \cdot T_{ст.к.} + 89,09$. Параметры регрессии: коэффициент корреляции $R = 0,81$, сумма квадратов отклонений по параметру $T_{ст.к.}$ 633, сумма квадратов отклонений по параметру $T_{ср.пр.к.}$ 830.

Как отмечено выше, комплексное действие смеси связано с присутствием двух фаз: твердой фазы, расположенной на границе раздела комплексная смесь – воздух, и жидкой оксидной фазы, расположенной на границе раздела металлический расплав – комплексная смесь. Соотношение между этими фазами имеет важное практическое значение, поскольку именно эти фазы определяют эффективность смеси как теплоизолятора и как шлакообразователя.

На рис. 3 показано изменение соотношения фаз при применении смеси на первой плавке в серии. Как видно, комплексная смесь образует достаточно большое количество жидкой оксидной фазы, но вместе с тем обладает достаточной устойчивостью, т. е. способностью сохранять твердое состояние на границе раздела комплексная смесь – воздух.

Критериями эффективности функционирования комплексной смеси в промежуточном ковше как материала, предотвращающего окисление металла кислородом воздуха, и как ассимилятора неметаллических включений (преимущественно оксида алюминия и алюминатов) служат концентрации FeO и Al_2O_3 в оксидном растворе, образованном ингредиентами комплексной смеси на поверхности металлического расплава. На рис. 4 показана динамика изменения концентраций FeO и Al_2O_3 в оксидном растворе комплексной смеси. Видно, что с увеличением количества плавов концентрация Al_2O_3 в жидком оксидном растворе повышается, что связано в основном с интенсивным переходом в оксидную фазу неметаллических включений в стали на основе оксида алюминия. Максимальная концентрация FeO наблюдается на первой плавке в серии, поскольку подача комплексной смеси осуществляется на открытую поверхность металлического расплава приблизительно после наполнения жидким металлом трети объема промежуточного ковша, т. е. на

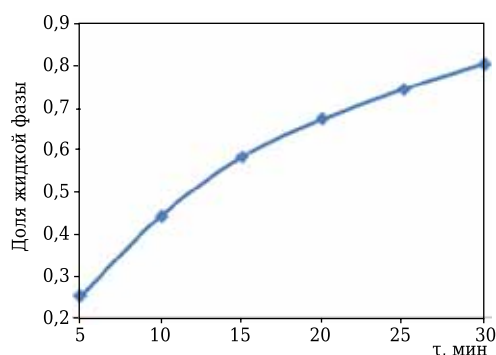


Рис. 3. Изменение доли жидкой фазы, образованной комплексной смесью

незащищенную поверхность расплава, которая подвержена окислению. В дальнейшем по мере расплавления части комплексной смеси ее оксидный раствор надежно изолирует поверхность металлического расплава от воздействия окислительной атмосферы воздуха. И, как следствие этого, концентрация FeO непрерывно снижается вплоть до равновесных значений порядка 0,5 %.

Комплексная смесь в изложнице

При подаче смеси в изложницы материал применяют и как шлакообразующий, и как утепляющий. При этом практически отсутствует усадочная раковина на слитке. Форма поверхности прибыльной части близка к горизонтальной. Сведено к минимуму вторичное окисление металла кислородом воздуха. За счет образования оксидно-газовой пленки между поверхностью раздела расплав – стенки изложницы уменьшаются поверхностные дефекты слитка. Комплексная смесь может подаваться на дно изложницы при сифонной разливке и в прибыльную надставку. Верхний слой смеси остается в твердом сыпучем состоянии вплоть до извлечения слитка из изложницы [20].

В ингредиентном составе комплексной смеси, например такой, как Изотерм-1600, содержится углеродсодержащий компонент. Его концентрация варьируется до 20 мас. % в зависимости от условий применения в конкретном случае. В этой связи важным технологическим аспектом является возможный процесс перехода свободного углерода из смеси в металл — критерий науглероживания. Важность этого аспекта возрастает, когда речь идет о разливке специальных низкоуглеродистых сложных марок стали. Для определения возможности

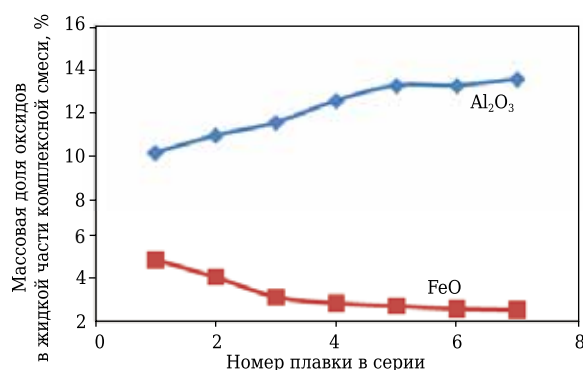


Рис. 4. Изменение концентраций FeO и Al₂O₃ в оксидном растворе комплексной смеси

науглероживания металла в процессе разливки с применением материала Изотерм-1600 были отобраны и проанализированы серии проб, взятых из изложницы до подачи материала на поверхность расплава (проба 1) и по окончании разливки (проба 2). Период разливки составил 70 мин (табл. 4). Видно, что науглероживание металла при указанных начальной концентрации углерода в стали и длительности контакта смеси и расплава практически не наблюдается. Науглероживанию эффективно препятствует формирующаяся жидкая оксидная фаза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проанализированы свойства и варианты использования комплексного теплоизолирующего и шлакообразующего материала на примере смеси серии Изотерм-1600. При расчете суммарной теплопроводности комплексной смеси учтена составляющая теплопроводности материала, обусловленная образованием жидкого оксидного раствора в результате плавления ингредиентов смеси. Вычислена конвекционная составляющая теплопроводности смеси как пористого материала. Установлено, что несмотря на высокую температуру применения смесь сохраняет низкую суммарную теплопроводность. Величину суммарной теплопроводности комплексной смеси можно рассматривать как критерий ее теплоизолирующей способности. В варианте применения комплексной смеси в сталеразливочном ковше путем прямых измерений показана эффективность ее действия как теплоизолятора. Наибольший теплоизолирующий эффект от применения комплексной смеси наблюдается при одновременной подаче смеси и в сталеразливочный ковш, и в промежуточный. Применение комплексной смеси в промежуточном ковше сни-

Таблица 4. Химический состав проб металла, %

Марка стали 30X13	C	Si	Mn	S	P	W	Cr	Ni	V	Mo	Fe
Проба 1	0,30	0,43	0,34	0,005	0,019	0,03	13,29	0,23	0,12	0,11	Основа
Проба 2	0,29	0,44	0,33	0,005	0,020	0,03	13,30	0,23	0,12	0,11	»

жает скорость охлаждения металла и наряду с возможностью увеличения скорости разлива обеспечивает минимальный перепад температуры. Критериями эффективности комплексной смеси как шлакообразующего материала могут

рассматриваться концентрации Al_2O_3 и FeO в оксидном расплаве. Жидкий оксидный раствор, образованный ингредиентами комплексной смеси, препятствует переходу свободного углерода из смеси в металлический расплав.

Библиографический список

1. **Капитанов, В. А.** Исследование теплоизоляционных свойств шлаковых смесей для промежуточного ковша / В. А. Капитанов, А. В. Куклев, Е. Г. Полозов // *Сталь*. — 2009. — № 1. — С. 28–31.
2. **Шабловский, В. А.** Специализированные смеси для сифонной разлива стали / В. А. Шабловский, Ю. В. Климов, Н. Ф. Онищенко // *Сталь*. — 2009. — № 6. — С. 21–24.
3. **Топтыгин, А. М.** Совершенствование защитных шлакообразующих смесей для промежуточных ковшей МНЛЗ / А. М. Топтыгин, Е. Г. Полозов, Ю. М. Айзин // *Сталь*. — 2007. — № 3. — С. 20–24.
4. **Фукс, Э.** Применение теплоизоляционных и экзотермических материалов фирмы «FoscoSteel» в ОАО «МЗ Камасталь» / Э. Фукс, Й. Савицки, А. М. Генералов // *Сталь*. — 2006. — № 11. — С. 46–51.
5. **Пат. 2334587 Российская Федерация.** Теплоизолирующая и защитная смесь для зеркала металла в промежуточном ковше МНЛЗ / Вильданов С. К., Лиходиевский А. В.; заявитель и патентообладатель ООО «ОгнеупорТрейдГрупп»; заявл. 07.02.07; опубл. 27.09.08, Бюл. № 27.
6. **Vil'danov, S. K.** Development and introduction of energy saving materials for steel pouring / S. K. Vil'danov, A. V. Likhodievskii, A. N. Pyrikov // *Refract. Ind. Ceram.* — 2011. — Vol. 52, № 4. — P. 237–239.
7. **Пат. 2464122 Российская Федерация.** Теплоизолирующая терморасширяющаяся смесь / Вильданов С. К., Лиходиевский А. В., Пыриков А. Н.; заявитель и патентообладатель ООО «ОгнеупорТрейдГрупп»; заявл. 10.06.11; опубл. 20.10.12, Бюл. № 29.
8. **Вильданов, С. К.** Разработка и внедрение энергосберегающих материалов серии «Изотерм-1600» для металлургических агрегатов / С. К. Вильданов, А. Н. Пыриков, М. С. Вильданова // *Экология и развитие общества*. — 2019. — № 6. — С. 149–153.
9. **Дульнев, Г. Н.** Теплопроводность многокомпонентных смесей / Г. Н. Дульнев, Ю. П. Заричняк // *Инженерно-физический журнал*. — 1967. — Т. XII, № 4. — С. 419–425.
10. **Дульнев, Г. Н.** Теплопроводность зернистых и слабоспеченных материалов / Г. Н. Дульнев, Ю. П. Заричняк, Б. Л. Муратова // *Инженерно-физический журнал*. — 1969. — Т. XVI, № 6. — С. 1019–1028.
11. **Дульнев, Г. Н.** Теплопроводность смесей с взаимопроницающими компонентами / Г. Н. Дульнев // *Инженерно-физический журнал*. — 1970. — Т. XIX, № 3. — С. 562–577.
12. **Забродский, С. С.** Об эффективной теплопроводности дисперсного слоя при повышенных температурах / С. С. Забродский, Н. В. Антонишин, В. С. Никитин // *Инженерно-физический журнал*. — 1968. — Т. XIV, № 5. — С. 877–881.
13. **Вильданов, С. К.** Разработка и внедрение теплоизолирующих и шлакообразующих материалов серии «Изотерм-1600» / С. К. Вильданов // *Сталь*. — 2018. — № 9. — С. 17–22.
14. **Литовский, Е. Я.** / Е. Я. Литовский, Я. А. Ланда // *Науч. тр. ВИО*. — 1968. — № 40. — С. 109–115.
15. **Дульнев, Г. Н.** Теплопроводность смесей и композиционных материалов : справ. изд. / Г. Н. Дульнев, Ю. П. Заричняк. — Л. : Энергия, 1974. — 264 с.
16. *Физико-химические свойства окислов : справочник* ; под ред. Г. В. Самсонова. — М. : Металлургия, 1969. — 455 с.
17. *Физические величины : справочник* ; под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. — М. : Энергоатомиздат, 1991. — 1231 с.
18. **Литовский, Е. Я.** Теплофизические свойства огнеупоров : монография / Е. Я. Литовский, Н. А. Пучкевич. — М. : Металлургия, 1982. — 149 с.
19. **Репринцева, С. М.** Лучистый теплообмен в дисперсных средах : монография / С. М. Репринцева, Н. В. Федорович. — Минск : Наука и техника, 1968. — 140 с.
20. **Пат. 2410190 Российская Федерация.** Способ теплоизоляции металла и шлака при разливе стали в изложницы / Вильданов С. К., Лиходиевский А. В.; заявитель и патентообладатель ООО «ОгнеупорТрейдГрупп»; заявл. 02.06.08; опубл. 27.01.11, Бюл. № 3. ■

Получено 20.02.20

© С. К. Вильданов, Л. В. Роголѣва,
А. Н. Пыриков, 2020 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



**ICSOBA 2020 — 38-я Международная конференция и выставка
Международного комитета по изучению бокситов, глинозема и алюминия**

12–16 октября 2020 г.

г. Цзинань, Китай

<https://icsoba.org/>

Д. т. н. **В. И. Ванчурин**¹ (✉), д. х. н. **А. В. Беляков**¹ (✉),
к. т. н. **Д. Ш. Джумамухамедов**², к. т. н. **А. В. Федотов**³

¹ ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», Москва, Россия

² ООО «Инжиниринговый центр МФТИ по трудноизвлекаемым полезным ископаемым», Москва, территория инновационного центра «Сколково», Россия

³ ФГБНУ «Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ» (ФГБНУ ФНАЦ ВИМ), Москва, Россия

УДК 666.762.2.022.41:678.027.37]:546.478-03

РЕОЛОГИЯ ФОРМОВОЧНЫХ МАСС ДЛЯ ЭКСТРУДИРОВАНИЯ ЗАГОТОВОК ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ АЛЮМОКРЕМНЕЗЕМИСТЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

На примере керамического медьалюмокремнеземистого катализатора (МАК-К) (по-английски CAS-C) для дегидрирования циклогексанола в циклогексанон в производстве карбамида исследованы реологические и механические свойства медьсодержащей алюмокремнеземистой пластичной массы в зависимости от ее состава. Приведены данные о влиянии технологических и конструктивных условий формования массы в шнековом прессе на производительность экструдированных керамических заготовок. Выявленные особенности в поведении формуемой пластичной массы объясняются различиями в поверхностных свойствах частиц кремнезема, взаимодействующих с прекурсором активного компонента на стадии синтеза катализатора. Установлены состав формовочной массы и режимы экструзии на шнековых экструдерах, обеспечивающие выход качественных и механически прочных керамических заготовок (экструдатов).

Ключевые слова: медьалюмокремнеземистый катализатор (МАК-К), алюмокремнеземистая пластичная масса, экструзия, структурно-механические свойства.

ВВЕДЕНИЕ

Существуют два основных метода получения керамического носителя для катализаторов: таблетирование тонкомолотых порошковых шихт, экструзионное формование пластичных формовочных масс. Изготовление таблеток методом полусухого прессования позволяет получать керамические заготовки строго определенной геометрии и с высокой механической прочностью. Однако их изготовление требует тщательной подготовки составов шихт и дорогостоящих прессов и пресс-форм, эксплуатация которых приводит к существенному износу пресс-инструмента. Кроме того, из-за сил трения при полусухом прессовании и использования повышенного давления структура носителей катализаторов для ряда процессов может

оказаться далекой от оптимальных значений. Метод изготовления таблеток предполагает использование специальных добавок, снижающих трение между частицами порошка и между частицами порошка и стенками пресс-формы при прессовании, но остающихся в заготовке после низкотемпературной термообработки при 270–280 °С и снижающих ее качество.

Использование менее затратного и производительного метода экструзии в технологии получения носителей для катализаторов может обеспечить значительные преимущества перед методом их полусухого прессования. Для успешного формования на шнековых экструдерах без вакуумирования пластичная формовочная масса должна удовлетворять определенному набору структурно-механических свойств и быть адаптирована к технологическим и конструктивным условиям процесса экструзии.

Применительно к медьсодержащим алюмокремнеземистым пластичным формовочным массам для медьсодержащих катализаторов влияние состава на формовочные свойства и условия их успешной экструзии в литературе освещены недостаточно.



В. И. Ванчурин
E-mail: vanchourin@mail.ru
А. В. Беляков
E-mail: av_bel@bk.ru

Цель настоящей работы — исследование структурно-механических свойств алюмокремнеземистых пластичных формовочных масс при варьировании их состава в интервале, не допускающем ухудшения эксплуатационных характеристик готового катализатора. Изучено также влияние конструктивных особенностей формовочного узла керамического пресса и параметров проведения экструзии на качество получаемых заготовок.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования выбран отечественный медьалюмокремнеземистый катализатор (МАК-К) [1, 2], разработанный как альтернатива известному катализатору НЗ-11 фирмы БАСФ. Оба катализатора предназначены в первую очередь для осуществления стадии дегидрирования циклогексанола в производстве капролактама. Формовочная масса для МАК-К содержит SiO_2 в виде белой сажи (БС) марки БС-100 производства Башкирской содовой компании (г. Стерлитамак) с удельной поверхностью $50\text{--}60 \text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$ и оксигидроксид алюминия — бёмит марки А-64 производства Ангарского завода катализаторов и органического синтеза с удельной поверхностью $180\text{--}210 \text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$.

Наноразмерный бёмит придает формовочной массе пластифицирующие и смазывающие свойства, а также модифицирует структуру готового катализатора, сохраняя активный компонент (медьсодержащие наночастицы) в наноструктурированном состоянии в период эксплуатации катализатора. Видимо, наночастицы бёмита препятствуют росту медьсодержащих частиц [2]. Для изготовления МАК-К использовали медно-аммиачно-карбонатную технологию [3]. Омеднение поверхности носителя проводили водным раствором, содержащим медно-аммиачный комплекс (раствор $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{CO}_3$), путем его обработки в пропеллерной мешалке с наружным обогревом.

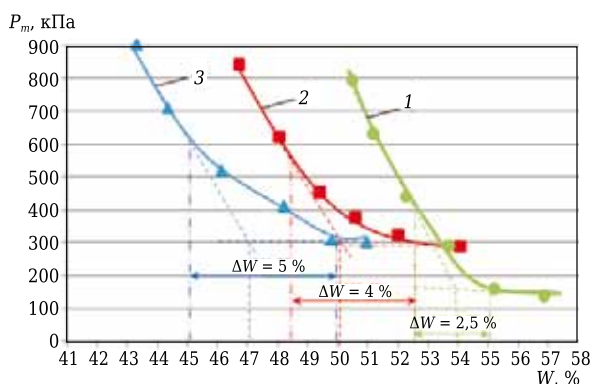


Рис. 1. Зависимость пластической прочности P_m от влажности W формовочных масс с разным отношением SiO_2 : бёмит: 1 — 5:1; 2 — 4:1; 3 — 3:1

Массовое отношение в формовочной массе SiO_2 к бёмиту составляло (3–5):1 (при содержании бёмита в составе носителя 16,7–25,0 мас. %). Раствор $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{CO}_3$ использовали с концентрацией 100 г/л, пересчитанной на CuO . Показано [1, 2], что хемосорбция меди идет на белой саже с разрывом слоев силоксанов, а бёмит повышает температуру службы катализатора, улучшает формовочные свойства и условия экструзии.

После нанесения раствора $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{CO}_3$ на частицы формовочной массы шликер фильтровали, осадок высушивали до необходимой влажности (43–57 мас. %, см. рис. 1) и формовали из него гранулы методом экструзии. Затем гранулы сушили и подвергали окончательной термообработке при 270–280 °С в течение 2 ч [1]. При этом $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{CO}_3$ разлагался в узком интервале относительно низких температур (260–310 °С) с четким эндотермическим эффектом при 290 °С. Частицы SiO_2 не успевали начать кристаллизацию, хотя и теряли физически связанную воду. Бёмит при нагревании ступенчато терял структурную воду (эндотермические эффекты с максимумами при 250 и 400 °С) и переходил в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Готовый катализатор представлял собой цилиндрические гранулы светложелтого цвета диаметром 4,0–4,5 и длиной 5–12 мм и содержал 20–22 мас. % медного компонента (в пересчете на CuO).

Пластическую прочность P_m формовочных масс определяли на коническом пластометре конструкции П. А. Ребиндера [4] и рассчитывали по формуле

$$P_m = \frac{K_\alpha \cdot F}{h^2}, \quad (1)$$

где K_α — константа для конуса с углом при вершине $\alpha = 60^\circ$, $K_\alpha = 0,413 \cdot 10^5$; F — нагрузка на конус; h — глубина погружения конуса.

Оптимальную формовочную влажность $W_{\text{опт}}$ находили из зависимости пластической прочности от влажности формовочной массы. Значению $W_{\text{опт}}$ соответствует точка перехода линейной зависимости $P_m(W)$ к криволинейному участку (рис. 1).

Для сравнительной оценки пригодности формовочных масс к формованию на шнековых экструдерах использовали коэффициент формовости пластичной массы R_ϕ [4–6], который рассчитывали по данным испытания на приборе со штампом постоянного сечения:

$$R_\phi = L \left(1 - \frac{P_s - P_m}{P_m + P_c} \right), \quad (2)$$

где L — коэффициент дислокаций, характеризующий изменение структуры пластичной формовочной массы при деформации; P_c и P_s — давление первоначального уплотнения и давление,

разрушающее образец, соответственно; L , P_c и P_s определяли по данным [4].

Зависимость между давлением на штамп P и относительной суммарной деформацией ϵ' при вдавливании штампа в образец определяли по уравнению [4]:

$$L\epsilon' = \left(\frac{P + P_c}{P_s - P} \cdot \frac{P_s}{P_c} \right). \quad (3)$$

Пластичные свойства формовочных масс для их идентификации по структурно-механическому типу определяли на пластометре конструкции Д. М. Толстого [7] путем определения упругих $\epsilon_{уп}$, эластических $\epsilon_{эл}$ и пластических $\epsilon_{пл}$ деформаций и их относительных значений, приведенных к нагрузке $2 \cdot 10^6$ Па и времени 1000 с. Агрегативную устойчивость коагуляционной структуры в реальном процессе экструзии оценивали из зависимостей производительности экструдера от частоты вращения шнека n и «живого» сечения мундштука $S_{ж}$ [8]. Механическую прочность отформованных экструдатов измеряли на просушенных образцах длиной 10–12 и диаметром 4,0–4,2 мм с использованием экстензогра ИПП-1 (испытатель прочности гранул). В качестве показателя прочности принимали среднее значение усилия на отдельное зерно при раздавливании 20 образцов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При изменении содержания бёмита в пластичной формовочной массе исходили из условия сохранения высокого уровня каталитических свойств получаемого катализатора. Водосодержащие пластичные формовочные массы, удовлетворяющие требованиям устойчивого формования керамических заготовок методом экструзии, должны иметь определенную влажность, которая определяет степень развития гидратных оболочек на поверхности дисперсных частиц. Оптимальную формовочную влажность и допустимый диапазон ее изменения для каждой формовочной массы находили из зависимостей пластической прочности от влажности. Из рис. 1 видно, что с увеличением содержания бёмита при переходе от массы 1 к массе 3 оптимальная формовочная влажность уменьшалась от 54 до 47 %, а допустимый диапазон ее изменения расширялся от 3 до 5 %.

При удовлетворительном развитии гидратных оболочек и отсутствии избыточной дисперсионной среды твердые частицы и слои

формовочной массы выстраивались вдоль линии приложения внешних сил. Поступательное продвижение формовочной массы в канале экструдера должно приводить к увеличению числа контактов между частицами и упрочнению ее структуры. При избыточной концентрации гидратных оболочек на поверхности частиц силы взаимодействия между ними ослаблены, структура становится рыхлой, что позволяет частицам перемещаться и занимать наиболее энергетически выгодные позиции. Одновременно это приводит к развитию сдвиговых напряжений и некоторому сдвигу слоев материала. В зависимости от угла наклона головки пресса это может приводить к такому уровню напряжений, при котором снижение исходной влажности обеспечивает повышение прочности формовочной массы и термообработанного катализатора. При последующих стадиях сушки и прокаливания плотность и механическая прочность гранул катализатора будет тем больше, чем ниже исходная влажность формовочной массы. Формовочная масса 3 (см табл. 1) обладает минимальной влажностью. Кроме того, она более технологична, поскольку имеет расширенный диапазон допустимой формовочной влажности ΔW .

С увеличением содержания бёмита в составе носителя изменяется соотношение между упруго-эластическими и пластическими деформациями. Относительные значения упругих, эластических и пластических деформаций, а также оптимальной влажности и типа формовочной массы по С. П. Ничипоренко приведены в табл. 1.

Формовочная масса 3 с содержанием бёмита в носителе около 25 мас. % относится к структурно-механическому типу V диаграммы С. П. Ничипоренко (рис. 2). Известно [9], что пластичные формовочные массы, в которых распределение различных видов деформаций соответствует структурно-механическим типам V и II, отличаются улучшенными структурно-механическими характеристиками и пригодны для формования методом экструзии благодаря удачному соотношению тиксотропности и дилатантности. Преобладающее развитие упругих деформаций пластичных формовочных масс, относящихся к структурно-механическим типам 0 и III, создают серьезные затруднения при экструзии из-за вероятного разрушения возникающей коагуляционной структуры. Действительно, при формовании масс 1 и 2 на выходе из мундштука наблюдалось искажение цилиндрической формы

Таблица 1. Структурно-механические свойства пластичных формовочных масс для катализаторов

Формовочная масса	SiO ₂ : бёмит	W _{опт} , %	ΔW , %	Упругая, эластическая и пластическая деформация, %			Тип формовочной массы по С. П. Ничипоренко
				$\epsilon'_{уп}$	$\epsilon'_{эл}$	$\epsilon'_{пл}$	
1	5:1	54	2,5	45,4	30	24,6	0
2	4:1	50	4,0	32,0	23	45,0	IV
3	3:1	47	5,0	12,8	40	47,2	V

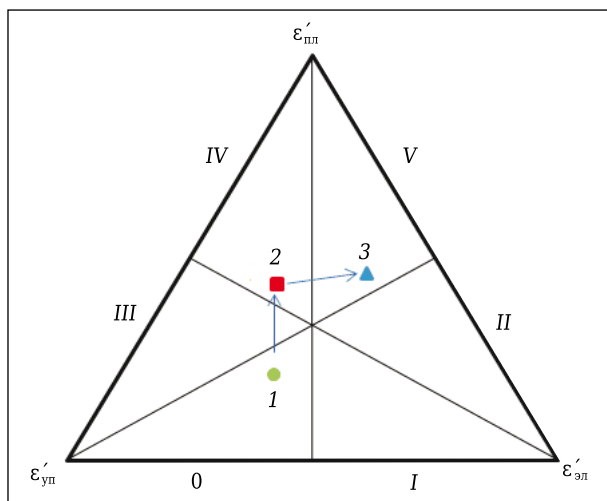


Рис. 2. Диаграмма С. П. Ничипоренко и изменение структурно-механических характеристик пластичных формовочных масс 1–3

выдавливаемых гранул. Это периодически повторяющееся явление особенно заметно при высокой скорости формования, что объясняется превышением суммарной величины неотрелаксированных упругих напряжений над прочностью материала.

Способность пластичных формовочных масс к формованию на шнековых экструдерах можно оценить по коэффициенту формуемости R_Φ , который связывает давление формования P_Φ с параметрами, характеризующими свойства формовочных масс. В соответствии с классификацией [4, 9] пластичные формовочные массы, обладающие минимальными абсолютными значениями R_Φ , относятся к массам с удовлетворительной формуемостью. Высокие отрицательные значения R_Φ свидетельствуют о недостаточной пластичности массы и необходимости приложения более высокого напряжения формования, что, в свою очередь, может привести к разрушению коагуляционной структуры массы и деформации заготовки.

Характеристика пластичных формовочных масс приведена в табл. 2. Из рис. 2 и табл. 2 видно, что составы масс 1 и 2 трудно отнести к категории пластичных масс, пригодных для промышленного формования, поскольку значения R_Φ не попадают в область удовлетворительной формуемости (см. рис. 2). При этом прослеживается тенденция к снижению R_Φ с увеличением содержания бёмита в формовочной массе с отношением SiO_2 : бёмит от 3:1 до 5:1 (см. табл. 2). Для формовочной массы 3 R_Φ принимает наиболее выгодное значение, близкое к 0.

Приведенные результаты относятся к пластичным формовочным массам, пребывающим в статическом состоянии, т. е. в условиях практически не разрушенных структур. Эти результаты следует рассматривать как предварительные, сужающие круг возможных составов пластичных формовочных масс для пластического формования методом экструзии. В реальном процессе экструзионного формования масса находится в условиях объемно-напряженного состояния, испытывает действие нормальных, касательных и сдвиговых напряжений [4]. Сопротивляемость коагуляционной структуры пластичной формовочной массы к разнонаправленному воздействию со стороны формирующего узла может оказаться недостаточной для получения качественных формованных изделий.

Для дополнительной оценки пригодности пластичной формовочной массы к формованию необходимо исследовать ее экструзионные свойства непосредственно в работающем шнековом прессе. Сведения о возможности устойчивого формования пластичных формовочных масс при сохранении прочности коагуляционной структуры могут быть получены из зависимости производительности экструдера от частоты вращения шнека и размера «живого» сечения мундштука прессы. Актуальность подобных исследований непосредственно в условиях экструзии указана также в публикациях [6, 8].

Зависимость производительности шнекового прессы Q от частоты вращения шнека n для пластичных формовочных масс 1–3 и мундштука с живым сечением $S_{\text{ж}} = 34,5 \%$ показана на рис. 3. Видно, что для пластичных формовочных масс 1 и 2 зависимости $Q(n)$ проходят через максимумы и при $n \geq 10$ об·мин⁻¹ производительность начинает снижаться. При повышении максимума производительности прочность коагуляционных структур формируемых пластичных масс не выдерживает возрастающих усилий со стороны головки прессы и мундштука. Массы начинают растекаться, разжижаться, вода начинает отжиматься от частиц порошка твердой фазы к стенкам мундштука. В таких условиях экструзия становится невозможной. Для пластичной формовочной массы 3 зависимость $Q(n)$ в исследуемом интервале изменения n близка к линейной, и формование массы протекает в устойчивом режиме.

Выявленные особенности в поведении формовочных масс можно объяснить разными поверхностными свойствами частиц SiO_2 , взаи-

Таблица 2. Характеристика пластичных формовочных масс

Формовочная масса	SiO_2 : бёмит	P_s , кПа	P_c , кПа	L	R_Φ
1	5:1	320	32	150	–38,0
2	4:1	478	25	123	–8,7
3	3:1	260	15	36	–0,4

модействующих с раствором $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{CO}_3$ на стадии обработки массы его раствором. Пластичная масса 3 по сравнению с массами 2 и 1 имеет наименьшее содержание аморфного кремнезема. Практически вся гидроксированная поверхность частиц кремнезема покрыта аммиакатами меди, образующими сольватные оболочки и играющими роль поверхностно-активного вещества (ПАВ). В результате снижается вероятность слипания частиц SiO_2 , повышается их агрегативная устойчивость, возрастают подвижность коагуляционной структуры и плотность упаковки формируемой заготовки.

Для пластичных масс 1 и 2 с избыточным содержанием SiO_2 при заданном содержании медного компонента часть поверхности частиц кремнезема, по-видимому, остается не покрытой ПАВ. Частицы SiO_2 по не покрытым ПАВ гидроксированным участкам поверхности будут слипаться и агломерироваться под действием ван-дер-ваальсовых сил и водородных связей. Для разрушения агломератов, возникающих при коагуляции дисперсной системы, увеличения подвижности ее структурных элементов и улучшения формуемости пластичной массы требуется добавка дополнительной воды, играющей роль пептизатора. Избыток воды ухудшает условия формования. Под влиянием механических воздействий при гомогенизации и формировании заготовок вода, не входящая в состав гидратных оболочек и находящаяся в пространстве между частицами, выдавливается из них в свободном виде. Пластичная формовочная масса постепенно переходит в разбавленную суспензию, теряет связанность и разжижается настолько, что перестает формироваться.

В качестве конструктивного параметра мундштука, способного оказать влияние на экструзионные характеристики и качество получаемой заготовки, выступает размер его «живого» сечения. Для пластичной формовочной массы 3 исследовано влияние n для мундштука с разным $S_{\text{ж}}$ на производительность экструдера (рис. 4). Для мундштука с $S_{\text{ж}} = 11,5\%$ производительность экструдера не превышает $2,5 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$, а при $n > 10 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$ снижается до 0. Чрезмерное механическое воздействие со стороны шнека приводит к разрушению коагуляционной структуры, разжижению пластичной формовочной массы и остановке экструзии. Для мундштука с $S_{\text{ж}} = 23\%$ производительность с ростом n снижается от 12 до $2,5 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$, что обусловлено возрастающим сопротивлением движению пластичной формовочной массы в цилиндре экструдера и увеличением интенсивности оказываемых на нее механических усилий. Для мундштука с $S_{\text{ж}} = 34,5\%$ производительность стабильно возрастает с ростом n . Вид кривой $Q(n)$ свидетельствует о том, что разрушения коагуляционной структуры в пластичной фор-

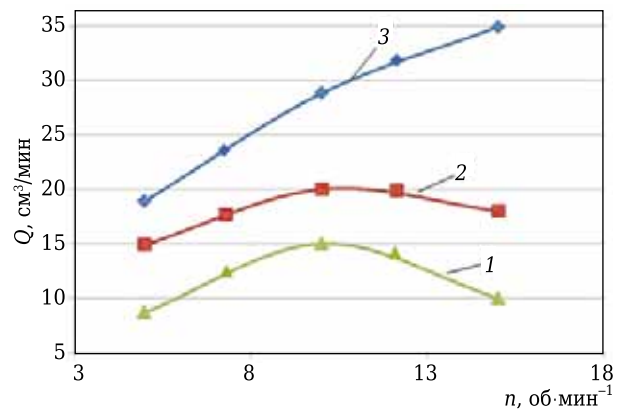


Рис. 3. Зависимость Q от n для мундштука с $S_{\text{ж}} = 34,5\%$: 1 — SiO_2 : бёмит = 5:1; 2 — SiO_2 : бёмит = 4:1; 3 — SiO_2 : бёмит = 3:1

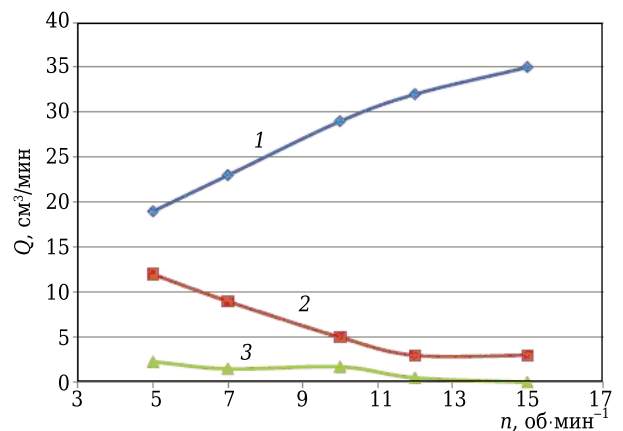


Рис. 4. Зависимость Q для пластичной формовочной массы 3 от n для мундштука с разным $S_{\text{ж}}$: 1 — 34,5 %; 2 — 23 %; 3 — 11,5 %

мовочной массе не происходит и она формируется в устойчивом режиме с получением качественных полуфабрикатов.

Из анализа экструзионных характеристик медьсодержащих алюмокремнеземистых катализаторных пластичных формовочных масс следует, что произведенная оценка их формуемости непосредственно в работающем экструдере удовлетворительно согласуется с полученными до этого данными по структурно-механическим свойствам и коэффициенту формуемости $R_{\text{ф}}$.

Для измерения механической прочности были выбраны просушенные, но не термообработанные гранулы, отформованные при $n = 10 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$ и $S_{\text{ж}} = 34,5\%$. Прочность гранул из формовочной массы 3 составила 0,26 МПа, из формовочных масс 1 и 2 — соответственно 0,18 и 0,2 МПа на гранулу, т. е. примерно на 30 % ниже.

Приведенные зависимости $Q(n)$ при разном живом сечении мундштука могут быть использованы при конструировании формирующей оснастки и выборе режима экструзии пластичной формовочной массы для производства МАК-К.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Исследованы структурно-механические и экструзионные свойства медьсодержащей алюмокремнеземистой пластичной формовочной массы в зависимости от ее состава, используемого для МАК-К, применяемого при дегидрировании циклогексанола.

2. Установлено, что при уменьшении содержания бёмитной составляющей пластичной формовочной массы по отношению к белой саже от 25 до 16,7 мас. % снижается оптимальная формовочная влажность и расширяется допустимый диапазон ее изменения. Пластичная формовочная масса переходит в категорию масс с улучшенными

структурно-механическими характеристиками (тип V по диаграмме С. П. Ничипоренко).

3. Представлены данные о влиянии технологических и конструктивных условий формования на качество экструдированных заготовок. Выявленные особенности в поведении пластичных формовочных масс объясняются различиями в поверхностных свойствах частиц кремнезема, взаимодействующих с прекурсором активного компонента на стадии обработки формовочной массы раствором $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{CO}_3$. Установлены состав формовочной массы и режимы экструзии, обеспечивающие получение качественных и механически прочных заготовок.

Библиографический список

1. **Vanchurin, V. I.** Targeted synthesis of a copper catalyst with a nanostructured active component / V. I. Vanchurin, Yu. L. Pavlov, A. Yu. Petrov [et al.] // *Catalysis in Industry*. — 2016. — Vol. 8, № 3. — P. 257–264. DOI:10.18412/1816-0387-2016-2-41-47.

Ванчури́н, В. И. Направленный синтез медного катализатора с наноструктурированным активным компонентом / В. И. Ванчури́н, Ю. Л. Павлов, А. Ю. Петров [и др.] // *Катализ в пром-сти*. — 2016. — № 2. — С. 41–47. DOI:10.18412/1816-0387-2016-2-41-47.

2. **Конькова, Т. В.** Синтез и исследование медьсодержащего наноструктурированного катализатора дегидрирования циклогексанола в циклогексанон / Т. В. Конькова, В. И. Ванчури́н, О. И. Караченко [и др.] // *ЖПХ*. — 2018. — Т. 91, вып. 8. — С. 1192–1197. DOI:10.1134/S0044461818080121.

Konkova, T. V. Synthesis and study of a copper-containing nanostructured catalyst for dehydrogenation of cyclohexanol into cyclohexanone / T. V. Konkova, V. I. Vanchurin, O. I. Karachenko [et al.] // *Russian J. of Applied Chemistry*. — 2018. — Vol. 91, № 8. — P. 1370–1374. DOI:10.1134/S1070427218080165.

3. **Комова, З. В.** Бессточная технология получения медьсодержащих катализаторов / З. В. Комова, И. П. Зрелова, А. Я. Вейнбендер [и др.] // *Катализ в пром-сти*. — 2007. — № 5. — С. 43–51.

4. **Ильин, А. П.** Физико-химическая механика в технологии катализаторов и сорбентов / А. П. Ильин, В. Ю. Прокофьев. — Иваново : Ивановский гос. хим.-технол. ун-т, 2004. — С. 48–89.

5. **Ильин, А. П.** Определение оптимальной влажности катализаторных масс на стадии формования / А. П. Ильин, Ю. Г. Широков, Л. И. Тительман // *Вопросы кинетики и катализа (закономерности формирования гетерогенных катализаторов)*. — Иваново, 1983. — С. 51–54.

6. **Половинкин, М. А.** Экструзионное формование «энергосберегающих» форм зерен (типоразмеров) железомолибденового катализатора для процесса окисления метанола в формальдегид / М. А. Половинкин, В. В. Костюченко, В. И. Ванчури́н [и др.] // *Катализ в пром-сти*. — 2013. — № 4. — С. 11–15.

7. **Прокофьев, В. Ю.** Структурообразование и управление свойствами формовочных масс для экструзии / В. Ю. Прокофьев, А. П. Ильин // *Изв. вузов. Сер. Химия и хим. технология*. — 2001. — Т. 44, вып. 2. — С. 72–77.

8. **Костюченко, В. В.** Влияние конструктивных параметров формующего узла и режима работы шнекового экструдера на формование катализаторных паст / В. В. Костюченко, О. О. Шибков, В. С. Бесков [и др.] // *Катализ в пром-сти*. — 2008. — № 3. — С. 28–31.

9. **Прокофьев, В. Ю.** Формовочные массы для экструзии. Основные требования // *Научные основы приготовления катализаторов. Творческое наследие и дальнейшее развитие работ профессора И. П. Кириллова: монография* / В. Ю. Прокофьев, А. П. Ильин, С. М. Грудцы ; под ред. А. П. Ильина. — Иваново : Ивановский гос. хим.-технол. ун-т, 2008. — С. 122–144. ■

Получено 01.04.20

© В. И. Ванчури́н, А. В. Беляков, Д. Ш. Джумамухамедов, А. В. Федотов, 2020 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Ceramics 2020

6th 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



www.ceramics.insightconferences.com

М. И. Теневич^{1,2} (✉), д. т. н. А. П. Шевчик¹, к. т. н. В. Н. Фищев¹

¹ ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», г. Санкт-Петербург, Россия

² ФГБУН «Физико-технический институт имени А. Ф. Иоффе», Санкт-Петербург, Россия

УДК 546.831-31+549.6]:66.046.4

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ТИТАНАТА АЛЮМИНИЯ НА ПАРАМЕТРЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ И СПЕКАНИЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Объекты исследования – моноклинный диоксид циркония, композиции состава $ZrO_2-Al_2TiO_5$, содержащие 0, 2 и 3,5 мол. % Al_2TiO_5 . Цель работы — исследование влияния добавок титаната алюминия на параметры кристаллической решетки моноклинной модификации диоксида циркония и спекание образующегося материала. С использованием методов РФА и РЭМ подтверждено образование твердых растворов титаната алюминия в моноклинном диоксиде циркония. Показана принципиальная возможность получения спеченных изделий из моноклинного диоксида циркония с добавками титаната алюминия.

Ключевые слова: диоксид циркония, титанат алюминия, твердые растворы, твердофазный синтез.

ВВЕДЕНИЕ

Фазы, образующие систему $ZrO_2-Al_2TiO_5$, являющуюся частным разрезом тройной системы $Al_2O_3-ZrO_2-TiO_2$, сосуществуют друг с другом [1] и обладают рядом уникальных свойств, что открывает возможности создания высокотемпературных инновационных композиций на их основе.

Единственным устойчивым соединением в системе $Zr-O$ является диоксид циркония. Температура плавления чистого ZrO_2 составляет 2715 °С, температура кипения 4300 °С [2]. Диоксид циркония характеризуется химической инертностью по отношению к кислотам и щелочам, относительно высокой механической прочностью, низкой теплопроводностью, повышенной стекло-, шлако- и металлоустойчивостью, благодаря чему широко используется как огнеупорный материал. Высокая электропроводность диоксида циркония выше 1000 °С позволяет применять его в качестве высокотемпературных проводников и нагревательных элементов. Ядерные свойства диоксида циркония определяют возможность его использования в реакторостроении [3].

Характерным свойством диоксида циркония является его полиморфизм, ZrO_2 может существовать в трех кристаллических модификациях: моноклинной, тетрагональной и кубической. В природе ZrO_2 находится в моноклинной α -модификации плотностью 5,56 г/см³. Структура моноклинной модификации представляет собой деформированную структуру флюорита. При 950–1200 °С происходит переход моноклинной формы в тетрагональную, имеющую плотность 6,10 г/см³, также являющуюся деформированной структурой флюорита. При 2300 °С тетрагональная форма переходит в кубическую плотностью 6,27 г/см³. Кубическая форма имеет структуру типа CaF_2 и сохраняется до плавления [2].

В табл. 1, 2 приведены литературные данные о параметрах элементарной ячейки и ТКЛР модификаций ZrO_2 .

Наименьшим ТКЛР обладает ZrO_2 моноклинной модификации, однако получение изделий на ее основе затруднено вследствие того, что по-

Таблица 1. Параметры кристаллической решетки модификаций ZrO_2

Модификация	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å ³	T, °C	Источник
m- ZrO_2	5,1	5,2	5,3	–	25	[4]
	5,1471	5,2125	5,3129	–	25	PDF000-37-1484
	5,1505	5,2116	5,3173	140,88	25	ICSD 1002078
t- ZrO_2	3,64	–	5,27	–	25	[4]
c- ZrO_2	–	–	5,26	–	2330	[4]



М. И. Теневич

E-mail: chwm420@gmail.com

Таблица 2. ТКЛР (α) модификаций ZrO_2

Модификация	$\alpha, 10^{-6} K^{-1}$				$T, ^\circ C$	Источник
	α_a	α_b	α_c	α_{cp}		
<i>m</i> - ZrO_2	10,31	1,35	14,68	8,8	20–1400	[5]
	7,4	0,7	16,3	8,0	20–800	[4]
<i>t</i> - ZrO_2	11,60	–	16,08	13,8	20–1400	[5]
	9,2	–	12,7	10,4	20–990	[4]
<i>c</i> - ZrO_2	10,5	10,5	10,5	10,5	–	[4]

лиморфные переходы сопровождаются объемными изменениями. При обратимом моноклинно-тетрагональном переходе величина ΔV составляет 6,9–7,7 %, что приводит к растрескиванию изделий при охлаждении в процессе обжига [2].

Титанат алюминия плавится при 1860 °С, имеет низкий отрицательный ТКЛР в широком интервале температур ($-0,44 \cdot 10^{-6} K^{-1}$) и характеризуется высокой стойкостью к воздействию кислых сред, а также силикатных расплавов [6]. Титанат алюминия существует в двух формах: в высокотемпературной (α) и низкотемпературной (β). Структура β - Al_2TiO_5 относится к ромбической сингонии и идентична структурному типу псевдобрукита. Параметры кристаллической решетки: $a = 3,575 \text{ \AA}$, $b = 9,436 \text{ \AA}$, $c = 9,648 \text{ \AA}$ [7]. Имеются сведения [8] о том, что α -форма Al_2TiO_5 относится к моноклинной сингонии титаната алюминия с параметрами кристаллической решетки $a = 2,973 \text{ \AA}$, $b = 8,961 \text{ \AA}$, $c = 9,338 \text{ \AA}$. Установлено [1], что Al_2TiO_5 сосуществует при комнатной температуре с его моноклинным твердым раствором в ZrO_2 . С использованием комплекса методов физико-химического анализа выявлены существенные признаки растворимости титаната алюминия в ZrO_2 [6]. Известно [9], что растворимость ZrO_2 в титанате алюминия достигает 5 мас. %, в результате чего образуются твердые растворы $Al_2Ti_{(1-x)}Zr_xO_5$, предотвращающие низкотемпературный распад титаната алюминия.

Размер ионных радиусов Zr^{4+} , Al^{3+} и Ti^{4+} составляет 0,072, 0,053 и 0,061 нм соответственно [10]. Согласно правилу Юм-Розери ионы титана и алюминия могут замещать ионы циркония. При этом должно происходить уменьшение средней длины связи катион – анион и отношения ионного радиуса катиона к ионному радиусу кислорода, что в конечном итоге может привести к уменьшению объемных изменений при тетрагонально-моноклинном переходе. Это позволило бы получать оксидциркониевые изделия в моноклинной модификации.

Цель настоящей работы — исследование влияния добавки титаната алюминия на параметры кристаллической решетки моноклинной модификации ZrO_2 и спекание образующегося материала.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методы исследования

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометрах XRD-7000 компании Shimadzu ($Cu K_\alpha$ -излучение, Ni-фильтр) и SmartLab 3 компании Rigaku. В табл. 3 приведены данные об условиях съемки при комнатной температуре.

Параметры элементарной ячейки рассчитывали с использованием программного комплекса Rietveld To Tensor [11] по методу Ритвельда.

Для определения дисперсности синтезированных порошков, измельченных в вибромельнице в течение 8 ч с использованием корундовых мелющих тел в виде цилиндров в соотношении $M : \Pi = 1:4$, использовали лазерный анализатор размеров частиц LA-950 компании HARIO. Принцип действия анализатора основан на рассеянии на частицах порошка, распределенных в суспензии, лазерного излучения с длиной волны 650 и 405 нм соответственно. Интенсивность и угол рассеяния излучения фиксируются и преобразуются в показатели распределения частиц по размерам.

Элементный анализ порошков синтезированных композиций выполняли на растровом электронном микроскопе VEGA 3 SB фирмы Tescan. Съемку проводили в режиме обратно рассеянных электронов (BSE) и вторичных электронов (SE), напряжение 30 кВ, увеличение 1000–6000-кратное. Графическое оформление результатов исследования проводили по программе OriginPro.

Объекты исследования

Объекты исследования — композиции диоксида циркония с добавками 3 мас. % (2 мол. %) и 5 мас. % (3,5 мол. %) титаната алюминия — были получены в результате твердофазных реакций. Использовали диоксид циркония квалификации ос. ч. 7–2 по МРТУ 6-09-4837–67 и титанат алюминия, предварительно синтезированный из гидроксида алюминия квалификации ч. д. а. и диоксида титана квалификации Р-02 технический. Смеси исходных материалов, взятых в заданных

Таблица 3. Условия выполнения РФА

Марка дифрактометра	Сила тока, мА	Напряжение, кВ	Диапазон углов 2θ , град	Шаг по углу, град	Скорость, град/мин	Выдержка в точке, с
XRD-7000 (Shimadzu)	30	35	15–70	0,02	2	–
	30	35	80–105	0,02	–	3
	30	35	80–88	0,02	–	40
SmartLab 3 (Rigaku)	30	40	5–80	0,005	1	–

соотношениях, мололи в вибромельнице в течение 8 ч с использованием корундовых мелющих тел цилиндрической формы в соотношении М : Ш = 1 : 4. Полученную смесь увлажняли 5 %-ным раствором ПВС и гранулировали на сите с размером ячейки 0,5 мм. Из полученной массы формовали образцы под давлением 50 МПа. Обжиг до конечной температуры (1600 ± 10) °С проводили в электрической печи в воздушной атмосфере по режиму: нагрев до конечной температуры со скоростью 10 °С/мин, выдержка при конечной температуре 1 ч. Обожженные образцы дробили до прохождения через сито с ячейкой 0,5 мм, после чего подвергали вибропомолу в течение 6 ч при соотношении М : Ш = 1:4.

О полноте протекания реакций судили по результатам РФА, которые показали (рис. 1), что в продуктах синтеза титаната алюминия кроме целевой фазы имеются признаки присутствия корунда, рутил отсутствует. Результаты анализа дисперсности измельченных порошков приведены в табл. 4.

Таблица 4. Результаты анализа дисперсности порошков исследуемых композиций

Показатель	Содержание Al_2TiO_5 в композиции, мол. %	
	2	3,5
Медиана, мкм	5,37	5,73
Средний размер, мкм	5,69	6,17
Мода, мкм	5,50	6,24
d_{50} , мкм	5,37	5,73

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1, б, в показаны полнопрофильные дифрактограммы композиций, содержащих 2 и 3,5 мол. % Al_2TiO_5 , полученные на дифрактометре SmartLab 3 при комнатной температуре. Во всех случаях основу составляет фаза, изоморфная моноклинному диоксиду циркония. На дифрактограммах композиций отмечены следы оксида алюминия, рефлексы диоксида титана и титаната алюминия отсутствуют. На рис. 2 в качестве примера показан участок дифрактограмм в диапазоне 2θ от 48 до 52 град. Видно, что добавка Al_2TiO_5 (2 и 3,5 %) приводит к смещению характеристических линий моноклинного диоксида циркония. Изменение межплоскостных расстояний свидетельствует об образовании твердых растворов.

С помощью программного комплекса Rietveld To Tensor были рассчитаны параметры и объем элементарной ячейки моноклинного диоксида циркония, а также композиций на основе моноклинного диоксида циркония с добавками титаната алюминия. Результаты показаны на рис. 3.

Для оценки достоверности обработанных данных РФА использовали взвешенный Rwp-фактор [11]. Численные значения Rwp-фактора

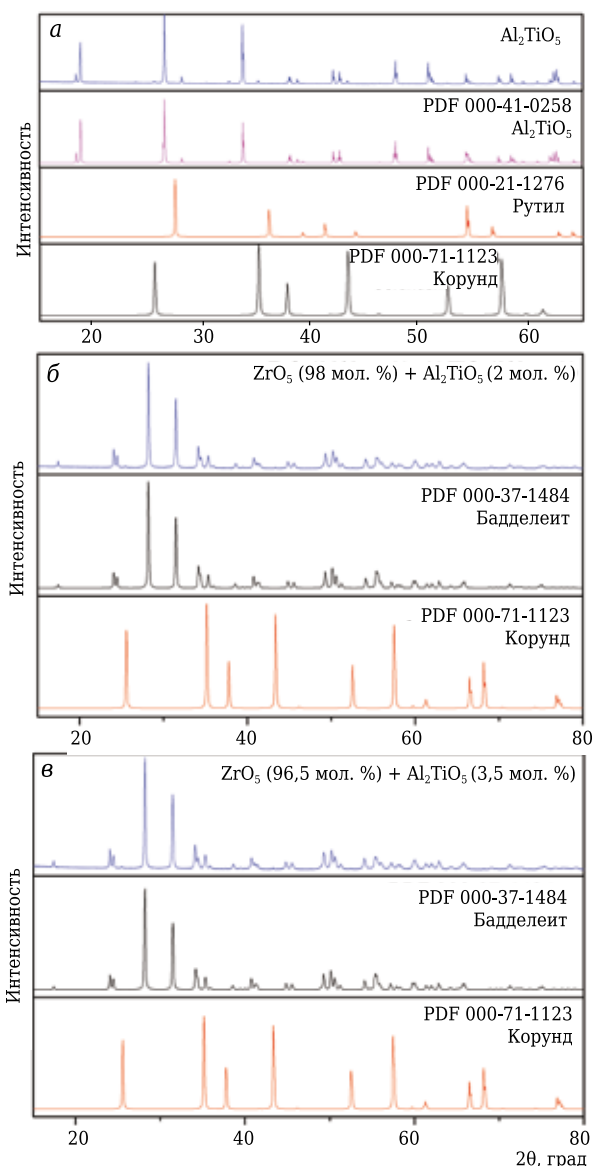


Рис. 1. Результаты РФА продуктов синтеза: а — титанат алюминия; б — ZrO_2 + 2 мол. % Al_2TiO_5 ; в — ZrO_2 + 3,5 мол. % Al_2TiO_5

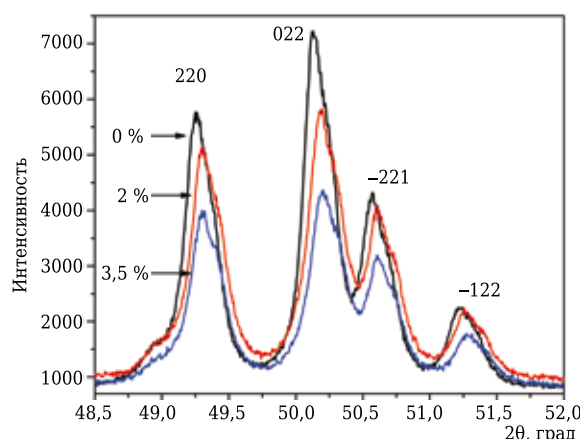


Рис. 2. Участок дифрактограмм композиций в диапазоне 2θ от 48 до 52 град

составили: в диапазоне 2θ 5–80 град 5,16, 15–70 град 10,82, 80–88 град 1,29, 88–105 град 4,12, что свидетельствует о согласованности между кристаллографической моделью и экспериментальным массивом рентгеновских данных.

Экспериментальные значения параметров элементарной ячейки, полученные для моноклинного диоксида циркония ($a = 5,1484 \text{ \AA}$, $b = 5,2053 \text{ \AA}$, $c = 5,3206 \text{ \AA}$), хорошо согласуются с

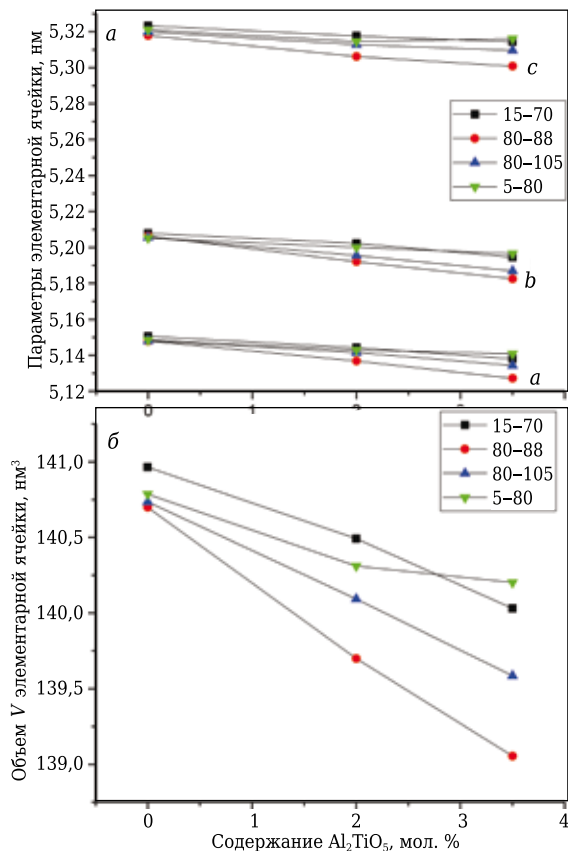


Рис. 3. Параметры (а) и объем (б) элементарной ячейки исследуемых композиций

Таблица 5. Коэффициенты линейного уравнения $y = p + qx$

Параметры и V элементарной ячейки	Диапазон углов 2θ , град	Коэффициент		Экспериментальные данные
		p	q	
a	5–80	5,1484	–0,00161	5,1486
	15–70	5,1509	–0,00248	5,1506
	80–88	5,1483	–0,00412	5,1480
	88–105	5,1484	–0,00271	5,1480
b	5–80	5,2053	–0,00161	5,2053
	15–70	5,2084	–0,00258	5,2078
	80–88	5,2063	–0,00477	5,2064
	88–105	5,2058	–0,00370	5,2056
c	5–80	5,3206	–0,00126	5,3211
	15–70	5,3232	–0,00179	5,3233
	80–88	5,3175	–0,00346	5,3180
	88–105	5,3196	–0,00208	5,3199
V	5–80	140,753	–0,12003	140,786
	15–70	140,987	–0,18429	140,964
	80–88	140,696	–0,32934	140,699
	88–105	140,748	–0,22895	140,736

литературными данными и данными карточек-стандартов (см. табл. 1).

Из рис. 3 следует, что влияние добавки Al_2TiO_5 на параметры и объем элементарной ячейки моноклинного ZrO_2 может быть описано линейным уравнением $y = p + qx$. Наибольшее изменение значений параметров характерно для осей a и b , причем сжатие наблюдается больше по оси b ; для оси c изменения минимальны. Общее изменение объема порядка 1 %. В программе OriginPro были рассчитаны коэффициенты уравнений, характеризующие зависимость параметров элементарной ячейки от содержания добавки титаната алюминия (табл. 5). Нулевое слагаемое уравнения имеет смысл параметра элементарной ячейки моноклинной модификации ZrO_2 . Высокая степень совпадения указанных величин, полученных экспериментальным и расчетным путем, и их соответствия литературным данным дает основания считать линейное уравнение адекватным.

Рефлексы на дифрактограммах, расположенные в разных участках рентгеновского спектра, соответствуют межплоскостным расстояниям в кристаллической решетке, имеющим разные наборы индексов Миллера. Тот факт, что коэффициент q в линейном уравнении неодинаков в разных диапазонах углов 2θ , указывает на то, межплоскостные расстояния в кристаллической решетке при образовании твердого раствора изменяются по-разному в зависимости от направления.

О химическом составе объектов исследования судили по результатам элементного анализа порошков синтезированных композиций (табл. 6). Содержание компонентов по результатам элементного анализа соответствует в пределах погрешности составам, заданным при синтезе. Карты распределения элементов показаны на рис. 4 и 5. Анализ карт распределения показывает, что ионы алюминия и титана наряду с ионами циркония равномерно распределены по всей площади шлифов, что подтверждает предположение об образовании твердых растворов титаната алюминия в диоксиде циркония. Наличие скоплений ионов алюминия согласуется с данными РФА.

Показатели спекания и возможность получения спеченных изделий из композиций на основе моноклинного диоксида циркония исследовали на образцах-цилиндрах диаметром 15 и 25 мм. Молотые порошки твердых растворов, содержащих 2 и 3,5 мол. % титаната алюминия (см. табл. 4), увлажняли 5 %-ным раствором ПВС и гранулировали на сите № 05. Часть образцов прессовали на гидравлическом прессе под давлением 50 МПа и обжигали по режиму, описанному выше. Другую часть образцов подвергали дополнительному обжатию в гидростатическом прессе под давлением 150 МПа, после чего обжигали по режиму: нагрев до 900 °С со скоро-

Таблица 6. Результаты элементного анализа исследуемых композиций, мас. %

Al ₂ TiO ₅ , мол. %	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe	Zr	Hf	Σ
2	26,0	0,0	0,2	0,9	0,0	0,0	0,0	0,8	0,0	69,6	2,5	100,0
3,5	26,7	0,0	0,1	1,5	0,0	0,0	0,0	1,3	0,0	68,2	2,2	100,0
Al ₂ TiO ₅ , мол. %	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	ZrO ₂	HfO ₂	Σ	
2	0,0	0,3	1,6	0,0	0,0	0,0	1,3	0,0	94,0	3,0	100,2	
3,5	0,0	0,2	2,8	0,0	0,0	0,0	2,3	0,0	92,1	2,5	99,9	

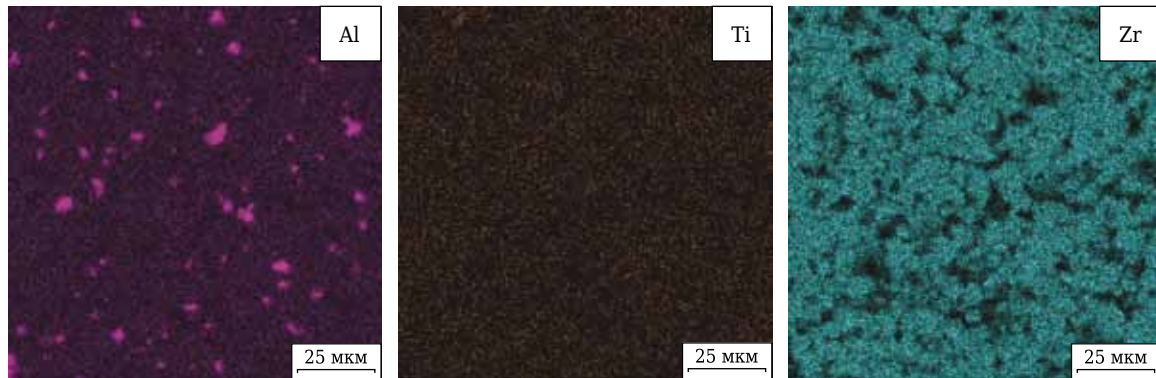


Рис. 4. Карты распределения элементов в композиции, содержащей 2 мол. % Al₂TiO₅

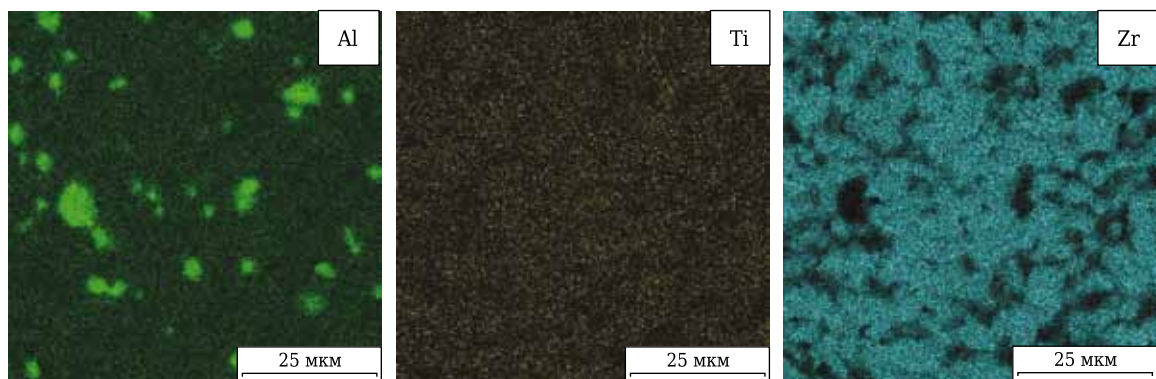


Рис. 5. Карты распределения элементов в композиции, содержащей 3,5 мол. % Al₂TiO₅

Таблица 7. Показатели спекания исследуемых композиций

Содержание Al ₂ TiO ₅ , мол. %	d, мм	W, %	П _{отк} , %	ρ, г/см ³	Усадка, %
2	15	4,26±0,36	16,7±1,3	3,92±0,05	7,91±0,25
3,5	15	4,19±0,17	16,8±0,7	4,01±0,03	8,21±0,37

стью 3 °С /мин, от 900 до 1600 °С со скоростью 2,3 °С/мин с выдержкой при конечной температуре в течение 2 ч.

После охлаждения образцы, полученные без гидростатического прессования, были полностью разрушены. За счет применения дополнительного обжата в гидростатическом прессе и снижения скорости подъема температуры удалось повысить степень сохранности образцов, в результате чего в образцах диаметром 15 мм трещины не обнаруживались, у образцов диаметром 25 мм трещины наблюдались, однако полного разрушения не происходило. Водопоглощение W , открытая пористость $П_{отк}$, кажущаяся плотность ρ и усадка по диаметру образцов при-

ведены в табл. 7; показатели спекания образцов диаметром 25 мм не определяли из-за наличия трещин. Из табл. 7 следует, что при добавке титаната алюминия к моноклинному диоксиду циркония можно получить уплотненные спеченные изделия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием методов РФА и РЭМ подтверждено образование твердых растворов титаната алюминия в моноклинном диоксиде циркония. По данным РФА при комнатной температуре композиций, содержащих 2 и 3,5 мол. % Al₂TiO₅, при увеличении содержания титаната алюми-

ния происходит линейное уменьшение размеров элементарной ячейки фазы, изоморфной с моноклинным ZrO_2 .

Получены свидетельства неравномерного изменения расстояний между плоскостями в кристаллической решетке, имеющими разные наборы индексов Миллера, при образовании твердых растворов Al_2TiO_5 в моноклинном ZrO_2 .

Библиографический список

1. **Бережной, А. С.** Многокомпонентные системы окислов / А. С. Бережной. — Киев : Наукова думка, 1970. — 544 с.
2. **Кащеев, И. Д.** Химическая технология огнеупоров : уч. пособие / И. Д. Кащеев, К. К. Стрелов, П. С. Мамыкин. — М. : Интермет Инжиниринг, 2007. — 752 с.
3. **Рутман, Д. С.** Высокоогнеупорные материалы из диоксида циркония / Д. С. Рутман. — М. : Metallurgia, 1985. — 136 с.
4. **Филатов, С. К.** Высокотемпературная кристаллохимия. Теория, методы и результаты исследований / С. К. Филатов. — Л. : Недра, 1990. — 288 с.
5. **Patil, R. N.** Axial thermal expansion of ZrO_2 and HfO_2 in the range room temperature to 1400 °C / R. N. Patil, E. C. Subbarao // J. Appl. Crystallogr. — 1969. — Vol. 2, № 6. — P. 281–288.
6. **Фищев, В. Н.** О растворимости титаната алюминия в диоксиде циркония // Тезисы докладов 10-го Всероссийского симпозиума с международным участием «Термодинамика и материаловедение», 7–11 сентября 2015 г., СПб. / В. Н. Фищев, Л. П. Руденко, А. А. Комлев, Т. В. Фирсанова. — СПб. : ФТИ имени А. Ф. Иоффе РАН, 2015. — С. 187.

Показана принципиальная возможность получения спеченных изделий из моноклинного ZrO_2 с добавками титаната алюминия.

Авторы выражают благодарность сотрудникам ИХС РАН Бубновой Римме Сергеевне и Фирсовой Вере Александровне за помощь в работе, часть которой была освещена в этой статье.

7. **Austin, A. E.** The crystal structure of aluminum titanate / A. E. Austin, C. M. Schwartz // Acta Crystallogr. — 1953. — Vol. 6. — P. 812, 813.
8. **Lang S. M.** The system beryllia–alumina–titania : phase relations and general physical properties of three-component porcelains / S. M. Lang, C. L. Fillmore, L. H. Maxwell // J. Res. Nat. Bur. Stand. — 1952. — Vol. 48, № 4. — P. 298–312.
9. **Ishitsuka, M.** Synthesis and thermal stability of aluminum titanate solid solutions / M. Ishitsuka, T. Sato, T. Endo, M. Shimada // J. Am. Ceram. Soc. — 1987. — Vol. 70, № 2. — P. 67–71.
10. **Урысов, В. С.** Теория изоморфной смесимости / В. С. Урысов. — М. : Наука, 1977. — 168 с.
11. **Bubnova, R. S.** Rietveld to tensor: program for processing powder X-ray diffraction data under variable conditions / R. S. Bubnova, V. A. Firsova, S. N. Volkov, S. K. Filatov // Glass Phys. Chem. — 2018. — Vol. 44, № 1. — P. 33–40. ■

Получено 07.04.20

© М. И. Теневич, А. П. Шевчик,
В. Н. Фищев, 2020 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

 Coalesce Research Group

3rd European Congress on Material Science & Nanotechnology

24–25 сентября, 2020 | Париж, Франция



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

Д. т. н. Ю. Н. Крючков (✉)

ФГБОУ ВО «Гжельский государственный университет»,
пос. Электроизолятор Московской обл., Россия

УДК 666.3-127:544.023.522

ОЦЕНКА ПАРАМЕТРОВ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ И ПРОНИЦАЕМОСТИ МОНОФРАКЦИОННОЙ КЕРАМИКИ

Представлен метод оценки параметров структуры пористых керамических материалов по пористости и размеру частиц. На его основе получена физически более строгая, чем известная формула Козени, формула для определения среднего (гидравлического) радиуса капилляров пористой керамики на основе электрокорунда по полученной формуле лучше согласуются с экспериментальными данными, чем расчеты по формуле Козени.

Ключевые слова: пористая проницаемая керамика, удельная поверхность, коэффициент извилистости капилляров, размер частиц, средний радиус капилляров, проницаемость.

Пористые керамические материалы применяются для фильтрации жидкостей, газов, расплавов металлов, каталитической очистки жидкостей и газов от вредных веществ, диспергации газов в жидкостях и расплавах металлов, адсорбционной очистки жидкостей или газов и т. д. Структура пористых порошковых материалов имеет хаотичный характер. Капилляры имеют сужения (горла) и расширения (в зонах их пересечения друг с другом). При этом направление движения жидкости или газа в капиллярах может отличаться от направления фильтрации, что учитывается коэффициентом извилистости капилляров [1–4].

Проницаемость керамических материалов и изделий зависит главным образом от размеров исходных частиц, пористости материала и трехмерной структуры пористого пространства. Особенности этой структуры при исследовании пористых материалов часто не учитываются или слишком грубо учитываются [3, 4], так как используют не трехмерные модели пористого материала, а модели в виде непересекающихся капилляров. Если представить поровое пространство пористого керамического материала простейшей системой непересекающихся извилистых цилиндрических капилляров со средним радиусом r , то коэффициент извилистости капилляров ξ (отношение длины капилляра к толщине материала) будет влиять и на удельную поверхность материала S_0 и, соответственно, на r .

Подтвердим это следующим анализом. Пусть материал толщиной h имеет площадь S и в ней N извилистых непересекающихся цилиндрических капилляров длиной L :

$$L = h\xi, \quad (1)$$

где ξ — коэффициент извилистости капилляров.

Тогда объем всех пор V , пористость Π и S_0 (поверхность капилляров в единичном объеме материала) определяются следующими выражениями:

$$V = N\pi r^2 L = N\pi r^2 \xi h, \quad (2)$$

$$\Pi = N\pi r^2 L / Sh = N\pi r^2 \xi / S, \quad (3)$$

$$S_0 = 2\pi N r L / Sh = 2\pi N r \xi / S. \quad (4)$$

Из выражения (4) следует, что при одинаковой пористости коэффициент извилистости капилляров ξ повышает удельную поверхность S_0 пористых материалов. Это необходимо учитывать при анализе их пористой структуры.

Кроме того, среднее координационное число для пор — среднее число горл (стыков капилляров), приходящееся на одну пору, — принимается равным 2, поэтому рассмотренная модель не отражает реальную структуру пористого материала. В результате получается заниженное значение среднего (гидравлического) радиуса капилляров r при определении его по проницаемости материала. Все это снижает надежность результатов исследовательских работ, выполняемых на модели непересекающихся извилистых цилиндрических капилляров.

В настоящей работе использована более строгая глобулярная модель [5], позволяющая получить дополнительно среднее координационное число для частиц твердой фазы Z (среднее число контактов, приходящихся на одну частицу материала) пористой структуры материала:



Ю. Н. Крючков
E-mail: yu-kryuchkov@yandex.ru

Параметры структуры пористой электрокорундовой керамики

Марка порошка	D, мкм	П, %	ξ	S _о , мкм ² /мкм ³ по (6)	r, мкм			K, мкм ²	
					по [1]	по (8)	по (7)	по [1]	по (8), (9)
F240 (Австрия)	60,5	39,5	1,31	0,0637	4,29	3,43	11,25	0,597	0,448
F600 (Россия)	12,4	45,6	1,23	0,2630	1,63	1,58	3,46	0,151	0,142
F100 (Россия)	156,4	35,8	1,38	0,0246	9,38	12,2	29,10	2,670	3,357

$$1 - P = (1 - 2/Z)^2 / (1,077 - 1/Z - Z^{1,16}), \quad (5)$$

$$S_o = 6(1 - P)/D, \quad (6)$$

где D — средний диаметр частиц.

Цель настоящей работы — уточнение методики расчета r и проницаемости K пористых материалов. При стандартном подходе к расчету r, когда капилляры считаются непересекающимися (по аналогии с определением внутреннего радиуса труб в их пучке для гидравлических расчетов), получаем известную формулу Козени:

$$r = 2P/S_o = PD/[3(1 - P)]. \quad (7)$$

Формула Козени проста и удобна для использования. Она в значительной степени отражает структуру исследуемых материалов, поэтому ее части применяли и применяют многие исследователи. Формула Козени удобна также для контроля характеристик керамических и других проницаемых материалов в разных отраслях промышленности.

Однако если более внимательно рассмотреть выражение (4), то можно обнаружить, что оно включает только объем воздуха в капилляре, т. е. не включает материал стенок. А это не позволяет представлять пористую структуру материалов пучком непересекающихся капилляров. Поэтому формула Козени, несмотря на ее широкое применение, является ошибочной.

В настоящей работе предлагается правильная формула для оценки среднего радиуса капилляров r:

$$r = P^2 D / [3(1 - P)\xi^{0,5}], \quad (8)$$

где ξ — извилистость капилляров [5], $\xi = 1/[P(1 - \ln P)]$.

В формуле (8) дополнительное умножение на P приводит к тому, что формула учитывает только пористое пространство, и тогда эта формула становится более точной для оценки r проницаемых материалов.

Для расчета проницаемости материала K на основе полученной формулы среднего радиуса капилляров используем уравнение Пуазейля [6, 7]. Это уравнение распространяется на пористые среды, например в законе Дарси и уравнении Козени – Кармана. Оно описывает вязкостное ламинарное течение жидкости или газа в материале с непересекающимися капиллярами и имеет следующий вид:

$$K = Pr^2 / (8\xi). \quad (9)$$

Извилистость капилляров в выражении (9) указана в первой степени, так как в формуле (8) она стоит в степени 0,5.

В качестве примера использования формулы (8) был рассчитан средний радиус капилляров по экспериментальным исходным данным (P и

D), указанным в статье [1] для пористой электрокорундовой керамики. В таблице приведены значения r по формуле (8) в сравнении с экспериментальными данными и значениями, рассчитанными по формуле Козени, а также значения K, рассчитанные по формулам (8) и (9), в сравнении с экспериментальными данными [1], полученными измерением газопроницаемости керамики.

Из таблицы видно, что рассчитанные по предложенной методике и экспериментальные значения средних радиусов капилляров лучше согласуются друг с другом, чем со значениями, полученными по формуле Козени.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена формула для определения среднего радиуса капилляров на основе трехмерной модели пористой структуры материалов, более строго учитывающая физику гидродинамических процессов, чем формула Козени.

Показано, что полученная в настоящей работе формула для расчета r значительно точнее формулы Козени. Результаты расчета удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными проведенной работы.

Библиографический список

1. **Красный, Б. Л.** Влияние размера и формы кристаллов электроплавленного корунда на микроструктуру и проницаемость пористой керамики / Б. Л. Красный, В. П. Тарасовский, А. Б. Красный, А. М. Усс // Новые огнеупоры. — 2009. — № 12. — С. 20–24.
2. Пористые проницаемые материалы : справ. изд. ; под ред. С. В. Белова. — М. : Металлургия, 1987. — 335 с.
3. **Гурьев, В. В.** Определение гидравлического радиуса пористой структуры керамических материалов / В. В. Гурьев, В. И. Никитин, В. А. Кофанов // Стекло и керамика. — 2016. — № 7. — С. 25–34.
4. **Kryuchkov, Yu. N.** Determination of the average capillary radius of porous materials / Yu. N. Kryuchkov // Glass and Ceram. — 2018. — Vol. 75, № 3/4. — P. 139–144.
5. **Крючков, Ю. Н.** Структура и свойства гетерогенных пористых, композиционных материалов / Ю. Н. Крючков. — Saarbrücken : Verlag LAP: Lambert Academic Publishing, 2011. — 306 с.
6. **Хейфец, Л. И.** Многофазные процессы в пористых средах / Л. И. Хейфец, А. В. Неймарк. — М. : Химия, 1982. — 320 с.
7. **Шейдеггер, А. Э.** Физика течения жидкостей через пористые среды / А. Э. Шейдеггер. — М. : Гостоптехиздат, 1960. — 249 с. ■

Получено 24.04.20
© Ю. Н. Крючков, 2020 г.

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

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

УДК 666.762.1:662.613.1].001.891.5

ПОЛУЧЕНИЕ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЗОЛЫ-УНОСА ТЭС

Проведены исследования по использованию золы-уноса ТЭС в массах на основе шамотного наполнителя и глинистого связующего для получения керамических алюмосиликатных материалов разного назначения. Установлено, что свойства керамических материалов зависят от соотношения глина-связка : зола. Установлены область концентрации золы в шихте и температура обжига образцов, определяющие свойства конечного продукта, что позволяет получать материалы кажущейся плотностью 1,06–1,47 г/см³ с пределом прочности при сжатии 4–23 МПа.

Ключевые слова: алюмосиликатные материалы, зола-унос ТЭЦ, шамот, плотность, прочность.

ВВЕДЕНИЕ

С каждым годом использование промышленных отходов приобретает все большее значение. Отходы сжигания угля на ТЭС являются одними из наиболее востребованных и широко применяются для получения как бетонов благодаря их вяжущим свойствам [1, 2], так и масс для изделий на глинистом сырье [3–5]. Известно, что химический и минеральный составы золы могут сильно меняться в зависимости от вида и состава несгораемой минеральной части угля и условий его сжигания [6].

Настоящее исследование проведено с целью расширения области использования золы-уноса Новоангреновской ТЭС, в частности для получения керамических алюмосиликатных материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фазовый состав золошлаковых отходов определяли на дифрактометре ДРОН-УМ-1 (Cu K α -излучение), физико-технические характеристики — по стандартным методикам в соответствии с требованиями нормативно-технических документов (ГОСТ 2409–2014 и ГОСТ 5402–91), химический состав — стандартными методами аналитической химии.

Фракционный состав золошлаковых отходов показан на рис. 1.

Зола-унос (далее зола) составляет основную часть (~85 мас. %) и по химическому составу относится к кислым золам. Химический состав золы, мас. %: SiO₂ 51,25, Al₂O₃ 25,34, Fe₂O₃ общ 3,28, CaO 3,08, MgO 1,21, TiO₂ 0,19, Na₂O 4,04, K₂O 3,01, P₂O₅ 0,12, MnO 0,05, SO₃ общ 3,09, H₂O 1,16, CO₂ <2,0; $\Delta m_{\text{прк}}$ 8,40. Известно, что важной характеристикой золы служит алюмосиликатный модуль SiO₂/Al₂O₃, являющийся геохимическим признаком состава расплава, из которого она образуется [7]. Алюмосиликатный модуль исследуемой золы составляет 2,02 и входит в диапазон значений SiO₂/Al₂O₃ = 3,00÷1,77, который, согласно классификации Б. Мейсона [8], имеют каолиновые глины. Алюмосиликатный модуль различных глинистых материалов Ангреновского месторождения, применяемых в составах керамических масс, составляет 1,68–2,49. Кроме того, зола содержит большое количество

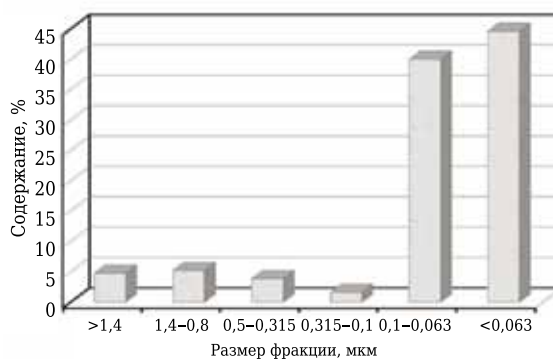


Рис. 1. Фракционный состав золошлаковых отходов

✉
М. Х. Руми
E-mail: marinarumi@yandex.ru

щелочных оксидов, оксид кальция и серу. Это обусловлено присутствием в буром угле минеральных примесей [9], которые наряду с каолином участвуют в формировании золы.

Показатель плавкости $M = (SiO_2 + Al_2O_3) / (Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O)$ исследуемой золы равен 5,7, что позволяет отнести ее к группе зол с температурой размягчения 1350–1450 °C [10, 11]. Содержание оксидов кремния и алюминия достаточно велико, что повышает вязкость расплава и может способствовать образованию микросфер с тонкими стенками [7]. Однако анализ внешнего вида золы показал, что большая их часть представлена слабо спеченными частицами неправильной формы, а количество тонкостенных микросфер невелико.

Фазовый состав золы представлен стеклофазой, а также кристаллическими фазами в виде α-кварца, муллита, кристобалита и кальцита (рис. 2). После обжига при 1280 °C количество α-кварца уменьшается. Основными кристаллическими фазами являются муллит, кристобалит и плагиоклазы ряда альбит $NaAlSi_3O_8$ – анортит $CaAl_2Si_2O_8$. При дальнейшем повышении температуры обжига до 1330 °C отмечаются уширение и уменьшение интенсивности линий плагиоклаза.

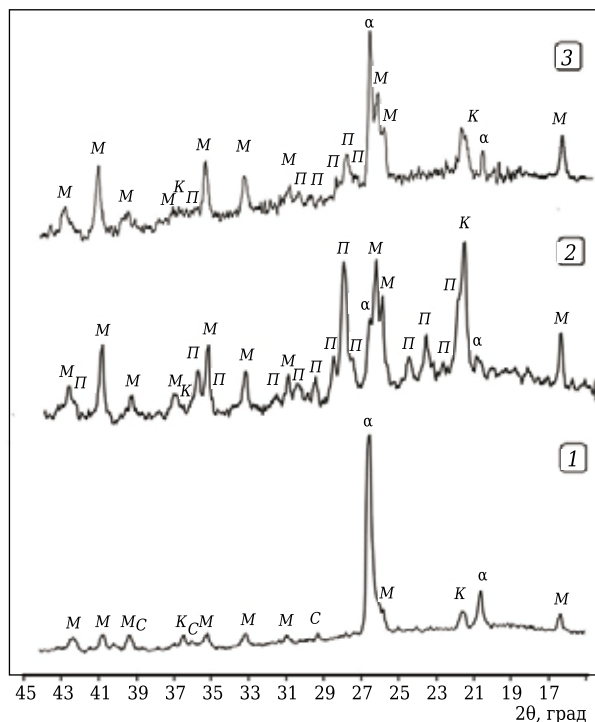


Рис. 2. Дифрактограммы золы: исходная зола (1) и после обжига при 1280 (2) и 1330 °C (3): М — муллит; С — кальцит; К — кристобалит; α — α-кварц; П — плагиоклаз

При подготовке составов шихты помимо золы ТЭС использовали сырьевые материалы Ангренского месторождения Узбекистана: шамот из обогащенного первичного каолина марки АКС-30 и углистую каолинитовую глину в качестве связующего (см. таблицу). Были подготовлены и исследованы два состава образцов: без добавки и с выгорающей добавкой. В качестве выгорающей добавки использовали кокс следующего фракционного состава, %: фракции 1,4–0,8 мм 16, 0,8–0,5 мм 14, 0,4–0,1 мм 20, мельче 0,1 мм 10. Кокс вводили сверх 100 % массы в количестве 30 мас. %. Образцы получали полусухим прессованием под давлением 10 МПа и обжигали при 1280 и 1350 °C.

Усадка образцов без добавки, обожженных при 1280 °C, составляет 2,9–6,1 %, при введении выгорающей добавки уменьшается до 2,0–3,5 %, а при повышении температуры обжига образцов до 1350 °C увеличивается в 2,0–2,5 раза (до 8,7–12,9 %). На рис. 3 показаны свойства полученных керамических образцов.

При температуре обжига 1280 °C у образцов, не содержащих выгорающую добавку, в области составов с 25–30 мас. % золы отмечается перегиб на кривых 1 (см. рис. 3, а, б). Введение в состав образцов кокса при той же температуре обжига приводит к ухудшению характеристик, причем существенного изменения их значений при увеличении содержания золы не наблюдается (см. рис. 3, а, б, кривые 2). Повышение температуры обжига образцов до 1350 °C приводит сначала к постепенному увеличению их плотности и прочности (содержание золы до 28,5 мас. %), а затем к ускоренному росту прочности, особенно у образцов с 33 мас. % золы (от 14–16 до 23 МПа) при сохранении кажущейся плотности на уровне 1,46–1,47 г/см³ (рис. 3, кривые 3).

Результаты рентгенофазового анализа образцов, обожженных при 1280 °C, показали присутствие в них муллита, кристобалита, α-кварца и плагиоклаза. Во всех образцах с коксом, обожженных при 1350 °C, отмечено изменение фазового состава: линии плагиоклаза отсутствуют, кристаллические фазы представлены кристобалитом и муллитом.

Можно предположить, свойства образцов без выгорающей добавки определяются прежде всего соотношением глина : зола в шихте. При температуре обжига 1280 °C с увеличением содержания золы до 28,5 мас. % наблюдается постепенное нарастание прочности и плотности, что обусловлено в основном спеканием глинистой составляющей, активизирующимся в при-

Состав шихты для получения керамических материалов

Компонент	Содержание компонента, мас. %							
Шамот	60	55	50	48	46	44	43	40
Глина	40	36	33	32	30	29	28,5	27
Зола	—	9	17	20	25	26	28,5	33

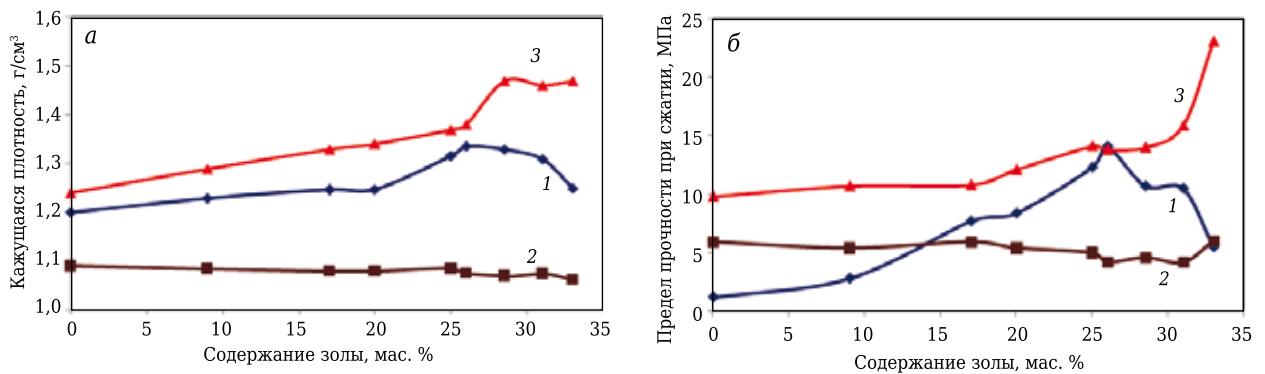


Рис. 3. Кажущаяся плотность (а) и предел прочности при сжатии (б) образцов без выгорающей добавки, обожженных при 1280 °С (1), и с выгорающей добавкой, обожженных при 1280 (2) и 1350 °С (3)

сутствии ограниченного количества зольного компонента. Изменение хода кривых происходит, когда количество золы становится преобладающим, что при этой температуре обжига приводит к уменьшению кажущейся плотности и прочности. Такое поведение может быть связано с увеличением в образце количества плагиоклаза, поскольку образование щелочных и щелочноземельных алюмосиликатов происходит с увеличением объема [12]. Отсутствие влияния золы на свойства образцов с выгорающей добавкой, обожженных при 1280 °С, связано с преобладающим влиянием сформировавшейся пористой структуры, при которой изменение содержания какого-либо компонента шихты в изученном диапазоне не влияет на спекание материала.

Изменение свойств образцов с выгорающей добавкой при повышении их температуры обжига до 1350 °С является результатом сложных процессов, происходящих в многокомпонентной системе $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--CaO--MgO--Na}_2\text{O--K}_2\text{O}$. Рост плотности и прочности образцов как при повышении температуры их обжига от 1280 до 1350 °С, так и при увеличении содержания золы в шихте может быть обусловлен образованием жидкой фазы [13], а также кристаллизацией эвтектик в системах $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CaO}$ (1345 °С), $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O}$ (1050 °С) [1, 14, 15]. Уменьшение плотности образцов, содержащих 31–33 мас. % золы, может свидетельствовать о частичном изменении характера пористости с открытой на закрытую.

Библиографический список

1. Пат. 2479518 С1 Российская Федерация. Сырьевая смесь для производства легкого заполнителя бетонов (пенозола) / Кутолин В. А., Широких В. А.; патентообладатель — учреждение Российской академии наук Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева Сибирского отделения РАН (Институт геологии и минералогии СО РАН, ИГМ СО РАН); заявл. 13.09.2011; опубл. 20.04.2013, Бюл. № 11. <https://patents.google.com/patent/RU2479518C1/ru>.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследований показали, что введение продуктов сжигания угля в виде золы в состав шихты на основе шамотного наполнителя и глинистого связующего позволяет получить алюмосиликатные керамические материалы, обладающие необходимым сочетанием их плотности и прочности. Свойства керамических материалов зависят от соотношения глина-связка: зола, влияющего на их фазовый состав и структуру.

Количество вводимой золы определяется требованиями к алюмосиликатным материалам и технологическими условиями их получения. При концентрации золы 17–33 мас. % возможно получение материалов кажущейся плотностью 1,24–1,34 г/см³ с пределом прочности при изгибе 7–15 МПа при температуре обжига 1280 °С. Легковесные материалы, полученные при этой же температуре с использованием выгорающей добавки, обладают стабильными характеристиками (кажущаяся плотность 1,06–1,08 г/см³, предел прочности при сжатии 4,2–5,9 МПа) в широком интервале концентраций добавки.

В массах для теплоизоляционных изделий, обжигаемых при 1350 °С, количество золы не должно превышать 10 мас. % для сохранения кажущейся плотности изделий не более 1,3 г/см³ (согласно требованиям нормативных документов). Увеличение содержания золы до 33 мас. % позволяет получать керамические материалы с высоким пределом прочности при сжатии (до 23 МПа) при их кажущейся плотности 1,47 г/см³.

2. Урханова, Л. А. Высокопрочный бетон с использованием золы-уноса и микрокремнезема / Л. А. Урханова, В. Е. Розина // Вестник Иркутского гос. техн. ун-та. — 2011. — № 10. — С. 97–100. <https://cyberleninka.ru/article/n/vysokoprochnyy-beton-s-ispolzovaniem-zoly-unosa-i-mikrokremnezema>.

3. Вакалова, Т. В. Теплоизоляционные керамические материалы с нанопористой структурой, изготовленные с использованием золосодержащих отходов ТЭЦ

/ Т. В. Вакалова, Т. А. Хабас, И. Б. Ревва, И. А. Павлова // Новые огнеупоры. — 2014. — № 12. — С. 6–11.

4. **Козлов, А. В.** Изучение свойств золы-уноса Новочеркасской ГРЭС и поиск области ее применения / А. В. Козлов, Д. А. Захаров, О. И. Животков // Вестник Белгород. гос. технол. ун-та им. В. Г. Шухова. — 2018. — № 7. — С. 12–17. <https://cyberleninka.ru/article/n/izuchenie-svoystv-zoly-unosa-novocherkasskoy-gres-i-poisk-oblasti-ee-primeneniya>.

5. **Абдрахимов, В. З.** Исследование теплопроводности теплоизоляционных материалов из отходов топливно-энергетической промышленности без применения природных традиционных материалов / В. З. Абдрахимов, Д. Ю. Денисов, А. В. Колпаков // Научно-методический электронный журнал «Концепт». — 2013. — Т. 3. — С. 1051–1055. <https://e-koncept.ru/2013/53213.htm>.

6. **Фоменко, Е. В.** Состав и строение оболочки алюмосиликатных микросфер золы-уноса, образующихся от сжигания экибастузского угля / Е. В. Фоменко, Н. Н. Анишиц, Н. Г. Васильева [и др.] // Химия твердого топлива. — 2016. — № 4. — С. 34–43. https://www.researchgate.net/publication/305785282_Sostav_i_stroenie_obolocki_alumosilikatnyh_mikrosfer_zoly-unosa_obrazuushisa_ot_szhigania_ekibastuzskogo_ugla.

7. **Верещагина, Т. А.** Получение ценосфер из энергетических зол стабилизированного состава и их свойства / Т. А. Верещагина, Н. Н. Анишиц, И. Д. Зыкова [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. — 2001. — № 9. — С. 379–391. <https://docplayer.ru/29174049-Poluchenie-cenosfer-iz-energeticheskikh-zol-stabilizirovannogo-sostava-i-ih-svoystva.html>.

8. **Мейсон, Б.** Основы геохимии / Б. Мейсон ; пер. с англ. ; 3-е изд. (1966, США). — М. : Недра, 1971. — 312 с. <http://www.geokniga.org/books/10676>.

9. **Тагаев, И. А.** Теоретические и практические аспекты изучения ангреновского бурого угля как возможного материала для получения сорбентов / И. А. Тагаев, С. К. Очилова, М. Ю. Бойхонова [и др.] // Моло-

дой ученый. — 2018. — № 23. — С. 13–18. URL <https://moluch.ru/archive/209/51313/>.

10. **Левит, И. М.** Керамический кирпич с золой от сжигания осадков сточных вод : дис. ... канд. техн. наук / Левит И. М. — Красково, 2003. <http://tekhnosfera.com/keramicheskiy-kirpich-s-zoloy-ot-szhiganiya-osadkov-stochnyh-vod#ixzz6HmaXrUB5>.

11. **Васильков, С. Г.** Использование зол ТЭС в производстве керамических стеновых изделий и пористых заполнителей / С. Г. Васильков, М. П. Элинзон, М. Г. Лундина. — М. : Изд-во ВНИИЭСМ, 1972. — 86 с.

12. **Перепелицын, В. А.** Щелочеустойчивость огнеупорных бетонов : тез. докл. Междунар. конф. огнеупорщиков и металлургов (Москва, 19–20 апреля 2018 г.) / В. А. Перепелицын, М. Н. Дунаева // Новые огнеупоры. — 2018. — № 4. — С. 48, 49.

13. **Кащеев, И. Д.** Спекание керамических материалов на основе бокситизированных глин Северо-Онежского месторождения : тез. докл. Междунар. конф. огнеупорщиков и металлургов (Москва, 19–20 апреля 2018 г.) / И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной, И. А. Павлова // Новые огнеупоры. — 2018. — № 4. — С. 15.

14. **Торопов, Н. А.** Диаграммы состояния силикатных систем : справочник. Вып. 3. Тройные силикатные системы / Н. А. Торопов, В. П. Барзаковский, В. В. Лапин, Н. Н. Курцева, А. И. Бойкова. — Л. : Наука, 1972. — 448 с. <http://www.geokniga.org/books/8099>.

15. **Кхин, Маунг Сое.** Композиционная керамика на основе карбида кремния с эвтектическими добавками в системах $Al_2O_3-TiO_2-MnO$, $Al_2O_3-MnO-SiO_2$, $MgO-SiO_2$, $Al_2O_3(MgO)-MgO-SiO_2$: дис. ... канд. техн. наук / Кхин Маунг Сое. — М., 2019. https://diss.muctr.ru/media/autorefs/2019/06/2Автореферат_К_М_С.pdf. ■

Получено 30.03.2020

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

Д. т. н. **В. З. Абдрахимов**¹, к. т. н. **Е. С. Абдрахимова**² (✉)

¹ ФГБОУ ВО «Самарский государственный экономический университет», г. Самара, Россия

² ФГБОУ ВО «Самарский университет» (Национальный государственный исследовательский университет имени С. П. Королёва), г. Самара, Россия

УДК 666.774:[549.61:628.4.038

АНАЛИТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ АЛЮМОСОДЕРЖАЩЕГО НАНОТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ НА ПОКАЗАТЕЛИ КИСЛОТОУПОРОВ

Результаты аналитического анализа влияния нанотехногенного отхода — отработанного катализатора на кислотостойкость, прочность и термостойкость кислотоупорной плитки показали три основных участка структурной перестройки материала: повышения скорости роста показателей, постоянной скорости роста и участка с резко отрицательной динамикой роста. Структурные перестройки, в результате которых улучшаются исследуемые показатели, связаны с образованием нового минерала — муллита; отрицательная динамика роста показателей связана с увеличением количества кристобалита, способствующего увеличению объема изделия на 15,4 %.

Ключевые слова: нанотехногенное сырье, отработанный катализатор ИМ-2201, глинистая часть хвостов гравитации циркон-ильменитовых руд (ГЦИ), кислотостойкость.

Настоящие исследования являются продолжением работ [1–4], направленных на использование алюмосодержащих нанотехногенных отходов и отходов цветной металлургии в составах керамических масс для получения кислотоупоров. Для получения кислотоупоров в качестве глинистого компонента использовали отход цветной металлургии — глинистую часть хвостов гравитации циркон-ильменитовых руд (ГЦИ) [5, 6], в качестве алюмосодержащего отощителя — отработанный катализатор ИМ-2201, представляющий собой высокоглиноземистые шламовые отходы нефтехимии Новокуйбышевского нефтехимического комбината [2, 3, 7]. Шламовые отходы отличаются от высокодисперсных порошкообразных материалов природного и техногенного происхождения наноразмерностью, которая находится в пределах от 80

до 3000 нм и зависит от условий образования отходов. Для получения кислотоупорной плитки использовали отработанный катализатор с размерами частиц от 100 до 200 нм. Химический состав исходных компонентов приведен в табл. 1.

Для аналитической оценки влияния алюмосодержащего нанотехногенного сырья на кислотостойкость, прочность и термостойкость кислотоупоров исследовали составы 1–10, приведенные в табл. 2. Керамическую массу готовили пластическим способом при влажности 22–24 % (24 % для состава 1). Из массы формовали квадратные плитки типа ПК-1 (размерами 100×100×20 мм), которые высушивали до остаточной влажности не более 5 % и обжигали при 1300 °С. В табл. 3 приведены технические показатели плиток. Исследования показали, что увеличение содержания отработанного ка-

Таблица 1. Химический состав исходных компонентов, мас. %

Компонент	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	R ₂ O	Δm _{прк}
ГЦИ	58,74	58,74	2,2	6,33	1,22	1,70	1,62	7,24
Отработанный катализатор ИМ-2201	8,40	8,40	–	0,75	14,5*	0,50	0,47	–

* Указано содержание Cr₂O₃, мас. %.



Е. С. Абдрахимова
E-mail: 3375892@mail.ru

тализатора до 35 % (состав 7, см. табл. 2) способствует улучшению технических показателей кислотоупоров.

Для аналитического анализа влияния содержания отработанного катализатора на исследуемые показатели кислотоупорных плиток построена зависимость (рис. 1) процентной доли

Таблица 2. Составы керамических масс

Компонент	Содержание компонента, мас. %, в составе									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ГЦИ	100	90	85	80	75	70	65	60	55	50
Отработанный катализатор ИМ-2201	0	10	15	20	25	30	35	40	45	50

Таблица 3. Технические показатели кислотоупорных плиток

Параметр	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Кислотостойкость, % (y_1)	97,7	98,0	98,4	98,9	99,2	99,5	99,5	99,4	99,2	99,0
Предел прочности при сжатии, МПа (y_2)	88,0	88,5	91,3	93,4	95,7	98,2	98,3	98,0	97,5	97,0
Термостойкость, теплосмены (y_3)	6	7	8	9	11	13	14	13	12	11

прироста Δy технических показателей плиток от содержания в них отработанного катализатора x , % [8]:

$$\Delta y = \{[y(x)/y(0)] - 1\} \cdot 100 \% \quad (1)$$

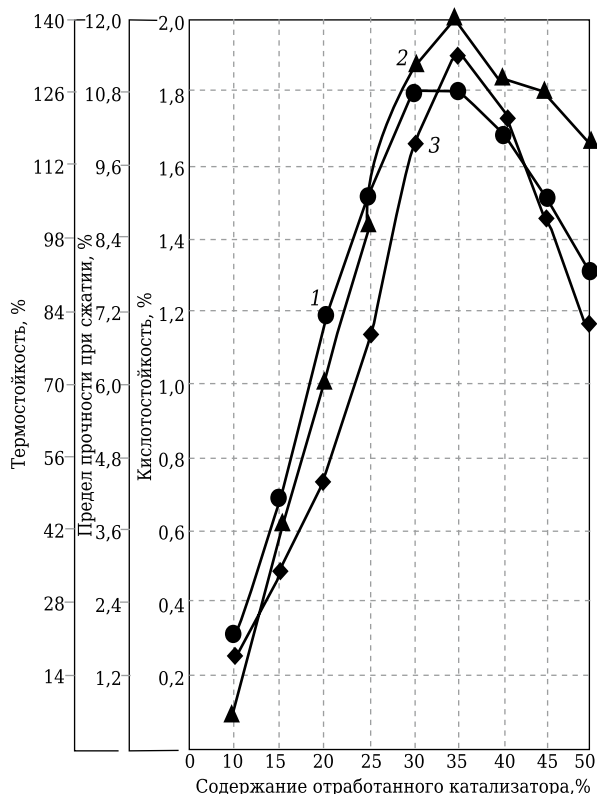


Рис. 1. Зависимости прироста технических показателей кислотоупорных плиток от содержания в них отработанного катализатора: 1 — кислотостойкость; 2 — предел прочности при сжатии; 3 — термостойкость

Например: $y(x) = 98 \%$, $y(0) = 97,7 \%$, отсюда $\Delta y = \{[(98/97,7)] - 1\} \cdot 100 \% = 0,3 \%$, т. е. прирост показателя составляет 0,3 % при введении в состав 10 % отработанного катализатора.

В табл. 4 и на рис. 1 указаны зависимости доли прироста показателей кислотоупорных плиток от содержания в них отработанного катализатора. Из рис. 1 видно, что наиболее высокий прирост кислотостойкости плиток (1,2 %) происходит с увеличением содержания катализатора от 10 до 20 %. Дальнейшее увеличение количества катализатора до 35 % приводит к замедлению прироста кислотостойкости, а затем при увеличении содержания катализатора до 50 % — к снижению прироста. Максимальный прирост кислотостойкости плиток в интервале содержания катализатора от 10 до 30 % составляет 1,8 % (см. максимум на рис. 1).

Прирост прочности кислотоупорной плитки интенсивно происходит в интервале содержания отработанного катализатора от 10 до 15 % (см. рис. 1) и составляет $4 - 0,5 = 3,5 \%$, а затем замедляется до содержания в керамических массах 35 % катализатора. При таком содержании отщипителя отмечаются максимум прироста прочности 12 %, а затем его снижение (см. рис. 1). Максимальный прирост термостойкости (33,3 %) кислотоупоров отмечается в интервале содержания отработанного катализатора 25–30 % и в интервале 30–35 % (тоже 33,3 %, см. максимум на рис. 1); дальнейшее увеличение содержания катализатора приводит к снижению прироста термостойкости. При содержании катализатора более 35 % все три показателя снижаются. Таким образом, оптимальное содержание отработанного катализатора в керамических массах для производства

Таблица 4. Зависимость доли прироста технологических показателей кислотоупорных плиток от содержания в них отработанного катализатора

Параметр	Содержание отработанного катализатора, %								
	10	15	20	25	30	35	40	45	50
Кислотостойкость, % (y_1)	0,3	0,7	1,2	1,5	1,8	1,8	1,7	1,5	1,3
Предел прочности при сжатии, МПа (y_2)	0,5	4,0	6,0	8,7	11,6	12,0	11,4	10,8	10,2
Термостойкость, теплосмены (y_3)	16,7	33,3	50,0	83,3	116,6	133,3	116,6	100,0	83,3

кислотоупоров на основе тугоплавкой ГЦИ не более 35 %.

Для лучшего описания этого явления требуется еще одна перестройка графиков изменения исследуемых показателей кислотоупорной плитки в зависимости от содержания в них отработанного катализатора. Построим график скорости роста исследуемых показателей, вычисленных по формулам численного дифференцирования:

$$V = \{[y(x_{i+1}) - y(x_i)] / (x_{i+1} - x_i)\} \cdot 100 \%, \quad (2)$$

где V — скорость роста показателя y при увеличении содержания шлака x на i -м участке.

На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что при содержании отработанного катализатора от 10 до 50 % и температуре обжига кислотоупоров 1300 °С происходят физико-химические процессы. На рис. 2 показан график скорости роста кислотостойкости, предела прочности при сжатии и термостойкости кислотоупоров в зависимости от содержания в них отработанного катализатора. Видно, что на графиках имеется не менее двух участков структурной перестройки. Для кислотостойкости первый участок начинается на уровне 10 %, заканчивается на уровне 20 % содержания катализатора и характеризуется как участок повышения скорости роста кислотостойкости. Структурная перестройка связана с образованием нового минерала, совершенствованием его структуры или увеличением его количества. Как известно, повышению кислотостойкости способствует муллит [1, 3, 6]. Согласно исследованиям Г. В. Бриндли и М. Накахиры [9], муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ образуется при 1300 °С. Введение в керамические составы до 20 % алюмосодержащего отработанного катализатора способствует образованию и увеличению содержания муллита.

Второй участок при содержании катализатора от 25 до 45 % характеризуется резко отрицательной динамикой роста кислотостойкости. Между участками при содержании катализатора 20–25 и 30–45 % располагается участок (25–30 % катализатора) постоянной скорости роста кислотостойкости. Появление участка с резко отрицательной динамикой роста связано, очевидно, с тем, что катализатор имеет более высокую огнеупорность, чем ГЦИ: соответственно 1770 и 1520 °С. При содержании отработанного катализатора более 35 % (составы 8–10, см. табл. 2) температура обжига кислотоупоров 1300 °С, очевидно, недостаточна. Отрицательная динамика роста кислотостойкости связана также с увеличением содержания кристобалита, который способствует росту объема изделия на 15,4 % [10]. Огнеупорный материал — отработанный катализатор не способен перевести 58,74 % SiO_2 , присутствующего в ГЦИ (см. табл. 1), в расплав.

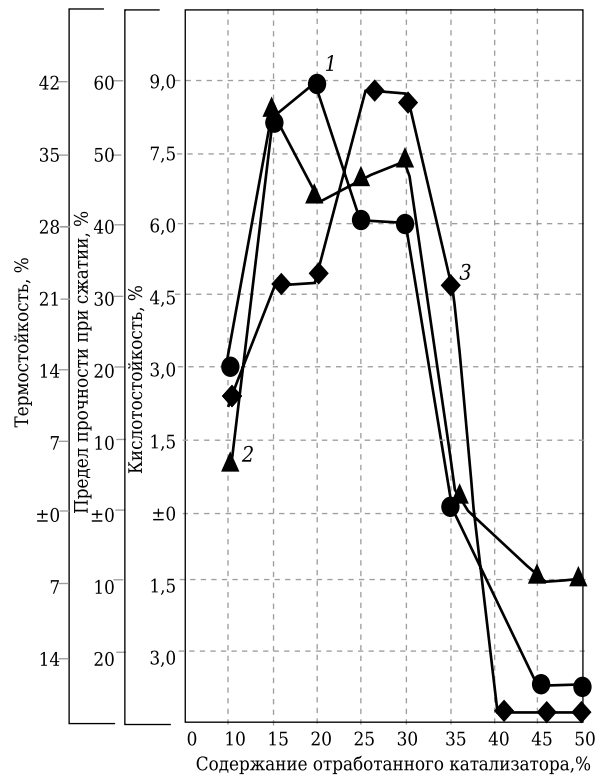


Рис. 2. Зависимости скорости роста кислотостойкости (1), предела прочности при сжатии (2), термостойкости (3) кислотоупорных плиток от содержания в них отработанного катализатора

Для предела прочности при сжатии наблюдаются четыре участка зависимости скорости роста прочности от содержания отработанного катализатора. Первый короткий участок структурной перестройки начинается на уровне 10 % катализатора и заканчивается на уровне 15 %; второй короткий участок (от 15 до 20 % катализатора) показывает незначительное снижение скорости роста прочности; третий короткий участок от 20 до 30 % показывает увеличение скорости роста прочности (см. рис. 1). Это период постоянной скорости роста прочности, после которого начинается четвертый участок (от 30 до 45 % катализатора), который, как и для кислотостойкости, логично считать участком новой структурной перестройки с резко отрицательной динамикой роста прочности.

Для термостойкости характерны два участка повышения скорости роста показателя при содержании отработанного катализатора 10–15 и 20–25 %, связанных с образованием муллита, два участка постоянной скорости роста при содержании катализатора 15–20 и 25–30 % и один участок (30–40 % катализатора) с резко отрицательной динамикой роста термостойкости. По-видимому, снижению скорости роста термостойкости способствует присутствие кристобалита.

У всех трех исследуемых показателей можно назвать еще по одному участку с резко отрица-

тельной динамикой их роста: для кислотостойкости и прочности — участок при содержании отработанного катализатора от 45 до 50 %, для термостойкости — от 40 до 50 %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Структурные перестройки, сопровождающиеся улучшением исследуемых показателей кислотопорных плиток, связаны с образованием в их структуре нового минерала — муллита. Появление участков с резко отрицательной динамикой роста показателей связано, очевидно, с тем, что отработанный катализатор имеет более высокую огнеупорность, чем ГЦИ. При содержании

в керамических массах более 35 % катализатора температура обжига кислотоупоров 1300 °С, очевидно, недостаточна. Отрицательная динамика роста показателей связана также с увеличением содержания кристобалита, который способствует увеличению объема изделия на 15,4 % [12]. Огнеупорный материал — отработанный катализатор не способен перевести 58,74 % SiO₂, присутствующего в ГЦИ, в расплав.

У всех трех исследуемых показателей можно назвать еще по участку с резко отрицательной динамикой роста: для кислотостойкости и прочности — участок при содержании отработанного катализатора от 45 до 50 %, для термостойкости — от 40 до 50 %.

Библиографический список

1. **Абдрахимов, В. З.** Применение алюмосодержащих отходов в производстве керамических материалов различного назначения / В. З. Абдрахимов // Новые огнеупоры. — 2013. — № 1. — С. 13–23.
2. **Abdrakhimov, V. Z.** Study of phase composition of ceramic materials based on nonferrous metallurgy chemical, and petrochemical industry aluminum-containing waste / V. Z. Abdrakhimov, E. S. Abdrakhimova // Refract. Ind. Ceram. — 2015. — Vol. 56, № 5. — P. 5–10.
3. **Абдрахимов, В. З.** Исследование фазового состава керамических материалов на основе алюмосодержащих отходов цветной металлургии, химической и нефтехимической промышленности / В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова // Новые огнеупоры. — 2015. — № 1. — С. 3–9.
4. **Кайракбаев, А. К.** Study of the effect of Al₂O₃ on acid and thermal shock resistance of acid-resistant refractories using a regression analysis method / A. K. Kairakbaev, V. Z. Abdrakhimov, E. S. Abdrakhimova // Refract. Ind. Ceram. — 2015. — Vol. 56, № 3. — P. 276–280.
5. **Кайракбаев, А. К.** Исследование влияния Al₂O₃ на кислотостойкость и термостойкость кислотоупоров с применением регрессионного метода анализа / А. К. Кайракбаев, В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова // Новые огнеупоры. — 2015. — № 5. — С. 58–62.
6. **Абдрахимова, Е. С.** Исследование характеристик кислотоупоров на основе отходов цветной металлургии с применением регрессионного анализа / Е. С. Абдрахимова // Новые огнеупоры. — 2015. — № 9. — С. 54–61.
7. **Абдрахимова, Е. С.** Физико-химические методы исследования минерального состава и структуры пористости глинистой части хвостов гравитации циркон-ильменитовых руд / Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов // Новые огнеупоры. — 2011. — № 1. — С. 25–29.
8. **Abdrakhimova, E. S.** Processes that occur during firing of the argillaceous part of zircon-ilmenite ore gravitation tailings / E. S. Abdrakhimova, V. Z. Abdrakhimov // Refract. Ind. Ceram. — 2009. — Vol. 50, № 2. — P. 101–106. <https://doi.org/10.1007/s11148-009-9159-y>.
9. **Абдрахимова, Е. С.** Процессы, происходящие при обжиге глинистой части хвостов гравитации циркон-ильменитовых руд / Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов // Новые огнеупоры. — 2009. — № 3. — С. 13–19.
10. **Abdrakhimova, E. S.** Effect of aluminum-containing nanotechnogenic raw material and pyrophyllite on glass phase mullitization in composite acid-resistant ceramic / E. S. Abdrakhimova // Refract. Ind. Ceram. — 2016. — Vol. 57, № 6. — P. 569–573. <https://doi.org/10.1007/s11148-017-0024-0>.
11. **Абдрахимова, Е. С.** Влияние алюмосодержащего нанотехногенного сырья и пиррофиллита на муллитизацию стеклофазы в композиционных кислотоупорах / Е. С. Абдрахимова // Новые огнеупоры. — 2016. — № 11. — С. 16–20.
12. **Клюкин, А. А.** Аналитический анализ влияния металлургического шлака на физико-механические показатели кирпича / А. А. Клюкин, В. П. Долгий, Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов // Изв. вузов. Строительство. — 2005. — № 2. — С. 30–34.
13. **Бриндли, Г. В.** Реакционная серия каолинит – муллит / Г. В. Бриндли, М. Накахира ; под ред. В. П. Петрова. — М. : Изд-во ин. лит-ры, 1962. — С. 90–135.
14. **Куколев, Г. В.** Химия кремния и физическая химия силикатов : уч. для вузов / Г. В. Куколев. — М. : Высшая школа, 1966. — 464 с. ■

Получено 13.07.19
© В. З. Абдрахимов,
Е. С. Абдрахимова, 2020 г.

К. т. н. **А. С. Колесников** (✉), к. т. н. **Г. С. Кенжибаева**,
доктор PhD **Н. Е. Ботабаев**, к. т. н. **А. Н. Кутжанова**, к. т. н. **Г. М. Изтлеуов**,
к. т. н. **А. Ж. Суйгенбаева**, к. т. н. **Х. А. Аширбеков**, **О. Г. Колесникова**

*Южно-Казахстанский государственный университет
имени М. О. Ауэзова, г. Шымкент, Республика Казахстан
Алматинский технологический университет, г. Алматы,
Республика Казахстан*

УДК 662.613.12+546.26]:544.344.015.4.451.11

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ И ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СИСТЕМЕ ШЛАК ОТ ВЕЛЬЦЕВАНИЯ – УГЛЕРОД

Проведено моделирование химических и фазовых превращений в системе шлак от вельцевания – углерод в интервале 1700–2100 К при давлении 0,1 МПа. Установлено, что максимальная степень перехода железа в конденсированный Fe_3Si от 34,7 % при 1800 К до 99,9 % при 2100 К, а в соединение Fe_5Si_3 от 47,7 % при 1900 К до 45,6 % при 2000 К. При дальнейшем повышении температуры железо начинает переходить в газовую фазу. Кремний в сравнении с железом восстанавливается труднее и с повышением температуры начинает переходить в газовую фазу. Степень перехода цветных металлов Zn, Cd и Pb в газовую фазу составляет 99,99 % во всем температурном интервале. Моделирование позволило проанализировать возможность получения ферросилиция из техногенных отходов цветной металлургии методом электроплавки в дуговой электротермической печи.

Ключевые слова: шлак от вельцевания, углерод, термодинамическое моделирование, химические и фазовые превращения, ферросилиций, возгоны цветных металлов.

ВВЕДЕНИЕ

За последние 40 лет на Земле произведено 11 млрд т металлов (из 16 млрд т металлов, произведенных человечеством за 6600 лет) [1–7]. Однако мировые запасы для производства металлов не беспредельны. Так, исходя из индекса использования ресурсов [1–7], резервы цветных металлов в первой половине XXI века истощатся в следующей последовательности: Au, Sn, Zn, Pb, W, Cu и Sb. Затем во второй половине XXI века произойдет истощение Mo, Ni, Mn, Co, Al, Ti и Fe. Сейчас сырьевая проблема металлургии не может быть решена только комплексной переработкой природного сырья с вовлечением в сферу производства техногенного и вторичного сырья. В этом случае продолжительность истощения запасов Cu, например, возрастает в 4 раза, Zn в 5,6 раза, Ag в 7,2 раза. Касаясь комплексной переработки природного сырья, следует отметить, что в природе мономинеральное сырье практически не встречается; то же самое

можно сказать о техногенном сырье. Поэтому сложившаяся классификация сырья по отраслевому принципу не в полной мере отвечает задачам его комплексного использования. В металлургии все чаще (с последней четверти XX века) используется понятие единого рудного или техногенного сырья, при переработке которого можно получить не только, например, цветные металлы, но и продукты для черной металлургии [1–7].

Сегодня новая технологическая революция предполагает использовать рациональный подход к использованию природных и технических ресурсов с максимальным эффективным энергосбережением, а также комплексную вторичную переработку всех промышленных отходов и получение из них новой продукции, сырья или энергии. Соответственно, SMART-технологии позволяют найти оптимальные пути для сохранения окружающей среды [8].

Однако при этом следует учитывать, что техногенное минеральное сырье имеет сложный минеральный и химический состав и требует индивидуального подхода к поиску новейших методов его переработки. Отходы обогатительного и металлургического переделов образуются в результате специфических технологических процессов и в последующем подвергаются вто-



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

ричным изменениям при выветривании, окислении, выщелачивании, переосаждении и т. п. Техногенное сырье не может эффективно перерабатываться с помощью традиционных технологий, основанных на разделительных признаках и на контрастности свойств минералов, поскольку содержит минеральные образования, которые невозможно разделить на минеральные фазы, а следовательно, и обогатить [9].

Поэтому приоритетными научными и технологическими исследованиями, направленными на вовлечение в переработку отходов добычи и переработки полезных ископаемых, становятся: развитие методологии минералогической технологической прогнозной оценки обогатимости труднообогатимого техногенного сырья, сочетающей методы современной технологической минералогии с повышенной достоверностью анализа нетрадиционных форм соединений металлов в новых видах минерального сырья; обоснование и разработка эффективных технологических процессов извлечения ценных компонентов из техногенного сырья на основе комбинирования механических способов обогащения (гравитация, флотация и т. д.) с химико-металлургическими методами (пиро- и гидрометаллургия, автоклавное выщелачивание, электрохимическое и биологическое окисление) с применением энергетических воздействий, интенсифицирующих процессы разделения сложных минеральных комплексов; обоснование и разработка технологических процессов получения дополнительной готовой продукции из нерудной части отходов для вторичного использования [10].

Исходя из этого, к категории единого техногенного сырья можно отнести шлаки от вельцевания окисленных цинковых руд Ачисайского свинцово-цинкового месторождения, содержащие кроме Zn, Pb, Cd такие важные элементы для черной металлургии, как Fe и Si. Несмотря на имеющийся опыт переработки и использования шлаков задача их комплексной переработки полностью еще не решена. Так, при переработке шлаков от вельцевания окисленных руд Zn и Pb практически не извлекаются и переходят в хвосты. Поэтому необходим поиск новых инновационных технологий и рациональных научных подходов.

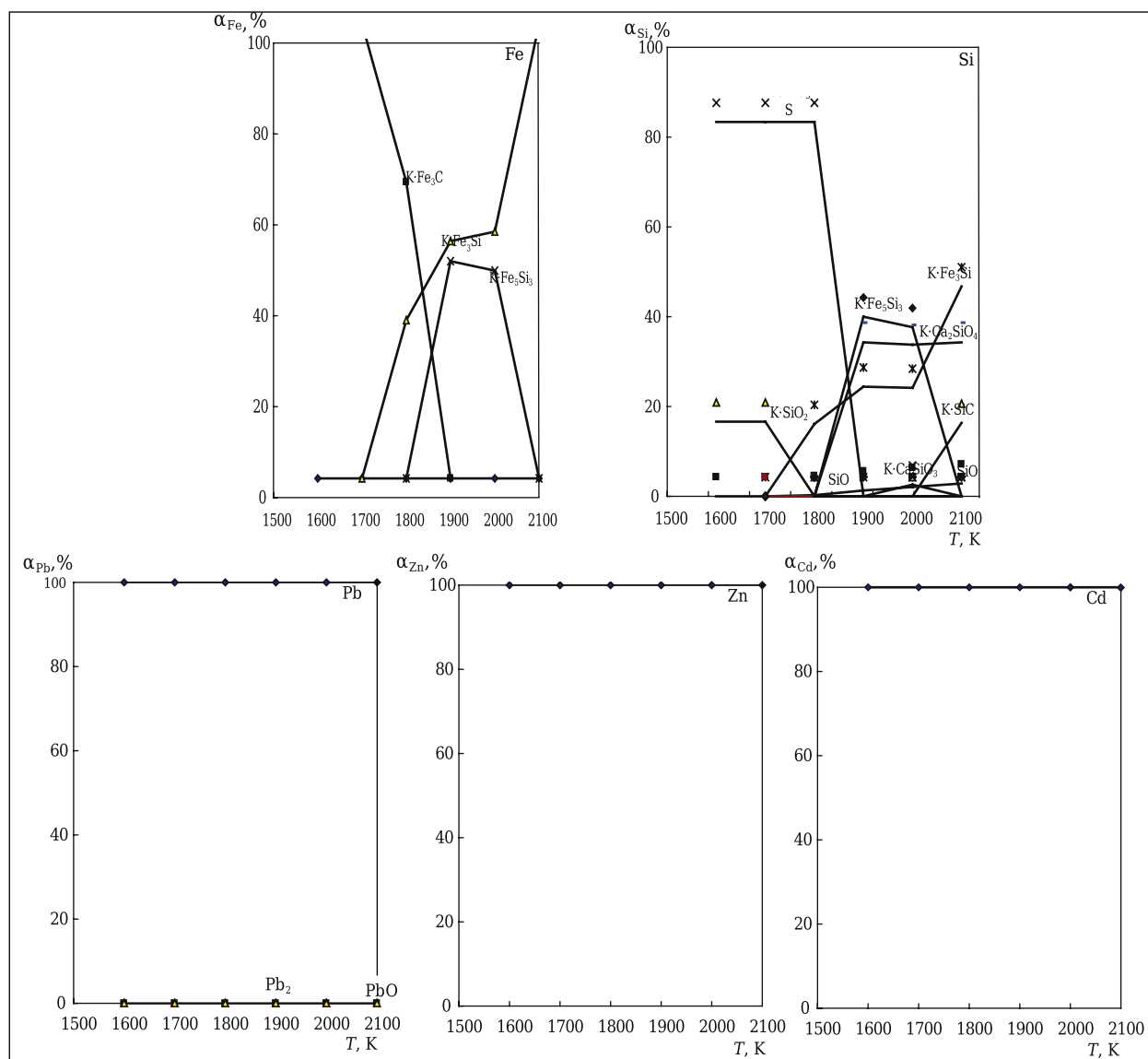
Для повышения качества конструкционных сталей большое значение имеют ферросплавы. Развитие теории и технологии производства ферросплавов является актуальным направлением в металлургии специальных сталей. Эффективность ферросплавного производства во многом определяется стоимостью сырья и восстановителя. Использование техногенных металл- и углеродсодержащих отходов позволит утилизировать их переработкой с получением дешевой продукции [11–18].

В настоящей работе рассматривается возможность образования силицидов железа ферросилиция из шлаков от вельцевания на основе термодинамического моделирования в интервале 1700–2100 К при давлении $p = 0,1$ МПа. Моделирование химических и фазовых превращений в системе проводили при помощи многоцелевого программного комплекса «Астра 4», разработанного в МГТУ имени Н. Э. Баумана. Состав фаз и характеристики равновесия рассчитывали по свойствам индивидуальных веществ с использованием справочной базы данных. Основу информации в базе данных программного комплекса «Астра 4» составляют термодинамические, теплофизические и термохимические свойства индивидуальных веществ, которые были систематизированы в Институте высоких температур АН СССР и национальном бюро стандартов США. Данные опубликованы в периодической печати, монографиях, справочниках, а также обработаны и рассчитаны в МГТУ имени Н. Э. Баумана [19–23].

В системе шлак от вельцевания – углерод рассмотрено взаимодействие химического состава шлака с углеродом. Влияние температуры на распределение железа, кремния, углерода, кадмия, цинка и свинца в системе характеризуется образованием более шести элементов и соединений: Fe, Fe₃C, Fe₃Si, Fe₅Si₃, Si, Si₂, Zn, ZnO, Pb, PbO, Cd, CO и CO₂. Из рисунка следует, что степень перехода Fe в Fe_mSi_n в системе шлак от вельцевания – углерод составляет для соединения Fe₃Si 34,7 % при 1800 К, затем 52,3 % при 1900 К и 99,9 % при 2100 К, а для соединения Fe₅Si₃ 47,7 % при 1900 К и 45,6 % при 2000 К.

Степень перехода Si в Fe_mSi_n составляет для соединения Fe₃Si от 24,4 % при 1800 К до 46,6 % при 2100 К, для соединения Fe₅Si₃ — до 40,09 % при 1800 К. Степень перехода цветных металлов Zn, Cd и Pb в газовую фазу во всем исследуемом интервале 1700–2100 К составляет практически 100 % (см. рисунок).

Таким образом, в системе шлак от вельцевания – углерод возможно образование группы силицидов кремния с максимальным содержанием кремния от 19,0 до 27 % (что соответствует маркам ферросилиция ФС20 и ФС25 по ГОСТ 1415–93). Степень извлечения в сплав кремния α_{Si} составляет от 24 до 46 %, железа α_{Fe} от 34,7 до 99,9 %; цветных металлов (Zn, Cd и Pb с отгонкой в газовую фазу) 100 % в температурном интервале 1800–2000 К. Таким образом, из техногенного отхода — шлака от вельцевания путем его электроплавки с восстановителем возможны извлечение Fe и Si в ферросплав, в частности в ферросилиций, который можно использовать в металлургической и нефтегазовой промышленности [24–26], и отгонка Zn, Cd и Pb в коллективные возгоны. Образующийся шлак, который представлен в основном на 90 %



Влияние температуры T на степень распределения α Fe, Si, Pb, Zn и Cd в системе шлак от вельцевания — углерод

суммой оксидов кальция, кремния, алюминия, можно использовать в качестве корректирующей добавки в сырьевую смесь для получения цементного клинкера [27–29] с дальнейшим его помолом на портландцемент.

Библиографический список

1. Резниченко, В. А. Комплексное использование руд и концентратов / В. А. Резниченко, М. С. Липихина, А. А. Морозов [и др.]. — М. : Наука, 1989. — 72 с.
2. Гельманова, З. С. Особенности образования и использования вторичных ресурсов в металлургическом производстве / З. С. Гельманова, Д. М. Жаксыбаев // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. — 2016. — № 7, часть 5. — С. 749–753. URL: <https://applied-research.ru/ru/article/view?id=9954> (дата обращения: 23.01.2020).
3. Аксенова, Л. Л. Использование отходов предприятий черной и цветной металлургии в строительной

индустрии / Л. Л. Аксенова, Л. В. Хлебных // Технические науки в России и за рубежом : материалы III Междунар. науч. конф. (Москва, июль 2014 г.). — М. : Буки-Веди, 2014. — С. 106–108. URL <https://moluch.ru/conf/tech/archive/90/5669/> (дата обращения: 23.01.2020).

4. Кенжалиев, Б. К. О концепции развития рационального использования минерального, техногенного сырья и вторичных металлов для организации производства 4-го и 5-го переделов в металлургическом комплексе Республики Казахстан / Б. К. Кенжалиев // Комплексное использование минерального сырья. — 2001. — № 6. — С. 117–136.
5. Маннанова, Г. В. Техника и технология утилизации твердых отходов / Г. В. Маннанова. — М. : Знание, 2007. — 24 с.
6. Аксенова, Л. Л. Использование отходов предприятий черной и цветной металлургии в строительной индустрии / Л. Л. Аксенова, Л. В. Хлебных // Технические науки в России и за рубежом : материалы

III Междунар. науч. конф. (Москва, июль 2014 г.). — М.: Буки-Веди, 2014. — С. 106–108. URL <https://moluch.ru/conf/tech/archive/90/5669/> (дата обращения: 23.01.2020).

7. **Кожасхан, А. К.** Научно-технологический анализ вторичной переработки техногенных отходов энергетики и горно-химических предприятий / А. К. Кожасхан, Ш. М. Умбетова // Молодой ученый. — 2009. — № 12. — С. 54–57. URL <https://moluch.ru/archive/12/898/> (дата обращения: 23.01.2020).

8. Новая технологическая революция: вызовы и возможности для России: экспертно-аналитический доклад; под науч. рук. В. Н. Княгинина. — М.: ЦСР, 2017. — 136 с.

9. **Чантурия, В. А.** Инновационные процессы глубокой и комплексной переработки техногенного сырья в условиях новых экономических вызовов / В. А. Чантурия, И. В. Шадрюнова, О. Е. Горлова // Междунар. науч.-практ. конф. «Эффективные технологии производства цветных, редких и благородных металлов». — Алматы: ИМиО, 2018. — С. 7–13. <https://doi.org/10.31643/2018-7.45>.

10. **Чантурия, В. А.** Современное состояние и основные научные направления в области обогащения полезных ископаемых / В. А. Чантурия // Современные процессы комплексной и глубокой переработки труднообогатимого минерального сырья (Плаксинские чтения — 2015): материалы междунар. совещ. — Иркутск, 2015. — С. 3–5.

11. **Kolesnikov, A. S.** Kinetic investigations into the distillation of nonferrous metals during complex processing of waste of metallurgical industry / A. S. Kolesnikov // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. — 2015. — Vol. 56, № 1. — P. 1–5. <https://doi.org/10.3103/S1067821215010113>.

12. **Nurumgaliev, A. K.** Properties of steel reduced by means of ferrosilicoaluminobarium. / A. K. Nurumgaliev, A. A. Amenova, G. E. Akhmetova, U. A. Saduakas // Steel in Translation. — 2017. — № 47. — P. 618–622. <https://doi.org/10.3103/S0967091217090108>.

13. **Satbaev, B. N.** Environmental technology for the integrated disposal of man-made wastes of the metallurgical industry: self-curing, chemically resistant refractory mass / B. N. Satbaev, A. I. Koketaev, E. O. Aimbetova [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2019. — Vol. 60, № 3. — P. 318–322. <https://doi.org/10.1007/s11148-019-00360-8>.

Сатбаев, Б. Н. Природоохранная технология комплексной утилизации техногенных отходов металлургической промышленности: самоспекающаяся химически стойкая огнеупорная масса / Б. Н. Сатбаев, А. И. Кокетаев, Э. О. Аймбетова [и др.] // Новые огнеупоры. — 2019. — № 6. — С. 64–68.

14. **Abdrakhimova, E. S.** Study of acid-resistant material properties based on non-ferrous metallurgy waste using regression analysis / E. S. Abdrakhimova // Refract. Ind. Ceram. — 2016. — Vol. 56, № 5. — P. 510–516. <https://doi.org/10.1007/s11148-016-9878-9>.

Абдрахимова, Е. С. Исследование характеристик кислотоупоров на основе отходов цветной металлургии с применением регрессионного анализа / Е. С. Абдрахимова // Новые огнеупоры. — 2015. — № 9. — С. 54–61.

15. **Ferreira, Wellington L.** Incorporation of residues from the minero-metallurgical industry in the production

of clay-lime brick / Wellington L. Ferreira, Erica L. Reis, Rosa M. F. Lima // Journal of Cleaner Production. — 2015. — Vol. 87. — P. 505–510. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.09.013>.

16. **Ilutiu-Varvara, Dana-Adriana.** Researching the hazardous potential of metallurgical solid wastes / Dana-Adriana Ilutiu-Varvara // Pol. J. Environ. Stud. — 2016. — Vol. 25, № 1. — P. 147–152. <https://doi.org/10.15244/pjoes/60178>.

17. **Peng, Zhiwei.** Slag metallurgy and metallurgical waste recycling / Zhiwei Peng, Dean Gregurek, Christine Wenzl, Jesse F. White // JOM. — 2016. — Vol. 68, № 9. — P. 2313–2315. <https://doi.org/10.1007/s11837-016-2047-2>.

18. **Khoroshavin, L. B.** Problems of technogenic resources / L. B. Khoroshavin, V. A. Perepelitsyn, D. K. Kochkin // Refract. Ind. Ceram. — 1998. — Vol. 39, № 9/10. — P. 366–368. <https://doi.org/10.1007/BF02770604>.

19. **Трусов, Б. Г.** Термодинамический метод анализа высокотемпературных состояний и процессов и его практическая реализация: дисс. ... докт. техн. наук / Б. Г. Трусов. — М.: МГТУ, 1984. — 292 с.

20. **Kolesnikov, A. S.** Chemical and phase transitions in oxidized manganese ore in the presence of carbon / A. S. Kolesnikov, I. V. Sergeeva, N. E. Botabaev [et al.] // Steel in Translation. — 2017. — Vol. 47, № 9. — P. 605–609. <https://doi.org/10.3103/S0967091217090078>.

21. **Ватолин, Н. А.** Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах / Н. А. Ватолин, Г. К. Моисеев, Б. Г. Трусов. — М.: Металлургия, 1994. — 352 с.

22. **Белов, Г. В.** Термодинамическое моделирование: методы, алгоритмы, программы / Г. В. Белов. — М.: Научный Мир, 2002. — 184 с.

23. **Моисеев, Г. К.** Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ / Г. К. Моисеев, Н. А. Ватолин, Л. А. Маршук, Н. И. Ильиных. — Екатеринбург: Институт металлургии УрО РАН, 1997. — 231 с.

24. **Nadirov, K. S.** Examination of optimal parameters of oxy-ethylation of fatty acids with a view to obtaining demulsifiers for deliquescence in the system of skimming and treatment of oil a method to obtain demulsifier from fatty acids / K. S. Nadirov, M. K. Zhantasov, G. Zh. Bimbetova [et al.] // Chimica oggi. — 2016. — Vol. 34, № 1. — P. 72–77.

25. **Nadirov, K. S.** The study of the gossypol resin impact on adhesive properties of the intermediate layer of the pipeline three-layer rust protection coating / K. S. Nadirov, M. K. Zhantasov, B. A. Sakybayev [et al.] // Int. J. Adhes. Adhes. — 2017. — Vol. 78. — P. 195–199. DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2017.07.001.

26. **Bondarenko, V. P.** Study of a reagent-emulsifier for the preparation of reverse water-oil emulsions used for well-killing [In Russian] / V. P. Bondarenko, K. S. Nadirov, V. G. Golubev // Neftyanoe Khozyaystvo — Oil Industry. — 2017. — № 1. — P. 58–60. OIJ-2017-01-058-060-RU.

27. **Taimasov, B. T.** Development and testing of low-energy-intensive technology of receiving sulphate-resistant and road portlandcement / B. T. Taimasov, B. K. Sarsenbayev, T. M. Khudyakova [et al.] // Eurasian Chem. Tech. J. — 2017. — Vol. 19, № 4. — P. 347–355. <https://doi.org/10.18321/ectj683>.

28. **Zhanikulov, N. N.** Receiving portland cement from technogenic raw materials of South Kazakhstan

portlandcement / N. N. Zhanikulov, T. M. Khudyakova, B. T. Taimasov [et al.] // Eurasian Chem. Tech. J. — 2019. — Vol. 21, № 4. — P. 334–340. <https://doi.org/10.18321/ectj890>.

29. **Khudyakova, T. M.** Optimization of raw material mixes in studying mixed cements and their physicochemical properties / T. M. Khudyakova, A. S. Kolesnikov, B. E. Zhakipbaev [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2019. — Vol. 60, № 1. — P. 76–81. <https://doi.org/10.1007/s11148-019-00312-2>.

Худякова, Т. М. Оптимизация сырьевых смесей с исследованием получения смешанных цементов и

их физико-механических характеристик / Т. М. Худякова, А. С. Колесников, Б. Е. Жакипбаев [и др.] // Новые огнеупоры. — 2019. — № 1. — С. 59–64. <https://doi.org/10.17073/1683-4518-2019-1-59-64>. ■

Получено 24.01.2020

© А. С. Колесников, Г. С. Кенжибаева,

Н. Е. Ботабаев, А. Н. Кутжанова,

Г. М. Изтлеуов, А. Ж. Суйгенбаева,

Х. А. Аширбеков, О. Г. Колесникова, 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

К. т. н. **М. А. Марков**¹ (✉), д. т. н. **Ю. А. Кузнецов**², к. х. н. **А. В. Красиков**¹,
д. х. н. **А. А. Слободов**³, **А. Д. Быкова**¹, д. т. н. **С. Н. Перевислов**³

¹ НИЦ «Курчатовский институт» — ЦНИИ КМ «Прометей»,
Санкт-Петербург, Россия

² ФГБОУ ВО «Орловский государственный аграрный университет
имени Н. В. Парахина», г. Орёл, Россия

³ ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный
технологический институт (технический университет)»,
Санкт-Петербург, Россия

УДК 666.3:620.197.5]:621.793.79

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ В ЭЛЕКТРОЛИТЕ НА ОСНОВЕ БОРНОЙ КИСЛОТЫ

Приведены результаты теоретических и практических исследований по формированию функциональных керамических покрытий методом микродугового оксидирования в электролите на основе борной кислоты. Отмечена высокая химическая стабильность оксидной пленки в боратном электролите. Показано, что обработка алюминиевой поверхности в течение 2,5 ч при плотности тока 5 А/дм² приводит к образованию керамического покрытия пористостью не более 3 % и толщиной порядка 50 мкм, насыщенного корундом. Определены основные факторы, влияющие на долговечность боратного электролита в процессе микродугового оксидирования алюминия.

Ключевые слова: микродуговое оксидирование (МДО), оксидное покрытие, боратный электролит, плотность тока, долговечность электролита.

Принципиально новым шагом на пути создания покрытий с высокими физико-механическими характеристиками на алюминиевых сплавах стал переход от традиционного анодирования к получению оксидно-керамических покрытий в условиях искрового разряда методом микродугового оксидирования (МДО) [1–3].

Сущность МДО заключается в том, что на деталь из вентильного металла или сплава, расположенную в электролитической ванне, с помощью специального источника питания подается анодный ток, приводящий к росту толщины имеющейся на ней природной оксидной пленки. При этом существенно растет напряжение на ванне, основной составляющей которого является падение напряжения в формирующемся оксидном слое. По достижении некоторой толщины оксида происходит электрический пробой оксидной пленки, сопровождающийся микродуговыми разрядами, которые способствуют

формированию высокотемпературных модификаций оксидов. В результате на поверхности детали образуется прочный слой керамики [1].

Электролит является ключевым фактором, определяющим характеристики формируемых МДО-покрытий. Наиболее широкое применение в промышленном МДО алюминиевых сплавов получил комбинированный силикатно-щелочной электролит типа щелочь – Na₂SiO₃. В этом составе щелочь является активатором, который обладает растрескивающей способностью, что позволяет сформировать упрочненный слой внутри оксидируемой поверхности относительно номинального размера детали и увеличить адгезию покрытий. Жидкое стекло выступает как пассиватор и, адсорбируясь, создает на металле пленку с высоким сопротивлением, благодаря чему при анодной поляризации становится возможным появление искровых разрядов.

В силикатно-щелочном электролите на поверхности алюминиевой основы формируются сложные по фазовому составу покрытия, включающие высокотемпературные модификации Al₂O₃ и муллита 3Al₂O₃·2SiO₂. Такие покрытия можно рассматривать как композиционные, в которых корунд является упрочняющей фазой, однако на поверхности оксидного слоя образуется пленка аморфного SiO₂, трактуемая как



М. А. Марков
E-mail: barca0688@mail.ru

рыхлый технологический слой, требующий зашлифовки [4]. Микротвердость таких покрытий на деформируемых алюминиевых сплавах достигает 16–25 ГПа [5].

В качестве пассиватора вместо силикатов в электролитах МДО могут выступать соли некоторых кислот, например бораты, цитраты, тартраты, иногда сукцинаты и ацетаты [6]. Боратный электролит является наиболее предпочтительным ввиду высокой стабильности (стойкости к окислению на аноде). Процесс МДО в боратных электролитах на сегодняшний день мало исследован, так как силикатно-щелочные электролиты дешевле и экологически безопасны. Однако при замене силиката на борат исключается возможность образования побочных фаз в оксидной пленке в процессе МДО, вследствие чего улучшаются функциональные свойства покрытия, такие как твердость и износостойкость. Из экономических соображений целесообразно приготовление боратного электролита смешением борной кислоты и щелочи.

Цель настоящей работы — обсуждение результатов теоретических и практических исследований по формированию функциональных керамических покрытий методом МДО в электролите на основе борной кислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследований использовали плоские образцы алюминия технической чистоты марки А5, а также сплавов АМг2 и Д16 с площадью поверхности 0,1 дм². Для проведения МДО выбран электролит на основе борной кислоты, содержащий пассиватор — борную кислоту (25 г/л) и активатор — гидроксид натрия (5 г/л). pH электролита определяли на pH-метре SanXin PHS-3D-01.

Рассмотрены аспекты термодинамического моделирования на основе математических методов, задания модели взаимодействий в растворах, построения термодинамических баз данных. Задача определения всего комплекса фазово-химических превращений в исследуемой физико-химической системе сводится к решению следующей задачи условной оптимизации — минимизации энергии Гиббса [7–10].

Процесс МДО осуществляли на установке ИПТ-1000. Установка состоит из источника питания и блока управления, ванны с системой крепления деталей и защитного ограждения, электрическая часть установки — из силового блока, блока управления и измерения параметров процесса. Источник питания позволяет подавать на электролитическую ванну постоянный ток до 20 А при напряжении до 1000 В.

Морфологию покрытий исследовали методами сканирующей электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа на исследова-

тельном комплексе TESCAN Vega. Фазовый состав покрытий определяли на рентгеновском дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker (Германия) с использованием Cu K_α -излучения в гониометрии Брэгга – Брентано, открытую пористость покрытий — на оптическом микроскопе Axio Observer A1m (Carl Zeiss) в сертифицированной программе AxioVision Rel. 4.8. Толщину покрытий измеряли на multifunctionальном приборе измерения геометрических параметров «Константа К5».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие водного боратного раствора с алюминием

Научный интерес представляют химические и фазово-химические превращения, происходящие в водном боратном растворе, до поджигания электрической дуги в результате его взаимодействия с алюминиевой подложкой (т. е. фактически с оксидом алюминия) в широком диапазоне температур. Анализ химических процессов в щелочно-боратных растворах в зависимости от температуры позволяет понять закономерности влияния каждого из компонентов — борной кислоты и едкого натра — на взаимодействие в исследуемой системе. При переходе к «алюминиевой системе» соответствующие зависимости для щелочно-боратной подсистемы практически не изменяются.

Причина постоянства поведения (характера химических превращений) щелочного и боратного компонентов при переходе от гомогенной системы (без алюминия) к гетерогенной (с алюминием) — высокая стабильность оксидной пленки, когда ее взаимодействие с раствором незначительно и практически не влияет на гораздо более сильные взаимодействия щелочного и боратного компонентов между собой и с водной основой. Изменение концентрации компонентов в боратном электролите в зависимости от температуры показано на рис. 1.

Однако следует отметить некоторое влияние алюминиевой составляющей на показанные на рис. 1 зависимости. Основными химическими формами соединений алюминия в растворе практически являются нейтральная форма $\text{Al}(\text{OH})_3$ и анион $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Содержание в растворе остальных форм соединений алюминия — как катионных, так и анионных — существенно ниже, что полностью согласуется с фактом слабощелочного характера среды для рассматриваемого раствора.

Технологические аспекты формирования покрытий

В данной части работы исследовали влияние силы тока на образование оксидного слоя. Для

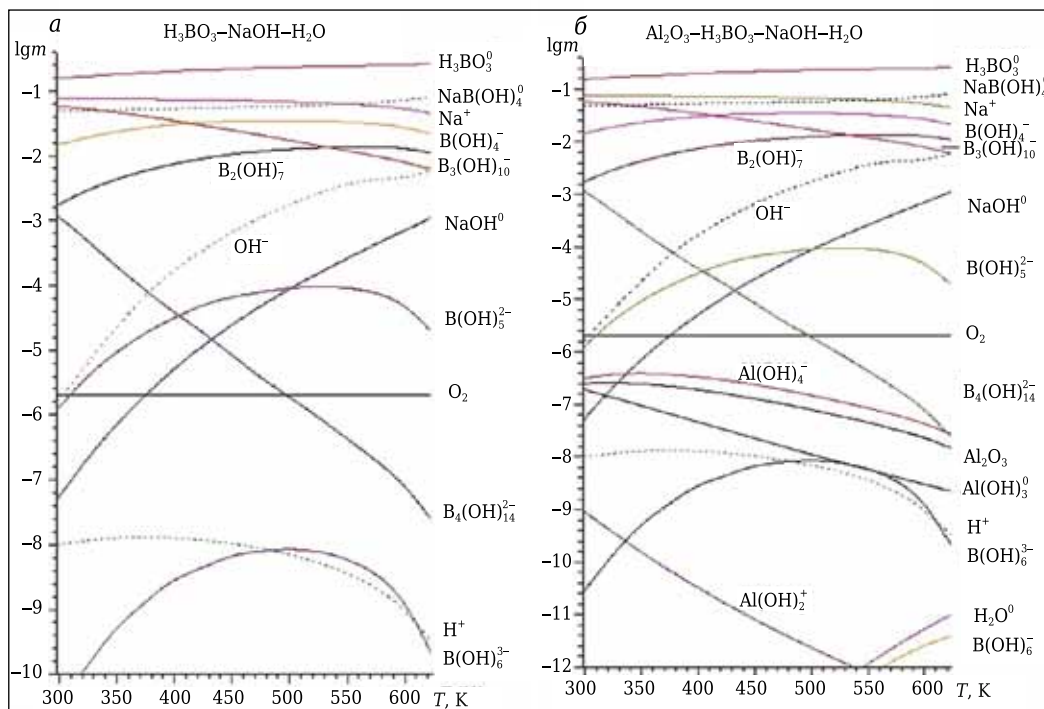


Рис. 1. Влияние температуры T в области 298,15–623,15 К на изменение концентрации m компонентов в боратном электролите типового состава ($m\text{H}_3\text{BO}_3 = 0,4$ моль/л, $m\text{NaOH} = 0,125$ г/л): a — система без учета алюминия; b — система с учетом алюминия

этого МДО высокочистого алюминия А5 проводили в диапазоне плотности тока i на аноде от 3 до 20 А/дм². Продолжительность процесса составила 1,5 ч для каждого опыта. На рис. 2 показана характерная структура поверхности покрытий после МДО при разной плотности тока. Видно, что Al_2O_3 синтезируется в виде округлых «кратеров» в зонах плазменных каналов (разрядов). В процессе синтеза происходит рост и наложение кратеров друг на друга, а плазменные каналы заполняются оксидным слоем, что подтверждается визуально. С ростом продолжительности МДО дуговые разряды на поверхности образца становятся более редкими и точечными, однако мощность их возрастает. При $i = 3$ А/дм² интенсивного образования Al_2O_3 не

происходит, многочисленные искры малой мощности приводят к развитию продольных пор и разрыхлению поверхности. Покрытия, сформированные при $i = 5$ А/дм², характеризуются равномерным распределением Al_2O_3 на поверхности и обладают открытой пористостью не более 7 %. При дальнейшем увеличении i от 10 до 20 А/дм² мощность дуговых разрядов в плазменных каналах приводит к появлению и развитию трещин в зонах образования кратеров Al_2O_3 . Рационально для получения покрытий с функциональными свойствами при повышенных токовых характеристиках необходимо сокращать продолжительность МДО-процесса.

Изменение напряжения U в электролитической ванне в ходе МДО при задании $i = 5$ А/дм²

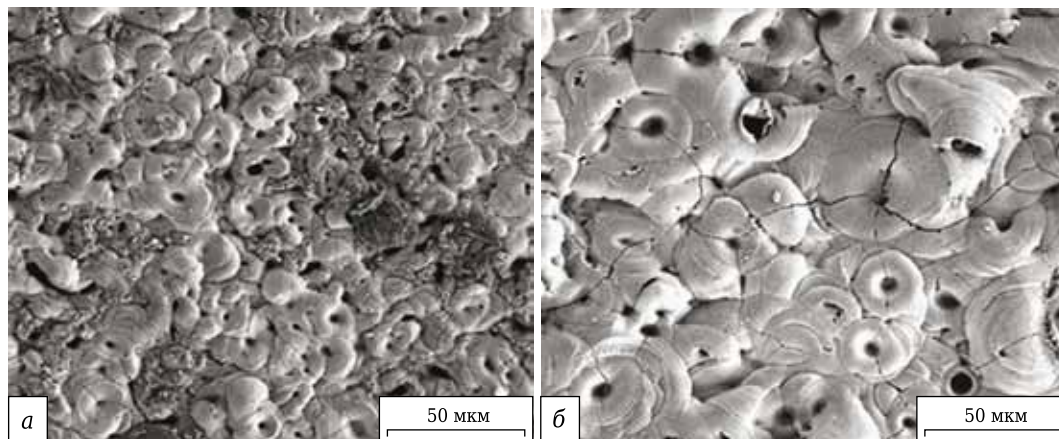


Рис. 2. Поверхность оксидного слоя на алюминиевой подложке после МДО в электролите на основе борной кислоты: a — $i = 5$ А/дм²; b — $i = 20$ А/дм²

показано на рис. 3. Видно, что в первый момент времени происходит процесс анодирования, который продолжается в течение 5–7 мин и сопровождается быстрым ростом напряжения в ванне до образования первых искровых разрядов. Стабильный МДО-процесс наблюдается при напряжении порядка 400 В. Формирование толщины оксидной пленки приводит к повышению сопротивления покрытия и, как следствие, к постепенному росту напряжения до 500–520 В. С увеличением t прослеживается линейная зависимость прироста массы оксидного слоя, отнесенного к площади поверхности образца. Увеличение t до 3 ч не приводит к дальнейшему приросту массы, процесс характеризуется образованием на поверхности образца стационарных дуг, приводящих к разрыхлению покрытия.

Результаты анализа изменения фазового состава покрытия от продолжительности МДО при эффективной $i = 5 \text{ А/дм}^2$ показаны на рис. 4. Фаза $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд, плотность $3,99 \text{ г/см}^3$) — это единственная термодинамически стабильная модификация Al_2O_3 , обладающая высокими плотностью и износостойкостью. Синтез $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ является необратимым выше 1200°C . Однако скорость протекания этого процесса невелика, более интенсивно образование $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ происходит при $1400\text{--}1500^\circ\text{C}$. В процессе МДО температура в искре достигает нескольких тысяч градусов Цельсия [11]. Это позволяет считать, что несмотря на кратковременное действие искры, прилегающий к каналу микродугового разряда оксид алюминия претерпевает полиморфные превращения. По-видимому, конечный результат этих превращений зависит от мощности и продолжительности существования единичной дуги. Анализ фазового состава показывает, что при непродолжительном МДО ($t = 0,5 \text{ ч}$) в покрытии формируется до 90 % метастабильной фазы $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, образующейся из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в интервале $1050\text{--}1200^\circ\text{C}$.

Фазы $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (плотность $3,61 \text{ г/см}^3$) и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (плотность $3,68 \text{ г/см}^3$) имеют схожие

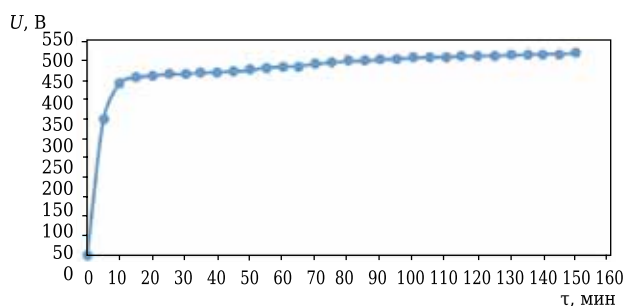


Рис. 3. Изменение U на ванне от продолжительности МДО t ; $i = 5 \text{ А/дм}^2$

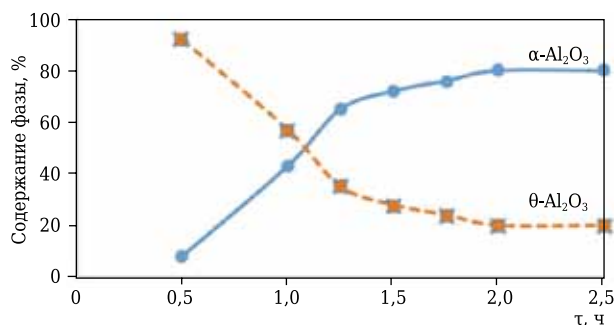


Рис. 4. Изменение фазового состава покрытия от t ; $i = 5 \text{ А/дм}^2$

физико-химические характеристики, но значительно уступают корунду по механическим свойствам, поэтому присутствие этих фаз приводит к снижению твердости и является нежелательным с точки зрения получения износостойкого покрытия. С увеличением t происходит переход $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Содержание корунда достигает 80 % при продолжительности действия дуговых разрядов 2–2,5 ч. Характерная структура поверхности покрытий с увеличением продолжительности МДО показана на рис. 5.

В таблице приведены измеренные значения толщины покрытия и его открытой пористости в зависимости от увеличения продолжительности МДО. С увеличением продолжительности

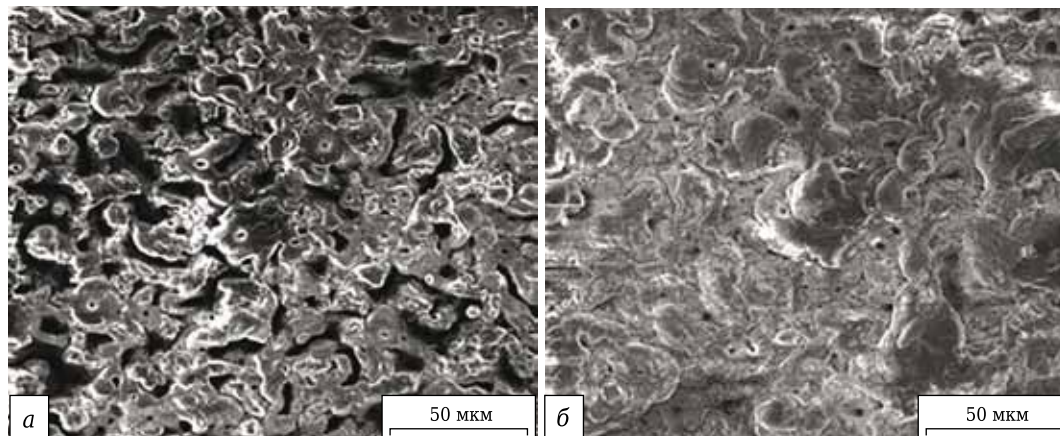


Рис. 5. Характерная структура поверхности покрытий с увеличением t при $i = 5 \text{ А/дм}^2$: а — $t = 1 \text{ ч}$; б — $t = 2,5 \text{ ч}$

Толщина и открытая пористость покрытий

Параметр	Продолжительность МДО, ч						
	0,5	1,0	1,25	1,5	1,75	2,0	2,5
Толщина покрытия, мкм	10	15	20	30	30	35	50
Открытая пористость, %	20	18	13	7	6	5	3

процесса происходит монотонный рост толщины покрытия, который сопровождается снижением пористости. Обработка образца алюминия в течение 2,5 ч при $i = 5 \text{ А/дм}^2$ приводит к образованию керамического покрытия пористостью не более 3 % и толщиной порядка 50 мкм, насыщенного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Долговечность электролита

Практические исследования авторов показывают, что стабильная работа электролита на основе борной кислоты, в частности его долговечность, зависит от pH электролита, на который влияют такие ключевые факторы, как сила тока (плотность тока на аноде), а также выработка боратного электролита (рис. 6). Снижение pH при повышенной плотности тока ($10\text{--}20 \text{ А/дм}^2$) на электролитической ванне фиксируется в интервале работы $12\text{--}24 \text{ А·ч/л}$. В результате выработки электролита выше 60 А·ч/л на поверхности формируемого оксидного покрытия наблюдается образование побочных продуктов в виде наростов и дендритов. Цвет покрытия изменяется

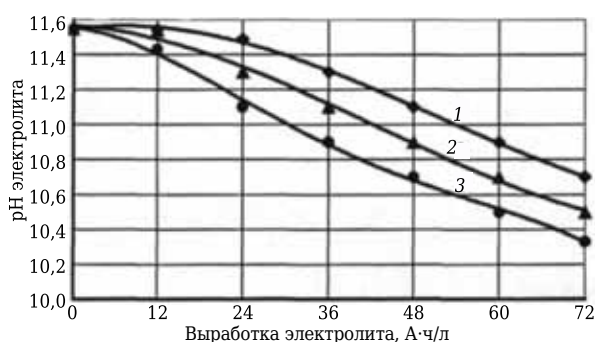


Рис. 6. Изменение pH электролита в зависимости от плотности тока (указана на кривых, А/дм^2) и выработки электролита

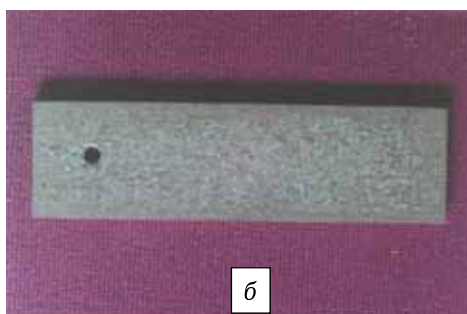
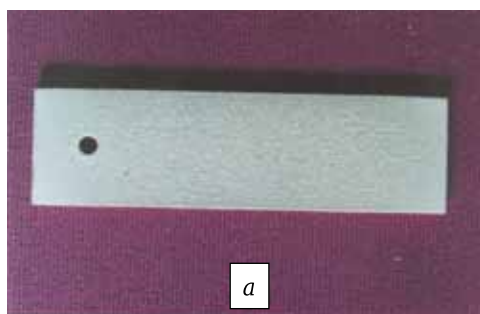


Рис. 7. Покрытия, сформированные в электролите после 40 А·ч/л использования на примере наиболее распространенных сплавов: а — сплав АМг2; б — сплав Д16

в от светло-серого до темно-серого. Электролит приобретает замутненный матовый цвет.

В процессе МДО в широком диапазоне мощности дуговых разрядов происходит растворение алюминия в количестве не менее $0,1 \text{ кг/м}^2$ [12]. Процесс растворения сопровождается образованием алюминат-ионов с последующим их гидролизом до гидроксида алюминия, что дополнительно подтверждается результатом термодинамического моделирования. В процессе эксперимента продукт гидролиза обнаруживается на дне электролитической ванны в виде осадка.

Покрытия с эффективными эксплуатационными характеристиками формируются при работе боратного электролита в течение $12\text{--}60 \text{ А·ч/л}$ (рис. 7). Дальнейшее использование электролита является нерациональным, так как получаемые покрытия имеют низкое качество. Для реализации повышения долговечности электролита можно вводить в его состав крахмал оптимальной концентрации $6\text{--}12 \text{ г/л}$ [13]. Его присутствие в электролите приводит к блокировке анодной поверхности молекулами крахмала, снижая доступ кислорода к поверхности. При этом осаждение гидроксида превалирует над окислением подложки. Под действием микродуговых разрядов гидроксид разлагается на Al_2O_3 и воду; в последующем он кристаллизуется в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Таким образом, введение крахмала позволяет повысить долговечность электролита примерно в $1,5\text{--}2$ раза, поскольку изменение природы электролита при этом происходит медленнее, практически весь гидроксид расходуется на образование $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, а не оседает на дне ванны. Установлено, что при введении в боратный электролит более 12 г/л крахмала возрастает шероховатость покрытий, при содержании крахмала менее 6 г/л долговечность электролита существенно не повышается. Кроме того, крахмал увеличивает вязкость электролита, тем самым стабилизируется газовый слой на поверхности анода, что способствует получению равномерно распределенных по толщине покрытий.

В процессе эксплуатации боратный электролит можно подвергать регенерации доведением

до исходного pH в диапазоне 11,5–11,3 за счет добавки щелочного компонента.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате термодинамического моделирования процесса взаимодействия боратного электролита с алюминиевой подложкой определены основные концентрации компонентов раствора. Отмечена высокая химическая стабильность оксидной пленки в боратном электролите.

Исследовано влияние токовых характеристик процесса МДО на функциональные характеристики формируемых керамических по-

крытий. В частности, показано, что обработка алюминиевой поверхности в течение 2,5 ч при плотности тока 5 А/дм² приводит к образованию керамического покрытия пористостью не более 3 % и толщиной порядка 50 мкм, обогащенного корундом.

Определены основные факторы, влияющие на долговечность боратного электролита в процессе МДО алюминия.

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

Библиографический список

1. **Суминов, И. В.** Микродуговое оксидирование (теория, технология, оборудование) / И. В. Суминов, А. В. Эпельфельд, В. Б. Людин [и др.]. — М. : ЭКОМЕТ, 2005. — 368 с.
2. **Хенли, В. Ф.** Анодное оксидирование алюминия и его сплавов ; под ред. В. С. Синявского ; пер. с англ. / В. Ф. Хенли. — М. : Металлургия, 1986. — 152 с.
3. **Черненко, В. И.** Получение покрытий анодно-искровым электролизом / В. И. Черненко, В. И. Снежко, И. И. Папанова. — Л. : Химия, 1991. — 128 с.
4. **Батищев, А. Н.** Восстановление и упрочнение деталей из алюминиевых сплавов микродуговым оксидированием / А. Н. Батищев, Ю. А. Кузнецов. — Орёл : ОрёлГАУ, 2001. — 99 с.
5. **Кузнецов, Ю. А.** Износостойкость покрытий при микродуговом оксидировании алюминиевых сплавов / Ю. А. Кузнецов // Использование научного потенциала вузов в решении проблем научного обеспечения АПК в России : материалы Междунар. науч.-практ. конф. — Орёл : ОрёлГАУ, 2001. — С. 229, 230.
6. **Алимов, В. Х.** Оценка стабильности электролита при плазменно-электролитическом оксидировании деталей / В. Х. Алимов, Ю. А. Кузнецов // Аграрная наука — основа успешного развития АПК и сохранения экосистем : материалы Междунар. науч.-практ. конф., 2012. — С. 251–254.
7. **Uspenskiy, An.** Phase-chemical problems of technology optimization and cleaning — thermodynamic research and modeling / An. Uspenskiy, A. A. Slobodo, D. V. Kremnev [et al.] // 16th International multidisciplinary scientific geoconference «Surveying Geology and Mining Ecology Management» (SGEM-2016) : proceedings. — Albena Resort, Bulgaria, 28 June – 7 July, 2016. — Vol. 1. — P. 769–776.
8. **Slobodov, A.** Thermodynamic modelling of phase-chemical transformations as the method for study of

rheological properties of substances / A. Slobodov, An. Uspenskiy, R. Ralys, D. Kremnev // Journal of Silicate Based and Composite Materials. — 2015. — Vol. 67, № 4. — P. 159–163.

9. **Uspenskiy, A. B.** Thermodynamic physico-chemical modelling and calculation for the synthesis process of modern functional materials / A. B. Uspenskiy, R. Ralys, D. Kremnev [et al.] // IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng. — 2017. — Vol. 175, № 1. — P. 012024. doi:10.1088/1757-899X/175/1/012024.

10. **Uspenskiy, A. A.** On the synthesis atmosphere influence in the technology of complex composite materials in the wide temperature range / A. A. Uspenskiy, S. Yavshits, V. Lipin [et al.] // IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng. — 2017. — Vol. 175, № 1. — P. 012018. doi:10.1088/1757-899X/175/1/012018.

11. **Суминов, И. В.** Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов ; под общ. ред. И. В. Суминова / И. В. Суминов. — М. : Техносфера, 2011. — С. 35.

12. **Мальшев, В. Н.** Упрочнение поверхностей трения методом микродугового оксидирования : дис. ... докт. техн. наук : 05.02.04. — М., 1999. — 477 с.

13. **Пат. 2229542 Российская Федерация, С 25 D 11/08.** Электролит микродугового оксидирования алюминия и его сплавов / Батищев А. Н., Кузнецов Ю. А., Севостьянов А. Л., Ферабков А. В. ; патенто-обладатель — Российский государственный аграрный заочный университет ; заявл. 21.10.2002 ; опубл. 27.05.2004, Бюл. № 15. ■

Получено 11.02.20

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

УДК 666.3-127:621.3.014

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПЕНОТЕХНОЛОГИИ ЭНЕРГИЕЙ ЭЛЕКТРОГИДРОТЕПЛОСИЛОВОГО ПОЛЯ.

Часть 1. Анализ особенностей генерирования внутреннего давления в пеномассе при внесении в нее энергии электрического тока

Выдвинута концепция о потенциальной энергии, заложенной природой пеносистемы самоуплотняться при комплексном воздействии на нее электрогидротеплосиловым полем. Генерирование избыточного внутреннего давления в пеносистеме изучали аналитически и экспериментально. Экспериментальные данные по отслеживанию динамики температуры и давления получали с применением ЭВМ и современной электронно-компонентной базы. Метод, заложенный в технологию, позволяет совместить в одной операции ряд процессов: уплотнение огнеупорных компонентов смеси, удаление усадочной влаги, выштамповывание любого профиля легковесного изделия, обеспечение четких граней, не требующих шлифования и обрезки изделий.

Ключевые слова: самоуплотнение, потенциальная энергия, электрогидротеплосиловое поле (ЭГТСП), энергия переменного тока, коэффициент объемного расширения, генерирование давления.

Пеноспособ технологически определяется повышенным количеством воды затворения, необходимой для получения однородной массы. Традиционное теоретическое воззрение на сушку пеномасс как на процесс удаления воды затворения только испарением привело к весьма продолжительному циклу сушки. Выдвинута концепция о потенциальной энергии, заложенной природой пеносистемы, самоуплотняться в замкнутых перфорированных объемах и удалять механически связанную влагу при комплексном воздействии на нее электрогидротеплосилового поля (ЭГТСП).

Суть способа заключается в следующем. Пеномасса заливается на полный объем в замкнутую перфорированную форму и подвергается электропрогреву пластинчатыми электродами, расположенными на противоположных гранях. Происходит ее быстрый и равномерный прогрев по всему объему. Это наиболее мобильный и регулируемый способ обогрева масс. Метод, заложенный в технологию, позволяет совместить в

одной операции ряд процессов: уплотнение огнеупорных компонентов смеси, удаление усадочной влаги, выштамповывание любого профиля легковесного изделия, обеспечение четких граней, не требующих шлифования и обрезки изделия.

Пеномасса является структурированной дисперсной системой, проявляющей упругие, пластические и вязкие свойства. На стадии ее получения важнейшими факторами являются структурно-механические свойства пенной пленки и характеристики минерального компонента в межпоровых перегородках. Именно они определяют характер границ и закономерностей (или закономерности, без характера) деформирования мембран под действием внутренних усилий. Частицы огнеупорного порошка, окаймленные пленкой воды, обладают силами межмолекулярного сцепления. Это создает пространственную структуру огнеупорного теста, придавая ему пластические свойства и обеспечивая изменение формы при приложении силовых воздействий.

Подводить тепловую энергию к расширяющимся массам можно разными способами. Всесторонний конвективный прогрев в форме горячим теплоносителем энергоемок и продолжителен. Вызывает «защемление» влаги внутри формуемой массы, а градиент температур и давлений направлен от периферии к центру, тормозя движение влаги. Односторонний контактный нагрев тепловыми нагревателями (частный случай всестороннего прогрева) устраняет про-



В. Н. Соков
E-mail: sersok_07@mail.ru

блему «заземления» влаги, но также энергоёмк и затратен.

Изучали электропрогрев системы через пластинчатые сплошные электроды, расположенные на двух противоположных сторонах замкнутой формы. Через пеномассу пропускали переменный ток частотой 50 Гц. По сравнению с контактным обогревом электропрогрев имеет ряд преимуществ:

- равномерный прогрев пеномассы по всему сечению (поверхностные слои изделия отдают часть тепла на нагрев формы, создается наблюдающийся в начальный период незначительный перепад температур (6–8 °C);
- возможности ускоренного разогрева формовочных масс по всему объёму до требуемой температуры, а также автоматизации и даже компьютеризации процесса;
- необходимые условия для удаления излишней влаги из формовочной системы через перфорированные грани из-за совпадения направления движения влаги и градиента температур, влагосодержания и давления.

Высокую эффективность электропрогрева можно достичь форсированными темпами, однако эксперимент показал, что скорость разогрева не может быть неограниченно высокой и должна увязываться с процессами, происходящими внутри пеномассы. Исследовали также ступенчатую тактику прогрева с кратковременными выдержками на отдельных этапах; при этом общая продолжительность прогрева составляла от 10 до 40 мин.

Процесс самоуплотнения пеномасс под воздействием токов промышленной частоты можно охарактеризовать следующим образом. Начальная структура пенокерамической смеси представляет собой ячейки, окруженные сольватными оболочками огнеупорного компонента, связанного с водой и содержащего дополнительные поры, образованные в результате воздухововлечения. Включенная в электрическую цепь формуемая масса оказывает активное сопротивление прохождению переменного тока и трансформируется в тепловую, разогревая в первую очередь жидкую токопроводящую фазу. Минеральный компонент, соприкасаясь с жидкой фазой, отбирает тепло до тех пор, пока температура минерального компонента и жидкой фазы не выравнивается. Каждый компонент обладает своим коэффициентом объемного расширения. Коэффициенты объемного расширения компонентов пеномассы в интервале 20–70 °C приведены ниже:

Компонент пеномассы.....	Вода	Влажный воздух	Минеральный компонент
Коэффициент объемного расширения, $10^{-6} \text{ м}^3/(\text{м}^3 \cdot ^\circ\text{C})$	52–640	5000–9000	40–60

Твердая фаза имеет наименьший коэффициент объемного расширения и увеличивается в объеме незначительно (всего примерно на

0,13–0,2 %), обладая достаточной степенью свободы, поэтому воздействием давления на формуемую массу от ее температурного расширения можно пренебречь и в расчетах не учитывать. В свою очередь, вода, заключенная главным образом в межпоровых перегородках (мембранах) и между частицами минеральных компонентов, увеличивается в объеме на 2,5–3,0 % от первоначального объема. Расширение воды не вызывает значительных деформаций межпоровых перегородок, так как абсолютный прирост объема менее 1 % и эта избыточная влага может мигрировать в материале.

Кондуктивное тепло передается на третью составляющую формуемой массы — воздух. Давление расширяющегося в порах воздуха при 40–70 °C и влажности пеномассы 30–40 % около 0,05 МПа. Дальнейшее сообщение тепла пеномассе вызовет переход воды в пар, что, как известно, сопровождается увеличением объема в 1600–2000 раз от первоначального. Важно не допустить массового перехода воды в пар, происходящего в небольших объемах при 65–70 °C. При этом на скорость этого процесса значительно влияют теплоемкость и теплопроводность воздуха, зависящие от относительной влажности среды и размера пор (рис. 1).

С ростом температуры газовой составляющей от границы раздела фаз интенсифицируется испарение влаги в сторону наименьшего сопротивления — внутрь замкнутого пространства. На этом этапе большая часть генерируемого тепла идет на преодоление сил межмолекулярного взаимодействия, обуславливая работу, идущую на изменение внутренней энергии при испарении (работа дисгрегации). Воздух, заключенный в ячейке, будет ассимилировать эту влагу, пока при этих усло-

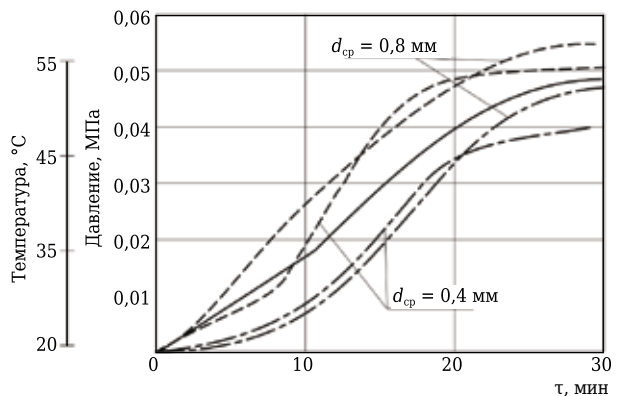


Рис. 1. Изменения температуры в центре образца (—) и избыточного давления в уплотняемом объеме во времени t при разном среднем диаметре пор d_{cp} пеномассы (указан на кривых) и кратности пены 10 (— · — · —) и 15 (— — —)*

* Кратность пены — отношение объема пены к исходному объёму раствора пенообразователя, пошедшего на ее образование [Тихомиров, В. К. Пены. Теория и практика их получения и разрушения / В. К. Тихомиров ; 2-е изд. — М. : Химия, 1983. — 264 с.].

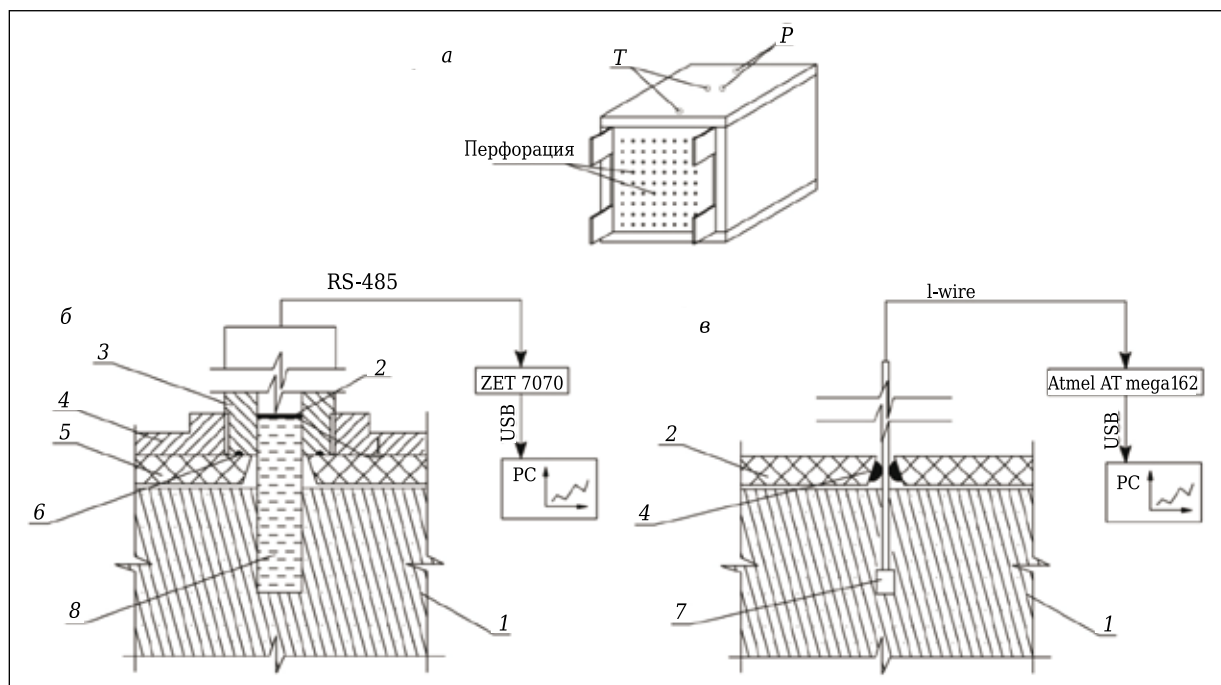


Рис. 2. Схемы размещения датчиков: общая (а), давления (б) и температуры (в): 1 — материал; 2 — ниобатово-литиевая мембрана; 3 — датчик давления zet7070i; 4 — уплотнительное кольцо; 5 — крышка (стенка) формы; 6 — соединительный фланец; 7 — заполненный жидкостью капилляр; 8 — температурный датчик Dallas DS18b20

виях не достигнет 100 %-ной относительной влажности, ускоряя прогрев. При этом давление в нем паров воды возрастет, а давление разогретого воздуха станет больше атмосферного. При нагревании в поре растет парциальное давление сухого воздуха и уменьшается относительная влажность. В этом случае воздух вновь приобретает способность к дальнейшей ассимиляции влаги и в поре может максимально увеличиться в объеме на 22–25 % при росте температуры от 20 до 90 °С.

С ростом давления теплота парообразования уменьшается, а интенсивность прогрева растет, поэтому процесс давления в поре ускоряется в геометрической прогрессии, приводя к стихийной коалесценции пор (депоризации) и оседанию пеномассы, вынуждая ограничить разогрев температурой 60 °С. Электропрогрев проводится в то время, когда масса находится в вязко-пластичном состоянии. Структурная прочность межпоровых перегородок мала, и можно полагать, что воздушная ячейка будет подчиняться газовым законам при воздействии на нее температуры и давления.

Генерирование избыточного внутреннего давления в пеносистеме изучали аналитически и экспериментально. Экспериментальные данные по отслеживанию динамики температуры и давления получали с применением ЭВМ и современной электронно-компонентной базы. Схема установки датчиков показана рис. 2.

Датчик давления вкручивали через соединительный фланец в крышку формы. Ниобатово-литиевая мембрана интеллектуального датчика давления zet7070i воспринимала нагрузку по капилляру, заполненному несжимаемой жидко-

стью (водой), после чего преобразовывала динамику изменения ее сопротивления в электронный сигнал, который прописывался в памяти измерителя. Преобразованный, передавался по каналу RS-485 в цифровой виде. Модуль преобразования ZET 7070 изменял сигнал для передачи данных по универсальному каналу USB, после чего на ПЭВМ с помощью программного обеспечения ZET lab визуализировался сигнал в графическом и табличном виде.

Температуру замеряли зондовым способом. Температурный датчик Dallas DS18B20, изолированный термоусадочной трубкой, помещали на выбранную глубину образца. Информация о температуре, преобразованная в цифровой сигнал, подавалась по каналу 1-wire на макетную плату Atmel ATmega162 для логического преобразования и передачи по каналу USB на ПЭВМ. Полученный сигнал визуализировали в цифровом и графическом виде с помощью программного обеспечения оригинальной разработки.

Как установлено ранее, степень поризации неразрывно связана с температурой пеномассы и давлением внутри ее ячеек, которым можно управлять в процессе электрообработки. Этот факт обуславливает разработку методики, позволяющую регулировать степень поризации пеномассы путем направленного ее нагрева в заданных условиях. Для этого необходимо рассмотреть изменение параметров смеси на различных этапах ее обработки в ЭГТСП. ■

Получено 26.04.20
© В. Н. Соков, 2020 г.

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

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

УДК 666.3:621.921.6]:539.422.3

МИКРОСТРУКТУРНАЯ МОДЕЛЬ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ КЕРАМИКИ ПОСЛЕ АЛМАЗНОГО ШЛИФОВАНИЯ, УЧИТЫВАЮЩАЯ ЕГО РЕАЛЬНУЮ СТРУКТУРУ И УСЛОВИЯ КОНТАКТНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С УПРУГИМ ТЕЛОМ

При систематизации исследования алмазного шлифования образцов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$ -, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiC}$ -, Y-TZP- и SiSiC-керамики выявлены общие и специфические признаки в структуре их поверхностного слоя. Эти признаки использовали для выбора основных элементов для микроструктурной модели и принятия допущений. Построенная модель, представленная в виде конструкции, учитывает реальную структуру поверхностного слоя и условия контакта с упругим телом.

Ключевые слова: микроструктурная модель, шлифованная керамика, поверхностный слой (ПС), алмазное шлифование, напряженно-деформированное состояние (НДС).

ВВЕДЕНИЕ

Алмазная обработка изменяет структуру поверхностного слоя (ПС) керамики [1–10]. Структурно-трансформированный ПС, контактирующий с сопрягаемой деталью и воспринимающий весь комплекс эксплуатационных нагрузок ранее основного материала, вносит коррективы в условия трения и износ керамических деталей [11]. Одной из причин этого влияния является специфическое напряженно-деформированное состояние (НДС), формирующееся в ПС керамики под внешним воздействием и создающее предпосылки для внезапного разрушения деталей [12]. Поэтому выявление влияния ПС, образовавшегося при шлифовании, на НДС керамики в условиях контактного взаимодействия с упругим телом является актуальной научной задачей.

Наиболее эффективным методом решения этой задачи является компьютерное моделирование [13]. Его успешное применение при изучении проблемных вопросов в инженерии поверхности предполагает детальную проработку базовых физических явлений для постановки задачи и построения математической модели [14].

В работе поставлена цель — построить микроструктурную модель ПС керамики после алмазного шлифования (шлифованной керамики), учитывающую его реальную структуру (выявленную в экспериментальных исследованиях) и условия контактного взаимодействия с упругим телом. Использование такой модели позволит изучить НДС ПС разной шлифованной керамики с использованием компьютерного моделирования.

АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Построение микроструктурной модели ПС шлифованной керамики выполняли на основе обобщения и систематизации результатов комплексного исследования алмазного шлифования образцов из керамики на основе оксида алюминия, нитрида кремния, карбида кремния и диоксида циркония [15–23]. Выбор этих материалов определен их наибольшей востребованностью и применимостью в промышленности, а также широким диапазоном изменений структуры и свойств. Алгоритм обработки экспериментальных результатов включал анализ свойств и структуры исходной (спеченной) керамики, а также выделение общих и специфических признаков в структуре ПС шлифованной керамики.

Использовали результаты исследований шлифованных образцов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$ -керамики (предел прочности при изгибе $\sigma_{\text{изг}} = 650$ МПа, трещиностойкость $K_{\text{Ic}} = 5,4$ МПа·м^{1/2}, плотность



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

$\rho = 4,3 \text{ г/см}^3$, твердость 93 HRA), Si_3N_4 -TiC-керамики ($\sigma_{\text{изг}} = 790 \text{ МПа}$, $K_{1c} = 7,5 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$, $\rho = 3,4 \text{ г/см}^3$, твердость 94 HRA), Y-TZP-керамики ($\sigma_{\text{изг}} = 950 \text{ МПа}$, $K_{1c} = 9,0 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$, $\rho = 6,0 \text{ г/см}^3$, твердость 12 ГПа) и SiSiC-керамики ($\sigma_{\text{изг}} = 390 \text{ МПа}$, $K_{1c} = 4,0 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$, $\rho = 3,05 \text{ г/см}^3$, твердость 92 HRA). Образцы шлифовали на станке (1A1B2-01 100 % AC6 160/125) и смазочно-охлаждающей жидкости. Режим шлифования: скорость круга $v_{\text{кр}} 30 \text{ м/с}$, продольная подача $S_{\text{пр}} 5\text{--}15 \text{ м/мин}$, поперечная подача $S_{\text{поп}} 0,5\text{--}1,5 \text{ мм/ход}$, глубина шлифования $t 0,01\text{--}0,05 \text{ мм}$. Более подробно эта методика описана в публикациях [15, 17].

После шлифования образцы промывали в ультразвуковой мойке Elmasonic S70 для удаления с их поверхности осколков керамических зерен, продуктов износа алмазного круга и компонентов смазочно-охлаждающей жидкости. Морфологию шлифованной поверхности и структуру ПС изучали на образцах и их изломах с использованием сканирующего электронного микроскопа VEGA 3 LMN. Подготовка образцов для металлографических исследований включала нанесение токопроводящей пленки углерода на их поверхности в установке катодного распыления Quorum Q150R ES.

На микрофотографиях шлифованной поверхности керамических образцов (рис. 1) виден результат трансформации исходной структуры (ИС) керамики в шлифованную поверхность (ШП) с образованием слоя (С), покрывающего поверхность образцов. В результате шлифования образцы имеют разные морфологию шлифо-

ванной поверхности ШП и степень дефектности слоя С. Несмотря на видимые различия в исходной структуре ИС и структуре ПС шлифованных образцов керамики разного состава (см. рис. 1, а–г), имеется множество общих признаков. Последовательно проанализируем особенности исходной структуры каждой керамики и общие признаки в структуре их ПС, так как именно на их основе удалось построить микроструктурную модель.

Исходная структура Al_2O_3 -TiC-керамики сформирована зернами неправильной формы размерами 2–5 мкм, на границах зерен имеются отдельные полости вытянутой формы размерами до 0,5 мкм (см. рис. 1, а). Структуру высокоплотной Si_3N_4 -TiC-керамики образуют удлиненные зерна длиной до 3 мкм и диаметром до 0,6 мкм (см. рис. 1, б). Высокоплотная Y-TZP-керамика имеет структуру, состоящую из плотноупакованных зерен тетрагональной фазы размерами 0,5–1 мкм (см. рис. 1, в). Структура SiSiC-керамики существенно отличается от первых двух наличием «каркаса», образованного крупными (до 50 мкм) сросшимися зернами первичного SiC (см. рис. 1, г). Каркас заполнен многокомпонентной фазой, образованной плотноупакованными мелкими зернами вторичного SiC, чистого Si, углерода и примесями.

Определены пять общих признаков в структуре ПС шлифованной керамики. Их присутствие можно объяснить одинаковой реакцией разных керамических материалов на одновременное действие механизмов хрупкого разрушения и пластической деформации при шлифовании.

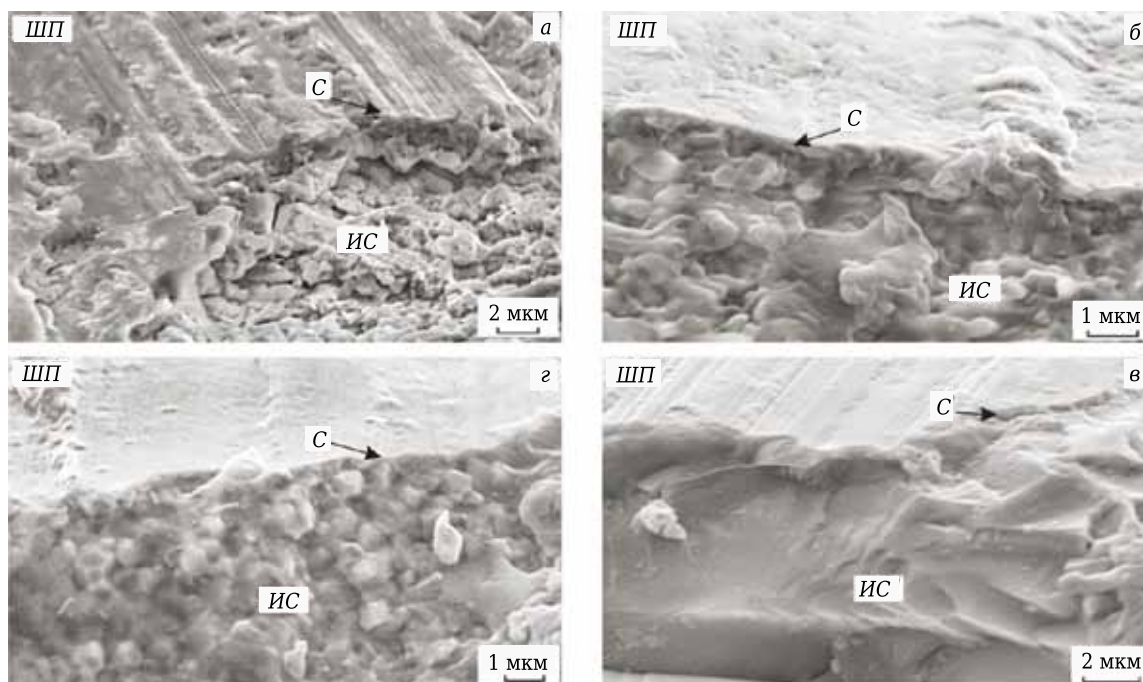


Рис. 1. Общий вид ПС образцов Al_2O_3 -TiC- (а), Si_3N_4 -TiC- (б), Y-TZP- (в) и SiSiC-керамики (г) после алмазного шлифования

Первым общим признаком следует считать факт образования ПС в результате ударного воздействия алмазных зерен и трения связки шлифовального круга по поверхности керамических образцов при шлифовании. Этот ПС является новым структурным элементом высокоплотной керамики и состоит из внешнего слоя *C*, переходной зоны и подповерхностного дефектного слоя. Вторым общий признак — на поверхности всех шлифованных образцов присутствует неравномерно распределенный тонкий слой *C*, образованный в результате пластической деформации в условиях высокоскоростного нагрева локальных объемов керамики и последующего быстрого охлаждения.

Третий общий признак определен следующим образом: каждый слой ПС шлифованной керамики имеет оригинальную структуру и характеризуется определенной совокупностью дефектов. Внешний подслои пластически деформированного слоя *C* имеет аморфную структуру, а внутренний подслои, примыкающий к керамике, — аморфно-кристаллическую. Эта структура сформирована за счет проникновения аморфной фазы с поверхности образца во внутренний объем керамики и обволакивания мелких керамических осколков. Структуру переходной зоны образуют частично разрушенные зерна, в том числе со сколовшимися верхними вершинами, и зерна с транскристаллитными трещинами. Одна часть осколков после разрушения этих зерен выносятся смазочно-охлаждающей жидкостью из зоны шлифования, другая — заполняет образовавшиеся полости и уплотняется под действием нагрузок. В переходной зоне имеются также незаполненные вытянутые полости. Структура подповерхностного дефектного слоя керамики, расположенного ниже переходной зоны, соответствует исходной структуре керамики; однако в ней присутствуют транс- и межкристаллитные трещины, распространяющиеся с поверхности в глубь керамики.

Четвертый общий признак — шлифованная поверхность ШП имеет волнообразный рельеф, сформированный выступами и впадинами. Морфологический рисунок этой поверхности дополняют риски, углубления, наплывы, поры, области локального разрушения, вырывы, а также поперечные и продольные трещины. Пятым общим признаком в структуре ПС шлифованных образцов разной керамики является присутствие полостей и трещин на границе внутренний подслои – переходная зона.

Одновременно с общими признаками в структуре ПС шлифованной керамики выявлены специфические признаки, связанные с разными исходной структурой и свойствами материалов, а также с неодинаковым восприятием структурными элементами разной керамики ударных нагрузок, порождаемых процессом

шлифования. К специфическим признакам отнесены: структура подслоев слоя *C*; дефектность ПС; дефектность границы внутренний подслои слоя *C* — переходная зона; морфология шлифованной поверхности ШП.

При сопоставлении структуры подслоев, образующих слой *C*, в качестве базы для сравнения использовали ПС $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiC}$ -керамики (см. рис. 1, а). Внешний подслои слоя *C* этой керамики имеет аморфную структуру, внутренний — аморфно-кристаллическую. Характерной чертой внешнего подслои ПС $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--TiC}$ -керамики (см. рис. 1, б) является повышенная рыхлость аморфной фазы, внутреннего подслои — расположение осколков зерен большей осью к шлифованной поверхности. Внешний подслои ПС Y-TZP -керамики (см. рис. 1, в) — очень тонкая аморфная пленка, а внутренний подслои образован зернами размерами, составляющими до 50 % размера исходных зерен; зерна внутреннего подслои залиты аморфной фазой. В SiSiC -керамике (см. рис. 1, г) структура слоя *C* зависит от зоны его формирования. При формировании слоя *C* на крупных зернах первичного SiC образуется только внешний подслои с аморфной структурой и плотным бездефектным контактом с зерном; внутренний подслои в этом случае отсутствует. При формировании слоя *C* на зернах вторичного SiC образуется внешний подслои из аморфной фазы с большей толщиной, чем у других образцов, а внутренний подслои имеет структуру, аналогичную структуре внутреннего подслои $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiC}$ -керамики, но толщину в 1,5–2 раза большую.

Дефектность ПС шлифованной керамики оценивали присутствием трещин и полостей в слое *C*, в переходной зоне и подповерхностном дефектном слое. Установлено, что эта интегральная характеристика имеет четко выраженную корреляцию с трещиностойкостью керамики. Наиболее дефектным является ПС SiSiC -керамики ($K_{1c} = 4,0 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$), а наименее дефектным — ПС Y-TZP -керамики ($K_{1c} = 9,0 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$).

Степень дефектности границы внутренний подслои – переходная зона не имеет столь однозначной связи с трещиностойкостью. Наибольшее число трещин и полостей (образовавшихся в результате «закупорки» аморфной фазой пустоты от сколовшихся фрагментов зерен) на этой границе присутствует в ПС $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiC}$ -керамики (см. рис. 1, а), а наименьшее (практически отсутствие трещин) — в ПС Y-TZP -керамики (см. рис. 1, в). В первом случае соотношение трещин и полостей приблизительно одинаково, во втором преобладают мелкие зародышевые трещины. В ПС $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--TiC}$ -керамики (см. рис. 1, б) число дефектов на границе внутренний подслои – переходная зона занимает промежуточное положение между керамикой составов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiC}$

и Y-TZP, причем в Si_3N_4 -TiC-керамике преобладают крупные, хорошо различимые трещины. Наибольшая степень дефектности этой границы зафиксирована в ПС SiSiC-керамики (см. рис. 1, з), причем на границе с зернами первичного SiC дефекты отсутствуют, а на границе с зернами вторичного SiC присутствуют многочисленные полости и единичные трещины.

Наиболее развитая морфология шлифованной поверхности характерна для Al_2O_3 -TiC-керамики (см. рис. 1, а), наименее развитая — для Y-TZP-керамики (см. рис. 1, в). Матовый оттенок поверхности Si_3N_4 -TiC-керамики (см. рис. 1, б) придают следы рыхлости из-за окисления поверхностного нитрида кремния при шлифовании. Морфология шлифованной поверхности ШП SiSiC-керамики (см. рис. 1, з) отличается более хаотичным чередованием участков с шагреневым и глянцевым рельефами, чем у других образцов. Присутствие этих участков, разных по форме и размеру, связано со структурой «каркасного» типа этой керамики.

ПОСТРОЕНИЕ МИКРОСТРУКТУРНОЙ МОДЕЛИ ПС ШЛИФОВАННОЙ КЕРАМИКИ

На базе экспериментальных результатов построена микроструктурная модель ПС шлифованной керамики по методике, приведенной в публикациях [15, 17]. Общие признаки в структуре ПС позволили сделать обоснованный выбор основных элементов для микроструктурной модели, а с использованием специфических признаков приняты допущения. Алгоритм построения микроструктурной модели показан на рис. 2.

На микрофотографии (рис. 2, а) выделены структурные элементы, которые должны быть отражены на микроструктурной модели: плотноупакованные зерна 3 основной и упрочняющей фаз размерами от 1 до 50 мкм; межзе-

ренная фаза МФ толщиной менее 0,1 мкм, образующаяся при спекании на границе соседних зерен и влияющая на свойства керамики; ПС, образовавшийся при шлифовании и состоящий из внешнего слоя С, переходной зоны и подповерхностного дефектного слоя; трещины Т и полости П, расположенные на границе внешнего слоя С и переходной зоны.

Графическая интерпретация совокупности этих структурных элементов в виде плоской схемы, изображающей кромку керамического образца, показана на рис. 2, б. Узловую зону в этой схеме занимает центральное зерно $З_{ц}$, окруженное соседними зернами 3. Все зерна контактируют друг с другом через межзеренную фазу МФ. Внешнюю поверхность зерен покрывает волнообразный слой С, причем между ним и зернами 3 имеются трещины Т и полости П. Слой С при эксплуатации контактирует с упругим телом УТ. На схеме выделен элементарный фрагмент ЭФ, который определяет формы, соотношения размеров, расположение и взаимосвязь основных элементов в ПС шлифованной керамики. Этот элементарный фрагмент ЭФ является базой для построения микроструктурной модели.

При построении микроструктурной модели ПС шлифованной керамики приняты следующие допущения: керамика является бездефектной (поры и трещины не являются элементами ее структуры); переходная фаза и подповерхностный дефектный слой относятся к керамике; ПС шлифованной керамики состоит из слоя С; слой С имеет только внешние дефекты (выступы, впадины, риски, углубления, наплывы, поры, области локального разрушения, вырывы); все зерна, контактирующие с центральным зерном $З_{ц}$, образуют матрицу.

Построенная микроструктурная модель показана на рис. 2, в. Модель представлена в виде

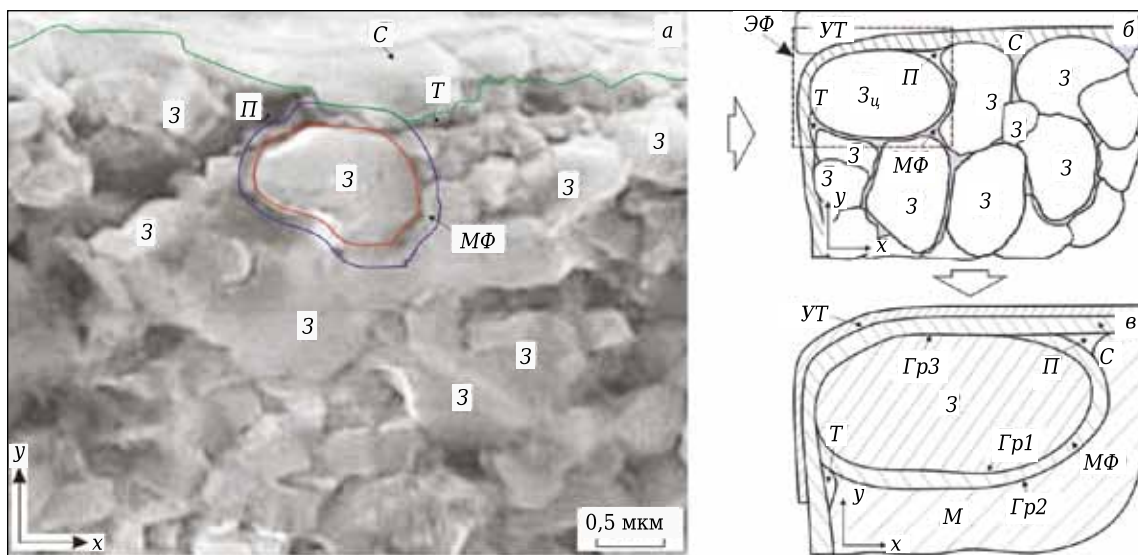


Рис. 2. Алгоритм построения микроструктурной модели структуры ПС шлифованной керамики

конструкции, состоящей из зерна *З* (основной или упрочняющей фазы), которое через равномерно распределенную межзеренную фазу *МФ* заделано в матрицу *М*. На внешних поверхностях зерна *З*, *МФ* и *М* расположен слой *С*, на котором размещен слой *УТ*. На стыке зерна *З*, *МФ*, *М* и *С* расположены полости *П* и трещины *Т*. В качестве эквивалентных конфигураций зерна в конструкции приняты окружность или эллипсоид; форма других элементов зависит от формы зерна. Размеры элементов задаются на основе результатов металлографических исследований.

Элементы конструкции выполнены из однородных и изотропных материалов, которые характеризуются определенными физико-механическими и теплофизическими свойствами. Материал зерна — тугоплавкое соединение, формирующее основную или упрочняющую фазу в керамике, материал межзеренной фазы — тугоплавкое соединение, используемое в качестве активатора спекания, материал матрицы — тугоплавкое соединение, формирующее основную или упрочняющую фазу в керамике, материал слоя *С* — тугоплавкое соединение, формирующее основную или упрочняющую фазу в керамике, материал слоя *УТ* — конструкционная сталь или сплав. Полость и трещина являются фазами пустоты.

В конструкции выделены границы фаз, на которых целесообразно изучить НДС, формирующееся под действием силовых и тепловых нагрузок, передаваемых через слой *УТ*. К этим границам отнесены граница *Гр1* между зерном и межзеренной фазой, граница *Гр2* между межзеренной фазой и матрицей и граница *Гр3*

между зерном и межзеренной фазой (с одной стороны) и слоем *С* (с другой).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При систематизации результатов комплексного исследования алмазного шлифования образцов из керамики на основе оксида алюминия, нитрида кремния, карбида кремния и диоксида циркония выявлены общие и специфические признаки в структуре их ПС. Эти признаки использовали для обоснованного выбора основных элементов для модели и принятия допущений.

Микроструктурная модель ПС шлифованной керамики представлена в виде конструкции, состоящей из зерна (основной или упрочняющей фазы), которое через равномерно распределенную межзеренную фазу заделано в матрицу. На внешних поверхностях зерна, межзеренной фазы и матрицы расположен ПС, на котором размещен слой, имитирующий упругое тело. На стыке зерна, межзеренной фазы, матрицы и слоя расположены полости и трещины. В микроструктурной модели выделены границы фаз, на которых целесообразно изучить НДС, формирующееся под действием силовых и тепловых нагрузок, передаваемых через упругое тело. На модели разработаны схемы для расчета НДС ПС шлифованной керамики.

Настоящая работа финансируется в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект № 0707-2020-0025.

Библиографический список

1. **Maksoud, T. M. A.** Evaluation of surface and sub-surface cracks of ground ceramic / T. M. A. Maksoud, A. A. Mokbel, J. E. Morgan [et al.] // J. Mater. Process. Technol. — 1999. — Vol. 88. — № 1/3. — P. 222–243.
2. **Chen, Jianbin.** Effect of grinding wheel spindle vibration on surface roughness and subsurface damage in brittle material grinding / Jianbin Chen, Qihong Fang, Ping Li [et al.] // International Journal of Machine Tools and Manufacture. — 2015. — Vol. 91. — P. 12–23.
3. **Xie, Zong-Han.** Role of microstructure in the grinding and polishing of α -sialon ceramics / Zong-Han Xie, Robert J. Moon, Mark Hoffman [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2003. — Vol. 23. — № 13. — P. 2351–2360.
4. **Pereira, G. K. R.** Mechanical behavior of a Y-TZP ceramic for monolithic restorations: effect of grinding and low-temperature aging / G. K. R. Pereira, T. Silvestri, R. Camargo [et al.] // Materials Science and Engineering: C. — 2016. — Vol. 631. — P. 70–77.
5. **Diaz, O. Gavalda.** On understanding the microstructure of SiC / SiC ceramic matrix composites (CMCs) after a material removal process / O. Gavalda Diaz, D. A. Axinte, P. Butler-Smith [et al.] // Mater. Sci. Eng., A. — 2019. — Vol. 743. — P. 1–11.
6. **Kuzin, V.** A model of forming the surface layer of ceramic parts based on silicon nitride in the grinding

process / V. Kuzin // Key Eng. Mater. Precision Machining. — 2012. — Vol. 496. — P. 127–131.

7. **Arai, S.** Ultra-precision grinding of PZT ceramics – surface integrity control and tooling design / S. Arai, S. A. Wilson, J. Corbett [et al.] // International Journal of Machine Tools and Manufacture. — 2009. — Vol. 49, № 12/13. — P. 998–1007.

8. **Kuzin, V.** Surface defects formation in grinding of silicon nitride ceramics / V. Kuzin, S. Grigoriev, S. Fedorov [et al.] // Applied Mechanics and Materials. — 2015. — Vols. 752/753. — P. 402–406.

9. **Li, Zhipeng.** Subsurface damages beneath fracture pits of reaction-bonded silicon carbide after ultra-precision grinding / Zhipeng Li, Feihu Zhang, Xichun Luo [et al.] // Appl. Surf. Sci. — 2018. — Vol. 448. — P. 341–350.

10. **Gao, Jianqin.** Role of microstructure on surface and subsurface damage of sintered silicon carbide during grinding and polishing / Jianqin Gao, Jian Chen, Guiling Liu [et al.] // Wear. — 2010. — Vol. 270, № 1. — P. 88–94.

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

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

12. **Juy, Alberto.** Strength and grinding residual stresses of Y-TZP with duplex microstructures / Alberto Juy, Marc Anglada // Engineering Failure Analysis. — 2009. — Vol. 16, № 8. — P. 2586–2597.

13. **Lijie, Li.** Computer simulation of surface cracks behavior in anhydrous chemical conversion coatings on magnesium alloy / Li Lijie, Fang Yongchao, Cai Zhaobing [et al.] // Rare Metal Materials and Engineering. — 2018. — Vol. 47, № 2. — P. 431–435.

14. **Liu, You-Rong.** The computer simulation of the temperature distribution on the surface of ceramic cutting tools / You-Rong Liu, Jia-Jun Liu, Bao-Liang Zhu [et al.] // Wear. — 1997. — Vol. 210, № 1/2. — P. 39–44.

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

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

16. **Kuzin, V. V.** Correlation of diamond grinding regimes with Al_2O_3 -TiC-ceramic surface condition / V. V. Kuzin, S. Yu. Fedorov // Refract. Ind. Ceram. — 2017. — Vol. 57, № 5. — P. 520–525.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

21. **Kuzin, V. V.** Level of Y-TZP-ceramic specimen edge defects after diamond machining / V. V. Kuzin, S. Yu. Fedorov, S. N. Grigor'ev // Refract. Ind. Ceram. — 2017. — Vol. 58, № 4. — P. 415–417.

Кузин, В. В. Уровень дефектности кромок образцов Y-TZP-керамики после алмазного шлифования / В. В. Кузин, С. Ю. Фёдоров, С. Н. Григорьев // Новые огнеупоры. — 2017. — № 7. — С. 63–65.

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

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

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

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

24. **Кузин, В. В.** Микроструктурная модель керамической режущей пластины / В. В. Кузин // Вестник машиностроения. — 2011. — № 5. — С. 72–76.

Kuzin, V. V. Microstructural model of ceramic cutting plate / V. V. Kuzin // Russian Engineering Research. — 2011. — Vol. 31, № 5. — P. 479–483. ■

Получено 30.04.20

© В. В. Кузин, С. Н. Григорьев,
М. А. Волосова, 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

www.ic-refractories.eu

ПАМЯТКА ДЛЯ АВТОРОВ

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

RULES OF DRAWING UP OF ARTICLES

- В статье следует сообщить цель проведения работы, привести фактические данные, их анализ и дать заключение (выводы). Текст статьи должен быть дополнен кратким рефератом и ключевыми словами. Для оформления рукописи используйте 12-й размер шрифта через 1,5 интервала. Рекомендованное максимальное число страниц рукописи (A4) — 15. Формулы, оформляемые отдельной строкой, должны набираться с использованием редактора формул (Equation). Библиографический список следует оформлять в соответствии с ГОСТ 7.1–2003. Использование в библиографическом списке DOI обязательно. Рисунки должны быть четкими, упрощенными и не загроможденными надписями. На графики желательно не наносить масштабную сетку (за исключением номограмм).
- В статье должны быть указаны ученая степень, адрес и телефон каждого автора. Также следует указать контактное лицо, чей E-mail будет указан при публикации. Все материалы редакция просит предоставлять в электронном виде.
- Если статья отправлена по E-mail, допускается оформление изображений в виде отдельных файлов формата TIF (цветные и тоновые — 300 dpi, штриховые — 600 dpi), JPEG, EPS. Изображения (за исключением диаграмм Excel), внедренные в файлы формата DOC, в качестве оригиналов не принимаются, как не обеспечивающие стандартного качества полиграфического исполнения.
- Представляя рукопись в редакцию, авторы передают издателю авторское право на публикацию ее в журнале. В качестве гонорара авторы могут получить оттиск своей статьи в формате PDF, который высылается первому автору или любому другому (по указанию авторов). Направление в редакцию работ, опубликованных или посланных для напечатания в редакции других журналов, не допускается.
- Статья, пришедшая в редакцию от зарубежных авторов, вначале отдается на рецензирование, редактируется, переводится на русский язык и публикуется в журнале «Новые огнеупоры». Затем статья отправляется на публикацию в журнал «Refractories and Industrial Ceramics» вместе с английской версией, присланной автором. Таким образом, конечный вариант статьи, опубликованной в журнале «Refractories and Industrial Ceramics», может немного отличаться от первоначального, присланного авторами.
- Журнал приветствует, если авторы, в тех случаях, когда это возможно и применимо, помещают данные, подтверждающие результаты их исследований, на общедоступных ресурсах (репозиториях). Авторам и редакторам, которые не располагают предпочитаемыми репозиториями, рекомендуется ознакомиться со списком таких ресурсов, представленным издательством «Springer Nature», а также с политикой издательства в отношении исследовательских данных.
 - **Список ресурсов**
<http://www.springernature.com/gp/group/data-policy/repositories>
 - **Политика в отношении исследовательских данных**
<http://www.springernature.com/gp/group/data-policy/faq>Общие репозитории, такие как figshare и Dryad, также могут быть использованы. Массивы данных, которым репозитории присваивают DOI (идентификаторы цифровых объектов), могут приводиться в списках цитируемых источников. Ссылки на данные должны включать минимум информации, рекомендованной DataCite: авторы, название, издатель (название репозитория), идентификатор.
 - **DataCite** <https://www.datacite.org/>«Springer Nature» предоставляет службу поддержки в отношении исследовательских данных для редакторов и авторов, с которой можно связаться по адресу researchdata@springernature.com. Эта служба дает рекомендации по соответствию политике в области исследовательских данных и поиску ресурсов для их размещения. Она независима от редакций журналов, книг и конференций и не дает советов по рукописям.
- It is necessary to state in the article the aim of the research work, to cite factual data, to give their analysis and conclusions. The text of the article should be supplemented with a short abstract and key words. To make out the manuscript, use the 12th font size in 1.5 intervals. The recommended maximum number of pages of the manuscript (A4) is 15. Formulas formed by an individual line should be typed using the Equation Editor. Please use the DOI number in the bibliographic list. Don't make references to sources which are difficult of access. Figures should be distinct, simplified and not overloaded with inscriptions. It is desirable not to scribe a graticule on the diagrams (with the exceptions of nomograms).
- Scientific degree, address and telephone of every author should be given in the article. All the materials of the articles are required to be present to the editorial board in electronic form.
- If the article is sent by e-mail it is required to draw up the images only in the form of separate files in format TIF (tone images — 300 dpi, stroke images — 600 dpi), JPEG, EPS. Images (with the exception of Excel diagrams), introduced into files of format DOC are not accepted as originals because they don't ensure the required standard polygraphic quality.
- Providing the article to Editorial office the authors thereby convey the copyright of publication to the publisher. The authors get either one copy of the article in format PDF. It is not allowed offering the Editorial office an article which has been published by other journals or was sent to other publishing houses.
- The article sent to the Editorial office by foreign author is refereed firstly by an independent reviewer. Then it is edited and red-penciled, then it is translated into Russian and published in the journal «Novye Ogneupory». Further both the article and the original author's article are sent off to be published in the journal «Refractories and Industrial Ceramics». Thus the final article published in the journal «Refractories and Industrial Ceramics» can vary slightly from the original variant sent by the author.
- The journal encourages authors, where possible and applicable, to deposit data that support the findings of their research in a public repository. Authors and editors who do not have a preferred repository should consult «Springer Nature's» list of repositories and research data policy.
 - **List of Repositories**
<http://www.springernature.com/gp/group/data-policy/repositories>
 - **Research Data Policy**
<http://www.springernature.com/gp/group/data-policy/faq>General repositories — for all types of research data — such as figshare and Dryad may also be used. Datasets that are assigned digital object identifiers (DOIs) by a data repository may be cited in the reference list. Data citations should include the minimum information recommended by DataCite: authors, title, publisher (repository name), identifier.
 - **DataCite** <https://www.datacite.org/>«Springer Nature» provides a research data policy support service for authors and editors, which can be contacted at researchdata@springernature.com. This service provides advice on research data policy compliance and on finding research data repositories. It is independent of journal, book and conference proceedings editorial offices and does not advise on specific manuscripts.

ВНИМАНИЕ!

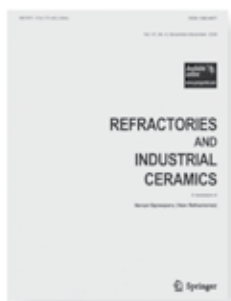


Просим в библиографическом списке статей, опубликованных в журнале «Новые огнеупоры», после русской версии дополнительно приводить библиографическое описание статьи в английской версии из журнала **«Refractories and Industrial Ceramics»** (информационно-издательский консорциум «Springer»), если она была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

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

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

Редакция



ABSTRACTS

UDC 666.762.453.017:620.193

The mechanism of destruction of periclase-chromite refractories under the influence of acidic slag

Zemlyanoy K. G., Serova L. V. // *New Refractories*. — 2020. — No 5. — P. 5–11.

Periclase-chromite refractories after operation under conditions of exposure to acidic slags are investigated. The microstructure and corrosion mechanism of refractories in fayalite melts are shown. Ways to increase the resistance of refractories are proposed. Ill. 6. Ref. 12. Tab. 2.

Key words: periclase-chromite refractories, lining, fayalitic slag, pore structure, corrosion mechanism.

UDC 553.461(470.22):666.762.4.001.8

Obtaining refractory materials from chromite raw materials of Karelia and physical and chemical processes in their service

Zavertkin A. S. // *New Refractories*. — 2020. — No 5. — P. 12–15.

The mineral and chemical compositions of the chromite raw materials of the Karelian-Kola region are studied, the physical and chemical processes for the production of refractory materials from chromite concentrate are established, the phase and structure formation during drying, firing and during service are determined. The dependence of some properties of refractories on their material, grain and phase compositions has been established. Ill. 1. Ref. 17.

Key words: chromite rocks, chromium oxide, enrichment, filler, refractory material.

UDC 669.046.581.4:621.746.047

About some criteria of efficiency of complex heat-insulating and slag-forming mixtures

Vildanov S. K., Rogalyova L. V., Pyrikov A. N. // *New Refractories*. — 2020. — No 5. — P. 16–22.

The total thermal conductivity of the complex heat-insulating and slag-forming mixture is calculated taking into account the convective component of the thermal conductivity and thermal conductivity of the liquid oxide solution formed by melting the ingredients of the complex mixture. It was shown that the thermal conductivity of the complex mixture at an application temperature of 1823 K remains at a rather low level of about 18,8 W/(m·K). criteria for the effectiveness of the complex mixture at various stages of its application are formulated, including feeding the mixture into the steel casting ladle, joint feeding into the steel casting ladle and tundish and molds. Direct measurements found that the use of a complex mixture in a steel pouring ladle reduces the rate of metal cooling by one and a half times. The criterion for the effectiveness of the use of the complex mixture in the intermediate ladle as a heat insulator is the level of negative temperature deviation from the average value of a series of consecutive measurements of 4 °C. The criteria for the effectiveness of the complex mixture as a slag former in the tundish are an increase in the concentration of aluminum oxide in the oxide solution with an increase in the number of melts in the series and a decrease in the concentration of iron oxide in the oxide solution to equilibrium values of about 0,5 %

by weight. In the presence of a sufficient amount of a liquid oxide solution formed by the components of the complex mixture, carbonization of the liquid metal with free carbon contained in the mixture does not occur. Ill. 4. Ref. 20. Tab. 4.

Key words: integrated heat-insulating and slag-forming mixture, convective thermal conductivity, thermal conductivity of a liquid oxide solution, steel casting ladle, tundish.

UDC 666.762.2.022.41:678.027.37]:546.478-03

Rheology of molding materials for extruding billets to obtain copper-containing alumina-silica catalysts

Vanchurin V. I., Belyakov A. V., Dzhumamuhamedov D. Sh., Fedotov A. V. // *New Refractories*. — 2020. — No 5. — P. 23–28.

Using the example of the CAS – C ceramic copper-aluminum-siliceous catalyst for dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone in the production of urea, the rheological and mechanical properties of the copper-containing aluminum-siliceous plastic mass depending on its composition are studied. The data on the influence of technological and structural conditions for molding the mass in a screw press on the performance of extrudable ceramic billets are presented. The revealed features in the behavior of the moldable plastic mass are explained by differences in the surface properties of silica particles interacting with the precursor of the active component at the stage of catalyst synthesis. The composition of the molding mass and the extrusion regimes on screw extruders are established, which ensure the output of high-quality and mechanically strong ceramic billets (extrudates). Ill. 4. Ref. 9. Tab. 2.

Key words: copper-aluminum-siliceous catalyst, aluminum-siliceous plastic mass, extrusion, structural and mechanical properties.

UDC 546.831-31+549.6]:66.046.4

Effect of aluminum titanate additives on crystal structure parameters and sintering of zirconia dioxide

Tenevich M. I., Shevchik A. P., Fischev V. N. // *New Refractories*. — 2020. — No 5. — P. 29–34.

Objects of study – monoclinic zirconia dioxide with the composition formula of $ZrO_2-Al_2TiO_5$ containing 0, 2 and 3,5 % Al_2TiO_5 . The aim of this research is to study the effect of aluminum titanate additives on the parameters of monoclinic modification of zirconia dioxide crystal lattice and sintering of the resulting product. Using SEM and X-ray phase analysis we confirmed the formation of a solid solution of aluminum titanate in monoclinic zirconia dioxide. We also show as a proof of concept that it is possible to make sintered products from monoclinic zirconia dioxide with aluminum titanate additives. Ill. 5. Ref. 11. Tab. 7.

Key words: zirconium dioxide, aluminum titanate, solid solutions, solid-state synthesis.

UDC 666.3-127:544.023.522

Evaluation of the parameters of the porous structure and permeability of monofraction ceramics

Kryuchkov Yu. N. // *New Refractories*. — 2020. — No 5. — P. 35, 36.

A method for assessing the structure parameters of porous ceramic materials by porosity and particle size is presented. Based on it, a physically more rigorous than the well-known Cozeny formula is obtained, a formula for determining the average (hydraulic) radius of the capillaries of permeable materials. The presented results of the calculation of the average radius of the capillaries of porous ceramics based on electrocorundum according to the obtained formula are in better agreement with experimental data than the calculations by the Cozeny formula. Ref. 7. Tab. 1.

Key words: porous permeable ceramics, specific surface, sinuosity coefficient of capillaries, particle size, average radius of capillaries, permeability.

UDC 666.762.1:662.613.1].001.891.5

Production of the aluminosilicate ceramic materials using fly ash from thermal power plants (TPP)

Rumi M. Kh., Irmatova Sh. K., Fayziev Sh. A., Urazaeva E. M., Mansurova E. P., Zufarov M. A. // *New Refractories*. — 2020. — No 5. — P. 37–40.

Research has been conducted on the use of fly ash from TPP in masses based on a fireclay filler and a clay binder for the production of ceramic aluminosilicate materials for various purposes. It was found that the properties of ceramic materials depend on the clay-bundle : ash ratio. The area of ash concentrations in the charge and the firing temperature of samples that determine the properties of the final product are determined, which makes it possible to obtain materials with an apparent density of 1,06–1,47 g/cm³ and a compressive strength of 4–23 MPa. Ill. 3. Ref. 15. Tab.1.

Key words: aluminosilicate materials, ash, chamotte, density, strength.

UDC 666.774:[549.61:628.4.038

Analytical analysis of the influence of aluminum-containing nanotechnogenic raw materials on the performance of acid-resistant materials

Abdrakhimov V. Z., Abdrakhimova E. S. // *New Refractories*. — 2020. — No 5. — P. 41–44.

The results of analytical analysis of the effect of nanotechnogenic waste — spent catalyst on acid resistance, strength and heat resistance of acid-resistant tiles showed three main areas of structural adjustment of the material: increasing the growth rate of indicators, a constant growth rate and a site with a sharply negative growth dynamics. Structural changes that improve the studied indicators are associated with the formation of a new mineral – mullite; the negative growth dynamics of indicators is associated with an increase in the amount of cristobalite, which contributes to an increase in the volume of the product by 15,4 %. Ill. 2. Ref. 10. Tab. 4.

Key words: nanotechnogenic raw materials, spent IM-2201 catalyst, clay part of gravity tailings of zircon-ilmenite ores (ZIO), acid resistance.

UDC 662.613.12+546.26]:544.344.015.4.451.11

Thermodynamic modeling of chemical and phase transformations in a waltz-slag – carbon system

Kolesnikov A. S., Kenzhibaeva G. S., Botabaev N. E., Kutzhanova A. N., Iztileuov G. M., Suigenbaeva A. Zh., Ashirbekov Kh. A., Kolesnikova O. G. // *New Refractories*. — 2020. — No 5. — P. 45–49.

The chemical and phase transformations in the the waltz-slag – carbon system in the range 1700–2100 K and a pressure of 0,1 MPa were simulated. It was found that the maximum degree of transition of iron to condensed Fe₃Si is from 34,7 % at 1800 K to 99,9 % at 2100 K, and to the Fe₃Si₃ compound from 47,7 % at 1900 K to 45,6 % at 2000 K. as the temperature rises, iron begins to move into the gas phase. Silicon, in comparison with iron, is more difficult to recover and, as the temperature rises, begins to pass into the gas phase. The degree of transition of non-ferrous metals Zn, Cd and Pb to the gas phase is 99,99 % over the entire temperature range. Modeling made it possible to analyze the possibility of obtaining ferrosilicon from technogenic non-ferrous metallurgy wastes by the method of electric melting in an electric arc furnace. Ill. 1. Ref. 29.

Key words: waltz-slag, carbon, thermodynamic modeling, chemical and phase transformations, ferrosilicon, sublimates of non-ferrous metals.

UDC 666.3:620.197.5]:621.793.79

Features of the formation of ceramic coatings by the method of microarc oxidation in an electrolyte based on boric acid

Markov M. A., Kuznetsov Yu. A., Krasikov A. V., Slobodov A. A., Bykova A. D., Perevislov S. N. // *New Refractories*. — 2020. — No 5. — P. 50–55.

The results of theoretical and practical studies on the formation of functional ceramic coatings by the method of microarc oxidation in an electrolyte based on boric acid are presented. High chemical stability of the oxide film in the borate electrolyte was noted. It was shown that processing an aluminum surface for 2,5 h at a current density of 5 A/dm² leads to the formation of a ceramic coating with a porosity of not more than 3 % and a thickness of about 50 μm saturated with corundum. The main factors affecting the durability of the borate electrolyte in the process of microarc oxidation of aluminum are determined. Ill. 7. Ref. 13. Tab. 1.

Key words: microarc oxidation (MAO), oxide coating, borate electrolyte, current density, electrolyte durability.

UDC 666.3-127:621.3.014

Intensification of foam technology by the energy of the electrohydrothermal force field. Part 1. Analysis of the features of generating internal pressure in the foam mass when electric current energy is introduced into it

Sokov V. N. // *New Refractories*. — 2020. — No 5. — P. 56–58.

A concept has been put forward about the potential energy inherent in the nature of the foam system to self-compact under the complex action of an electrohydrothermal force field on it. The generation of excess internal pressure in the foam system was studied analytically and experimentally. Experimental data on monitoring the dynamics of temperature and pressure were obtained using a computer and a modern electronic component base. The method inherent in the technology allows combining a number of processes in one operation: compaction of the refractory components of the mixture, removal of shrinkage moisture, stamping of any profile of a lightweight product, providing clear edges that do not require grinding and trimming of products. Ill. 2.

Key words: self-sealing, potential energy, electrohydrothermal force field (EHTFF), AC-energy, volume expansion coefficient, pressure generation.

UDC 666.3:621.921.6]:539.422.3

Microstructural model of ceramics surface layer after diamond grinding taking into account its real structure and contact interaction conditions with elastic body

Kuzin V. V., Grigor'ev S. N., Volosova M. A. // New Refractories. — 2020. — No 5. — P. 59–64.

Based on systematization of results of diamond grinding process study of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC-}$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiC-}$, Y-TZP- and SiSiC-ceramic samples the general and specific features in the structure of their surface layer were identified. These features were used to make reasonable choice of main elements for microstructural model and make assumptions. Created model, presented as a construction, takes into account the real structure of surface layer and conditions of contact with elastic body. Ill. 2. Ref. 24.

Key words: microstructural model, polished ceramics, surface layer (SL), diamond grinding, stress-strain state (SSS).

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



27-я международная выставка технологий и оборудования для керамической промышленности «Будущее керамики»

28 сентября – 2 октября 2020 г.
г. Римини, Италия

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